



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

**QUELI PRISCILLA SOUZA SILVA**

**Influência da temperatura nas propriedades luminescentes de pós de SrF<sub>2</sub> dopados com Er<sup>+3</sup> preparados via síntese por combustão.**

Juazeiro-BA  
2014



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

**QUELI PRISCILLA SOUZA SILVA**

**Influência da temperatura nas propriedades luminescentes de pós de SrF<sub>2</sub> dopados com Er<sup>+3</sup> preparados via síntese por combustão.**

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  
2014

---

S586i Silva, Queli P. S.  
Influência da temperatura nas propriedades luminescentes de pós de SrF<sub>2</sub> dopados com Er<sup>+3</sup> preparados via síntese de combustão / Queli Priscilla Souza Silva. -- Juazeiro, BA, 2014. 112f.: il. 29 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2014.

Orientador: Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez.

1. Conversão ascendente de energia. 2. Termometria óptica I. Título