



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**JOÃO PAULO DE LIMA CARVALHO**

**Oxifluoreto de lantânio dopado com európio:  
fabricação via síntese de combustão e estudo das  
propriedades luminescentes do európio.**

**Juazeiro-BA**

**2015**

*João Paulo de Lima Carvalho.*



## **CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**JOÃO PAULO DE LIMA CARVALHO**

**Oxifluoreto de lantânio dopado com európio:  
fabricação via síntese de combustão e estudo das  
propriedades luminescentes do európio.**

Dissertação apresentada a Universidade Federal do Vale do São Francisco - UNIVASF, Campus Juazeiro, como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez

**Juazeiro-BA  
2015**

**João Paulo de Lima Carvalho.**

	Carvalho, João P. de L.
C331m	Microestrutura e propriedades da luminescência do $\text{Eu}^{3+}$ ativando lantanídeos de oxifluoretos, sintetizado por via da síntese de combustão / João Paulo de Lima Carvalho. – Juazeiro, 2015.
	xi.; 91f.: il.; 29 cm.
	Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro – BA, 2015.
	Orientador: Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez
	1. Óptica não-linear. 2. Nanocristais. 3. Terras Raras I. Título II. Gomez, Nikifor R. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco.
	CDD 535.2

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF.

***João Paulo de Lima Carvalho.***

*Dedico esse trabalho aos meus pais João Albuquerque Pinheiro de Carvalho e Iracema de Lima Carvalho.*

*João Paulo de Lima Carvalho.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Ao nosso Pai celestial.*

*Aos meus Pais: João Albuquerque Pinheiro de Carvalho e Iracema de Lima Carvalho, por terem me ensinado as maiores virtudes que um ser humano pode ter.*

*Ao meu orientado, Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez, por toda competência, apoio, interesse, dedicação, paciência e disponibilidade que mostrou ao longo deste trabalho.*

*Aos meus eternos professores: José Petrucio de Queiroz, Cleomácio Miguel da Silva, Vagson Luiz e João Bosco.*

*Aos meus amigos do mestrado que me acompanharam: Francisco Matias, Simone, Robson, Thamásia, Renata e Denise.*

*Ao meu colega Jorge Adriano Coelho, nas orientações com os programas OriginPro 8.0 e Wolfram Mathematica 7.0.*

*Aos meus grande amigos: Allex Ramon Derea e Marcos Clebson de Sá.*

*A Dayse Sepúlveda da Silva pelo incentivo e se fazer tão especial.*

*Á CAPES pelo apoio financeiro.*

**João Paulo de Lima Carvalho.**

*“Quando o homem começa a reconhecer o infinito da própria ignorância  
começa a soletrar o alfabeto da sabedoria”.*

*Francisco Cândido Xavier*

## **RESUMO**

Os Nanocristais de oxifluoreto de lantânio dopados com európio (LaOF : Eu<sup>3+</sup>) com estrutura cristalina tetragonal, foram preparados por síntese de combustão. Os nanocristais foram caracterizados por meio de difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoluminescência (PL). Foram encontradas as condições ideais para a síntese. Utilizando uma luz UV (255-355nm) como uma fonte de excitação, as propriedades luminescentes do LaOF tetragonal: Eu<sup>3+</sup> nanocristais foram investigados por meio da análise de excitação e espectros de luminescência. Foi encontrada a concentração mais eficiente do dopante para a matriz hospedeira LaOF. Verificou-se que, sob excitação de radiação ultravioleta LaOF: Eu<sup>3+</sup>, com concentrações distintas de európio, sendo elas: 1,5,9,12,15 e 18% em peso, gera luminescência de cor vermelha, que foi atribuído às transições de estados excitados para  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  (J = 0-4), sendo estados fundamentais de íons Eu<sup>3+</sup>. O recurso e a alta intensidade de transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  indicam que os íons Eu<sup>3+</sup> preferem ocupar um sítio de baixa simetria. Por outro lado, utilizando uma fonte de raios laser pulsado a 460nm, os tempos de vida luminescentes das amostras foram medidos a fim de explicar as propriedades de fluorescência e a influência da concentração de dopante no hospedeiro LaOF. Além disso, a intensidade dos parâmetros  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e eficiência quântica foram calculados utilizando a teoria JuddOfelt, permitindo um amplo estudo das propriedades luminescentes do íon Eu<sup>3+</sup> na matriz LaOF.

## **ABSTRACT**

The Lanthanide oxyfluoride nanocrystals doped with europium (LaOF : Eu<sup>3+</sup>), with tetragonal structure, were prepared by combustion synthesis. The nanocrystals were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence (PL) spectroscopies. Optimal conditions for the synthesis were found. Using a UV light (255-355nm) as an excitation source, the luminescent properties of the tetragonal LaOF:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals were investigated by collecting excitation and luminescence spectra. The most effective dopant concentration in LaOF host was found. It was found that under ultraviolet excitation LaOF:Eu<sup>3+</sup> with different concentrations of europium, which are: 1, 5, 9, 12, 15, and 18 wt%, gives a red luminescence that was attributed to the transitions from <sup>5</sup>D<sub>0</sub> excited states to <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0 - 4) ground states of Eu<sup>3+</sup> ions. The feature and the high intensity of hypersensitive transition <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> indicate that Eu<sup>3+</sup> ions prefer to occupy a low symmetry site. On the other hand, using a pulsed laser source at 460nm, the luminescent lifetimes were measured in order to explain the fluorescence properties and the influence of doping concentration in LaOF host. Additionally, intensity parameters  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  and quantum efficiencies were calculated using the JuddOfelt theory, allowing for an extensive study of the luminescent properties of Eu<sup>3+</sup> ion in the LaOF matrix.

# **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Configurações eletrônicas dos elementos lantanídeos (Ln) neutros e triplamente ionizados. A configuração eletrônica do Xenônio é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ .(BARBOSA, 2012) .....	17
Tabela 2: valores obtidos através do espectro de luminescência (Lâmpada 255nm).....	65
Tabela 3: valores obtidos através do espectro de luminescência (Lâmpada 355nm).....	65
Tabela 4: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein (Lâmpada 255nm).....	66
Tabela 5: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein (Lâmpada 355nm).....	66
Tabela 6: Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt – Lâmpada 255 nm. ....	67
Tabela 7: Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt – Lâmpada 355 nm. ....	67
Tabela 8: Parâmetros espectroscópicos (Laser 465 nm). ....	85

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição Radial. (HUFNER, S., 1978) .....	18
Figura 2: Função de onda associada ao orbital “s” em relação distância radial em relação ao núcleo. ....	18
Figura 3: Desdobramento do nível $f^n$ . [adaptado de VIEIRA, S. A., 2014]. ....	23
Figura 4: Níveis de energia dos íons trivalentes lantanídeos em cristal de $\text{LaCl}_3$ (DEXTER, 1953). ....	24
Figura 5: Emissão espontânea.....	26
Figura 6: Emissão estimulada .....	26
Figura 7: Absorção. ....	27
Figura 8: Representação esquemática da transferência de energia entre doador e aceitador..	31
Figura 9: Espectroscopia magnética .....	36
Figura 10: Amostras de cerâmicos fosforescentes. ....	37
Figura 11: Deslocamento Stokes, absorção – emissão. (FREJ, 2010) .....	39
Figura 12: Deslocamento Stokes, emissão – absorção. (FREJ, 2010) .....	40
Figura 13: Desvio Stokes entre os comprimentos de onda da absorção em relação ao comprimento de onda da emissão. (FREJ, 2010).....	41
Figura 14: Matriz de $\text{LaOF}$ : (a) fase tetragonal e (b) fase romboédrica. (GRZYB et al., 2011).*	44
Figura 15: Produção de raios-X em nível atômico. ....	45
Figura 16: Difração de raios-X.* .....	47
Figura 17: Esquema do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). ....	49
Figura 18: Processo de mistura dos reagentes para à fabricação dos pós de $\text{LaOF:Eu}$ : Incorporação gota-gota do fluoreto de amônio. ....	51
Figura 19: Amostra de $\text{LaOF:Eu}^{+3}$ após o tratamento a $700^\circ\text{C}$ . ....	51
Figura 20: Processo de confecção da amostra.....	52
Figura 21: Espectro de RX das amostras contendo pós de $\text{LaOF:Eu}^{3+}$ e tratadas a $700^\circ\text{C}$ por 5h e das amostras contendo pós de $\text{LaOF:Eu}^{3+}$ e tratadas a $700^\circ\text{C}$ por 2h. ....	53
Figura 22: Princípio da geração da fluorescência de raios X.* .....	54
Figura 23: EDX dos elementos presentes nas amostras $\text{LaOF:Eu}^{3+}$ com concentração de 5t% peso porcentual. ....	55

**João Paulo de Lima Carvalho.**

Figura 24: Esquema do aparato experimental referente à luminescência Stokes. (ARAUJO, 2014). .....	56
Figura 25: Espectro de luminescência da amostra dopada LaOF:Eu <sup>3+</sup> (15%) com tratamento térmico a 700 °C por 5 h. ....	58
Figura 26: Espectro de Luminescência da amostra de LaOF:Eu <sup>3+</sup> com lâmpada de 255nm.....	61
Figura 27: Espectro de Luminescência da amostra de LaOF:Eu <sup>3+</sup> com lâmpada de 355nm.....	61
Figura 28: Influência do comprimento de onda UV na fluorescência do LaOF:Eu <sup>3+</sup> .....	69
Figura 29: Esquema do aparato experimental referente à luminescência resolvida no tempo. .	71
Figura 30: Pós ampliado 500 vezes o tamanho do grão. ....	73
Figura 31: Pós ampliado 928 vezes o tamanho do grão. ....	73
Figura 32: Pós ampliado 1000 vezes o tamanho do grão. ....	73
Figura 33: Pós ampliado 2000 vezes o tamanho do grão. ....	73
Figura 34: Pós ampliado 5000 vezes o tamanho do grão. ....	73
Figura 35: Espectro de emissão da amostra contendo LaOF: Eu <sup>3+</sup> (15%) peso porcentual.....	75
Figura 36: Espectro de excitação da amostra LaOF: Eu <sup>3+</sup> (15%) em peso porcentual. ....	75
Figura 37: Curvas do decaimento característico encontradas para todas as amostras com contrações de 1, 5, 9, 12, 15 e 18% em peso porcentual de Eu <sup>3+</sup> e excitadas com laser pulsado sintonizado em @465 cm.....	77
Figura 38: Curvas do decaimento característico encontradas para a amostra com contração de 1% em peso porcentual de Eu <sup>3+</sup> e excitadas com laser pulsado sintonizado em @465 cm. ...	78
Figura 39: Curvas do decaimento característico encontradas para a amostra com contração de 15% em peso porcentual de Eu <sup>3+</sup> e excitadas com laser pulsado sintonizado em @465 cm. .	78
Figura 40: Ajuste do tempo de decaimento da amostra LaOF: Eu <sup>3+</sup> (1%). ....	81
Figura 41: Ajuste do tempo de decaimento da amostra LaOF: Eu <sup>3+</sup> (5%). ....	81
Figura 42: Ajuste do tempo de decaimento da amostra LaOF: Eu <sup>3+</sup> (9%). ....	82
Figura 43: Ajuste do tempo de decaimento da amostra LaOF: Eu <sup>3+</sup> (12%). ....	82
Figura 44: Ajuste do tempo de decaimento da amostra LaOF: Eu <sup>3+</sup> (15%). ....	83
Figura 45: Ajuste do tempo de decaimento da amostra LaOF:Eu <sup>3+</sup> (18%).....	83

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>5</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>7</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>10</b>
<b>CAPÍTULO 01.....</b>	<b>15</b>
<b>OS TERRAS RARAS .....</b>	<b>15</b>
1.1. HISTÓRIA .....	15
1.2. ÍONS TERRAS RARAS.....	16
1.3. PROPRIEDADES GERAIS .....	16
1.4. ÁTOMOS MULTIELETRÔNICOS .....	19
1.4.1. TEORIA DE HARTREE .....	19
1.4.2. INTERAÇÃO COULOMBIANA RESIDUAL E ACOPLAMENTO L-S	21
<b>CAPÍTULO 02.....</b>	<b>25</b>
<b>RELAXAÇÃO ELETRONICA .....</b>	<b>25</b>
2.1. RELAXAÇÃO RADIATIVA.....	25
2.2. RELAXAÇÃO NÃO RADIATIVA.....	28
2.3. TRANSIÇÃO MULTIFONÔNICA.....	28
<b>CAPÍTULO 03.....</b>	<b>30</b>
<b>TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA .....</b>	<b>30</b>
3.1. PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA.....	30
3.2. TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA RADIATIVA RESSONANTE	32
3.3. TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NÃO RADIATIVA	
RESSONANTE .....	33
<b>CAPÍTULO 04.....</b>	<b>35</b>

**João Paulo de Lima Carvalho.**

<b>LUMINESCÊNCIA .....</b>	<b>35</b>
4.1. FLUORESCÊNCIA.....	35
4.2. FÓSFOROS .....	36
4.3. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	38
4.4. FOTOLUMINESCÊNCIA STOKES .....	39
4.5. FOTOLUMINESCÊNCIA ANTI – STOKES .....	39
<b>CAPÍTULO 05.....</b>	<b>42</b>
<b>ANÁLISES EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>42</b>
5.1. MATRIZ HOSPEDEIRA.....	42
5.2. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA POR RAIO-X .....	44
5.2.1. MÉTODO DO PÓ.....	46
5.2.2. MÉTODO DE LAUE.....	46
5.2.3. MÉTODO DE RIETVELD.....	46
5.2.4. MÉTODO DE SCHERRER: .....	48
5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	48
5.4. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS – CONSIDERAÇÕES GERAIS	49
5.5. TIPOS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS.....	52
5.5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	52
5.6. IMPORTÂNCIA DO EDX NA CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	54
5.7. CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DE LaOF:Eu <sup>3+</sup> .....	55
5.8. CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE JUDD-OFELT ATRAVÉS DA LUMINESCÊNCIA DO Eu <sup>3+</sup> .....	56
5.9. AÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Eu <sup>3+</sup> NA LUMINESCÊNCIA DOS PÓS DE LaOF.....	59

**João Paulo de Lima Carvalho.**

5.10. CALCULO DOS PARÂMETROS DA PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO RADIATIVA A.....	62
5.11. INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO UV (255 NM E 355 NM) NA FLUORESCÊNCIA DO LaOF:Eu <sup>3+</sup> .....	68
5.12. LUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO .....	70
<b>CAPÍTULO 06.....</b>	<b>72</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>72</b>
6.1. ESTUDO MORFOLÓGICO.....	72
6.1.1. ANALISE DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS DA DINÂMICA TEMPORAL DA EMISSÃO FLUORESCENTE À TRANSIÇÃO <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> DO Eu <sup>3+</sup> NA MATRIZ LaOF: .....	74
6.2. ESPECTRO DE ABSORÇÃO:.....	74
6.3. TEMPO DE VIDA DE LUMINESCÊNCIA. ....	76
6.4. CALCULO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA FLUORESCÊNCIA ...	83
<b>CONCLUSÃO E PERPECTIVAS.....</b>	<b>86</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>88</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>91</b>

# **CAPÍTULO 01**

## **OS TERRAS RARAS**

Neste capítulo será feita uma breve análise sobre os íons terras raras resgatando algumas informações históricas e averiguando as principais características intrínsecas desses elementos. Sendo também exposta a grande importância que os terras raras têm para as indústrias que buscam tecnologia de ponta. Sua utilidade na confecção de materiais luminescentes vem crescendo vertiginosamente ao longo dos anos.

### **1.1. HISTÓRIA**

Por volta de 1794, Johan Gadolin marcou a história dos terras raras com a descoberta de um novo elemento encontrado em um minério obtido em uma de suas expedições. Tempos depois esse novo elemento foi batizado com o nome de *gadolinite* (gadolínio) em sua homenagem. (CARO, 1998).

Anos depois, outros nomes foram consagrados com descobertas de novos elementos raros com forma de óxidos (daí o nome terra rara), podemos destacar: Carl Mosander (lantânio, térbio, érbio), Carl Welsbach (neodímio, praseodímio), Jean Marignac (itérbio, gadolínio), Per Cleve (escândio, túlio, hólmio), Paul Boisbaudran (samário, disprósio), Georges Urbain (lutécio), Eugène Demarçay (európio) e J. A. Marinsky (promécio). (CARO, 1998).

Somente 120 anos após a primeira descoberta feita por Johan Gadolin, o físico britânico H. G. J. Moseley através de seus estudos relacionando diretamente às frequências de raio-X e o número atômico dos elementos foi possível localizar corretamente os terras raras na tabela periódica.

Embora tendo o nome de raros, existe uma quantidade abundante pelo planeta, destaque para o Cério encontrado em maior quantidade que determinados elementos considerados não raros como o Boro, o Cobalto, o Estanho e o Urânio. (QUIRINO, 2003).

## **João Paulo de Lima Carvalho.**

Representados por 17 elementos químicos dos quais 15 pertencem aos elementos do grupo dos lantanídeos, cujo número atômico varia entre  $Z=57$  e  $Z=71$ . Isto é, do lantânio ao lutécio e se juntam com o escândio ( $Z=21$ ) e o ítrio ( $Z=39$ ), são encontrados geralmente no mesmo minério e apresentam propriedade físico-químicas semelhantes.

### **1.2. ÍONS TERRAS RARAS**

Uma das principais características que ressalta os íons terras raras em novas tecnologias é a sua reatividade, característica que corresponde à facilidade de ganhar ou perder eletros, maior até mesmo que os metais de transição e semelhante aos do grupo II (metais alcalinos terrosos).

No estado sólido, os íons terras raras, demonstram-se mais estáveis no estado de oxidação trivalente ( $3+$ ), equivalendo três elétrons a menos do que a sua configuração neutra. Entretanto, certos íons podem ter nos estados bivalentes ( $2+$ ) e tetravalentes ( $4+$ ). O raio dos elementos terras raras diminui de acordo que aumentamos o número ( $n$ ) de elétrons na camada  $4f$ , onde  $n$  pode alternar de zero até 14. Considerando-se os elétrons opticamente ativos (EOA) aos de valência, que ainda permanecem ligados, atuando no processo de excitação óptica (AZUEL, 1992).

Os íons terra rara podem ser introduzidos em hospedeiros, por exemplo em redes cristalinas, permanecendo com os seus níveis de energia bem definidos, até que o campo cristalino cause pequenas mudanças. Comparando os espectros de emissão dos íons terra raras livres com o espectro destes íons numa rede hospedeira, pode-se determinar o nível de influência do campo cristalino nos níveis de energia do sistema íon de terra rara com a rede cristalina (DIEKE and CROSSWHITE, 1963).

### **1.3. PROPRIEDADES GERAIS**

Constituídos por dois elementos do grupo IIIB que são escândio (Sc) e ítrio (Y) e pelos quinze elementos dos lantanídeos, abrangendo do lantânio (La) ao lutécio (Lu). Todos os outros elementos possuem a configuração base do Xenônio descrita pela configuração eletrônica ( $[Xe]=1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ ).

## João Paulo de Lima Carvalho.

Tabela 1: Configurações eletrônicas dos elementos lantanídeos (Ln) neutros e triplamente ionizados. A configuração eletrônica do Xenônio é  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ . (BARBOSA, 2012)

Elemento	Nº Atômico (Z)	Configuração Eletrônica (Ln)	Configuração Eletrônica (Ln <sup>3+</sup> )	Oxidação
Lantânio(La)	57	{Xe}4f <sup>0</sup> 5d6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>0</sup>	2,3
Céριο(Ce)	58	{Xe}4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>1</sup>	2,3,4
Praseodímio(Pr)	59	{Xe}4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>2</sup>	2,3,4
Neodímio(Nd)	60	{Xe}4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>3</sup>	2,3
Promécio(Pm)	61	{Xe}4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>4</sup>	3
Samário(Sm)	62	{Xe}4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>5</sup>	2,3
Európio(Eu)	63	{Xe}4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>6</sup>	2,3
Gadolínio(Gd)	64	{Xe}4f <sup>7</sup> 5d6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>7</sup>	2,3
Térbio(Tb)	65	{Xe}4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>8</sup>	2,3,4
Disprósio(Dy)	66	{Xe}4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>9</sup>	2,3
Hólmio(Ho)	67	{Xe}4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>10</sup>	2,3
Érbio(Er)	68	{Xe}4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>11</sup>	2,3
Túlio(Tm)	69	{Xe}4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>12</sup>	2,3
Ítérbio(Yb)	70	{Xe}4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>13</sup>	2,3
Lutécio(Lu)	71	{Xe}4f <sup>14</sup> 5d6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>14</sup>	3

Na tabela acima, são especificadas as configurações eletrônicas dos Lantanídeos. É visto que o número atômico dos elementos cresce quando adicionado sucessivamente na sua configuração eletrônica um elétron na camada 4f, com exceção do Gadolínio e Lutécio que têm um elétron 5d em vez de um 4f.

Na maioria, os terras raras possuem a camada 4f incompleta, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, sendo o motivo que torna seu espectro tão complexo. A camada 4f é mais interna comparada com as camadas 5p e 5s, essas últimas conferem uma blindagem de proteção às transições eletrônicas que ocorram na camada 4f (JUDD, 1962).

A figura 1 representa a distribuição radial dos elétrons nas camadas 4f, 5s, 5p e 6s.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

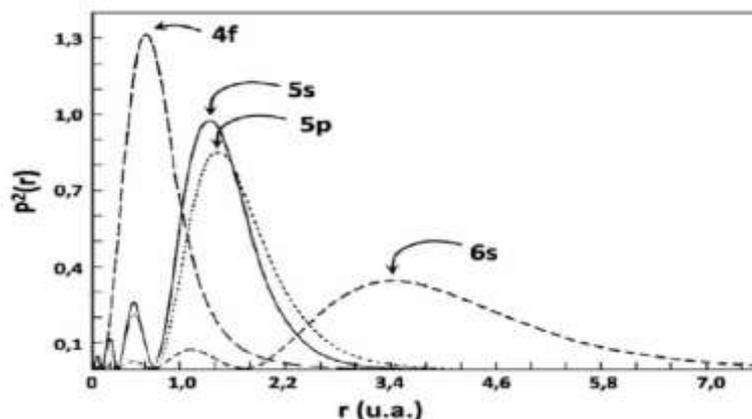


Figura 1: Distribuição Radial. (HUFNER, S., 1978)

A figura 2 refere-se à probabilidade de encontrar um elétron em função de onda associada ao orbital “s” e probabilidade de encontrar o elétron em uma certa distância radial do núcleo

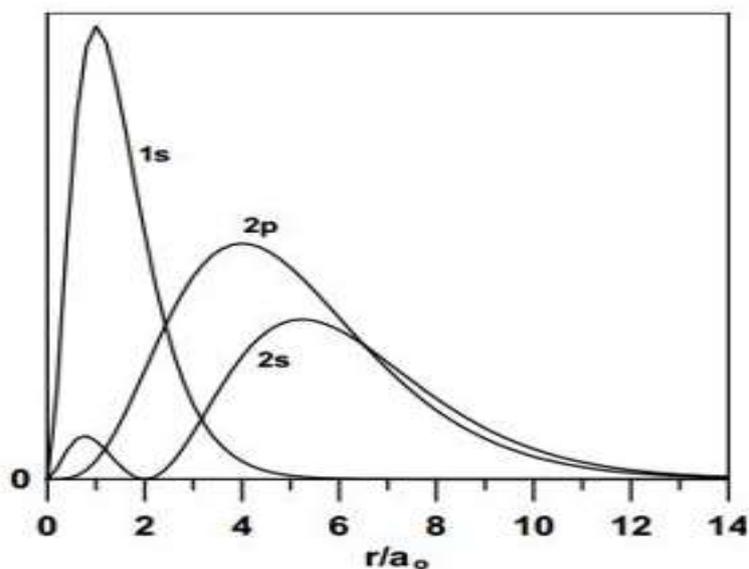


Figura 2: Função de onda associada ao orbital “s” em relação distância radial em relação ao núcleo.<sup>1</sup>

A aplicação dos íons terras raras em hospedeiros, tais como redes cristalinas ou vidros, não influencia os seus níveis de energia, ocorrendo pequenas modificações causadas pelo campo cristalino. Um estudo nessa área é comparar o espectro de emissão dos íons de terra raras livres com os espectros destes íons no cristal. Essa comparação em determinadas condições

<sup>1</sup> Disponível em: <http://odisseianainternet.blogs.sapo.pt/resumo-das-equacoes-de-schrodinger-375495;> Acesso em jan. 2015.

## **João Paulo de Lima Carvalho.**

é capaz de obter o cálculo exato da influência do campo cristalino nos níveis de energia do sistema íon de terra rara com a rede cristalina (AZUEL, 1976).

### **1.4. ÁTOMOS MULTIELETRÔNICOS**

A proteção gerada pela blindagem das camadas mais externas à 4f, decorrente do preenchimento total das camadas 5s e 5p, tornam similares as propriedades químicas dos lantanídeos. As disparidades existem nas propriedades físicas. Os íons terras raras apresentam algumas vantagens, tais como alta solubilidade, uma grande janela no espectro de absorção e emissão, que se expande do infravermelho ao ultravioleta. Os espectros tem uma singela relação com o hospedeiro, sendo mínimas as alterações em seus níveis de energia. Os tempos de vida de alguns estados são muito longos entorno de 10 ms, comparados com outros meios opticamente ativos como as moléculas orgânicas que tem tempos de vida na faixa de ns-ps.

Basicamente, as transições dos íons de terras raras trivalentes ( $TR^{3+}$ ) são de natureza dipolo elétrico, porém transições intraconfiguracionais  $f^n$  são proibidas, pela regra de Laporte, a qual afirma que as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas por uma mudança de paridade (AZUEL, 1976).

#### **1.4.1. TEORIA DE HARTREE**

A constituição de um átomo multieletrônico de um número  $Z$  de elétrons de carga (-e) envolvendo um núcleo  $+Ze$ . Deve-se considerar a interação coulombiana entre cada um dos  $Z$  elétrons e o núcleo e as interações coulombianas entre cada elétron e todos os outros elétrons no átomo.

Embora não existe solução da equação de Schrodinger para esse sistema, cada elétron passa a ser tratado distintamente interagindo com um potencial efetivo  $V(r)$ , esfericamente simétrico, sendo  $r$  a coordenada radial do elétron, relativo ao núcleo. Este potencial é a soma do potencial coulombiano atrativo, esfericamente simétrico devido ao núcleo, com um potencial repulsivo, que representa o efeito médio das interações coulombianas, repulsivas entre um elétron e os demais  $Z-1$  elétrons (AMARAL, 2010).

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

Adjacente ao centro do átomo, o comportamento do potencial efetivo que age sobre o elétron é parecido com o potencial coulombiano do núcleo  $+Ze$ , sendo que nessa região as interações dos elétrons tendem a se cancelar, enquanto que muito afastado do centro, o comportamento do potencial efetivo é parecido com o potencial de Coulomb devido a uma carga resultante  $(+e)$ , que representa a carga nuclear  $+Ze$ , blindada pela carga  $-(Z-1)$  e dos demais elétrons. A teoria de Hartree propõe resolver a equação de Schrodinger estacionária para um só elétron movendo-se independentemente dentro do potencial efetivo.

O estudo realizado por Douglas Hartree e colaboradores propõe a resolver a equação de Schroedinger independente do tempo para um sistema de elétrons movendo-se independentemente no átomo. Consequentemente, a equação pode ser separada em um conjunto de  $Z$  equações de Schroedinger independentes do tempo, todas elas tendo a mesma forma, cada um descrevendo um elétron movendo-se independentemente no seu potencial resultante (SANTOS, 2006).

A princípio o potencial efetivo é desconhecido, embora este potencial efetivo possa ser estimado da seguinte maneira:

$$V(r) = \frac{-Z(r)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

sendo  $Z(r) \rightarrow Z$  quando  $r \rightarrow 0$  e  $Z(r) \rightarrow 1$  quando  $r \rightarrow \infty$ , em acordo com as ideias propostas pela teoria de Hartree. Considerando o operador hamiltoniano  $H$  de um átomo mono-eletrônico, bem como desprezando-se termos relativísticos tem-se:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (2)$$

e as autofunções associadas ao autovalor de energia são:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)\theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)_{m_s} \quad (3)$$

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

Em que  $R_{n,l}(r)$  é uma função radial que depende da distância do elétron ao núcleo do átomo, ao passo que as funções  $\theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)_{m_s}$ , são funções angulares que dependem, respectivamente, das coordenadas polar e azimutal ( $\theta$ ) e ( $\phi$ ) do elétron (EISBERG and RESNICK, 1988).

Pela teoria de Hartree, as autofunções  $\psi(r, \theta, \phi)$  de um átomo multieletrônico estão rotuladas pelos mesmos números quânticos que os de um átomo monoelétrônico. Os átomos monoelétrônicos e multieletrônicos possuem exatamente a mesma autofunção de spin ( $m_s$ ).

Contudo, como o potencial resultante é esfericamente simétrico, as funções que descrevem a dependência angular para um átomo multieletrônico  $\theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)_{m_s}$ , são as mesmas que para um átomo monoelétrônico. As funções radiais se comportam de forma diferente, pois a dependência radial dos dois tipos de átomos não é semelhante. A partir dos resultados da teoria de Hartree, temos que os elétrons de um átomo multieletrônico numa camada identificada por  $n$ , podem ser tratados como se estivessem submetidos a um potencial coulombiano da equação 1, sendo  $Z$  efetivo para cada camada (EISBERG and RESNICK, 1988):

Analisando o átomo de hidrogênio, seus autovalores de energia são degenerados com respeito ao número quântico  $l$ , demonstrando a dependência somente com  $n$ . Em um átomo multieletrônico essa degeneração não ocorre, sofrendo dependência com  $l$ , devido a dependência radial desses átomos ( $Z(r)/r$ ). Consequentemente é conveniente considerar cada camada como composta de subcamadas, uma para cada valor de  $l$ . A identificação das subcamadas é feita pela notação espectroscópica  $nl$ , onde os valores de  $l = 0,1,2,3,4,\dots$  são representados pelas letras  $s,p,d,f,g,\dots$  (ASHCROFT and MERMI, 1976).

#### **1.4.2. INTERAÇÃO COULOMBIANA RESIDUAL E ACOPLAMENTO L-S**

Um das principais interações entre os elétrons a ser abordada é a eletrostática ou coulombiana que causa uma separação da camada  $4f$  em

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

diferentes níveis de aproximadamente  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Nesta interação, são verificados os momentos angulares de spin de cada elétron,  $s_i$ , interagindo entre si para formar o momento angular de spin total dado por  $S = \sum s_i$ , e separadamente os momentos angulares orbitais,  $l_i$ , acoplando-se para formar o momento angular orbital total,  $L = \sum l_i$ , para somente então  $L$  e  $S$  se acoplarem num  $J$  ( $J = S + L$ ). O somatório sobre  $i$  corresponde ao conjunto de elétrons da órbita considerada.  $L$  é representado pelas letras S, P, D, F, G, H, e I correspondendo respectivamente aos valores 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 (EISBERG, R.; RESNICK, 1979).

Uma análise mais precisa dos níveis de energia é realizada considerando a interação entre o momento magnético de spin dos elétrons e o momento magnético orbital, denominado de interação spin-órbita. Esta interação conduz a uma separação dos níveis  $^{2S+1}L$  em aproximadamente  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Essa interação acopla os vetores  $S$  e  $L$  formando o momento angular total  $J$ .

O este acoplamento levanta a degenerescência dos níveis  $^{2S+1}L$  em um conjunto de multipletos  $^{2S+1}L_J$ . A disposição energética desses níveis obedece a regra de Hund, o nível fundamental do íon é aquele que corresponde aos maiores valores de  $S$  e  $L$ . Para este nível,  $J$  é igual a  $J_{\min} = |L - S|$  se a camada está com preenchimento inferior à metade, e  $J_{\max} = |L + S|$  no caso do preenchimento ser superior à metade. Temos assim, uma boa descrição dos diferentes níveis de energia dos íons de terras raras. A posição destes níveis é em geral quase idêntica de um material hospedeiro a outro (EISBERG, R. RESNICK, 1979)

Os níveis de energia são determinados por três efeitos de desdobramento do nível  $4f^n$ , assim como ilustra a seguir. Depois da interação coulombiana ter dado origem aos termos  $^{2S+1}L$ , cada um dos níveis desdobra-se em  $2S+1$  novos termos, que é a multiplicidade decorrente das possíveis orientações do spin total  $S$ . Sob a ação de um campo cristalino os níveis podem se desdobrar em, no máximo,  $2J+1$  subníveis dependendo da simetria

## João Paulo de Lima Carvalho.

local e do número de elétrons envolvidos, denominado efeito Stark como é representado na figura a seguir. (VIEIRA, 2014).

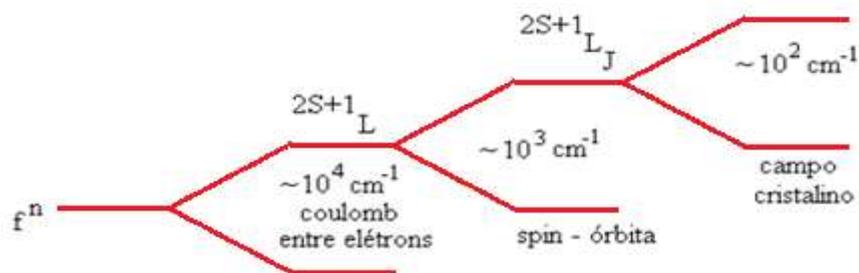


Figura 3: Desdobramento do nível  $f^n$ . [adaptado de VIEIRA, S. A., 2014].

Contudo, os íons trivalentes apresentam um estado fundamental muito abaixo comparado com o seu primeiro estado excitado, em exceção apenas ao Samário  $\text{Sm}^{3+}$  e ao Európio  $\text{Eu}^{3+}$ , que têm seu respectivo estado excitado extremamente próximo do fundamental. Pelo fato da influência do campo cristalino ser perturbativa, a estrutura dos níveis de energia dos terras raras não se altera consideravelmente em redes hospedeiras distintas, podendo a figura 4 ser referência nos valores dos níveis de energia dos terras raras. Os íons terras raras podem ser classificados em três grupos (AMARAL, 2010):

- 1) Emissores Fortes: Todos esses íons tem fluorescência na região visível ( $\text{Tb}^{3+}$ : 545 nm,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ;  $\text{Eu}^{3+}$ : 614 nm,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ;  $\text{Dy}^{3+}$ : 573 nm,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ ;  $\text{Sm}^{3+}$ : 643 nm,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ ). Representados por:  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ .
- 2) Emissores Fracos: Tal característica pode ser atribuída ao fato de que eles têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam mais prováveis de ocorrer. Representados por:  $\text{Er}^{3+}$ ;  $\text{Pr}^{3+}$ ;  $\text{Nd}^{3+}$ ;  $\text{Ho}^{3+}$ ;  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .
- 3) Não exibem Fluorescência: Justifica-se pelo fato de que o seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis de tripleto de qualquer matriz ou ligante usado comumente. Representados por:  $\text{La}^{3+}$ ;  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ .

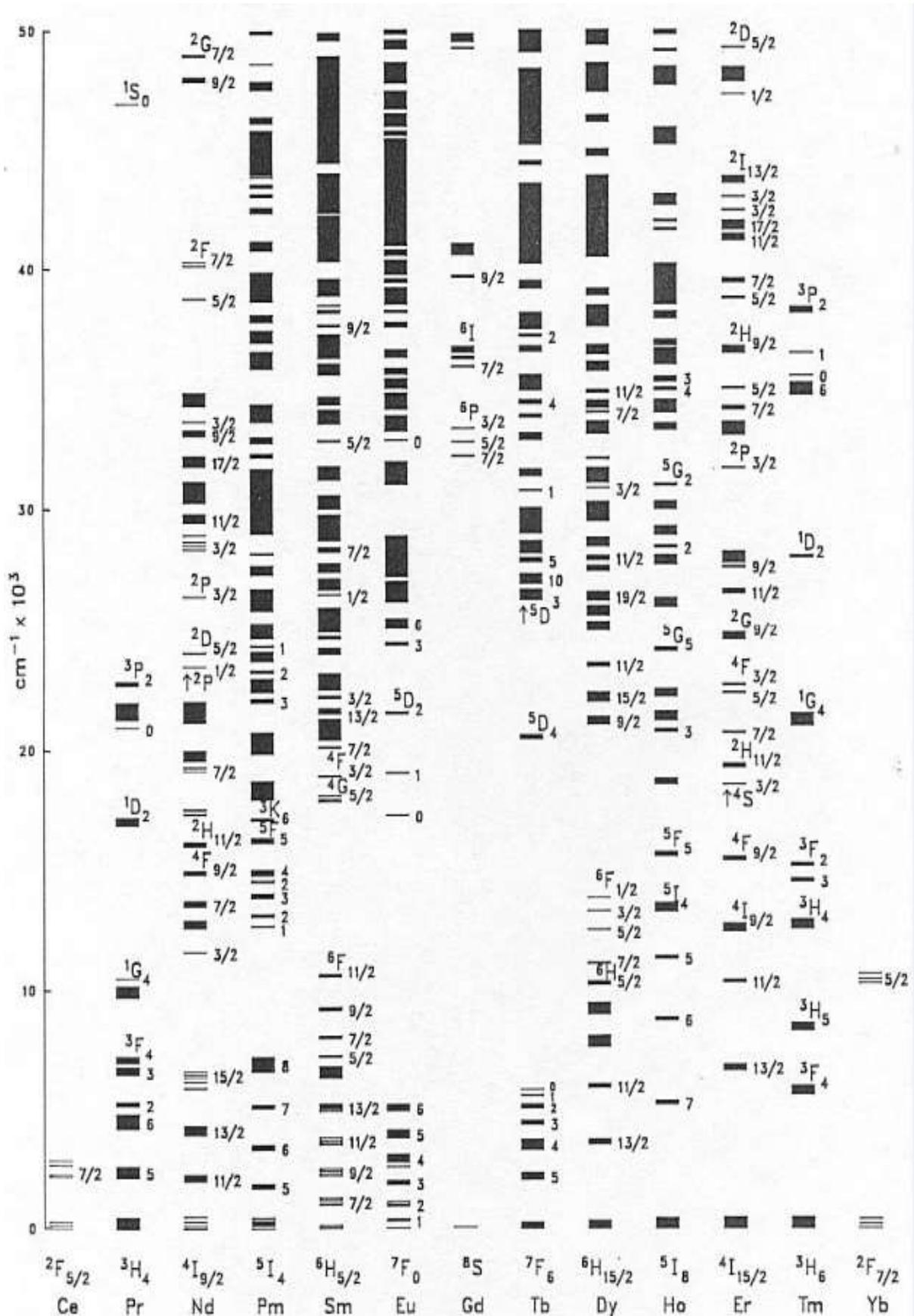


Figura 4: Níveis de energia dos íons trivalentes lantanídeos em cristal de  $\text{LaCl}_3$  (DEXTER, 1953).

## **CAPÍTULO 02**

# **RELAXAÇÃO ELETRONICA**

Geralmente, ao absorver energia o elétron de um sistema  $E_1$  é transferido para um estado de excitação mais elevado  $E_2$ , após, retorna ao estado fundamental emanando energia em forma de radiação fluorescente chamado de fótons (relaxação radioativa) que é a diferença energética dos níveis  $E_1$  e  $E_2$ . Porém, ao decair a energia liberada pelo elétron pode também ser transferida em forma de vibração para a estrutura cristalina, característica quantizada como fônon (relaxação não radioativa).

### **2.1. RELAXAÇÃO RADIATIVA**

No decaimento de um átomo encontrado em um estado excitado  $E_2$  com população  $N_2$  para um estado de menor energia  $E_1$  (estado fundamental) com população  $N_1$  gera a emissão de um fóton de energia  $h\nu_{21} = E_2 - E_1$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência característica do fóton.

Albert Einstein considerou três coeficientes para definir os processos de transição existentes na relaxação radiativa. Os coeficientes introduzidos por Einstein são o de emissão espontânea  $A_{21}$ , que é a probabilidade por unidade de tempo de que a transição ocorra espontaneamente, o  $B_{21}$  que representa a probabilidade por unidade de tempo para uma emissão estimulada (conhecida também por emissão induzida), que ocorre quando um fóton com energia idêntica  $E_2 - E_1$  passa próximo ao átomo excitado e  $B_{12}$  que denota a probabilidade por unidade de tempo de ocorrer uma absorção. Os processos estão demonstrados nas figuras (5), (6) e (7) a seguir:

Apropriado à emissão espontânea, a variação na densidade populacional do estado 1 (representado pela energia  $E_1$ ) por unidade de tempo é:

**João Paulo de Lima Carvalho.**

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{A_{21}} = A_{21}N_2 \quad (4)$$

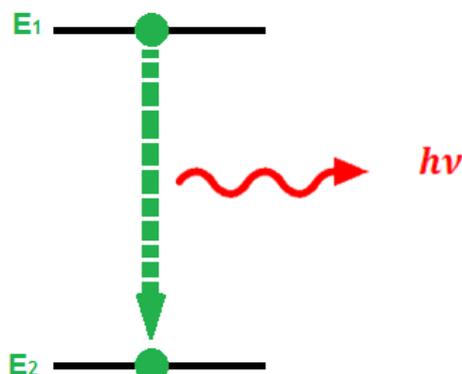


Figura 5: Emissão espontânea

Ao passo que, a variação na densidade populacional do estado 1, dada pela emissão estimulada é definida por:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{B_{21}} = B_{21}N_2\rho(\nu), \quad \rho(\nu) = \frac{2h\nu^3}{c^2(e^{h\nu/kT}-1)} \quad (5)$$

Onde,  $\rho(\nu)$  é a radiância espectral que se refere à frequência de transição, dado pela lei de Planck da radiação de corpo negro.

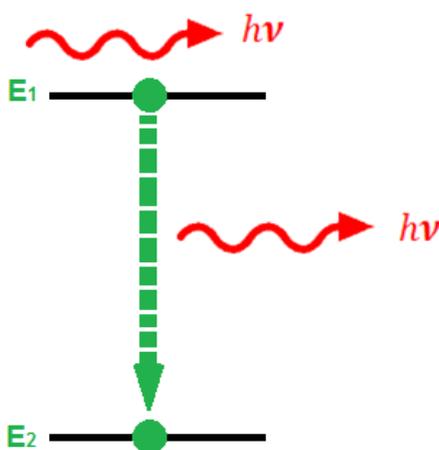


Figura 6: Emissão estimulada

Contudo, a variação da densidade do estado fundamental  $E_1$  é devida à absorção é descrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{B_{12}} = -B_{12}N_1\rho(\nu) \quad (6)$$

**João Paulo de Lima Carvalho.**

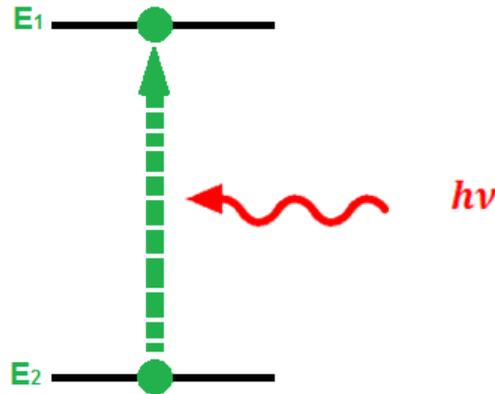


Figura 7: Absorção.

Comprovando que no equilíbrio a mudança populacional do estado 1 é nula, sendo o número de átomos absorvidos igual ao número dos átomos emitidos, logo:

$$0 = A_{21}N_2 + B_{21}N_2\rho(\nu) - B_{12}N_1\rho(\nu) \quad (7)$$

Os estudos de Maxwell-Boltzmann correspondem a distribuição de energia de equilíbrio dos átomos e a distribuição dos fótons de equilíbrio, como indicado na Lei de Planck da radiação de corpo negro, podemos obter relações entre os coeficientes de Einstein.

Através da distribuição de Maxwell-Boltzmann, tem-se que:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_1}{g_2} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (8)$$

sendo  $g_1$  e  $g_2$  as degenerescências dos estados  $E_1$  e  $E_2$  respectivamente. Substituindo a expressão da radiância espectral na equação de equilíbrio (7), temos que:

$$B_{12}g_1 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \frac{F(\nu)}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)} = A_{21}g_2 + B_{21}g_2 \frac{F(\nu)}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)} \quad (9)$$

Chegando então às seguintes relações:

$$B_{21}g_2 = B_{12}g_1 F(\nu), \quad (10) \quad A_{21} = B_{21}F(\nu) \quad (11)$$

$$\text{Onde: } F(\nu) = \frac{8\pi n^3 h\nu}{c^3} \quad (12)$$

**João Paulo de Lima Carvalho.**

## **2.2. RELAXAÇÃO NÃO RADIATIVA**

A principal característica do processo de relaxação não radioativa corresponde na transição eletrônica, onde envolve a assistência de fônons da matriz. Uma determinada transição necessita dissipar certa quantidade de energia que está em excesso ou absorver fônons quando a matriz fornecer em quantidade necessária para que ocorra uma transição. As transições a qual envolver somente um íon são chamadas de transição multifônica, no entanto a transferência de energia ocorre entre dois ou mais íons (ROSAS, 2010).

Este procedimento fundamenta-se na dependência dinâmica entre o íon e a rede cristalina e a interação íon com outro íon, o envolvimento de um íon caracteriza a transição multifonônica, enquanto que na transferência de energia há o envolvimento de dois ou mais fônons. Existem algumas outras variáveis que influenciam nessas transições como a temperatura do intervalo de energia entre os níveis onde ocorre a transição, bem como também a da matriz hospedeira.

## **2.3. TRANSIÇÃO MULTIFONÔNICA**

Pode-se definir fônons como sendo uma excitação mecânica que se propaga pela rede cristalina de um sólido. Geralmente, essa excitação se desloca como uma onda pelo material, sendo causada pela agitação natural existente em todo sistema consistindo de pequenos deslocamentos dos átomos da rede. A dependência dos elétrons com modos de vibração da matriz hospedeira permite que os níveis eletrônicos excitados relaxem através de vibrações da rede do hospedeiro.

A intensidade destes fônons esta em função do valor energético entre o estado fundamental e o estado excitado analisado no íon, chamado *gap* de energia. Entretanto, os fônons possuem uma energia limite e esse valor é pertinente à rede. Em situações que a energia provinda do relaxamento possuir uma diferença de energia maior do que a energia do fônons é necessária a ativações de mais de um fônons.

De acordo com a diminuição da energia entre os estados fundamental e excitado a eficiência na relaxação não radiativa aumenta, pelo fato que para

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

gaps pequenos são necessários um ou dois fônons na transição. Pode-se afirmar que o aumento dos índices de relaxação multifonônica se deve pela forte dependência do crescimento da temperatura.

Entretanto os fônons possuem uma energia limitada e esse valor é pertinente à rede, no momento em que os níveis envolvidos no decaimento possuem uma diferença de energia maior do que a energia do fônion é necessárias ativações de mais de um fônion para que haja conservação de energia (transição multifonônica). De acordo que o *gap* de energia diminui a eficiência na relaxação não radiativa aumenta, pois para *gaps* pequenos são necessários um ou dois fônons na transição. A forte dependência do crescimento da temperatura faz com que haja um aumento nas taxas de relaxação multifonônica.

A teoria de *Riseberg-Moos* (RISEBERG and MOOS, 1968) possibilita explicar a expressão para taxa de relaxação não-radiativa multifonônica, tem-se que:

$$W_{MF} = B. (n + 1)^p \exp(-\alpha\Delta E) \quad (13)$$

Sendo:

$B$  e  $\alpha$  são parâmetros característicos do material hospedeiro;

$\Delta E$  é o gap de energia;

$n$  a distribuição de Boltzman;

Na seguinte equação tem-se as taxas de transição para qualquer íon lantanídeo são retratadas como uma lei empírica dada por:

$$W_{MF} = C. \exp(-\alpha\Delta E) \quad (14)$$

## **CAPÍTULO 03**

# **TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA**

O processo de transferência de energia ocorre entre íons de elementos iguais ou não. A principal análise desse processo é a relação entre esses íons com a eficiência luminescente do material, característica diretamente associada ao tempo de vida que normalmente diminui com o aumento da concentração do dopante.

### **3.1. PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA**

Existem dois tipos de transferência de energia as de transições radiativas e as não-radiativas. Tais transições ocorrem devido a interações entre os íons dopantes, sendo classificados como doadores os íons que emanam energia e aceitadores para os que a recebem. Há quatro classificações fundamentais na análise de transferência de energia, são elas: radiativa ressonante, não radiativa ressonante, não radiativa assistida por fônons e relaxação cruzada (REISFIELD and JORGENSEN, 1987)

As transferências de energia podem ocorrer entre os íons de mesmo elemento químico (exemplo: apenas európio), bem como entre elementos diferentes (exemplo: európio e itérbio) de modo que neste último caso chama-se de codopagem.

A transferência radiativa será dita como ressonante quando o fóton liberado pelo íon doador for absorvido pelo íon aceitador. Em contrapartida, se na ausência de fótons a transferência de energia existir unicamente pela interação eletromagnética multipolar entre os níveis do doador e do aceitador, será chamada de transferência de energia não radiativa ressonante. Para estes casos os fônons locais podem doar ou obter energia, admitindo que haja sua transferência.

Em uma situação onde parte da energia do doador é transferida para o aceitador, podendo ser íons da mesma espécie ou não, onde os dois íons

### João Paulo de Lima Carvalho.

assumem um estado excitado intermediário, chamamos este mecanismo de relaxação cruzada. A figura 8 representa um diagrama energético que representa os possíveis mecanismos de transferência de energia entre doador e aceitador (AUZEL, 1992).

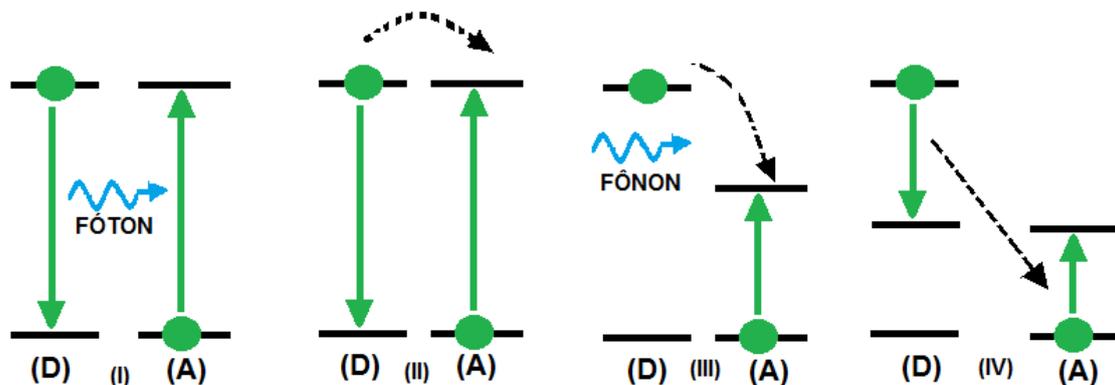


Figura 8: Representação esquemática da transferência de energia entre doador e aceitador.

Explicando melhor os mecanismos:

(I) radiativa ressonante: ocorre quando o doador emite uma radiação (fóton) que é absorvida pelo aceitador.

(II) não radiativa ressonante: ocorre por meio de uma dependência eletromagnética multipolar entre os níveis de energia entre o doador e do aceitador, sem envolver a emissão de fótons.

(III) não radiativa não ressonante: ocorre por meio de uma interação eletromagnética, com a necessidade da assistência de fônons da rede para absorver o excesso (ou fornecer a falta) da energia transferida do doador para o aceitador.

(IV) relaxação cruzada: decorre quando há transferência de energia entre os níveis intermediários. Assim, a energia de excitação do doador é parcialmente transferida para o aceitador deixando ambos os íons em estados excitados intermediários.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

### 3.2. TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA RADIATIVA RESSONANTE

Para determinar a probabilidade de transferência de energia radiativa ressonante para uma dada frequência de radiação  $\nu$ , define-se o produto das probabilidades de emissão da radiação do doador (D) e da absorção dessa radiação pelo aceitador (A), dada por (AUZEL, 1992).

$$W_{rad} = A_{21}^D P_D(\nu) B_{21}^A P_A(\nu) \rho(\nu) \quad (15)$$

Onde  $P_D(\nu)$  e  $P_A(\nu)$  correspondem aos perfis de linha de emissão do doador e absorção do aceitador, sendo  $A_{21}^D$  e  $B_{21}^A$  os coeficientes de Einstein para o doador e aceitador, respectivamente e  $\rho(\nu)$  é a densidade de fótons do doador calculada por:

$$\rho(\nu) = \frac{h\nu}{4\pi c R^2} \quad (16)$$

Sendo R a distância entre os íons doador e aceitador.

A seção de choque de absorção e os coeficientes de Einstein é relacionada por:

$$\sigma(\nu) = \frac{h\nu}{c} B_{12} P_A(\nu) \quad (17)$$

Então, substituindo a equação (16) na equação (17), torna-se possível obter a probabilidade da transferência radiativa ressonante dada por:

$$W_{rad} = A_{21}^D P_D(\nu) \frac{\sigma(\nu)}{4\pi R^2} \quad (18)$$

Levando em consideração a integração da seção de choque de absorção do aceitador dada por  $\sigma_A$ , logo

$$\sigma(\nu) = \sigma_A(\nu) P_A(\nu) \quad (19)$$

então,

$$W_{rad} = A_{21}^D \sigma_A(\nu) P_D(\nu) \frac{P_A(\nu)}{4\pi R^2} \quad (20)$$

integrando com a equação (17), tem-se a probabilidade de transferência de energia radiativa ressonante entre o íon doador e aceitador, logo:

**João Paulo de Lima Carvalho.**

$$W_{rad} = \frac{\sigma(v)}{4\pi R^2} \frac{1}{\tau_r} \int P_D(v) P_A(v) dv \quad (21)$$

Onde  $\tau_r$  é o tempo de decaimento radiativo do doador e a integral corresponde a sobreposição das linhas de emissão do doador e absorção do aceitador (OFELT, 1962).

### 3.3. TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NÃO RADIATIVA RESSONANTE

E ocasiões que dois íons apresentam energias de excitação idêntica, consideramos como níveis ressonantes, onde é possível que essa excitação seja transferida de um íon para o outro de forma não radiativa. No ano de 1953, Dexter obteve um modelo para descrever a transferência de energia não radiativa ressonante a partir da probabilidade de transferência de energia,  $W_{DA}$ , entre um íon doador (D) e um aceitador (A) em uma interação de dipolo-dipolo, dado por (DEXTER, 1963):

$$W_{DA} = \frac{C_{DA}}{R^6} \quad (22)$$

Adota-se  $C_{DA}$  sendo a constante de transferência de energia que relata a interação entre os íons envolvidos, o  $R$  é a distância radial de entre o íon doador e aceitador. A distância média  $R$  entre os íons doadores e a concentração  $N$  será determinada por  $N = [(3/4) \cdot \pi N]^{1/3}$ , considerando o volume médio ocupado por um íon na matriz, sendo de uma esfera de raio igual à distância média até o mais próximo íon.

A constante  $C_{DA}$  é tratado como um parâmetro microscópico por abordar a dinâmica dos processos de transferência de energia, pois estamos olhando para interação íon-íon, apresentando a dimensão de  $[cm^6/s]$ , podendo ser obtido pela seguinte expressão:

$$C_{DA} = \frac{R^6}{\tau_D} \quad (23)$$

O  $\tau_D$  é o tempo de vida total do nível do doador sem a interferência do aceitador que é dado por:

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau_r} + W_{nr} \quad (24)$$

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

na qual  $\tau_r$  é o tempo de vida radiativo do doador e  $W_{nr}$  é a probabilidade do processo não radiativo por multifônons.

Esse modelo pode ser estendido para outras ordens de grandeza da interação multipolar: dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. A probabilidade de transferência de energia para as interações multipolares pode ser descrita como (JORGENSE, 1970):

$$W_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_c}{R} \right)^S \quad (25)$$

Sendo  $S$  um número inteiro positivo relacionado com as interações multipolares, para interações dipolo-dipolo, Interações dipolo-quadrupolo e Interações quadrupolo-quadrupolo, com os respectivos valores para  $S$  iguais a 6, 8 e 10.

Desse modo, a teoria de transferência de energia não radiativa ressonante introduzida por Dexter foi aplicada no ano de 1973 aos íons de terras raras trivalentes túlio (Tm) e hólmio (Ho) nos cristais  $\text{LiYF}_4$  por Kushida. (KUSHIDA, 1973)

O valor do tempo de vida pode ser reduzido com o aumento da concentração, justificado pela probabilidade do decaimento não radiativo aumentar. Da mesma forma, o tempo de vida medido do íon doador é reduzido na presença do aceitador de  $\tau_{M(D)}$  para  $\tau_{M(DA)}$ . Uma vez que as concentrações dos íons doadores e aceitadores são pequenos, os tempos de vida  $\tau_{NR(D)}$  e  $\tau_{(D)}$  não muda na presença do aceitador, logo:

$$\frac{1}{\tau_{DA}} = \frac{1}{\tau_{M(DA)}} - \frac{1}{\tau_{M(D)}} \quad (26)$$

A eficiência da transferência de energia é dada pela razão entre a taxa de transferência e a taxa de decaimento total, dado por:

$$\eta = \frac{\tau_{M(DA)}}{\tau_{DA}} = 1 - \frac{\tau_{M(DA)}}{\tau_{M(D)}} = \quad (27)$$

em que  $\tau_{M(D)}$  e  $\tau_{M(DA)}$  são os tempos de vida medidos do doador com e sem a presença do aceitador (HWANG, 2000; ZHANG et al., 2010)

# **CAPÍTULO 04**

## **LUMINESCÊNCIA**

A Luminescência é o nome atribuído ao fenômeno correspondente à capacidade que alguns materiais possuem em converter específicos tipos de energia emissora (como por exemplo: radiação eletromagnética) em luz, havendo vários tipos que diferem entre si.

### **4.1. FLUORESCÊNCIA**

Caracterizada pela energia luminosa emanada por um sistema após uma excitação eletromagnética, ocorrendo em um intervalo de tempo muito curto e como comprimento de onda específico. Diferencia-se da fosforescência, onde o período da emissão de luz é superior a  $10^{-8}$  segundos. A luminescência ocorre quando a energia eletromagnética absorvida por um sistema promove aos elétrons existentes uma transição de um estado fundamental para um novo estado mais excitado, ao retornar ao estado de origem há emissão de luz correspondente à diferença de energia entre esses dois níveis.

A maioria dos materiais de células solares manifesta apenas fluorescência; a radiação solar visível incide no coletor e excita os elétrons a estados de energia elevados, fazendo-os retornar ao estado fundamental, emitindo luz. Geralmente, a fluorescência não é visível dado que o comprimento de onda da luz emitida corresponde à radiação infravermelha, ou então simplesmente porque a luz é fraca demais para ser vista à luz do dia.

A seguir, a figura 9 destaca a faixa visível para o olho humano, que varia do infravermelho ao ultravioleta, com respectivamente 900 nm e 180 nm para seus comprimentos de onda.

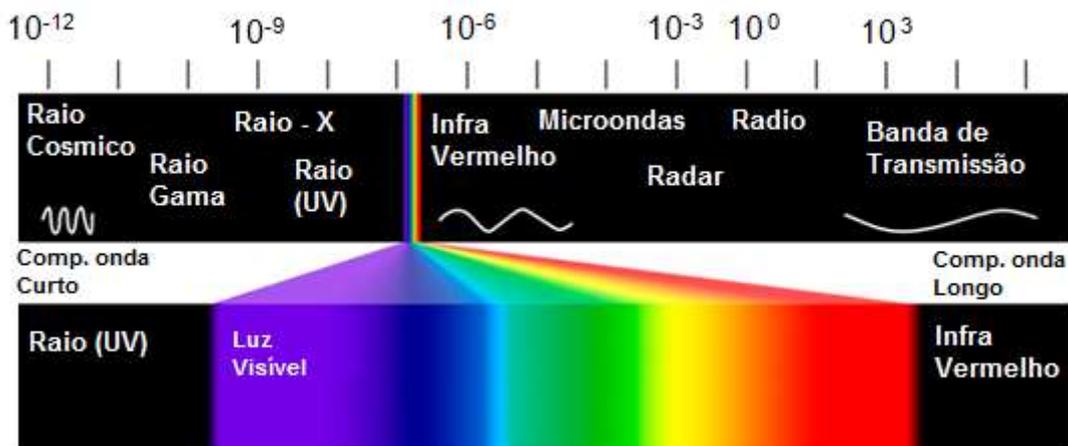


Figura 9: Espectroscopia magnética

#### 4.2. FÓSFOROS

Classificados assim são todos os sistemas que geram luminescência, apropriado ao fato deste fenômeno ter sido inicialmente analisado no fósforo. Os fósforos ou também chamados materiais luminescentes, são comercializados geralmente por compostos preparados na forma de pós, com diâmetro de grãos que variam entre 02  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ . Tais materiais luminescentes podem ser compostos por uma ou até mais impurezas correspondente a íons ativadores, teoricamente em concentrações de 0,01mol% até 100 mol %.

Com a finalidade de relevância tecnológica, um material luminescente deve ser excitado facilmente por uma fonte apropriada (como raios X ou luz ultravioleta UV) e deve possuir uma alta eficiência quântica, definida como a razão entre a energia absorvida e a energia emitida na forma de luz. Perdas não radiativas são comumente causadas pela interação com a vibração da rede cristalina. Além disso, o material deve converter a energia absorvida em uma frequência útil de luz visível e ser facilmente fabricado (MONTES, 2009).

Antoine Henri Becquerel, físico francês, estudou fenômenos como a fluorescência e a fosforescência. No ano de 1896, de forma extremamente aleatória, Becquerel fez uma descoberta considerável. Descobriu que, além das semelhanças dos fenômenos de fluorescência e fosforescência em relação aos raios X, também exibiam diferenças importantes.

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

À medida que a fluorescência e os raios X se extinguíam quando a fonte de energia exterior que os excitava era desligada, a fosforescência mantinha-se por algum tempo após desligada a fonte de energia.

Uma característica intrínseca da fosforescência corresponde à emissão de luz por um material que permanece logo após a retirada da fonte de energia que o excita, geralmente, sendo a luz ultravioleta (UV). Esse fenômeno ocorre em temperatura ambiente e acontece devido ao fato de que portadores de cargas (elétrons e buracos) gerados pela excitação são armazenados em certos sítios com falhas, as liberações dessas cargas são estimuladas termicamente. Em algumas literaturas, a nomenclatura “fosforescência” também se refere à transição radiativa na qual a emissão de luz acontece por mais de  $10^{-8}$  s. (VIEIRA, 2011).

Hoje, os materiais são confeccionados por aluminatos e silicatos dopados com európio e disprósio foram produzidos no final do século passado, cujas propriedades fosforescentes de longa duração e estabilidade são superiores as do sulfeto de zinco utilizado anos atrás. Estas descobertas têm aumentado o interesse nos estudos de materiais fosforescentes e expandindo a possibilidade de aplicações comerciais destes materiais. A figura 10 mostra alguns materiais fosforescentes.



Figura 10: Amostras de cerâmicos fosforescentes.

Fonte: Repositório Digital da UNESP.\*

---

\* Disponível em: [http://200.145.86.34/?pagina=areaspesquisa\\_detalhes&setor=7&setor2=Química de Materiais&titulo=Áreas de Pesquisa;](http://200.145.86.34/?pagina=areaspesquisa_detalhes&setor=7&setor2=Química de Materiais&titulo=Áreas de Pesquisa;) Acesso em jan. 2015.

## **João Paulo de Lima Carvalho.**

Em tempos atuais, materiais que apresentam fosforescência com grande tempo de vida, vêm atraindo uma atenção importante devido ao seu grande potencial em aplicações práticas em vários campos no setor tecnológico, como por exemplo, displays eletrônicos, detectores de raios de alta energia como UV, Raios X e Raios  $\beta$ , radiografia digital, memórias ópticas e armazenamento de imagens.

### **4.3. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA**

A espectroscopia de fluorescência é uma técnica que envolve radiação de baixa intensidade e de baixa energia. As energias da radiação usadas nessa técnica estão na faixa de radiação eletromagnética que vai do ultravioleta próximo, passa pelo visível, e vai até o infravermelho próximo, distintas das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e absorção de raios X, nas quais se usa a incidência de radiação de alta energia. É verificado que não há alteração na estrutura das amostras analisadas durante o processo de medida. Nesta técnica as amostras são excitadas e a resposta das amostras devido à interação com a radiação de excitação, também na forma de luz, é analisada (MONTES, 2009).

Espectrofluorímetro é um instrumento que contém uma fonte de excitação de luz e monocromadores que permitem a seleção dos comprimentos de onda que excitam ou que são emitidos pela amostra que se deseja estudar. Através deste instrumento dois tipos de espectros, fluorescência (ou emissão) e excitação, podem ser obtidos.

A obtenção do espectro de fluorescência, em geral costuma-se escolher como comprimento de onda para a excitação aquele em que a amostra absorver com maior intensidade no seu espectro de absorção, mantendo-se fixo este número ao se registrar os comprimentos de onda e as intensidades das emissões. (MONTES, 2009).

## João Paulo de Lima Carvalho.

### 4.4. FOTOLUMINESCÊNCIA STOKES

Geralmente, o deslocamento Stokes é resultante da emissão de fônons para a rede. Pode ser verificado na figura 11, em (a) pode ser visto um processo ressonante, no qual o sistema absorve um fóton e é promovido a um estado excitado, de onde decai passando para um estado real de energia menor e emite um fóton. Em contra partida a figura (b) mostra um processo não ressonante, no qual o sistema absorve um fóton e passa a um estado virtual, decaindo não radiativamente para um estado real de menor energia através da emissão de um fônon, para enfim decair radiativamente ao estado fundamental. Em (c) há a representação de um gráfico da emissão Stokes em comparação com a curva de absorção, intensificando a diferença de energia entre ambos. (FREJ, 2010)

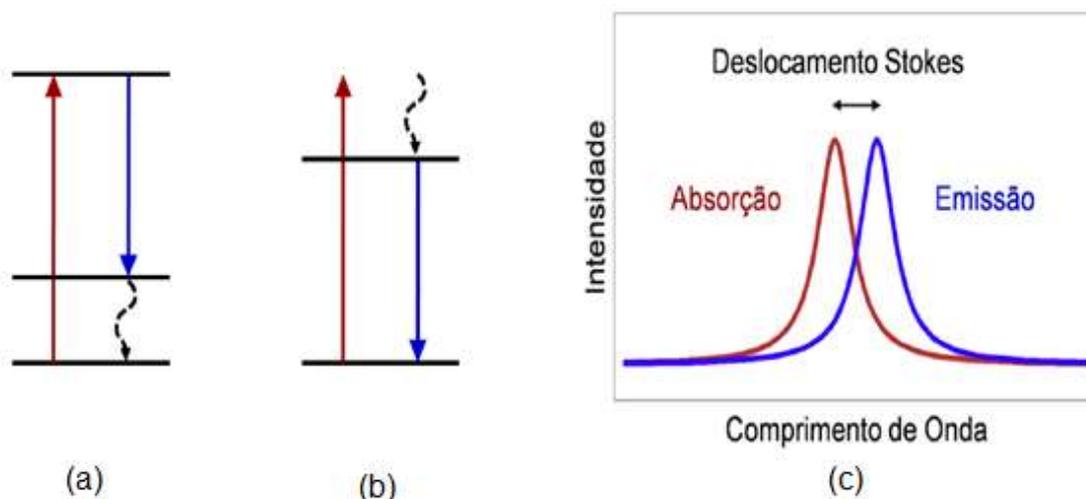


Figura 11: Deslocamento Stokes, absorção – emissão. (FREJ, 2010)

### 4.5. FOTOLUMINESCÊNCIA ANTI – STOKES

Em um sistema quando a radiação emitida possui comprimento de onda menor do que a radiação usada na excitação, temos a então chamada fotoluminescência anti – Stokes, também denominada Conversão Ascendente de Energia (CAE). A diferença de energia entre essas radiações é então denominada deslocamento anti - Stokes, e pode ter diversas origens (FREJ, 2010).

### João Paulo de Lima Carvalho.

As figuras a seguir esquematizam o processo anti-stokes, onde em (a) mostra uma situação ressonante em que a amostra absorve um fóton procedente da fonte de bombeamento e um fônon da rede, emitindo radiação com energia maior ao decair para o estado fundamental; já na figura (b) mostra um possível processo não ressonantes, e ambas as situações podem ser representadas graficamente pela figura (c), que compara a curva de absorção com a emissão anti - Stokes dando ênfase ao deslocamento de energia.

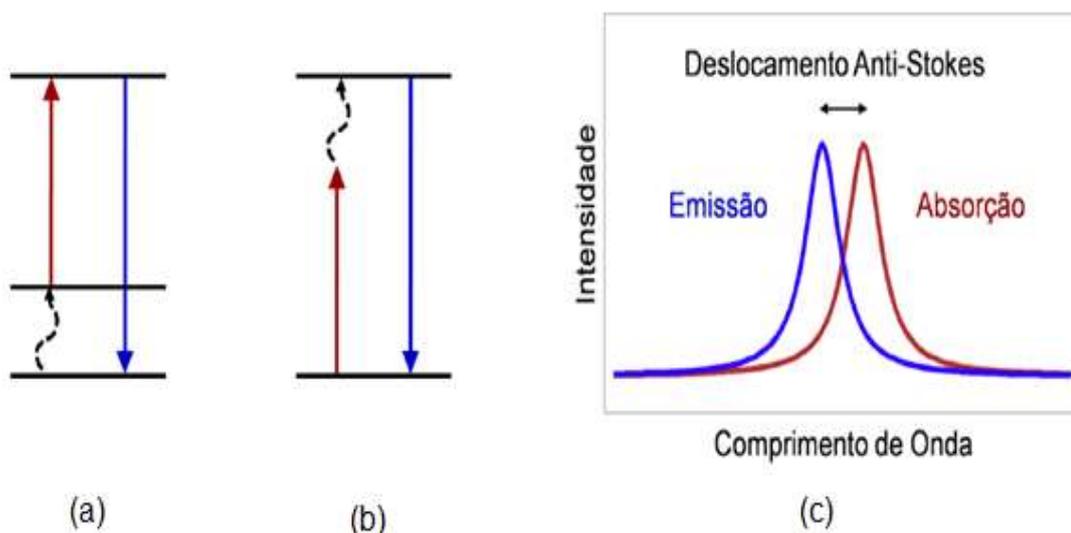


Figura 12: Deslocamento Stokes, emissão – absorção. (FREJ, 2010)

Como a fotoluminescência anti - Stokes ocorre quando a amostra emite fótons com energia maior do que aqueles absorvidos, este processo também é chamado de Conversão Ascendente de Energia (CAE).

O desvio de Stokes corresponde à diferença entre as posições no espectro dos pontos máximos das bandas de absorção e emissão de fluorescência para a mesma transição eletrônica, a análise dimensional ocorre em comprimento de onda ou unidades de frequência. Geralmente, a emissão de fluorescência vai ocorrer a um comprimento de onda superior ao de absorção da mesma. Todavia, caso o fenômeno contrário se verifique é denominado por desvio anti-Stokes.

À medida que o desvio de Stokes aumenta, torna-se mais fácil separar luz de excitação da de emissão intensificando assim a disparidade entre a

**João Paulo de Lima Carvalho.**

energia absorvida e a emanada. Tais informações podem ser visualizadas nitidamente na figura a seguir.

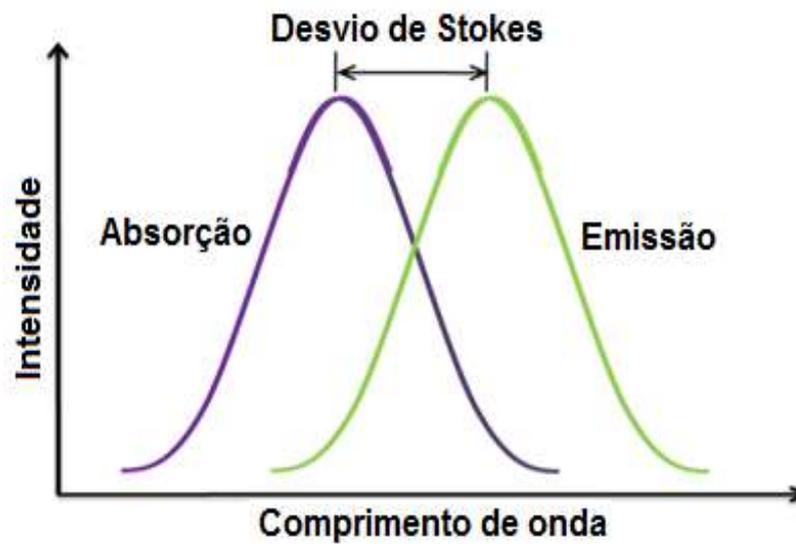


Figura 13: Desvio Stokes entre os comprimentos de onda da absorção em relação ao comprimento de onda da emissão. (FREJ, 2010)

## **CAPÍTULO 05**

# **ANÁLISES EXPERIMENTAIS**

Nesta seção experimental serão abordados os seguintes tópicos: (i) processos de fabricação das amostras; (ii) análises estrutural e morfológico dos pós tratados termicamente; (iii) investigar os efeitos dependentes da concentração do európio e comprimento de onda de excitação por meio da luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz; (iv) estudar às mudanças estruturais que acontecem em nanocristais  $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$  e (v) investigar as propriedades de luminescência através da avaliação dos parâmetros de intensidade  $\Omega$  de Judd – Ofelt.

### **5.1. MATRIZ HOSPEDEIRA**

A estrutura de um sólido inorgânico luminescente consiste de uma matriz hospedeira, e um íon dopante (comumente um íon terra-rara) inserido na matriz. A luminescência é proveniente da emissão do íon dopante quando excitado por uma fonte de radiação, porém só poderá ser observada se o ambiente físico-químico no qual o mesmo está inserido for favorável. Sendo assim, a matriz deve possuir uma baixa energia de fônons e deve apresentar alta solubilidade aos íons dopantes. Sob essas considerações, materiais como o Oxifluoreto de lantânio, LaOF, está sendo amplamente estudado em diversas áreas de aplicação, devido às vantagens que estes sistemas oferecem como uma baixa energia dos fônons na rede ( $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ ) e uma excelente estabilidade térmica e química. Uma vez que o  $\text{La}^{3+}$  tem o maior raio iônico entre a série dos íons lantanídeos, ele pode ser facilmente substituído por outros íons de terras raras na estrutura. Uma característica peculiar da estrutura de LaOF é o íon de Lantânio ( $\text{La}^{3+}$ ) que possui o maior raio iônico entre os íons da série dos lantanídeos, podendo portanto facilmente ser substituído por outros íons de terras raras na rede estrutural. Assim, a matriz é um excelente hospedeiro para os íons de európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ). (GRZYB et al., 2011).

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

Vale ressaltar que o arranjo estrutural do oxifluoreto de lantânio apresenta, comumente, uma matriz cúbica, decorrente do oxigênio e do flúor ocuparem os sítios tetraédricos da rede CFC (Estrutura Cúbica de Face Centrada), porém, à temperatura ambiente e dependendo da estequiometria do oxifluoreto, sua estrutura pode ser encontrada como romboédrica ou tetragonal. (ZACHARIASEN,1951; NIIHARA and YAJIMA, 1971; BOYER et al., 2005) . Por outro lado, observa-se também que havendo um excesso de flúor a ordem dos ânions ao longo da direção [001] resulta em uma distorção tetragonal. Sendo assim, a partir da dopagem da matriz com alguns elementos de terras raras, bem como o európio, é viável obter uma ampla variedade de meios ópticos que apresentem ótimas propriedades luminescentes, podendo assim ser viável, por exemplo, para aplicações a laser. (DEB et. al., 1981).

Podemos ressaltar, de acordo com os resultados das primeiras investigações estruturais do oxifluoreto de lantânio, realizadas por Zachariasen em 1951 (ZACHARIASEN,1951; NIIHARA and YAJIMA, 1971; BOYER et al., 2005) e (T. GRZYB et al., 2011), que existem duas fases na estrutura cristalina de LaOF: (a) a estrutura cristalina tetragonal P4 / nmn (no. 129) obtida após o recozimento da matriz LaF<sub>3</sub> a 920 °C dentro do intervalo de tempo entre 2 h - 5,5 h e (b) a fase romboédrica R3m (n. 166) após tratamento térmico por 10,5 horas mantendo à mesma temperatura de 920 °C. De acordo com Zachariasen, a fase tetragonal tem uma ampla gama de homogeneidade e de um excesso de íons de flúor, o que estabiliza a estrutura. A fase tetragonal não-estequiométrica de LaOF pode ser descrito pela fórmula LaO<sub>n</sub>F<sub>3-2n</sub>, onde n varia no intervalo entre 0,7-1 (GRZYB et. al. 2011).

Na fase cristalina tetragonal, os íons de lantânio La<sup>3+</sup> possui uma simetria local C<sub>4v</sub>, e no caso da estrutura romboédrica, os íons de La<sup>3+</sup> ocupam sítios com simetria C<sub>3v</sub>. Essas diferenças têm uma influência, por exemplo, sobre a luminescência do íon de Eu<sup>3+</sup> na matriz de LaOF.

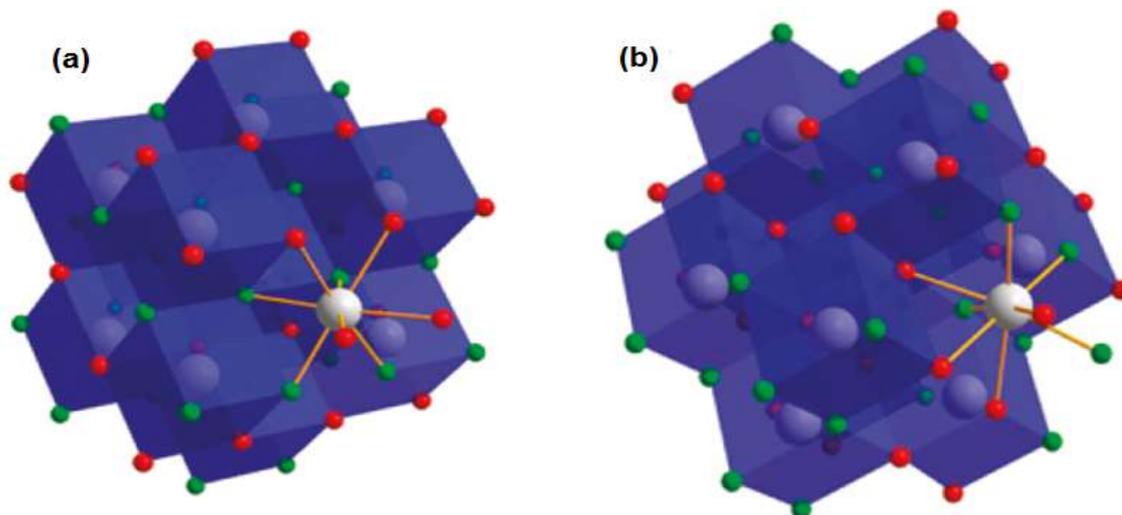


Figura 14:Matriz de LaOF: (a) fase tetragonal e (b) fase romboédrica. (GRZYB et al., 2011).<sup>2\*</sup>

Uma característica peculiar coferida pelo oxifluoreto de Lantânio é a baixa energia dos fônons na rede, cuja energia é de aproximadamente  $550 \text{ cm}^{-1}$ . O íon  $\text{La}^{3+}$  tem o maior raio iônico entre os íons da série dos lantanídeos, podendo ser substituído por outros íons na estrutura. Outra importante característica do LaOF é uma alta estabilidade térmica e química (MUKASYAN et al., 2007). Assim, a matriz é um excelente hospedeiro para os íons de európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ), tendo uma grande versatilidade.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA POR RAIOS-X

A difração de raios-X oferece uma importante utilidade na determinação das configurações estruturais de muitos materiais, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, bem como as propriedades físico-químicas que estes materiais possam apresentar decorrentes da estrutura apresentada. Interpretando os difratogramas obtidos pelos raios-X é possível identificar os parâmetros de rede, tamanhos de grãos, isomorfismo, orientação preferencial e grau de cristalinidade dos materiais. Sua origem consiste, basicamente, quando os elétrons são provocados a se deslocarem muito rapidamente, colidindo com os

---

\* *Structural and Spectroscopic Properties of LaOF:Eu<sup>3+</sup> Nanocrystals Prepared by the Sol-Gel Pechini Method*, Tomasz Grzyb e Stefan Lis. 2011.

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

átomos do material a ser estudado, resultando assim em dois tipos de interação:

I) Em alta velocidade um elétron pode remover outro elétron do interior de um átomo, ionizando o átomo em questão. Quando esta camada interna fica ionizada, um elétron de uma camada mais externa pode ser deslocado para esta posição vazia, liberando uma energia bem definida na forma de raios-X característico (radiação  $K\alpha$ ,  $K\beta$ , etc.) do átomo envolvido nesta transição eletrônica;

II) Um elétron pode ser desacelerado por um processo no qual há perda de energia ao passar pelo campo elétrico forte originado pelo núcleo de um átomo, sendo ambos os processos quânticos (BARBOSA, 2012).

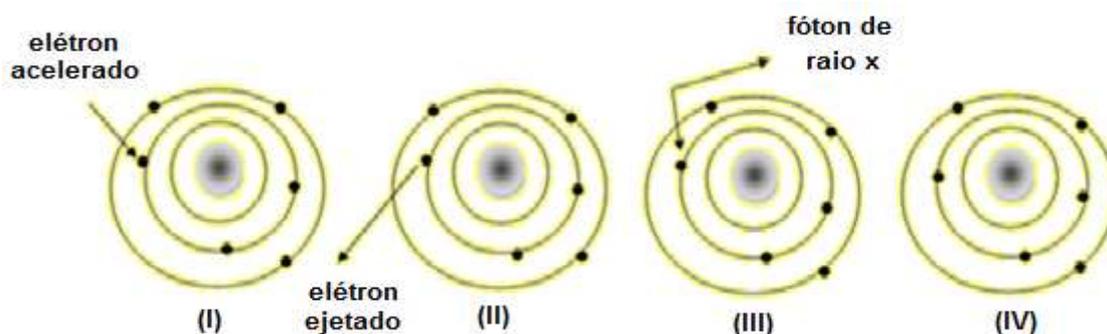


Figura 15: Produção de raios-X em nível atômico.

O decréscimo em energia  $\Delta E$  do elétron aparece como um fóton de raios-X de frequência  $\nu$ , dada pela equação de Einstein ( $h\nu = \Delta E$ ). Desta maneira, a radiação X produzida é independente da natureza dos átomos que estão sendo bombardeados e aparece da energia máxima de bombardeamento dos elétrons (BLEICHER e SASAKI, 2000 ;ALEXANDER et al., 1974).

Geralmente o tubo de Raio-X é constituído de uma ampola de vidro selada e a vácuo, onde um filamento metálico é aquecido pela passagem de corrente, liberando elétrons. Os elétrons adquirem tal aceleração por uma diferença de potencial existente no sistema, atingindo o material alvo. Os anodos mais utilizados são de cobre, ferro, molibdênio e outros materiais,

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

capazes de produzir comprimentos de onda entre aproximadamente 0,5-2,5 Å (LUO et al., 2009).

No ano de 1912, um físico alemão chamado Max Von Laue, fez as primeiras considerações sobre o fenômeno da difração de raios-X em cristais (MONTEIRO, 2005). Para a detecção da difração de raio-x em um meio cristalino, são necessários alguns métodos, tais como:

**5.2.1. MÉTODO DO PÓ** → utilizado para partículas policristalinas expostas a uma radiação do tipo monocromática, ao atingir a superfície da amostra, os raios sofrerão difração que de forma eventual, podendo assim ser verificada uma orientação cristalográfica.

**5.2.2. MÉTODO DE LAUE** → método utilizado aos monocristais, perante ação de um espectro contínuo de raio-x, sendo registrada as características de difração dos feixes com a finalidade de indicar o tipo de simetria do cristal analisado.

**5.2.3. MÉTODO DE RIETVELD** → procedimento que utiliza parâmetros obtidos do difratômetro para o processo de identificação. Este processo é extremamente detalhado, ajustando as diferenças encontradas pelo método dos mínimos quadrático. Rietveld propôs um modelo estrutural que incluía parâmetros da estrutura cristalina (coordenadas dos átomos na célula unitária, dimensões e ângulos das células, densidade ocupacional das posições atômicas, deformações e tamanhos dos cristalitos), do perfil das larguras e forma dos picos das reflexões e de intensidade. (BARBOSA, 2012)

O recurso fornecido pelo difratograma é de vital importância para uma análise mais complexa, pois ele apresenta informações sobre a estrutura cristalina de uma amostra.

Podendo destacar as posições dos picos que são relacionadas com as distâncias interplanares; a intensidade dos picos que está ligado ao número de planos com mesmo espaçamento e a intensidade absoluta que depende do número de elétrons de cada material, indicando a cristalinidade. Uma vez que quanto mais cristalina for a amostra mais estreita será a largura do pico.

### João Paulo de Lima Carvalho.

Baseada na Lei de Bragg, a difração de raio-x averigua o espalhamento elástico de raio-x em uma rede periódica, demonstrado na figura 16. Um feixe de raios-x incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é  $d$ , sendo  $\theta$  o ângulo de incidência.

Após serem refletidos por dois planos subsequentes, os feixes apresentarão o fenômeno da difração, isto é, se a disparidade entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva, ou seja: um feixe de raios-x será observado, do contrário, haverá superposição destrutiva, não se observará qualquer sinal de raios-x. Assim, podemos expressar a Lei de Bragg, sendo: onde  $n$  é um número inteiro (ZACHARIASEN, 1994). A figura a seguir ilustra um arranjo atômico sendo analisado pela Lei de Bragg:

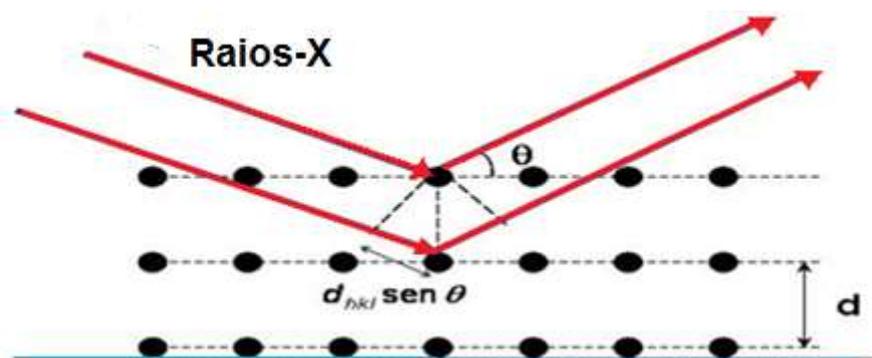


Figura 16: Difração de raios-X.<sup>3\*</sup>

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (28)$$

Através da análise do feixe difratado é possível obter informações sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetria e distâncias interatômicas que determinam a célula unitária. Para realizar essa análise, se faz necessário um prévio conhecimento das simetrias envolvidas no empacotamento dos átomos que formam o material, ou seja, de sua estrutura cristalina. Como sistemas de simetrias cristalinas, temos: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal e cúbico (AZUEL, 1992).

<sup>3\*</sup> <http://www.geocities.ws/fisicattus/raiox.htm>. Acesso em jan. 2015.

## **João Paulo de Lima Carvalho.**

**5.2.4. MÉTODO DE SCHERRER:** Em geral, o tamanho médio de cristalitos também pode ser determinado por meio medidas de difração de raios-X. A informação sobre o tamanho médio de cristalitos numa dada direção cristalográfica ( $hkl$ ) pode ser obtido na largura a meia altura do pico de difração, descontando-se a radiação de fundo, o alargamento obtido da medida experimental e o alargamento instrumental causado pela divergência do feixe, fendas (MONTEIRO, 2005).

Pela da *Lei de Scherrer* (ZACHARIASEN, 1994), pode-se estimar através dos difratogramas o diâmetro médio das partículas:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (29)$$

Sendo  $d$  é o diâmetro da partícula,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-x,  $\beta$  é a largura máxima dada em radianos. Para 50% da intensidade máxima,  $k$  é uma constante de valor 0,9 considerando partículas perfeitamente esféricas e  $\theta$  corresponde ao ângulo de *Bragg* (AZUEL, 1992).

## **5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

O MEV é um vital recurso para uma análise mais detalhada da amostra, pois é capaz de produzir imagens de alta resolução, permitindo compreender microscopicamente a superfície do material. Dependendo da maneira que as imagens foram produzidas, é possível obtê-las de forma tridimensional.

O (MEV) capaz de gerar imagens de alta ampliação até 300.000 vezes de resolução. O modo de funcionamento do MEV corresponde na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Tal disparidade de voltagem gera uma intensa aceleração nos elétrons, por consequência provoca o aquecimento do filamento.

A banda de polo positivo em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à

### João Paulo de Lima Carvalho.

abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (Hans et al., 1997).

Na figura a seguir, é ilustrado de forma simples o esquema óptico para análise de uma amostra no MEV.

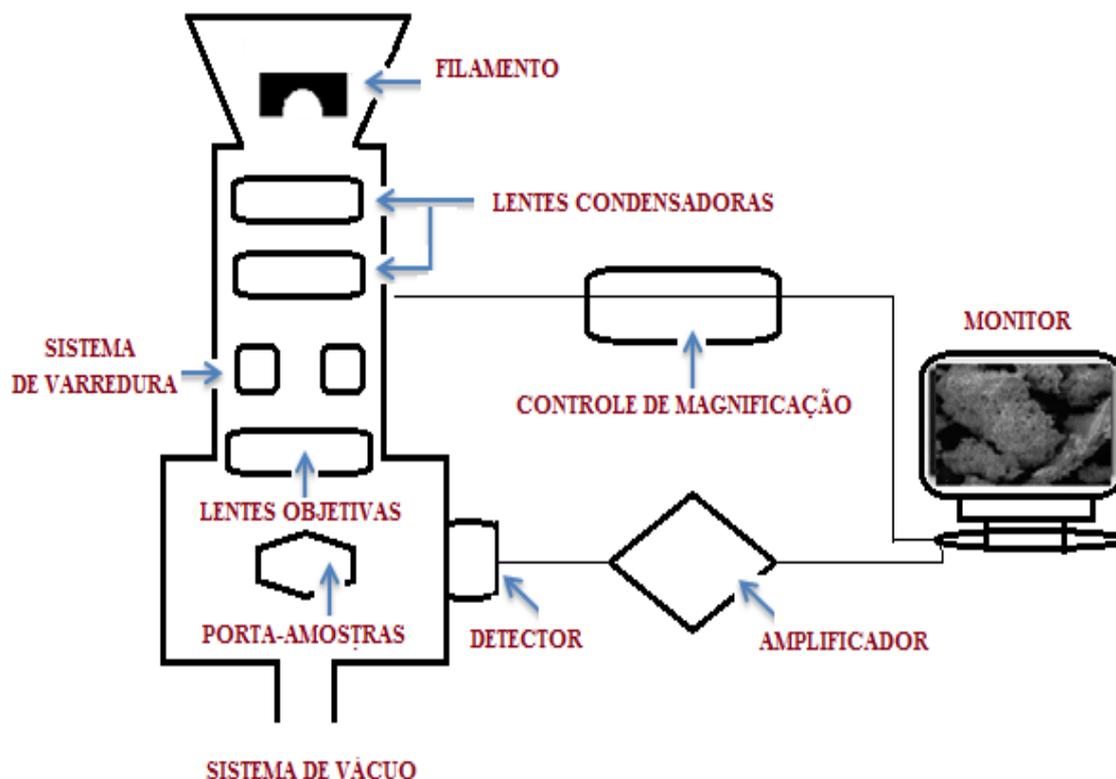


Figura 17: Esquema do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

#### 5.4. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS – CONSIDERAÇÕES GERAIS

As amostras foram preparadas no Laboratório de Crescimento de Cristais - CPGCM. Os pós de LaOF dopados com Európio foram fabricados seguindo o processo de síntese por combustão (Rakov et al 2015). Basicamente, este método compõe-se da combinação de seus reagentes em um meio aquoso, sendo utilizados nitratos metálicos hidratados como materiais de partida e utilizando como combustível a glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ). De acordo com a química de propelentes, os produtos usuais de uma reação de combustão são  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ . Portanto, os elementos C e H são considerados elementos redutores com as valências correspondentes a +4 e +1; oxigênio é

**João Paulo de Lima Carvalho.**

considerado um elemento oxidante com valência -2, e o nitrogênio com valência zero.

O método de síntese por combustão é adotado neste experimento na fabricação de pós de óxido de LaOF dopados com európio. As matérias primas foram: nitrato de Európio [ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 99,9%], nitrato de Lantânio [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 99,9%], Fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) e glicina [ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Sigma, 99,5%]. No caso dos materiais nanocristalinos de fluoreto de lantânio dopadas com európio, as composições utilizadas:  $[(\text{La}_{1-n}\text{Eu}_n)\text{OF}]$  ( $n=0,01, 0,05, 0,09, 0,12, 0,15$  e  $0,18$  peso porcentual). Depois de obtidos valores específicos de massa de cada componente, estes são levados a uma balança de alta precisão e em seguida misturados água deionizada, formando uma solução de 0,11 g/ml e agitados durante 15 minutos até virar um líquido homogêneo. Como primeiro passo, os nitratos e a glicina, em quantidades estequiométricas, foram dissolvidos em água deionizada (~25 ml).

A solução foi misturada então sob constante agitação para transformá-los em uma solução transparente. Em seguida, adicionou-se gota-gota, uma solução aquosa de fluoreto de amônia, sob agitação constante, durante 5 minutos, assim como ilustrado na figura 18. Após cerca de 30 minutos sob agitação constante, uma solução espessa-leitosa foi obtida. Seguidamente, o produto assim obtido, foi depositado num recipiente cerâmico e colocado a um forno pré-aquecido à  $\approx 500$  °C. Após alguns minutos observou-se a emissão de vapores, indicando que a água em excesso começou a ser evaporada e dando início assim ao processo de combustão. O tempo de permanência da amostra dentro do forno foi de ~25 minutos. A reação que ocorre é altamente exotérmica, sendo controlada pela natureza do combustível e pela razão entre o combustível e o oxidante. Vale ressaltar que após o processo de combustão é comum obter o pó resultante ligeiramente obscuro devido à presença de impurezas, particularmente carbono.

**João Paulo de Lima Carvalho.**



Figura 18: Processo de mistura dos reagentes para à fabricação dos pós de LaOF:Eu: Incorporação gota-gota do fluoreto de amônio.

A amostra se decompõe, inflamando e desidratando, liberando gases e transformando-se em flocos brancos com regiões pretas (que correspondem ao carbono). Finalmente, os pós foram sintetizados a 700 °C durante 2-5h com uma velocidade de 50 °C/h. A finalidade desse tratamento é de evaporar as impurezas, tais como o carbono e dispor a fase cristalina do material, com a finalidade de que os cristais possam encontrar a sua fase mais estável (direção bem definida e regular) transformando-se em pós brancos assim como mostrado na figura 19.



Figura 19: Amostra de LaOF: Eu<sup>+3</sup> após o tratamento a 700°C.

## João Paulo de Lima Carvalho.

Como forma ilustrativa de fabricação das amostras, descreveremos neste item a preparação do fluoreto de lantânio em forma esquemática, assim como mostrado na figura 20.

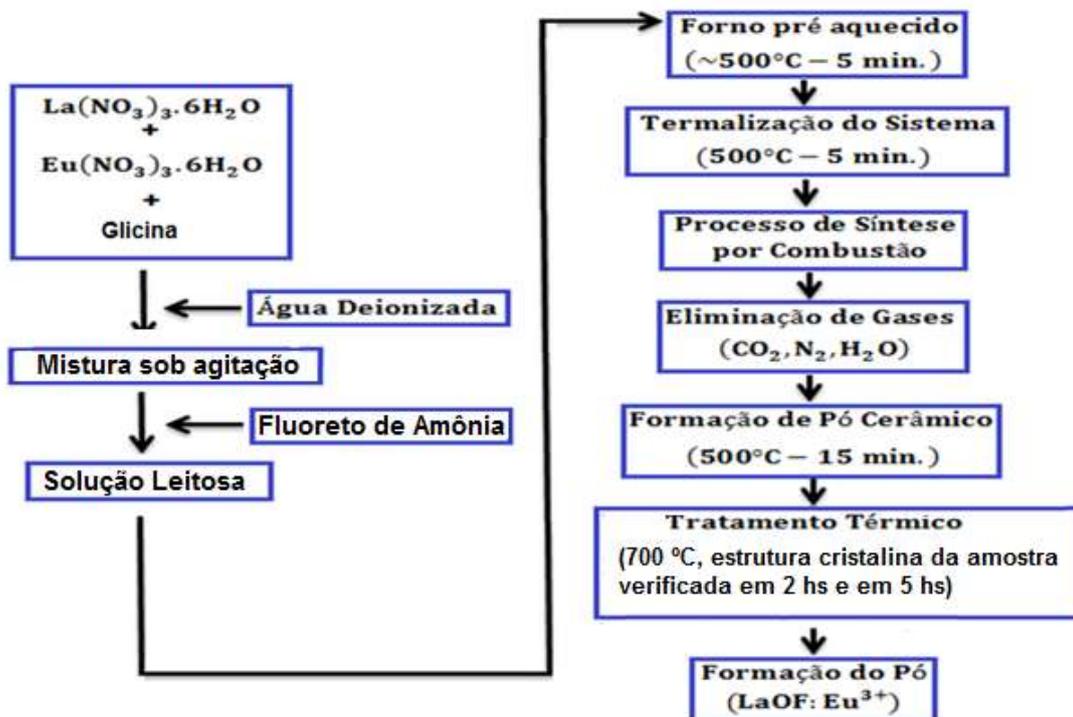


Figura 20: Processo de confecção da amostra

## 5.5. TIPOS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS

É de extrema importância conhecer e mensurar a quantidade dos elementos consistentes na amostra e sua característica morfológica, assim, uma análise mais telhada e concisa sobre tal material poderá ser feita pra uma melhor compreensão. Os resultados da caracterização do material promove uma perspectiva de seu comportamento físico e químico em determinadas situação.

### 5.5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios é uma poderosa técnica que pode identificar com boa precisão as fases cristalinas em um determinado material. Os difratogramas de raios X deste trabalho foram obtidos com a utilização de radiação proveniente de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418 \text{ \AA}$ ) e varredura em  $2\theta$ , sob potência de 0,8 kW ( $V = 40$

### João Paulo de Lima Carvalho.

kV e  $I = 20$  mA). Deve-se considerar que os valores de  $d_{hkl}$  para os padrões utilizados encontram-se disponíveis no sistema ICDD (JCPDS) da *International Union of Crystallography*. A técnica de difração de raios-X foi usada nesta parte do trabalho para acompanhar a formação da fase cristalina da amostra de LaOF dopada com európio.

A difratometria de raios-X (DRX) dos pós-calcinados (figura 21) indicou a presença apenas de uma única formação cristalográfica quando as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de  $700^{\circ}\text{C}$  por 5 horas, a existência apenas do Oxifluoreto de Lantânio: LaOF na formação do pó cerâmico a partir da rota de síntese por combustão. Da mesma forma, podemos observar do gráfico, que quando as amostras foram submetidos a um tratamento térmico de  $700^{\circ}\text{C}$  por 2 horas, observa-se levemente a presença da estrutura de fluoreto de lantânio LaF<sub>3</sub>.

Todas as amostras (com diferentes concentrações de dopagem de európio) tratadas termicamente a  $700^{\circ}\text{C}$  por 5 horas apresentam os mesmos picos cristalográficos, cujos índices de Miller são: (101), (110), (102), (200), (211) e (202). Após a quinta hora de tratamento térmico, não há mais a presença do LaF<sub>3</sub>, existindo apenas Oxifluoreto de Lantânio LaOF.

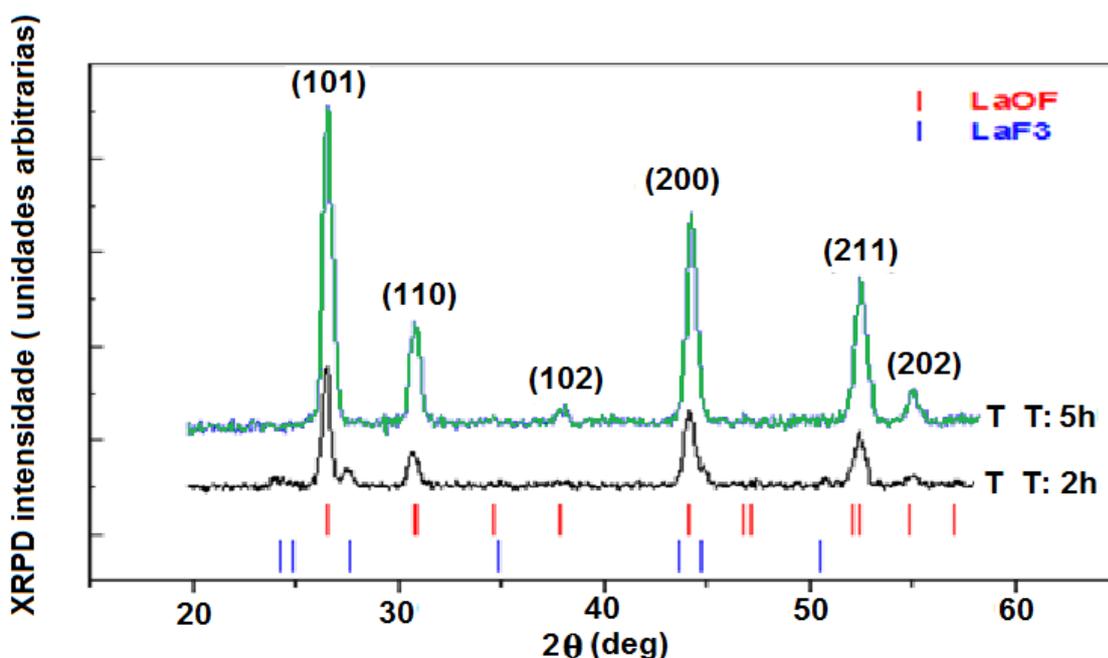


Figura 21: Espectro de RX das amostras contendo pós de LaOF:Eu<sup>3+</sup> e tratadas a  $700^{\circ}\text{C}$  por 5h e das amostras contendo pós de LaOF:Eu<sup>3+</sup> e tratadas a  $700^{\circ}\text{C}$  por 2h.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

### 5.6. IMPORTÂNCIA DO EDX NA CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA.

O recurso da espectrometria de fluorescência de raio-x (EDX) é de vital importância para uma análise mais detalhada na amostra, distinguindo minuciosamente quais elementos da natureza estão em sua constituição, em aspectos qualitativos e quantitativos.

Uma vez que a amostra é exposta à irradiação por um feixe de raio-x, os elementos que a constitui emanarão raio-x com comprimentos de onda específicos às naturezas de cada um deles, esses raios são nomenclaturados como “fluorescentes”. Logo, é sobre a característica singular do comprimento de onda que é permitida uma análise qualitativa da amostra. Já as intensidades de fluorescência desses raios-x, revelam à concentração do elemento na amostra, uma vez que essas duas informações são diretamente relacionadas.

Na figura 22, é possível observar um arbitrário átomo da amostra gerando raio-x característico de sua natureza.

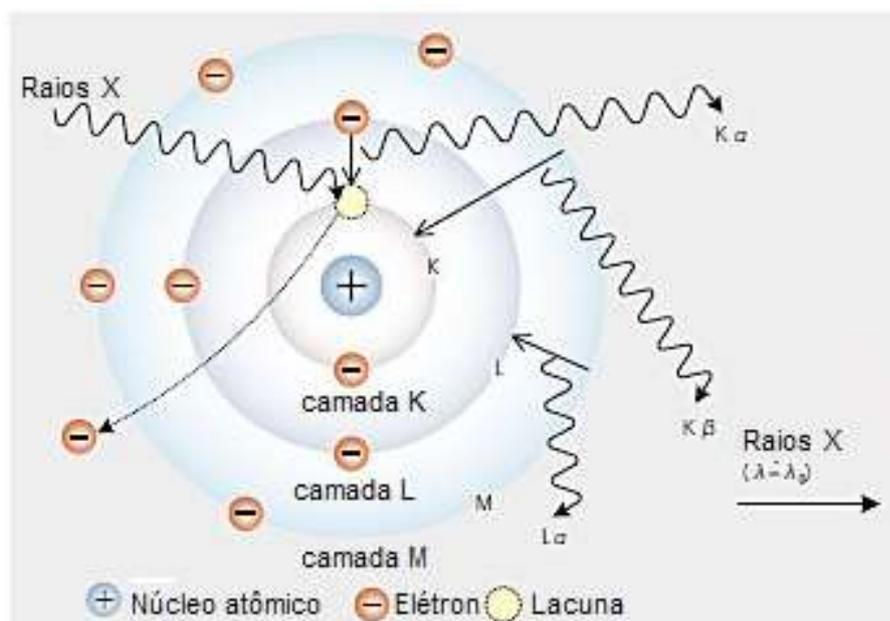


Figura 22: Princípio da geração da fluorescência de raios X.<sup>4\*</sup>

4\* Disponível em:

[http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios\\_x/eds/edx7000\\_8000-1.shtml](http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios_x/eds/edx7000_8000-1.shtml);

Acesso em dez. 2014.

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

Os dados obtidos para esta amostra são mostrados na figura 27. Os picos intensos representam os componentes associados à dita estrutura, atribuídos aos elementos La, O, F e Eu.

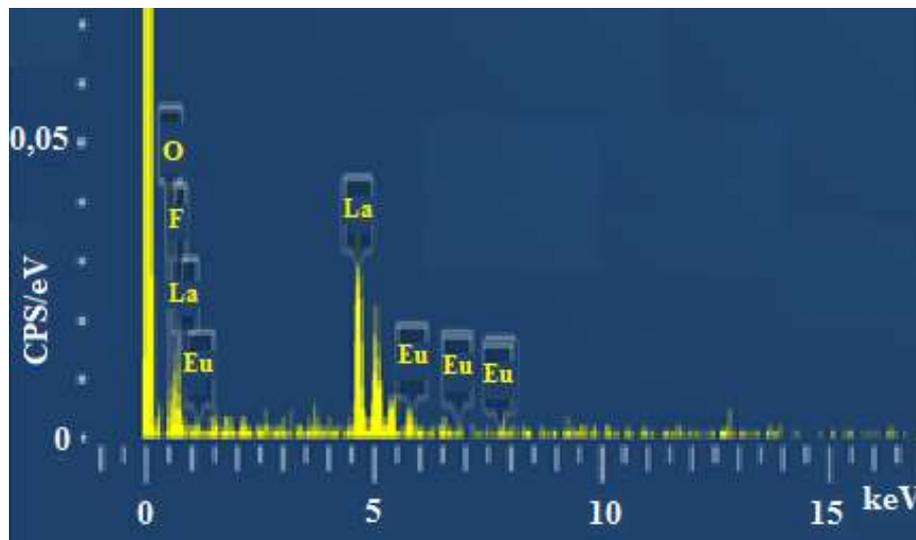


Figura 23: EDX dos elementos presentes nas amostras  $\text{LaOF:Eu}^{3+}$  com concentração de 5t% peso porcentual.

### **5.7. CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DE $\text{LaOF:Eu}^{3+}$ .**

A eficiência do material luminescente está relacionada com a concentração do dopante, portanto, é muito importante determinar qual é essa concentração que promoverá o melhor rendimento luminescente.

O propósito do presente trabalho é investigar a fluorescência do európio na matriz de LaOF e os efeitos da dependentes da concentração de európio na emissão de fluorescência, assim como, por meio da luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e utilizado como uma sonda óptica, estudar às mudanças estruturais que acontecem nos pós de  $\text{LaOF:Eu}^{3+}$  e, finalmente, a investigação das propriedades de luminescência através da avaliação dos parâmetros ( $\Omega$ ) da teoria Judd – Ofelt. (JUDD, 1962; OFELT, 1962; HRENIK, 2004; KODAIRA et. al., 2003).

O experimento de fluorescência Stokes foi elaborado utilizando uma lâmpada de Xe - ultravioleta com emissões em  $\lambda = 255 \text{ nm}$  e  $\lambda = 355 \text{ nm}$  e com

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

uma potência média de 300 mW, uma fibra óptica para colimar a emissão da lâmpada sobre a amostra e uma segunda fibra óptica para coletar a fluorescência emitida pela amostra, com transmissão no UV-Visível, com a maior intensidade possível. Esta fibra óptica leva a radiação coletada até um Espectrômetro HR4000-Vis-NIR Ocean Optics, o qual está conectado a um microcomputador. A Figura 24 apresenta o esquema utilizado do experimento de fluorescência Stokes.

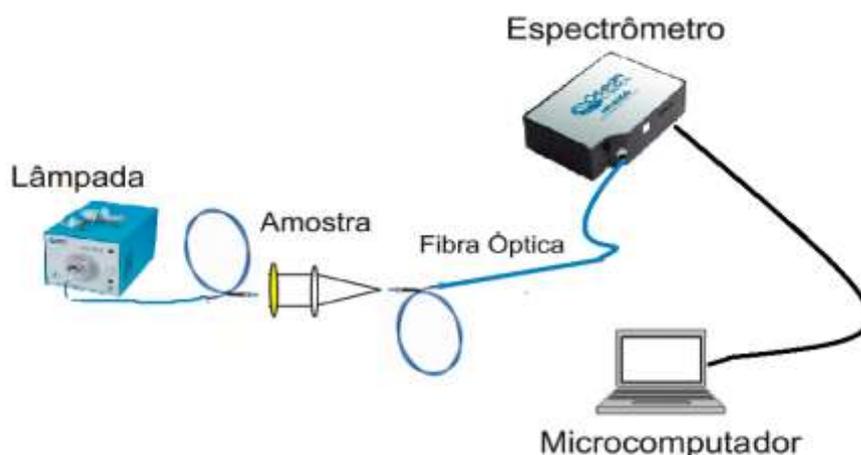


Figura 24: Esquema do aparato experimental referente à luminescência Stokes. (ARAUJO, 2014).

### **5.8. CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE JUDD-OFELT ATRAVÉS DA LUMINESCÊNCIA DO $\text{Eu}^{3+}$**

Os íons de terras raras (TR) são comumente utilizados para dopar diferentes tipos de materiais para diversas aplicações. Dessa variedade de TR, os íons de európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) têm atraído grande atenção porque têm um tremendo potencial para aplicações ópticas, tais como dispositivos fluorescentes, dispositivos eletroluminescentes, amplificadores ópticos, armazenamento óptico de alta densidade (G. BLASSE et al., 1994; C. VERDOZZI et al., 1998; N. RAKOV., 2003; N. RAKOV and G.S. MACIEL, 2004; N. RAKOV et al., 2006).

Particularmente, a adição de íons  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta-se conveniente para o estudo dos diferentes sítios da matriz hospedeira, além da facilidade na interpretação de seus espectros. Por exemplo, nos sistemas contendo íons  $\text{Eu}^{3+}$ , a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  possui o estado fundamental ( ${}^7\text{F}_0$ ) e o estado

**João Paulo de Lima Carvalho.**

emissor ( $^5D_0$ ) como sendo não degenerados, uma vez que o nível emissor  $^5D_0$  não se desdobra sob efeito do campo cristalino. Além do mais, os íons  $\text{Eu}^{3+}$  apresentam duas transições importantes: (a) a intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , não sofre influência da mudança do ambiente sob o campo cristalino por ser permitida por dipolo magnético, e por esta razão é utilizada como referência; (b) a intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , permitida por dipolo elétrico, é hipersensível ao ambiente do campo cristalino ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , fornecendo informações sobre a influência da vizinhança sob o íon metálico, tornando-o assim uma sonda experimental ideal para o estudo do ambiente cristalino (BLASSE et al., 1994; VERDOZZI et al., 1998; RAKOV., 2003).

As propriedades luminescentes dos pós de oxifluoreto de lantânio dopadas com íons de európio foram investigadas através da medição da fotoluminescência (FL), são mostrados na figura 25. As linhas de emissão FL da matriz de LaOF dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  quando excitados com uma lâmpada UV em um comprimento de onda de 254 nm. O espectro é composto por uma série de picos bem resolvidos em 598, 612 e 693 nm, que são atribuídas a transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=1, 2, 4$ ), respectivamente. Estas linhas de emissão podem revelar muito sobre o ambiente do local onde estão hospedados os íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Entre as diversas transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , a regra de seleção torna as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  de especial interesse. A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  tem banda em 598 nm e corresponde à transição de dipolo magnético. Esta transição é insensível as vizinhanças e quase não varia devido a interação com a força do campo cristalino. Por outro lado, a transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em 612 nm, é do tipo dipolo elétrico permitido, por conseguinte, depende do campo elétrico local e, conseqüentemente, a simetria local (RAKOV and MACIEL, 2004; RAKOV et al., 2006).

Sobre essas considerações, está claro que a razão das intensidades, chamada como a razão de assimetria,  $(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / (^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ , dá uma medida do grau de distorção da simetria de inversão do ambiente local do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz hospedeira. A razão de assimetria do  $\text{Eu}^{3+}$  dopante da amostra de LaOF é calculada e tem um valor de  $\sim 5$ . Este valor, relativamente grande, da razão de assimetria obtido para esta amostra (concentração porcentual de 15% de

*Dissertação de Mestrado – Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - UNIVASF*

**João Paulo de Lima Carvalho.**

europio) é um indicativo de fortes campos elétricos de baixa simetria entorno dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Este resultado sugere que íons de  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam locais de baixa simetria.

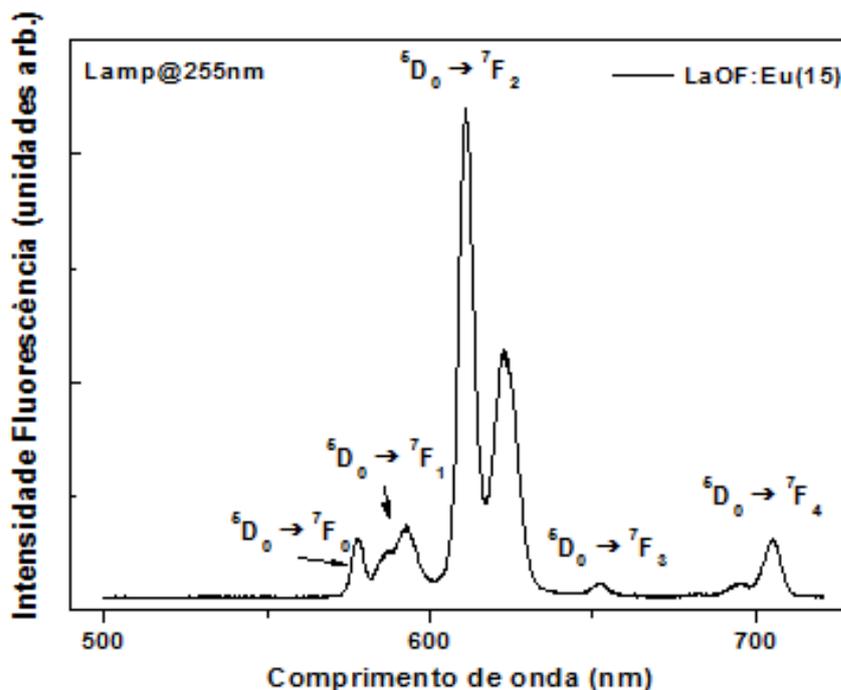


Figura 25: Espectro de luminescência da amostra dopada  $\text{LaOF:Eu}^{3+}$  (15%) com tratamento térmico a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 5 h.

Algumas características espectroscópicas podem ser obtidas através dos parâmetros de Judd-Ofelt, tais como o tempo de vida do nível  $^5D_0$ , a taxa de relaxação espontânea, a razão de assimetria e a eficiência quântica (LARSON e VON DREELE, 1994; TOBY e VAN VEGGEL, 2002). A análise dos espectros de energia se deu em cinco picos, correspondentes às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ), sendo que a transição equivalente ao  $J = 0$  e  $J = 3$  não terá significância nos estudos aqui apresentados.

Uma análise mais detalhada da natureza luminescente de íons que sofrem transições intraconfiguracionais, pode ser descrita a partir dos parâmetros mencionados anteriormente, tais como as transições proibidas por regras de seleção.

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

Foram identificadas nas bandas de emissão transições eletrônicas do tipo  $4f - 4f$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . O critério de assimetria é definido como a medida do grau de distorção de simetria de inversão do ambiente onde o íon está inserido na rede. A razão das intensidades observado no espectro ocasionado pelo európio é dada pelas transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 1,2$ ), sendo que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  sofre direta influência do campo cristalino, quanto à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  não sofre qualquer influenciado campo, justificado pela blindagem 5s e 5p (TOBY e VAN VEGGEL, 2002).

Em sistemas contendo íons  $\text{Eu}^{3+}$ , a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  possui o estado fundamental ( ${}^7F_0$ ) e o estado emissor ( ${}^5D_0$ ) como sendo não degradados, uma vez que o nível emissor  ${}^5D_0$  não se desdobra como o efeito do campo cristalino. O principal motivo da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ser hipersensível corresponde ao fato desta transição ser do tipo dipolo elétrico forçado, logo se faz necessária à teoria de Judd-Ofelt, por consequência o uso da teoria da perturbação (BUSER et al., 1998; MONTEIRO, 2005). Existe o entendimento então que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  sofre interferência do campo cristalino, entretanto, a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é permitida por dipolo magnético.

#### **5.9. AÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE $\text{Eu}^{3+}$ NA LUMINESCÊNCIA DOS PÓS DE LaOF.**

Como foi mencionado na seção anterior, a eficiência do luminôfero está relacionado com a concentração de dopante utilizado, portanto, é vital encontrar a concentração ótima que apresente uma fluorescência com uma eficiência quântica elevada. Portanto a concentração de dopagem ideal deve ser confirmada obtendo a máxima intensidade de luminescência.

Normalmente, a concentração ideal do dopante para determinados terras raras varia dependendo da natureza do material hospedeiro a ser utilizado. Isso ocorre devido às diferentes estruturas físicas e composições químicas que o hospedeiro possui. Não há nenhuma teoria para supor qual é a

**João Paulo de Lima Carvalho.**

melhor concentração do dopante, portanto, tal valor responsável deve ser confirmado experimentalmente.

Sendo assim, nesta seção serão analisados os espectros de fluorescência para diversas concentrações de európio na matriz de LaOF. estudaremos a fim de estudar a concentração que gera supressão da fluorescência (“quenching”) e assim confirmar a concentração de doping ideal, as intensidades integradas das emissões de nível  $^5D_0$  de  $\text{Eu}^{3+}$  foram calculados. A figura 26 apresenta a intensidade de fluorescência das diferentes concentrações utilizadas na matriz de LaOF quando excitadas com uma lâmpada de 255 nm, e na figura 27 são feitas as mesmas análises, porém para uma excitação de 355 nm. Nota-se que nas duas situações, houve uma forte fluorescência em 611 nm, correspondente à transição do tipo dipolo elétrico  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , uma vez que nessa transição há uma sensibilidade à simetria local, enquanto que a transição de tipo dipolo magnético  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é insensível ao campo local.

Das figuras 26 e 27, observa-se a dependência da intensidade integrada de emissão fluorescente em função da concentração de dopagem de  $\text{Eu}^{3+}$ . Em ambas figuras, pode ser visto que a intensidade de emissão integrada é diretamente proporcional à concentração do dopante, porém, atingindo um ponto de saturação. A concentração de 15 wt% conferiu um maior estímulo luminescente para a amostra.

Vale ressaltar que em nossas matrizes o fenômeno de “quenching” da fluorescência deve-se principalmente pela alta concentração de dopante. Há a possibilidade de que também outros fatores sejam causadores da supressão da fluorescência, como por exemplo, devido às impurezas e defeitos produzidos durante o processo de fabricação das amostras, as quais produzem centros geradores de “quenching” ou “quenching traps”, induzindo transições não radiativas e conseqüentemente diminuindo a emissão fluorescente do sistema.

João Paulo de Lima Carvalho.

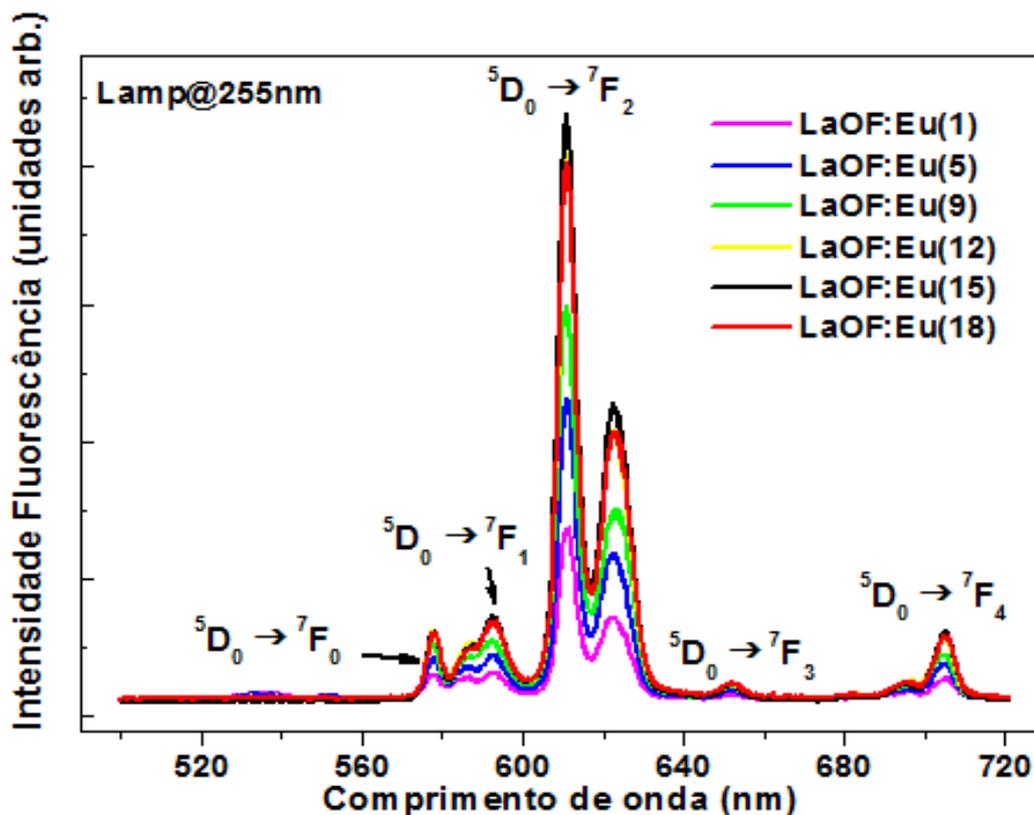


Figura 26: Espectro de Luminescência da amostra de LaOF:Eu<sup>3+</sup> com lâmpada de 255nm.

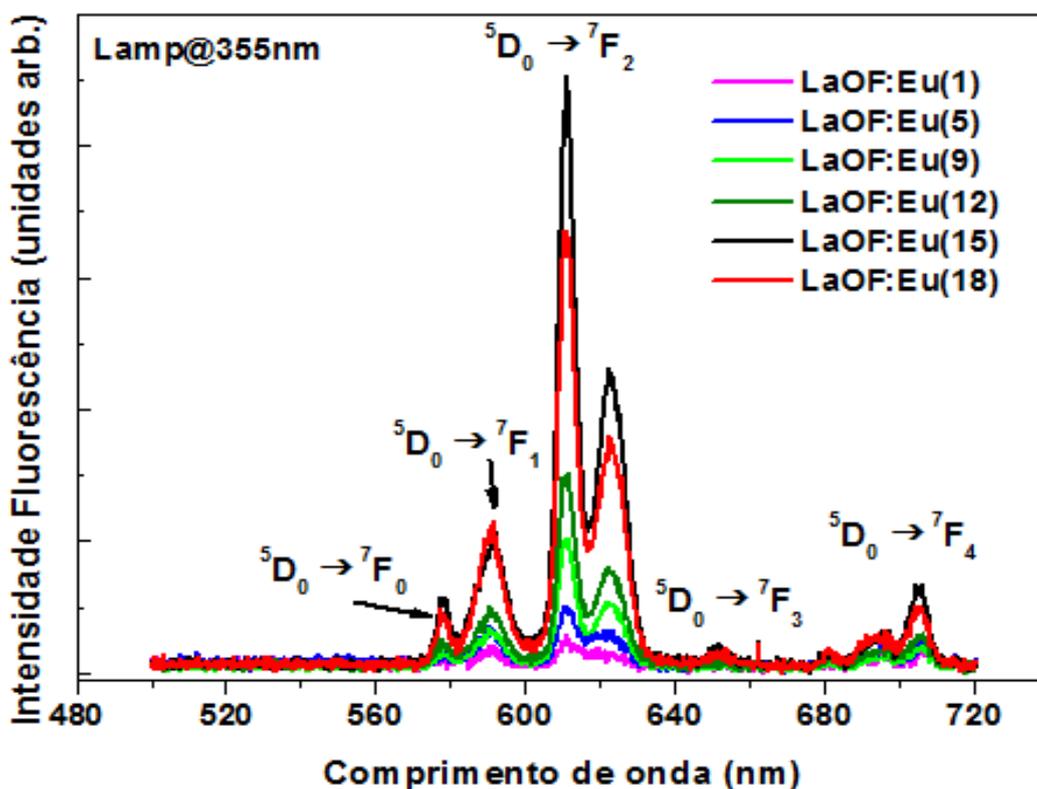


Figura 27: Espectro de Luminescência da amostra de LaOF:Eu<sup>3+</sup> com lâmpada de 355nm.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

### **5.10. CALCULO DOS PARÂMETROS DA PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO RADIATIVA A.**

Os parâmetros de intensidade das transições ópticas, nomeadas como parâmetros de Judd-Ofelt, são importantes para a compreensão das propriedades espectrais dos íons de terras raras nos hospedeiros. No entanto, a obtenção desses parâmetros para o  $\text{Eu}^{3+}$  é difícil devido ao fato em que a maioria dos materiais transparentes o número das transições de absorção observáveis não é suficiente para a obtenção dos parâmetros de Judd-Ofelt através do procedimento de calculo padrão.

Os espectros de emissão para todas as amostras foram medidas usando dois comprimentos de onda de excitação 255 e 355 nm, e verificou-se que todas as amostras mostram o mesmo perfil espectral, assim como apresentados nas figuras 26 e 27.

Para termos uma investigação mais detalhada da natureza do comportamento da luminescência dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  em LaOF, foram determinados os parâmetros de intensidade  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  a partir do espectro de luminescência. Neste caso, os cálculos corretos da teoria de Judd-Ofelt podem ser realizados apenas para íons de TR em estruturas cristalográficas bem definidas, onde não existe a transferência de energia entre íons TR para os diferentes sítios. Portanto, podemos assumir que não existem transições não-radiativas entre os diferentes sítios do  $\text{Eu}^{3+}$  nas amostras. Sendo assim, é necessário obter os valores dos parâmetros de intensidade  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  para entender-mos a natureza da luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  no hospedeiro LaOF. (KODAIRA, 2003)

De acordo com a teoria Judd-Ofelt, os parâmetros de intensidade contêm contribuições do tipo dipolo elétrico forçado e mecanismos de acoplamento dinâmicas. Estes parâmetros podem ser calculados a partir do espectro de emissão, seguindo o método descrito anteriormente por Kodaira et al. (GRZYB, 2011) . Neste método, os coeficientes integrados da emissão espontânea da transição entre  $^5\text{D}_0$  e  $^7\text{F}_J$  ( $J = 2, 4, 6$ ) podem ser obtidos experimentalmente a partir da equação 35, onde  $I_{0-J}$  e  $I_{0-1}$  são intensidades

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

integrais para  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  transições e  $h\nu_{0-J}$  e  $h\nu_{0-1}$  são as suas energias, respectivamente. Devido ao carácter magnético da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e sua fraca dependência sobre os efeitos de campo cristalino, o valor do coeficiente de  $A_{0-1}$  foi estimada em cerca de  $50 \text{ s}^{-1}$ . O parametro de intensidade  $\Omega_6$  não foi calculado porque a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  não foi observado em todas as amostras.

Define-se Probabilidade de Transição Radiativa A (KODAIRA, 2003) como:

$$A(aJ, a'J') = \chi \left( \frac{64\pi^4 e^4 \nu^3}{3hc^3} \right) \sum_{\lambda=2,4} \frac{\Omega_\lambda}{2J+1} \langle aJ \| U^{(\lambda)} \| a'J' \rangle^2 \quad (30)$$

Onde, de acordo com a mesma referencia por Kodaira, o fator de correção de campo de Lorentz é dado por:

$$\chi_{abs} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \quad (31)$$

$$\chi_{emis} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (32)$$

O parâmetro  $n$  representa o índice de refração do meio hospedeiro, para o caso do oxi-fluoreto de lantânio  $n \sim 1,8$ .

Vale à pena salientar que os parâmetros de intensidade  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ), que dependem do campo ligante, são utilizados para calcular a probabilidade de transição radiativa  $A_{JJ'}$ , canais de relaxação  $\beta_{JJ'}$  e o tempo de vida radiativo  $\tau_R$ .

Para determinar o parâmetro  $\Omega_\lambda$  temos usado a relação entre as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  supondo que o elemento de matriz  $U^{(6)}$  é próximo de zero para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  ( $U^{(6)} = 0,0005$ ) e, também, que é igual a zero para todas as outras transições. Portanto, o coeficiente de Einstein  $A_{0-\lambda}$  para emissões espontâneas pode ser expresso como: (GRZYB, 2011)

**João Paulo de Lima Carvalho.**

$$A_{0-\lambda} = \frac{64\pi^4 \nu^3 e^2}{3hc^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda=2,4} \Omega_{\lambda} \left\langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_J \right\rangle^2 \quad (33)$$

Podemos simplificar a expressão (33), fazendo o calculo de alguns dos termos da equação:

$$\frac{64\pi^4 \nu^3 e^2}{3hc^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{2J+1} \right) \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] = 1,55 \times 10^{-28} m^2 \quad (34)$$

Portanto, a taxa de radiação pode ser calculada usando a relação intensidade integrada  $I$  com a transição energética  $h\nu$ , dado como  $I = h\nu AN$ , onde  $A$  é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein e  $N$  é a população do nível emissor  ${}^5D_0$ . Comparando ambos os lados das equações para as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , para um  $N$  dado, a expressão para  $A_{0-\lambda}$  pode ser reescrita como: (GRZYB, 2011)

$$A_{0-\lambda} = A_{0-J} = A_{0-1} \frac{I_{0-J} h\nu_{0-1}}{I_{0-1} h\nu_{0-J}} \quad (35)$$

onde  $I$  refere-se à intensidade da luminescência de cada pico emissor (área baixo a curva) e  $\lambda$  é seu respectivo comprimento de onda.

Na teoria Judd - Ofelt, o coeficiente de Einstein  $A_{0-\lambda}$  da emissão espontânea é expressa na equação 33. Sendo  $\langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7D_J \rangle$  os parâmetros de matriz cujos valores são independentes do ambiente químico do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , seus valores conhecidos são  $\langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_4 \rangle = 0,0032$  e  $\langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_2 \rangle = 0.0023$ . (CARNALL, 1978).

O fator de correção de campo de Lorentz (equação 31) é calculado para a emissão é  $\chi_{emis} = 5.4915$  e o de absorção é de  $\chi_{abs} = 1.6949$ , sendo os mesmos válidos para ambas as concentrações, pois independe do íon dopante, dependendo somente do índice de refração da matriz hospedeira (AMARAL, 2010).

As tabelas 2 e 3, apresenta os valores obtidos experimentalmente para todas as amostras, com diferentes concentrações de európio, na matriz

### João Paulo de Lima Carvalho.

LaOF:Eu<sup>3+</sup>. As intensidades experimentais do parâmetro  $\Omega_2$  foi determinado a partir das bandas atribuídas à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e o parâmetro  $\Omega_4$  foi determinado a partir das bandas atribuídas à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  do íon Eu<sup>3+</sup>.

As transições:

$\lambda_1$  corresponde à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  ;

$\lambda_2$  corresponde à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ;

$\lambda_4$  corresponde à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  ;

O valor de  $A_{0-1}$  é de  $50 \text{ s}^{-1}$ .

Tabela 2: valores obtidos através do espectro de luminescência (Lâmpada 255nm).

<b>AMOSTRA</b> <i>Lâmpada:255nm</i>	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ $\lambda_1 \text{ nm}$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ $\lambda_2 \text{ nm}$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ $\lambda_4 \text{ nm}$	<b>I<sub>1</sub></b>	<b>I<sub>2</sub></b>	<b>I<sub>4</sub></b>
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (1%)</b>	580	611	705	19462	62075	28451
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (5%)</b>	580	611	705	29351	104203	47365
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (9%)</b>	580	611	705	38726	155867	71317
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (12%)</b>	580	611	705	49124	207977	95129
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (15%)</b>	580	611	705	53978	246974	112727
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (18%)</b>	580	611	705	46121	139224	63920

Tabela 3: valores obtidos através do espectro de luminescência (Lâmpada 355nm).

<b>AMOSTRA</b> <i>Lâmpada: 355nm</i>	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ $\lambda_1 \text{ nm}$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ $\lambda_2 \text{ nm}$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ $\lambda_4 \text{ nm}$	<b>I<sub>1</sub></b>	<b>I<sub>2</sub></b>	<b>I<sub>4</sub></b>
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (1%)</b>	580	611	705	1220	2687	1228
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (5%)</b>	580	611	705	3227	7903	3615
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (9%)</b>	580	611	705	9012	24980	11463
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (12%)</b>	580	611	705	10157	29696	13498
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (15%)</b>	580	611	705	26893	84755	38803
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (18%)</b>	580	611	705	24782	54107	23525

As tabelas 4 e 5 possibilitam a análise com lâmpadas de comprimentos de onda respectivamente de 255 nm e 355 nm, ressaltam o grau de assimetria

### João Paulo de Lima Carvalho.

que a princípio é estimado pela razão das intensidades integradas  $I_2$  e  $I_4$  com a intensidade integrada tida como constante  $I_1$ . Também é exposto o coeficiente de Einstein para as mesmas transições observadas.

Tabela 4: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein (Lâmpada 255nm).

<b>AMOSTRA</b> <i>Lâmpada: 255nm</i>	$I_2/I_1$	$I_4/I_1$	$A_2[s]^{-1}$	$A_4[s]^{-1}$
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (1%)</b>	3.19	1.46	168	77
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (5%)</b>	3.55	1.61	187	85
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (9%)</b>	4.02	1.84	212	97
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (12%)</b>	4.23	1.94	223	102
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (15%)</b>	4.58	2.10	241	110
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (18%)</b>	3.02	1.38	159	73

Tabela 5: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein (Lâmpada 355nm).

<b>AMOSTRA</b> <i>Lâmpada: 355nm</i>	$I_2/I_1$	$I_4/I_1$	$A_2[s]^{-1}$	$A_4[s]^{-1}$
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (1%)</b>	2.20	1.00	116	53
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (5%)</b>	2.45	1.12	129	59
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (9%)</b>	2.77	1.27	146	67
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (12%)</b>	2.92	1.33	154	70
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (15%)</b>	3.15	1.44	166	76
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (18%)</b>	2.18	0.95	115	50

Inserindo os valores das tabelas 4 e 5 na equação (35) e considerando para todas as situações o valor de  $A_{0-1} = 50 s^{-1}$ , já que a transição correspondente é de natureza dipolo magnético, não sofrendo influência do campo cristalino (SÁ et al., 2000), é possível determinar os coeficientes de Einstein para emissões espontâneas,  $A_2$  e  $A_4$ , e dividindo a intensidade  $I_2$  da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  pela intensidade  $I_1$  da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  onde teremos a razão de assimetria  $I_2/I_1$  (SILVERSMITH, 1987). Tal como especificado na tabela 4 e 5.

Extraindo os dados da tabela 4 e da tabela 5 é possível obter os parâmetros de intensidade, em unidade de  $[pm]^2 = [10^{-12}m]^2$ . Ao tempo que

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

os valores expressos para a razão de assimetria relacionada por  $I_2/I_1$  vistos nessas tabelas, comprova que a razão é maior para a amostra  $LaOF:Eu^{3+}$  (15%) e sendo confirmada através das tabelas 6 e 7 com o parâmetro de intensidade  $\Omega_2$ , indicando o grau de assimetria.

As tabelas 6 e 7 apresentam os parâmetros  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  para os diferentes tipos de comprimento de onda de excitação UV. Observa-se que assim a concentração de európio aumenta, o parâmetro  $\Omega_2$  sofre uma mudança. Este comportamento está associado com a diminuição do volume da célula cristalina assim como na diminuição do tamanho dos nanocristais.

Altos valores do parâmetro  $\Omega_2$  sugere uma grande interação entre metal-doador, do tipo eletrostático, na rede. Por outro lado, o parâmetro  $\Omega_4$  não é diretamente ligado com a simetria do entrono ao íon  $Eu^{3+}$ , mas sim à densidade eletrônica dos íons circundantes a ele. Sendo o seu valor diminuído quando a densidade das ligações eletrônicas aumenta. Maiores valores de  $\Omega_4$  na matriz LaOF também compreende mais ligações covalentes entre o  $Eu^{3+}$  e o  $O_2$ . Contudo, o LaOF dopado com  $Eu^{3+}$  apresenta um alto rendimento quântico de luminescência, exceto para concentrações acima de 15 wt.%. (GRZYB, 2011)

Tabela 6: Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt – Lâmpada 255 nm.

<b>AMOSTRA</b>	$\Omega_2[pm]^2$	$\Omega_4[pm]^2$
<i>Lâmpada: 255nm</i>		
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (1%)</b>	3.00	2.90
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (5%)</b>	3.33	3.23
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (9%)</b>	3.77	3.69
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (12%)</b>	3.97	3,88
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (15%)</b>	4.28	4.18
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (18%)</b>	2.83	2.77

Tabela 7: Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt – Lâmpada 355 nm.

<b>AMOSTRA</b>	$\Omega_2 [pm]^2$	$\Omega_4 [pm]^2$
<i>Lâmpada: 355nm</i>		
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (1%)</b>	2.06	2.01
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (5%)</b>	2.29	2.24
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (9%)</b>	2.60	2.55
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (12%)</b>	2.74	2.66
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (15%)</b>	2.95	2.89
<b>LaOF: Eu<sup>3+</sup> (18%)</b>	2.05	1.90

Sabe-se que a transição hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  é responsável do valor do parâmetro  $\Omega_2$ . As análises das mudanças do parâmetro  $\Omega_2$  podem representar distorções entorno do íon  $Eu^{3+}$ . Como a intensidade da transição de dipolo elétrico  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  depende da simetria local, então, a intensidade dessa transição aumenta com a diminuição da simetria nas proximidades dos íons  $Eu^{3+}$ , os quais influenciam diretamente no valor de  $\Omega_2$ . (GRZYB, 2011)

O valor do parâmetro  $\Omega_2$  é menos elevado para a estrutura cristalina tetragonal do LaOF, onde íons de  $Eu^{3+}$  ocupam lugares com maior simetria nessa estrutura. Este comportamento está associado com a compactação da célula cristalina, portanto havendo maiores quantidades de íons  $Eu^{3+}$  na superfície dos nanocristais, configurando assim um ambiente mais assimétrico.

O parâmetro  $\Omega_4$  não é diretamente ligado com a simetria do entorno ao íon  $Eu^{3+}$ , mas sim à densidade eletrônica dos íons circundantes a ele. Sendo o seu valor diminuído quando a densidade das ligações eletrônicas aumenta. Maiores valores de  $\Omega_4$  na matriz tetragonal LaOF também compreende mais ligações covalentes entre o  $Eu^{3+}$  e o  $O^{2-}$  (GRZYB, 2011). Contudo, a matriz tetragonal LaOF dopado com  $Eu^{3+}$  apresenta um alto rendimento quântico de luminescência, exceto para concentrações acima de 15 wt.%.

### **5.11. INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO UV (255 NM E 355 NM) NA FLUORESCÊNCIA DO LaOF:Eu<sup>3+</sup>**

Há uma direta relação entre a concentração do dopante e a luminescência do material, assim como o comprimento de onda de excitação

**João Paulo de Lima Carvalho.**

com a eficiência da luminescência do material. A figura 28 apresenta o espectro da fluorescência da amostra de 15wt% de concentração, quando excitada com lâmpadas UV de comprimento de onda de 255 nm e 355 nm, tendo um melhor resultado luminescente para o comprimento de onda de excitação em 255 nm. Essa peculiaridade pode ser explicada levando em consideração o espectro de excitação na região do ultravioleta da matriz LaOF, na qual apresenta uma grande banda de excitação situada no intervalo entre 220-350 nm, denominada banda de transferência de carga, e está associada à interação entre íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e o oxigênio  $\text{O}^{2-}$  (GRZYB, 2011).

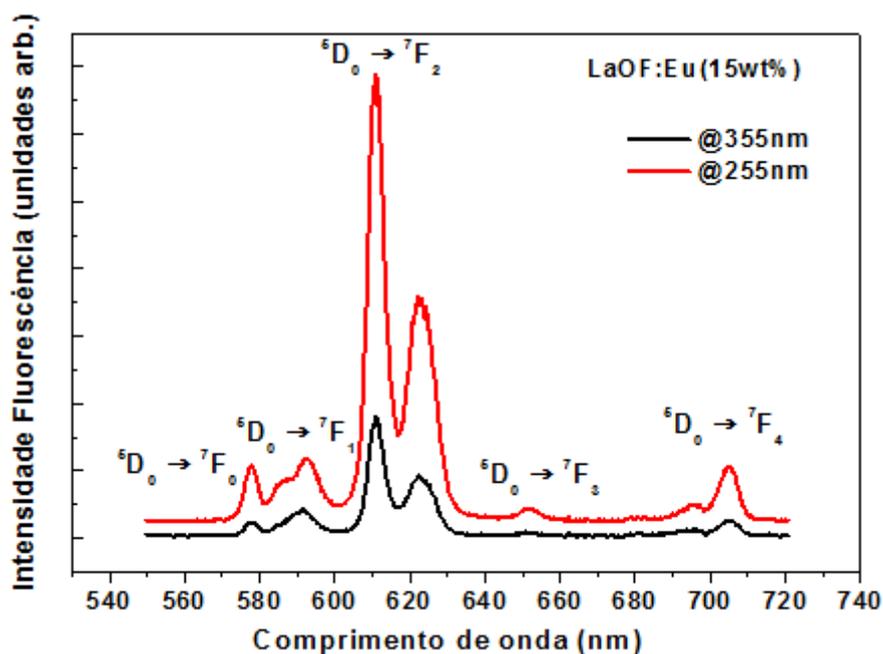


Figura 28: Influência do comprimento de onda UV na fluorescência do  $\text{LaOF:Eu}^{3+}$ .

Segundo Jorgensen a banda de transferencia de carga (CT) pode ser estimada de acordo com a equação (36) (JORGENSEN, 1970) :

$$E_{CT} = [\chi(L) - \chi(M)].(3.10^4) \quad (36)$$

onde  $E_{CT}$  indica a posição da banda de CT (em  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $\chi(L)$  e  $\chi(M)$  correspondem a electronegatividade óptica do anion e do cation. Para os valores de  $\chi(O) = 3,2$  e  $\chi(Eu) = 1,75$ , a posição calculada CT deve ser  $42\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , em torno de 238 nm (GRZYB, 2011). A figura 33 apresenta uma forte

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

emissão no vermelho correspondente à transição de dipolo elétrico  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  quando excitado com 255nm. A intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  de tipo dipolo magnético, foi baixa em todo o espectro medido para ambos comprimentos de excitação. Observa-se, nos gráficos de fluorescência apresentados, a forte presença da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , o qual é característico da emissão da fluorescência da estrutura LaOF tetragonal. (SHANG, 2011) e (GRZYB, 2011).

#### **5.12. LUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO**

Os experimentos de luminescência resolvidas no tempo foram realizados utilizando um laser com sistema *Q-Switched* sintonizável - OPO (*Opotek Vibrant 355 II*), bombeado pelo terceiro harmônico de um laser pulsado de Nd:YAG, com uma frequência de 10 Hz e largura de pulso de 10 ns.

Para excitar o material, o feixe do laser foi focalizado na superfície da amostra usando uma lente com distância focal de 5 cm, e a emissão da luminescência foi coletada em modo de reflexão através de uma fibra ligada a um monocromador (*Horiba Micro-FC*) que por sua vez ligado a um tubo fotomultiplicador (*Hamamatsu R928*) e um osciloscópio digital (*Tektronix TDS-2000B*). A Figura 29 contém o esquema do aparato experimental para a realização da medida de luminescência resolvida no tempo. Os valores obtidos das amostras usadas neste experimento estão apresentados na tabela 8.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

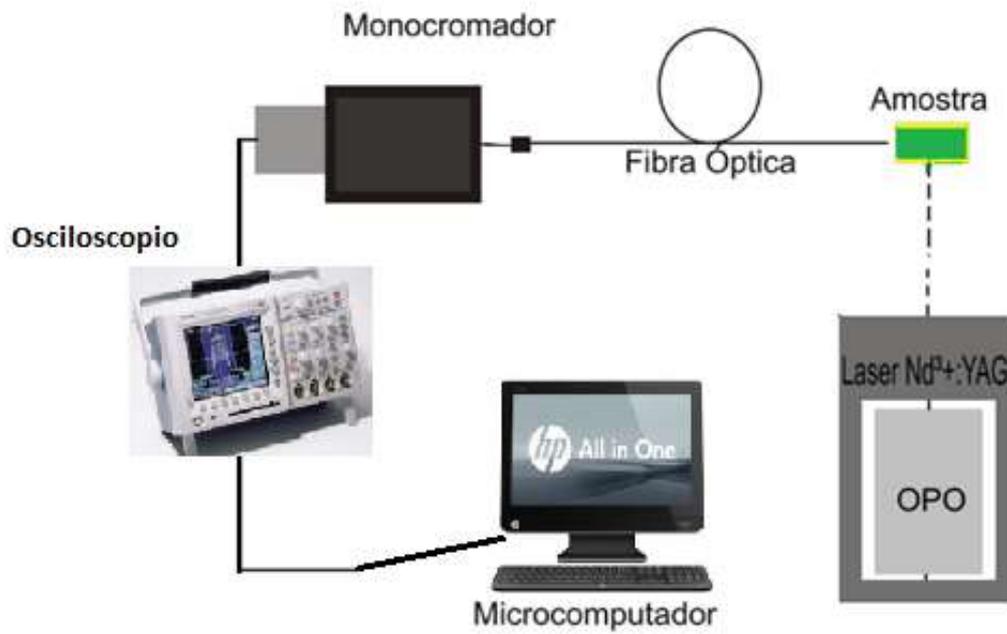


Figura 29: Esquema do aparato experimental referente à luminescência resolvida no tempo.

## **CAPÍTULO 06**

# **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos pelas análises experimentais das amostras, mensurando o tempo de vida de decaimento da fluorescência, a taxa radiativa e não radiativa, com a finalidade de expressar a eficiência quântica das amostras. O desempenho dos materiais luminescentes é influenciado pela dopagem e concentração, portanto, é muito importante determinar a concentração ótima para aplicações de luminescência assim como entender a dinâmica responsável por esses processos.

### **6.1. ESTUDO MORFOLÓGICO**

As figuras obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura nesse estudo foram obtidas no laboratório de Microscopia do departamento de Ciências dos Materiais da UNIVASF. Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram geradas imagens referentes à morfologia dos pós nanocristalinos de LaOF:Eu<sup>3+</sup>.

A partir das figuras 30, 31, 32, 33 e 34 podemos observar as imagens dos pós de LaOF:Eu<sup>3+</sup> (amostra utilizada para às figuras tem concentração de európio em peso porcentual de 9%), sendo preparados utilizando como combustível a Glicina. Observa-se a formação de partículas de variados tamanhos, como resultado da técnica de fabricação o uso do método de síntese de combustão (reação extremamente exotérmica).

As amostras apresentam grandes partículas dispersas com morfologia semelhante a “flocos” e de superfície irregular, a micrografia da superfície de fratura permite concluir que os pós não seguem um padrão regular de tamanho nem forma geométrica. É visto nas figuras uma grande quantidade de orifícios provindo da liberação exacerbada de gases durante o processo de combustão.

Vejamos as seguintes figuras em diferentes escalas de análise utilizadas para assim conseguir uma melhor análise do material.

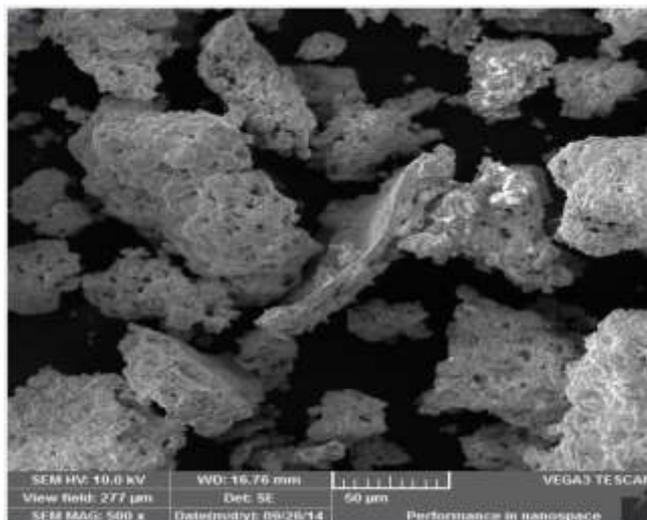


Figura 30: Pós ampliado 500 vezes o tamanho do grão.

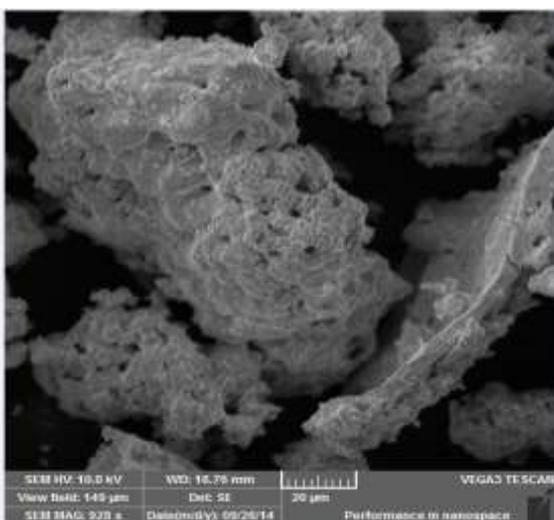


Figura 31: Pós ampliado 928 vezes o tamanho do grão.

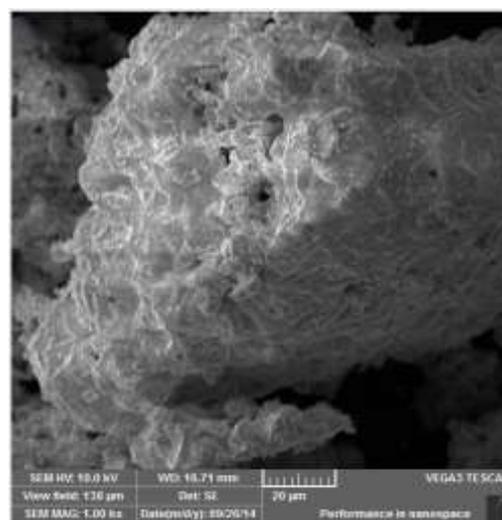


Figura 32: Pós ampliado 1000 vezes o tamanho do grão.

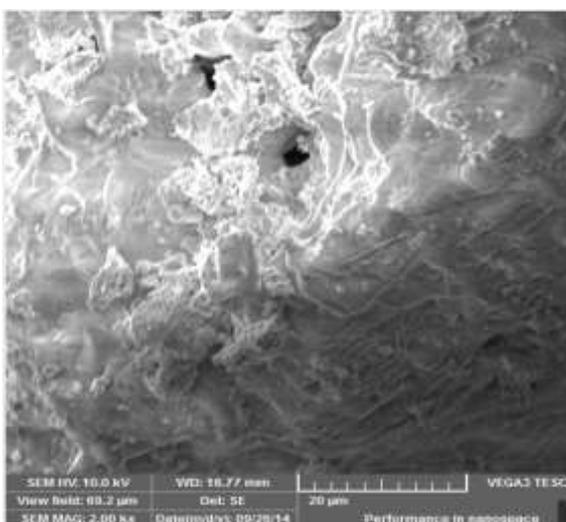


Figura 33: Pós ampliado 2000 vezes o tamanho do grão.

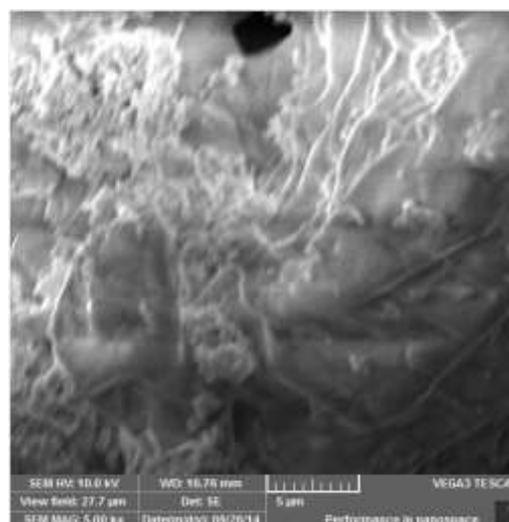


Figura 34: Pós ampliado 5000 vezes o tamanho do grão.

## **João Paulo de Lima Carvalho.**

Para verificar os elementos químicos presentes nas amostras foram realizados estudos de EDX na amostra contendo európio numa concentração de 5% do peso porcentual.

### **6.1.1. ANÁLISE DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS DA DINÂMICA TEMPORAL DA EMISSÃO FLUORESCENTE À TRANSIÇÃO ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ DO $Eu^{3+}$ NA MATRIZ LaOF:**

Nos estudos espectroscópicos dos nanocristais compostos por LaOF:Eu<sup>3+</sup>, o íon Eu<sup>3+</sup> desempenha um papel importante já que pode ser utilizado como uma sonda experimental para o estudo dos diferentes sítios da matriz hospedeira, além da facilidade na interpretação de seus espectros. Por exemplo, nos sistemas contendo íons Eu<sup>3+</sup>, a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  possui o estado fundamental ( ${}^7F_0$ ) e o estado emissor ( ${}^5D_0$ ) como sendo não degenerados, uma vez que o nível emissor  ${}^5D_0$  não se desdobra sob efeito do campo cristalino. Além do mais, os íons Eu<sup>3+</sup> apresentam duas transições importantes: (a) a intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , não sofre influência da mudança do ambiente sob o campo cristalino por ser permitida por dipolo magnético, e por esta razão é utilizada como referência; (b) a intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , permitida por dipolo elétrico, é hipersensível ao ambiente do campo cristalino ao redor do íon Eu<sup>3+</sup>, fornecendo informações sobre a influência da vizinhança sob o íon metálico (ROSAS, 2010).

### **6.2. ESPECTRO DE ABSORÇÃO:**

Os espectros de excitação para todas as amostras com diferentes concentrações de Eu<sup>3+</sup> foram medidas por meio do monitoramento da emissão em 611 nm, correspondente à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Nesse experimento foi usado o laser pulsado com sistema OPO, abrangendo a faixa entre 405-560nm, mantendo constante a energia dos pulsos para cada comprimento de onda nesse intervalo. Vale salientar que o mesmo perfil espectral tanto de emissão (figura-34) como de excitação (figura-35) foram observadas para todas as amostras estudadas. Portanto, como forma ilustrativa, o espectro de excitação para a amostra mais eficiente de LaOF dopado com 15% peso porcentual, é exibido na figura 36. É possível observar que o espectro de excitação consiste de algumas linhas estreitas localizadas no intervalo de 350-

**João Paulo de Lima Carvalho.**

500 nm, correspondentes às transições:  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_J$  ( $J=1,2,3$ ), onde a transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  é uma transição tipo dipolo elétrico puro. Da mesma forma, observa-se que a distância entre os níveis de energia  ${}^5D_2$  e  ${}^5D_3$  é de cerca de  $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ , o qual é maior do que a maioria das energias vibracionais de ligações químicas em compostos inorgânicos.

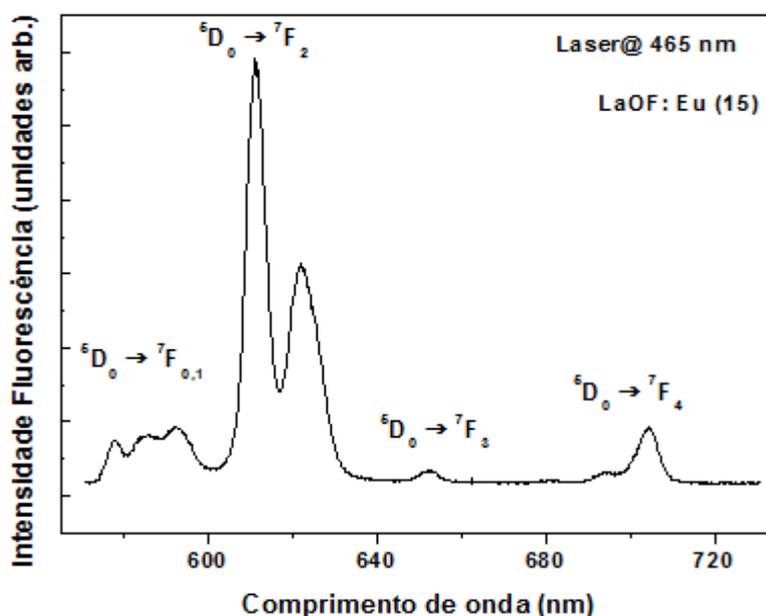


Figura 35: Espectro de emissão da amostra contendo LaOF:  $\text{Eu}^{3+}$  (15%) peso porcentual.

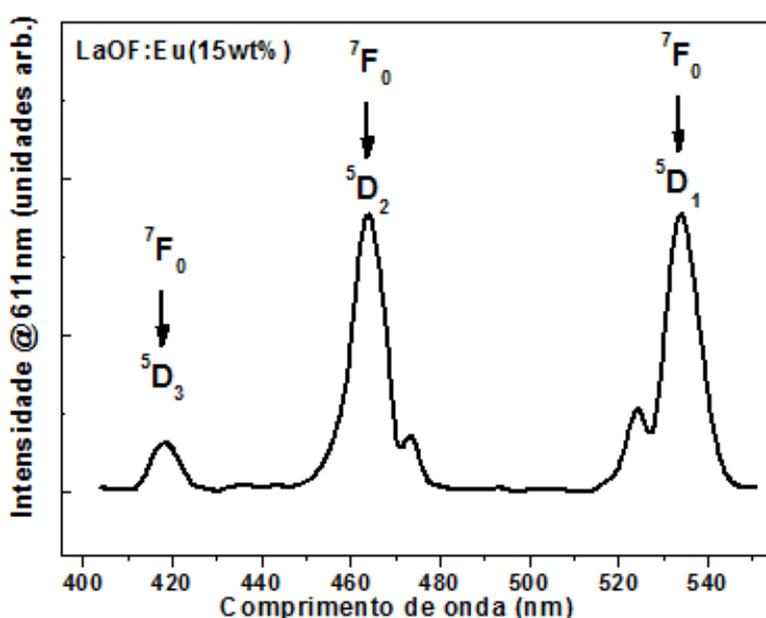


Figura 36: Espectro de excitação da amostra LaOF:  $\text{Eu}^{3+}$  (15%) em peso porcentual.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

### **6.3. TEMPO DE VIDA DE LUMINESCÊNCIA.**

Podemos definir o tempo de vida ou decaimento da luminescência, como o tempo médio no qual um sistema fluorescente (íons, átomos ou moléculas) permanece no estado excitado. A determinação deste parâmetro é fundamental, pois essa informação pode estar relacionada com diversos processos de interação, como por exemplo, com a taxa de transferência de energia entre íons próximos, relaxação cruzada, interações com o ambiente químico na qual o íon está locado, entre outros.

Vale salientar que a partícula emissora pode encontrar-se em um ambiente homogêneo ou heterogêneo, o qual influencia no tempo de decaimento da fluorescência. Por exemplo, se a curva de decaimento pode ser ajustada através de uma equação monoexponencial então se pode dizer que nossa matriz possui um único centro emissor, da mesma forma, se a curva de decaimento obedece a uma função multiexponencial, pode-se dizer que existem diversos centros emissores responsáveis pela fluorescência. (GRZYB, 2011; XIAOFAN, 2008; HAGERMAN, 2003).

A Figura 37 mostra o espectro da medida de luminescência resolvida no tempo da emissão vermelha, ~611nm, correspondente ao nível emissor ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) das diferentes amostras usadas neste trabalho. Observa-se um comportamento diferente da dinâmica envolvida tanto no processo de popular o nível emissor  $^5D_0$  assim como o tempo de decaimento da fluorescência.

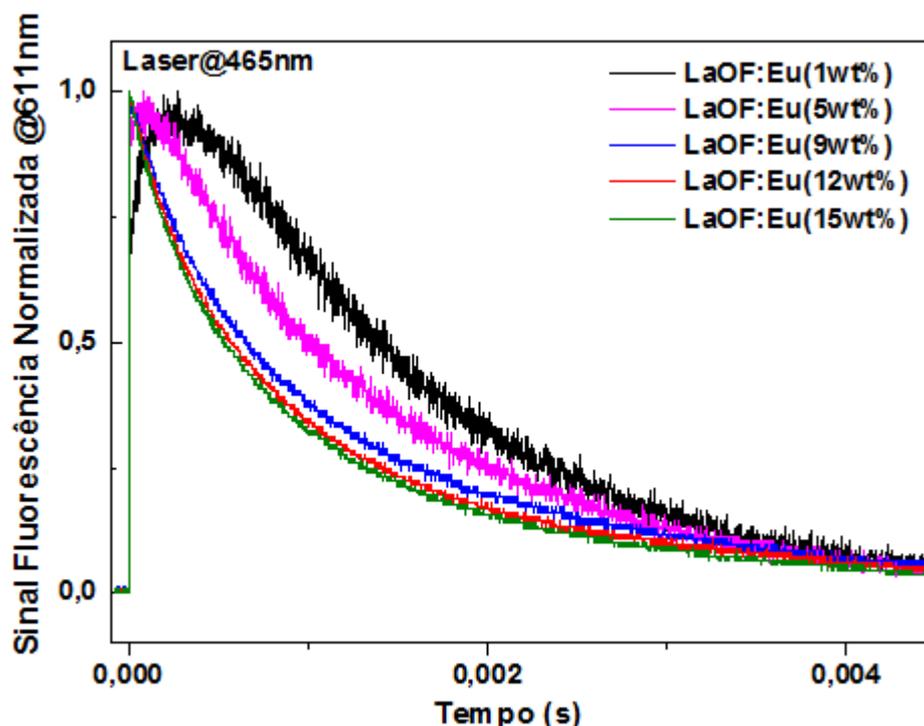


Figura 37: Curvas do decaimento característico encontradas para todas as amostras com contrações de 1, 5, 9, 12, 15 e 18% em peso porcentual de  $\text{Eu}^{3+}$  e excitadas com laser pulsado sintonizado em @465 nm.

O tempo de vida do nível  $^5\text{D}_0$ , para amostras com concentrações diferentes de  $\text{Eu}^{3+}$ , foi medida monitorando o tempo de decaimento da fluorescência da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  sob a excitação de um laser pulsado em 465 nm e as curvas do decaimento característico foram encontradas para todas as amostras com 1%, 5%, 9%, 12%, 15% e 18% em peso porcentual de  $\text{Eu}^{3+}$ . Como forma ilustrativa, foram selecionadas as amostras dopadas com 1% e 15% em peso porcentual para fazer um comparativo com o pulso do laser utilizado como pode ser visto na figura 38 e 39. Observasse que para as amostras com baixa concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ , o nível emissor experimenta uma lenta acumulação de intensidade de fluorescência (tempo de subida), contrariamente, para as amostras com maior concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ , o tempo de subida para popular o nível emissor diminui.

João Paulo de Lima Carvalho.

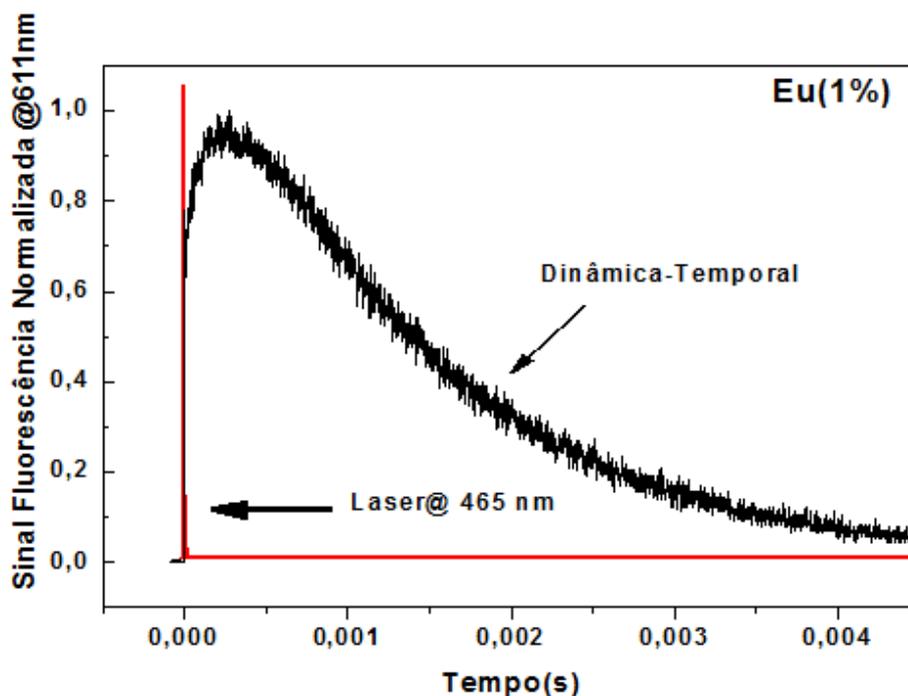


Figura 38: Curvas do decaimento característico encontradas para a amostra com contração de 1% em peso porcentual de Eu<sup>3+</sup> e excitadas com laser pulsado sintonizado em @465 nm.

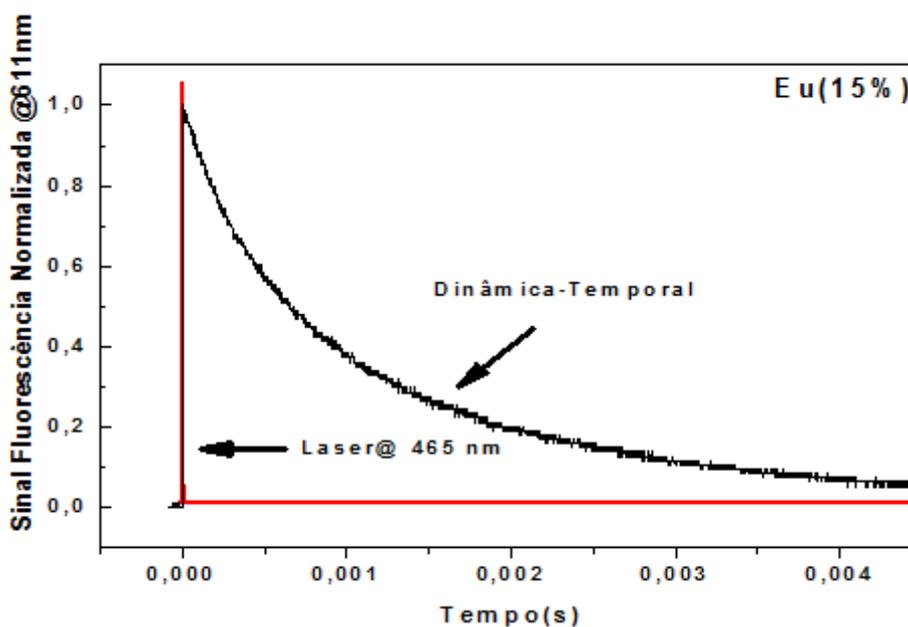


Figura 39: Curvas do decaimento característico encontradas para a amostra com contração de 15% em peso porcentual de Eu<sup>3+</sup> e excitadas com laser pulsado sintonizado em @465 nm.

Contrariamente, o tempo de subida parece ser instantâneo (mais curto do que a nossa resolução temporal) para amostras com concentrações mais elevadas de dopagem (< do que 5% em peso porcentual). Com o intuito de

### **João Paulo de Lima Carvalho.**

entender a dinâmica envolvida no processo de fluorescência, para as amostras dopadas com 1wt% e 5wt% em peso porcentual de  $\text{Eu}^{3+}$ , os dados experimentais foram ajustados com a seguinte equação (GRZYB, 2011) e (RAKOV, 2015) assim mostrados nas figuras 40 e 41.

$$I = [I_0 + I_1 \cdot (1 - e^{-t/\tau_r})] \cdot e^{-t/\tau_d} \quad (37)$$

Enquanto que para as outras amostras, com contrações maiores do que 5%, a função de ajuste utilizado (GRZYB, 2011) e (RAKOV, 2015), onde os ajustes são apresentadas nas figuras 42 a 45:

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau_{d1}} + I'_0 \cdot e^{-t/\tau_{d2}} \quad (38)$$

Nestas equações,  $\tau_r$  é o tempo de subida,  $\tau_{d1}$  e  $\tau_{d2}$  são os tempos de decaimento,  $I_0$  e  $I'_0$  são as intensidades associado a cada componente temporal. Os valores do tempo de subida e do tempo de decaimento da fluorescência para todas as amostras são apresentadas na tabela 8 e são utilizadas para estimar a eficiência quântica da fluorescência. O tempo de subida está relacionado com o tempo necessário para que a população relaxe não radiativamente através de um processo de duas etapas, a partir do nível  $^5\text{D}_2$  para o nível  $^5\text{D}_1$  e a partir do nível  $^5\text{D}_1$  para o nível  $^5\text{D}_0$ .

O fato de que o tempo de subida fica mais curto com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  indica a presença do mecanismo de transferência de energia entre um par de íons de  $\text{Eu}^{3+}$  em que um íon no nível  $^5\text{D}_1$  transfere parte de sua energia para um íon vizinho no estado fundamental. Como resultado, o íon doador acaba no nível  $^5\text{D}_0$  e o íon aceitador é promovido para o nível  $^7\text{F}_2$ . Este processo de transferência de energia produz um “quenching” de fluorescência a partir do nível  $^5\text{D}_1$  (GRZYB, 2011). Isso foi observado na análise espectral de nossas amostras como mostrado na figura 36 na qual se mostra o espectro de fluorescência para todas as concentrações.

Também na figura 36 pode ser observada uma drástica diminuição dos tempos de subida à medida que a concentração de európio é incrementada a partir de 9% peso porcentual (9%wt) até 18% peso porcentual (18%wt),

**João Paulo de Lima Carvalho.**

sugerindo que o tempo de migração da energia entre íons  $\text{Eu}^{3+}$  diminui com o aumento da concentração e, portanto o tempo de subida é muito rápido quando os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz LaOF for superior a 9% (provavelmente muito rápido e não pode ser observado) (GRZYB, 2011).

Da mesma forma, para as amostras com concentrações maiores (9%-18% peso porcentual) de  $\text{Eu}^{3+}$  as dimensões do nano cristal diminui e por tanto se faz necessário à presença da segunda componente exponencial para análise dos dados experimentais dos tempos de decaimento da fluorescência. Altas concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$  influenciam na diminuição do tamanho dos nanocristais, influenciando assim o aparecimento de um segundo grupo emissor, portanto, essas são as razões por o surgimento de uma segunda função exponencial de decaimento. Vale salientar, também, que a relativa maior proporção de área superficial comparado com o volume, ocasiona, estatisticamente, que muitos dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  ocupem sitios sobre ou perto da superfície.

Os ajustes aplicados às curvas da dinâmica temporal das amostras foram obtidos através de um ajuste matemático usando a função de decaimento bi exponencial, com os eixos  $y$  e  $x$  sendo os *offsets* de intensidade e tempo, respectivamente.

A seguir serão apresentadas as características temporais de fluorescência das amostras dopadas com suas respectivas concentrações. Os pontos são os dados experimentais adquiridos transição  ${}^6\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , cuja emissão está centrada em aproximadamente 611 nm. A linha contínua é o ajuste teórico.

Para as figuras 40 e 41 respectivamente, o ajuste teórico foi feito por uma equação mono-exponencial (equação 37), ao fato que foi constatado um único centro luminescente.

João Paulo de Lima Carvalho.

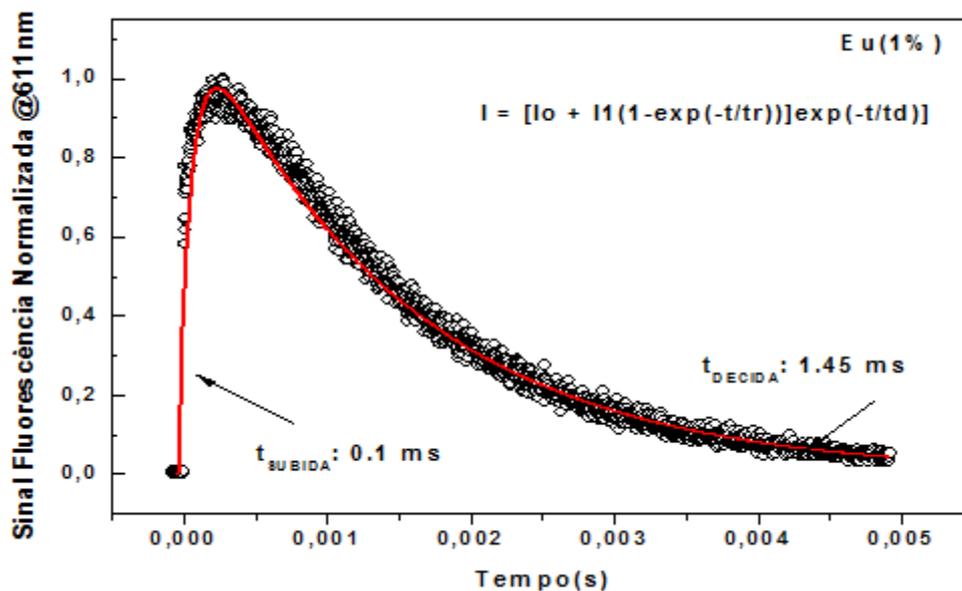


Figura 40: Ajuste do tempo de decaimento da amostra LaOF: Eu<sup>3+</sup> (1%).

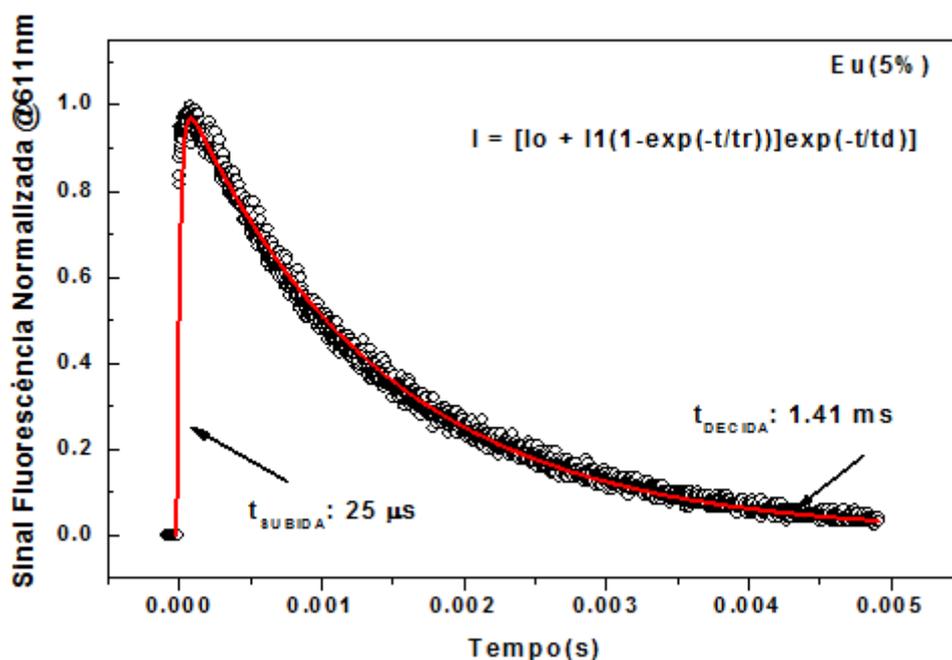


Figura 41: Ajuste do tempo de decaimento da amostra LaOF: Eu<sup>3+</sup> (5%).

Para as figuras 42 e 45 respectivamente, o ajuste teórico foi feito por uma equação bi-exponencial (equação 38), ao fato que foi constatado diversos centros luminescentes.

João Paulo de Lima Carvalho.

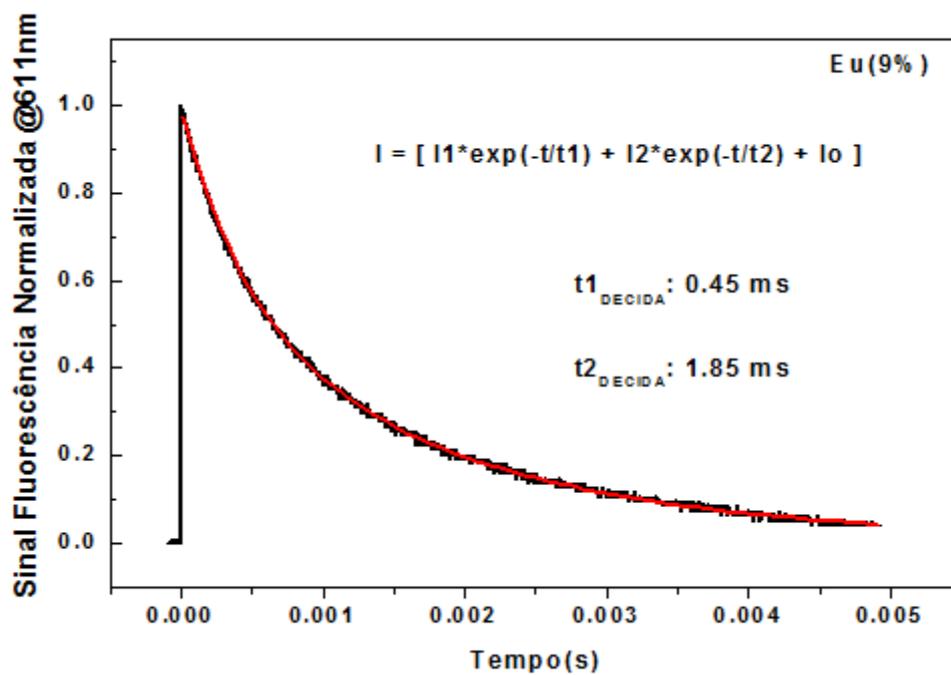


Figura 42: Ajuste do tempo de decaimento da amostra LaOF: Eu<sup>3+</sup> (9%).

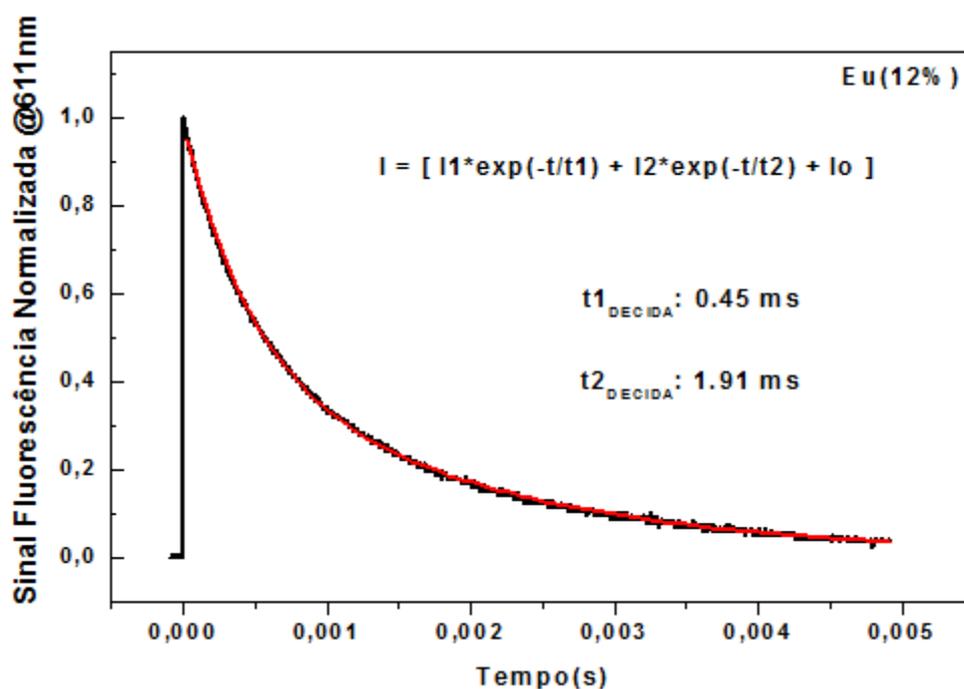


Figura 43: Ajuste do tempo de decaimento da amostra LaOF: Eu<sup>3+</sup> (12%).

João Paulo de Lima Carvalho.

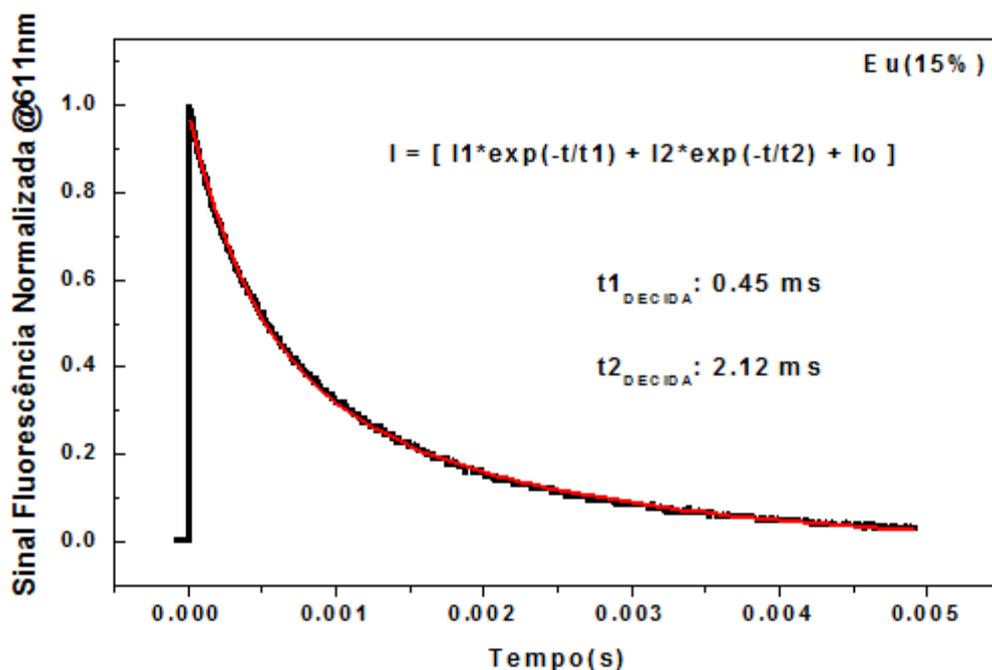


Figura 44: Ajuste do tempo de decaimento da amostra LaOF:Eu<sup>3+</sup> (15%).

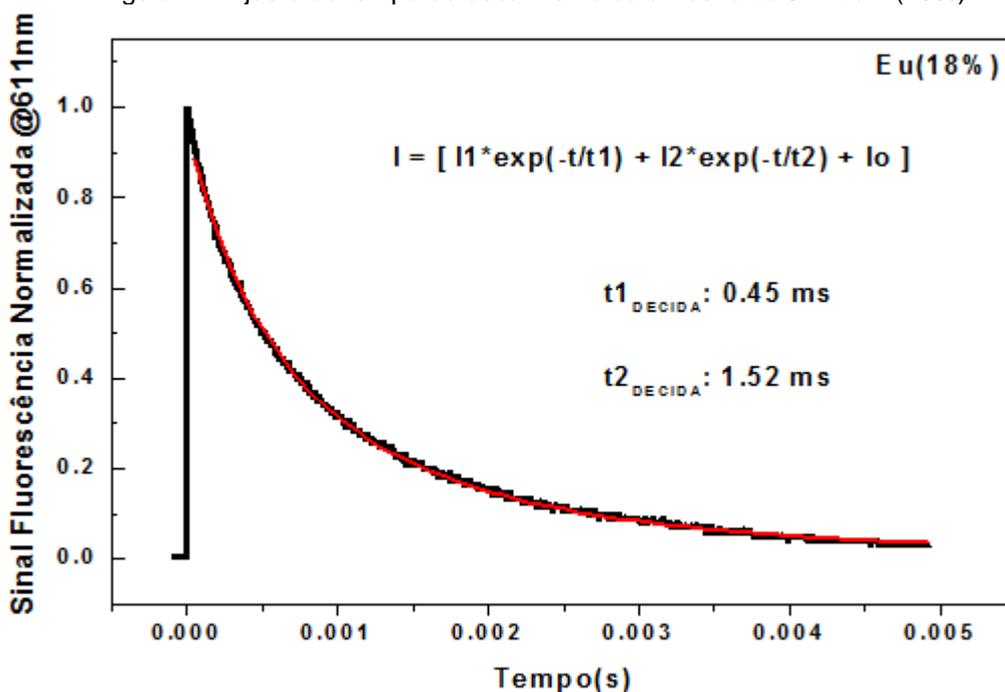


Figura 45: Ajuste do tempo de decaimento da amostra LaOF:Eu<sup>3+</sup> (18%).

#### 6.4. CALCULO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA FLUORESCÊNCIA

Para os cálculos da eficiência quântica das amostras, foram utilizados os valores da taxa de decaimento radiativo e não radiativo e para as amostras com ajuste bi exponencial se utilizou o tempo de meia vida, como mostrado na

**João Paulo de Lima Carvalho.**

equação 40. As taxas radiativas foram calculadas de acordo com a teoria de Judd-Ofel tal como mostrado na seção anterior, como representação na seção anterior de acordo com as relações de Judd - Ofel.

A tabela 8 expressa os valores obtidos para o decaimento da luminescência radiativa e não radiativa ( $A_{nrad}$ ) e luminescência total ( $A_{tot}$ ), os coeficientes podem ser calculados a partir da seguinte equação:

$$A_{rad} = A_1 + A_2 + A_3 \quad (39)$$

$$A_{nrad} = \frac{1}{\tau} - A_{rad} \quad (40)$$

$$A_{tot} = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (41)$$

A eficiência quântica de emissão do emissor de nível  $^5D_0$  é dada pela:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (42)$$

Para o cálculo do tempo de decaimento luminescente para as concentrações 9, 12, 15 e 18%, foi utilizado uma função de exponencial dupla, justificado por possuir dois centros de luminescência:

$$\tau = \frac{I_0\tau_{d1}^2 + I'_0\tau_{d2}^2}{I_0\tau_{d1} + I'_0\tau_{d2}} \quad (43)$$

Onde:

$I_0$ : intensidade inicial em  $t = 0$ ;

$I'_0$ : intensidade relacionada ao segundo componente;

$\tau_{d1}$ : primeiro tempo de descida;

$\tau_{d2}$ : segundo tempo de descida.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

Tabela 8: Parâmetros espectroscópicos (Laser 465 nm).

<b>AMOSTRA</b>	$\tau_r$ ( $\mu$ s)	$\tau_{d1}$ (ms)	$\tau_{d2}$ (ms)	$A_{rad}$ (s) <sup>-1</sup>	$A_{nrad}$ (s) <sup>-1</sup>	$\eta_{QE}$
<b>Laser 465 nm</b>						
<b>Eu<sup>3+</sup> (1wt%)</b>	100	1,45	-----	286	403	0,42
<b>Eu<sup>3+</sup> (5wt%)</b>	25	1,41	-----	335	374	0,47
<b>Eu<sup>3+</sup> (9wt%)</b>	-----	1,83	0,45	351	281	0,56
<b>Eu<sup>3+</sup> (12wt%)</b>	-----	1,91	0,45	379	246	0,61
<b>Eu<sup>3+</sup> (15wt%)</b>	-----	2,08	0,45	401	170	0,70
<b>Eu<sup>3+</sup> (18wt%)</b>	-----	1,53	0,45	376	405	0,48

A tabela 8 mostra os valores do tempo de vida, a taxa de relaxação radiativa e não radiativa e da eficiência quântica, que é dada pelo produto do tempo de vida do nível com a taxa de relaxação dada pela equação.

Às taxas radiativas e não radiativas, bem como a eficiência quântica, foram obtidos pelas equações (39), (40) e (42), como é explicitada a seguir, usando o LaOF:Eu<sup>3+</sup> (15 wt%) como exemplo:

$$A_{rad} = A_1 + A_2 + A_3$$

$$A_{rad} = 50 + 241 + 110$$

$$A_{rad} = 401(s)^{-1}$$

$$A_{nrad} = \frac{1}{\tau} - A_{rad}$$

$$A_{nrad} = \frac{1}{1,75 \cdot 10^{-3}} - 401$$

$$A_{nrad} = 571,43 - 401$$

$$A_{nrad} = 170 (s)^{-1}$$

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}}$$

$$\eta = \frac{401}{401 + 170}$$

$$\eta = \frac{401}{571}$$

$$\eta = 0,702$$

## **CONCLUSÃO E PERSPECTIVA**

Foram fabricadas amostras de oxi-fluoreto de lantânio tetragonal (LaOF) dopadas com íons de európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) usando a técnica de síntese por combustão e posteriormente calcinados a  $700^\circ\text{C}$  por 5 horas. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) onde obtivemos resultados satisfatórios quanto à morfologia do material, proporcionando uma sinergia esperada entre o dopante e a matriz hospedeira. Os espectros da emissão fluorescente destes sistemas foram estudados e analisados.

Para investigar o efeito da concentração no nosso sistema de nanopartículas, foram preparadas amostras de LaOF dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$  correspondente a: 1wt.%, 5wt.%, 9wt.%, 12wt.%, 15wt.% e 18wt.%, sendo excitadas uma amostras sob uma lâmpada de 255 nm e uma segunda amostra com 355 nm.

Verificou-se que a intensidade da fluorescência aumentou inicialmente com 1wt.%, atingindo valores crescentes até a concentração de 15wt.%, sendo esta a concentração que promoveu maior intensidade fluorescente. Em seguida, a intensidade diminuiu consideravelmente para o valor de 18wt.% de concentração do  $\text{Eu}^{3+}$ . Esse fenômeno indica que os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  têm limiares elevados para concentração devido ao impedimento do limite das partículas de efeitos benéficos sobre a absorção e emissão.

Os valores do coeficiente de emissão espontânea, a razão de assimetria, a taxa de emissão não radiativa, o tempo de vida radiativo e a eficiência quântica, foram estimados através dos espectros de fluorescência e e dos tempos de decaimento da fluorescência, tendo como base a luminescência do európio que apresenta quatro picos bem definidos ~ 578 nm, 592 nm, 612 nm e 705 nm, que são originados das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ .

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , do sistema LaOF: $\text{Eu}^{3+}$ , foram determinados a partir dos espectros de emissão baseados

**João Paulo de Lima Carvalho.**

nas respectivas transições,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ . A partir dos parâmetros de intensidade já calculados, foi possível afirmar que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  tem a maior intensidade em todas as amostras pertencentes ao íons  $Eu^{3+}$ .

Essas observações e estimativas se mostram importantes quando tentamos entender as propriedades ópticas desses materiais luminescentes e direcionar a novas aplicações, como sensores e dispositivos ópticos, lâmpadas frias e entre outros, com materiais de baixo custo, não degradáveis e não tóxicos, privilegiando a natureza.

## APÊNDICE

O OriginPro 8.0 foi o programa utilizado para análise dos dados experimentais.

O Wolfram Mathematica 7.0 foi utilização para os cálculos do sistema de equações de taxas acopladas.

Cálculos referentes ao LaOF:Eu<sup>3+</sup> (15wt%):

$$A_{0-\lambda} = A_{0-J} = A_{0-1} \cdot \frac{I_{0-J}}{I_{0-1}} \cdot \frac{h \cdot \nu_{0-1}}{h \cdot \nu_{0-J}}$$

Onde:  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ , logo:

$$A_{0-\lambda} = A_{0-J} = A_{0-1} \cdot \frac{I_{0-J}}{I_{0-1}} \cdot \frac{h}{h} \cdot \frac{c/\lambda_1}{c/\lambda_J}$$

$$A_{0-\lambda} = A_{0-J} = A_{0-1} \cdot \frac{I_{0-J}}{I_{0-1}} \cdot \frac{c}{\lambda_1} \cdot \frac{\lambda_J}{c}$$

$$\therefore A_{0-\lambda} = A_{0-J} = A_{0-1} \cdot \frac{I_{0-J}}{I_{0-1}} \cdot \frac{\lambda_J}{\lambda_1}$$

Calculando  $A_2$ :

$$A_2 = 50 \cdot \frac{246974}{53978} \cdot \frac{611}{580}$$

$$A_2 \cong 241(s)^{-1}$$

Calculando  $A_4$ :

$$A_4 = 50 \cdot \frac{112727}{53978} \cdot \frac{611}{580}$$

$$A_4 \cong 110(s)^{-1}$$

Obtendo os valores de  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ .

$$\sum_{\lambda=2,4} \Omega_{\lambda} \langle {}^5D_0 || U^{(\lambda)} || {}^7F_J \rangle = A_{0-1} \cdot \frac{I_{0-j}}{I_{0-1}} \cdot \frac{h\nu_{0-1}}{h\nu_{0-j}} \cdot \frac{3hc^3 4\epsilon_0}{64\pi^3 e^2} \cdot \frac{1}{\nu_{\lambda}^3 x}$$

## João Paulo de Lima Carvalho.

Onde:

- $e =$  carga do elétron  $\rightarrow 1,6 \cdot 10^{-19} C$ ;
- $h =$  constante de Planck  $\rightarrow 6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ ;
- $\epsilon_0 =$  constante de permissividade do vácuo  $\rightarrow 8,85 \cdot 10^{-12} C^2 N^{-1} m^2$ ;
- $c =$  velocidade da luz  $\rightarrow 3 \cdot 10^8 m/s$ ;
- $x =$  correção de campo local de Lorentz de emissão  $\rightarrow 5,4915$

Simplificando a expressão acima e utilizando as intensidades experimentais do parâmetro  $\Omega_2$ , onde foi determinado a partir das bandas atribuídas à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e o parâmetro  $\Omega_4$  sendo determinado a partir das bandas atribuídas à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  do íon  $Eu^{3+}$ .

$$\langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_4 \rangle = 0,0032 \text{ e } \langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_2 \rangle = 0,0023$$

Tem-se respectivamente:

$$\Omega_2 \cdot 0,0032 = 241 \cdot (3,7 \cdot 10^{16}) \cdot \frac{1}{\left(\frac{3 \cdot 10^8}{611 \cdot 10^{-9}}\right)^3 \cdot 5,4915}$$

$$\Omega_2 \cdot 0,0032 = \frac{8,917 \cdot 10^{18}}{(4,91 \cdot 10^{14})^3 \cdot 5,4915}$$

$$\Omega_2 \cdot 0,0032 = \frac{8,917 \cdot 10^{18}}{(1,184 \cdot 10^{44}) \cdot 5,4915}$$

$$\Omega_2 \cdot 0,0032 = \frac{8,917 \cdot 10^{18}}{6,5 \cdot 10^{44}}$$

$$\Omega_2 \cdot 0,0032 = 1,37 \cdot 10^{-26}$$

$$\Omega_2 = \frac{1,37 \cdot 10^{-26}}{0,0032}$$

$$\Omega_2 = 4,28 \cdot 10^{-24}$$

$$\Omega_2 = 4,28 [pm]$$

**João Paulo de Lima Carvalho.**

$$\Omega_4 \cdot 0,0023 = 110 \cdot (3,7 \cdot 10^{16}) \cdot \frac{1}{\left(\frac{3 \cdot 10^8}{705 \cdot 10^{-9}}\right)^3 \cdot 5,4915}$$

$$\Omega_4 \cdot 0,0023 = \frac{4,07 \cdot 10^{18}}{(4,26 \cdot 10^{14})^3 \cdot 5,4915}$$

$$\Omega_4 \cdot 0,0023 = \frac{4,07 \cdot 10^{18}}{(7,705 \cdot 10^{43}) \cdot 5,4915}$$

$$\Omega_4 \cdot 0,0023 = \frac{4,07 \cdot 10^{18}}{4,23 \cdot 10^{44}}$$

$$\Omega_4 \cdot 0,0023 = 9,62 \cdot 10^{-27}$$

$$\Omega_4 = \frac{9,62 \cdot 10^{-27}}{0,0032}$$

$$\Omega_2 = 4,18 \cdot 10^{-24}$$

$$\Omega_2 = 4,18[pm]$$

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABBAS, M. M.; KOSTIUK, T.; OGILVIE, K. W. *Infrared upconversion for astronomical applications*. Applied Optics, v. 15, n. 4, p. 961-970, 1976.

AMARAL, D. F. *Uso da Luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  no estudo da vizinhança local e da transferência de energia  $\text{Yb}^{3+}$  -  $\text{Eu}^{3+}$  em nanocristais óxidos*. 113f – Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. 2010.

ALENCAR, M. A. R. C.; MACIEL, G. S.; ARAÚJO, C. B. de; PATRA, A. *Jornal of Nanoscience and Nanotechnology*. v. 8, p. 1-5, 2008.

ARUNA, S. T.; MIMANI, T. PATIL, K. C; *Combustion synthesis*. Current Opinion in Solid State and Materials Science. v. 6, p. 507-512, 2002.

AUZEL, F. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. 1985-1991.

AUZEL, F. *Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion activated solids, exemplified by minilaser materials*. Centre National d'Etudes des Telecommunications, Paris, 1992.

AUZEL, F. *Multiphonon-assisted anti-Stokes fluorescence of triply ionized rare earth ions*. Physical Review B, v. 13, n. 7, p. 2809-2817, 1976.

AUZEL, F.; CHEN, Y. H., *The effective frequency in multiphonon processes: Differences for energy transfers or side-bands and non-radiative decay*. Journal of Luminescence. v. 66&67, p. 224-227, 1996.

AUZEL, F. *Up-conversion and excited state absorption in laser crystal and glasses: advantages and disadvantages*, France Telecom, Paris, 1992.

AUZEL, F. *Upconversion and Anti-Stokes processes with f and d ions in solids*. Chemical Review, v. 104, p. 139-173, 2004.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

AUZEL, F. *Upconversion processes in coupled ion systems*. Journal of Luminescence, v. 45, p. 341-345, 1990.

BARBOSA, M. J. *Propriedades termo ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$* . Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

BARBOSA, J. A. B. *Estudo das propriedades espectroscópica em nanomateriais de LaOF dopado com  $Eu_{3+}$  e codopados com  $Eu_{3+}$ - $Yb_{3+}$* . 118f- Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro-Ba, 2012 .

BARRETO, P. G. *Estudo da influência do Itérbiona conversão ascendente de freqüências do praseodímio em nanocristais com base em Óxido de Alumínio*. 89f – Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. 2009.

BHARGAVA, R. N.; GALLAGHER, D. *Optical properties of Maganese-Doped Nanocrystals of ZnS*. Physical Review Letters, v. 72, n. 3, p. 416, January 1994.

BHARGAVA, R. N. *The role impurity in doped nanocrystals*. Journal of Luminescence, v. 46-48, 1997.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent materials*. Ed. Springer – Verlag Berlin Heidelberg – 1994.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. *Introdução à Difração de Raios X em Cristais*. Universidade Federal do Ceará. 2000.

BOYER, J. C.; VETRONE, F.; CAPOBIANCO, J.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M. Journal of Alloys and Compounds. v. 400, p. 67-75, 2005.

BRINDLEY, G. W; BROWN,G. *Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification*. London: Mineralogical Society, 1980. 495p.

BROER, L. J. F.; GORTER, C. J.; HOOGSCHAGEN, J. *On the intensities and the multipole character in the spectra of rare earth ions*, Physical v. 11, p. 231, 1945.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

CARO. P. em *Rare Earths*, editado por R. Saez e P. Caro (*Editorial Complutense, Madrid, 1998*).

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>; Argonne National Laboratory Report, 1978; Vol. 1.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. *Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>*, Argonne Nat. Lab. Rep., 1977.

CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; WYBOURNE, B. G., *Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I. Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>*, J. Chem. Phys. v. 42, p. 3797, 1965.

CIVERA, A.; PAVESE, M.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. *Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion*. Catalysis Today. v. 83, p. 199-211, 2003.

CHARLES, K. *Introduction to Solid State Physics*, 7<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, Inc., p. 29, 1996.

COTTON, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006.

DA SILVA, C. J. *Efeito térmico e geração de luz visível em amostras vítreas excitadas por radiação no infravermelho. 126f - Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Alagoas, Maceió. 2002.

DEB, K. K.; BUSER, R. G.; MORRISON, C. A.; LEAVITT, R. P. J. Opt. Soc. Am. v. 71, p. 1463, 1981.

DEXTER, D. L. *A theory of sensitized luminescence in solids*. Journal of Chemical Physics, v. 21, chapter 5, p. 836 – 850, 1953.

DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*. Applied Opt. v. 2, n. 7, p. 675-686, 1963.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

EDWARDS, J. G.; SANDOE, J. N. *A theoretical study of the Nd: Yb: Er glass laser*, Journal Physics D: Applied Physics, v. 7, p 1078-1095, 1974.

EILERS H. *Synthesis and characterization of nanophase yttria co-doped with erbium and ytterbium*. Materials Letters, v. 60, p. 214-217, 2006.

Encyclopédia of Laser Physics and Technology, *Upconversion*. Acessado em 23 de novembro, 2014.

FREJ, M. L. *Fotoluminescência Stokes e anti-Stokes em vidros calcogenetos (Ga<sub>10</sub>Ge<sub>25</sub>S<sub>65</sub>) dopados com Er<sup>3+</sup>*.107f. - Dissertação de mestrado, Departamento de física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. *Materiais cerâmicos para células a combustível*. Cerâmica, v. 50, p. 275-290, 2004.

GOTTFRIED, K. *Quantum mechanics*, W. A. Benjamin, New York, 1966.

GRZYB, T.; LIS, S. Inorg. Chem. 50 (2011) 8112-8120.

HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Clarendon Press, Ed. Oxford, p. 172, 1989.

Hans-Jürgen Kestenbach, Nádia C. P. s. Nocite, Rinaldo Gregório P, Joachim Laos e Jürgen Petermann; *Resolução Lamelar num Novo Microscópio Eletrônico de Varredura*; Polímeros vol.7 no.1 São Carlos Jan./Mar. 1997.

HRENIAK, D; STREK, D; AMAMI, J; GUYOT, Y; G. BOULON; *Journal of Alloys and Compounds* 380 (2004) 348–351;

HÜFNER, S. *Optical spectra of transparent rare earth compounds*, Academic Press, New York, 1978.

HWANG, B. C.; JIANG, S.; LUO, T.; WATSON, J.; SORBELLO, G.; PEYGHAMBARIAN, N. *Cooperative up-conversion and energy transfer of new high Er<sup>3+</sup> - and Yb<sup>3+</sup> - doped phosphate glasses*. J. Opt. Soc. Am. B., v. 17, p. 833-839, 2000.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

JORGENSEN, K. C. *Electron Transfer Spectra*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1970; pp 101\_158.

JUDD, B. R. *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. *Physical Review*, v. 127, n. 3, p. 750-761, August 1, 1962.

JUDD, B. R.; *Phys. Rev.* 127 (1962) 750.;

KIEL, A. *In Third International Conference on Quantum electronics*. v. 1 (p. Grivet and N. Bloembergen, eds.), p. 765-772, Columbia University Press, New York, 1963-1964.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-Ray Diffraction Producer for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2<sup>th</sup> Ed., Wiley-Interscience, New York, 1974.

KODAIRA, C. A.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; SERRA, O. A. *Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method*. *Journal of Luminescence*. Amsterdam, v. 101, p. 11-21, 2003.

KODAIRA, C. A.; H.F. BRITO; O.L. MALTA; O.A. SERRA; *J. LUMIN.* 101, 11–21, 2003.

KUSHIDA, T. *Energy transfer and cooperative optical in rare-earth doped inorganic material*, *Journal of the Physics Society of Japan*, v. 34, chapter 5, p. 1318 – 1326, 1973.

KWON, M. S.; PARK, H. L.; KIM, T. W.; HUH, Y.; CHOI, W.; LEE, J. Y. *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 International*, v. 12, n. 3, p. 263-267, 2006.

OFELT, G. S., *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. *Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.

LARSON, A. C. and VON DREELE, R. B. *Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748*, 1994.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

LEE, R.Y.; et al. *Low Voltage Cathodoluminescence propriete of ZnS: Ag and  $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$  Phosphorors with Surface Coatings*. *Jornal of Luminescence*, v. 93, p. 93-100, 2001.

LUMB, M. D. *Luminescence Spectroscopy*. In: IMBUSCH. G. F. *Inorganic Luminescence*, p. 1-92, London, Academic Press, 1978.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. *Terras raras: Aplicações industriais e biológicas*. *Química Nova*, São Paulo, vol. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

MACIEL, G. *Avalanche de fótons em fibras ópticas com íons de  $Pr^{3+}$* . Dissertação de mestrado. Departamento de física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1994.

MACIEL, G. S.; BISWAS, A.; PRASAD, P. N. *Infrared-to-visible  $Eu^{3+}$  energy upconversion due to cooperative energy transfer from an  $Urb^{3+}$  ion pair in a sol-gel processed multi-componet silica glass*. *Optics Communications*. v, 178, p. 65-69, 2000.

MELTZER, R. S.; FEOFILOV, S. P.; TISSUE, B.; YUAN, H. B. *Dependence of fluorescence lifetimes of  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  nanoparticles on the surrounding medium*. *Physical Review B*, v. 60, n. 20, p. R14012-R14015, 1999.

MONTEIRO, M. A. F. *Investigação Fotoluminescente de Sistemas Contendo Alumina Dopada com Íons Terras Raras: Preparados Pelos Métodos Cerâmico, Combustão e Pechini*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo – Instituto de Química, São Paulo, 2005.

MONTES, P. J. R. *Produção e Caracterização de nanopós Fosforescentes dopados com íons terras raras – Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, Sergipe, 2009.

MORAIS, E. A. *Fotoluminescência e transporte elétrico em  $SnO_2$  dopado com íons terras raras  $Er^{3+}$  e  $Eu^{3+}$* . Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

MUKASYAN, A. S.; EPSTEIN, P.; DINKA, P. *Solution combustion synthesis of nanomaterials*. Proceedings of the Combustion Institute. v. 31, p. 1735-1789, 2007.

MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. L. Phys. Rev., v. B1, p. 2961, 1970.

NIIHARA, K.; YAJIMA, S. *The Crystal Structure and Non-stoichiometry of Rare Earth Oxyfluoride*. Chem. Soc. Jpn. v. 44, p. 643-648, 1971.

Ofelt, G. S; Chem, J. Phys. 37 (1962) 511;.

OLIVEIRA, E. *Nanomaterial Luminescente formado pelo complex beta-dicetonato de európio mobilizado em sílica mesoporosa hexagonal*. Sociedade Brasileira de Química.

PAYNE, S. A.; SMITH, L. K.; TASSANO, J. B.; KRUPKE, W. F. *The mechanism of Tm – Ho energy transfer in LiYF<sub>4</sub>*, Journal of the Physics Condensed Mater, v. 4, chapter 44, p. 8525-8542, 1992.

PECORARO, E. *Estudo espectroscópico de vidros a base de alumínio de cálcio contendo Nd<sup>3+</sup>*. Química nova. v.23, n. 2, p. 161-166, 2000.

PECORARO, E.; NUNES, L. A. de O.; SAMPAIO, J. A.; GAMA, S.; BAESSO, M. L. *Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio contendo Nd<sup>3+</sup>*. Química nova, v. 23, n. 2, 2000.

QUIRINO, W. G. *Espectroscopia Óptica de Vidros Tetra fosfatos Dopados com Yb<sub>3+</sub>*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2003.

RAKOV, 2015. *Sensors and Actuators B* 209, 407–412, 2015.

RAKOV, N; BARBOSA, J. A. B.; GUIMARÃES, R. B.; MACIEL, G. S. *Spectroscopic properties of Eu<sup>3+</sup> - and Eu<sup>3+</sup>: Yb<sup>3+</sup> - doped LaOF crystalline powders prepared by combustion synthesis*. Journal of Alloys and Compounds. v. 534, p. 32-36, 2012.

RAKOV, N; G.S. MACIEL; *Chemical Physics Letters*, 400, 553, 2004.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

RAKOV, N; RAMOS; HIRATA; XIAO; *Applied Physics Letters*, 82, 272, 2003.

RAKOV, N; W. LOZANO; G. MACIEL; C.B. DE ARAÚJO; *Chemical Physics Letters*, 428,134-137, 2006.

RACAH, G. *Theory of complex spectra II*, Phys. Rev. v. 62, p. 438, 1942.

REISFIELD, R.; CHRISTISN, K. J. *Laser and excited states of rare earths*, p.161, Ed Springer-verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1977.

REISFIELD, R; JORGENSEN, C. K. *Excited state phenomena in vitreous materials, em handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Handbook on the Physics and chemistry of Rare Earths.( Elsevier Science Publishers), v. 9, chapter 58, p. 1-90, Amsterdam, 1987.

REISFELD, R.; JORGENSEN, C. K. *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer, Berlin, 1977.

ROSAS, M. A. *Conversão ascendente de energia em pós de alumina dopada com Érbio e codopada com Érbio-Itérbio*. 93f- Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro-Ba, 2010.

SANTOS, E. R. *Estudos espectroscópicos de lantanídeos livres e em matrizes vítreas*. 115p – Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2006.

SANTOS, P. V.; VERMELHO, M. V. D.; GOUVEIA, E. A.; DE ARAUJO, M. T.; GOUVEIA-NETO, A. S.; CASSANJES, F. C.; RIBEIRO, S. J. and MESSADDEQ, Y. *Blue cooperative luminescência in Yb<sup>3+</sup> doped tellurite glasses excited at 1064 μm*. *Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 15, p. 6772-6776, 2002.

SANTOS, T. S. *Emissão de Luz em matrizes policristalinas de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>*. 99f – Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2008.

SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; MELLO DONEGÁ, C. de; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA JR., E. F. *Spectroscopic properties and design*

**João Paulo de Lima Carvalho.**

*of highly luminescent lanthanide coordination complexes.* Coordination chemistry Reviews. v. 196, p. 165-195, 2000.

SHANG, C.; SHANG, X.; QU, Y.; LI, M. Chem. Phys. Lett. (2011), 501, 480–484.

SILVERSMITH, A. J.; LENGTH, W.; MACFARLANE, R. M. *Green Infrared-pumped erbium upconversion laser.* Applied Physics Letters. v. 51, 1977 (1987).

SHI, D. M.; QIAN, Q.; *Spectroscopic properties and energy transfer in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – PbO – GeO<sub>2</sub> glasses doped with Er<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup>,* Physica B., v. 405, p. 2503-2507, 2010.

STECKL, A. J.; ZAVADA, J. M. *Photonic: Applications of Rare-Earth-Doped Materials,* MRS Bulletin, p. 16-17, September, 1999.

STOUWDAM, J. W.; VAN VEGGEL, F. C. J. M. *Near-infrared Emission of Redispersible Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, and Ho<sup>3+</sup> doped LaF<sub>3</sub> nanoparticles.* Nano Letters. v. 2, p. 733-737, 2002.

THIBAUT, F. *Diode-pumped waveguide lasers and amplifiers based on highly doped Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Yb epitaxial layers.* Journal of the Optical Society of America B. v. 24, p. 1862-1866, 2007.

TOBY, B. H.; VAN VEGGEL, F. C. J. M. *Nano Lett.* 2, p. 733-737, 2002.

VAN VLECK, J. H. *The puzzle of rare-earth spectra in solids,* J. Phys. Chem. v. 41, p. 67, 1937.

VERODIZZI, C.; JENNISON, D. R.; SCHULTZ, P. A.; BARBOUR, J. C.; POTTER, B. G. *Phys. Rev. Lett.* 80, 5615, (1998).

VERODIZZI, C.; JENNISON, D. R.; SCHULTZ, P. A.; BARBOUR, J. C.; POTTER, B. G. *Unusual Structural Relaxation for Rare-Earth Impurities in Sapphire: Ab Initio Study of Lanthanum.* Physical review Letters. v. 80, n. 25, p. 5615-5618, 1998.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

VIEIRA, S. A. Estudo do processo de transferência de energia cooperativa entre os íons de terra raras  $\text{Yb}^{3+}$  -  $\text{Tb}^{3+}$  na matriz de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  – Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro – BA, 2014.

VIEIRA, J. Fosforescência, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2011.

WEMPLE, S. H. *Phy. Rev. B*, v. 7 (8), p. 3767 – 3777, 1973.

WILLIAMS, D.K.; YUAN, H.; TISSUE, B. M. *Size dependence of the luminescence spectra and dynamincs of  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals*. *Journal of Luminescence*, v. 83-84, p. 207-300, 1999.

WHITTIG, L. D. *X-Ray diffraction techniques for mineral identification and mineralogical composition*. In: BLACK, C. A; DINAVER, R. C.; EVANS, D. D.; WHITE, U. L.; ENSMINGER, L. E.; CLARK, F. E. (Eds.) *Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical properties, including statistics of measurement and sampling – 2 ed.* Madison: American Society of Agronomy, 1965. Cap 49, p. 671-696. (Soil Society of America Number 9 in the Agronomy).

YANPING L.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; LUO, Y.; REN, X.; ZHAO, H.; WANG, X.; SUN, L. and YA, C. *Near-Infrared to Visible Upconversion in  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  Codoped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  Nanocrystals: Enhanced Red Color Upconversion and Three-Photon Process in Green Color Upconversion*. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 4413-4418, 2009.

YAMANE, M.; ASAHARA, Y. *Glasses for photonics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.

YANG, H.; HONG, K. S.; MELTZER R. S.; DENNIS, W. M.; FEOFILOV, S. P.; TISSUE, B. M. *Electron-phonon interaction in rare earth doped nanocrystals*. *Journal of Luminescence*, p. 2811-2814, 1990.

YEN, W. M.; ZELZER, P. M. *Laser spectroscopy of solids*. Springer, Berlin, 1996.

**João Paulo de Lima Carvalho.**

YEN & SELZER; VIAL & BUISSON, *Optical energy transfer in insulators* . 1981-1982.

ZACHARIASEN, W. H. *Crystal Chemical Studies of the 5f-series of elements. XIV. Oxyfluorides, XOF*. Acta Crystallogr, v. 4, p. 231-236, 1951.

ZACHARIASEN, W. H. *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. Dover Publ., Inc., New York, reprinted in 1994.

ZHANG, W. J.; CHEN, Q. J.; QIAN, Q.; ZHANG, Q. Y.; JIANG, Z. H. *Cooperative energy transfer  $Tb^{3+}/Yb^{3+}$  - and  $Nd^{3+}/Yb^{3+}/Tb^{3+}$  - co-doped oxyfluoride glasses*, Physical B., v. 405, p. 1062-1066, 2010.

ZOU, X.; TORATANI, H. *Blue and green upconversion fluorescences of  $Ho^{3+}$  in fluoride glasses*. J. Non-Cryst Solids, v. 37, p. 201, 1996.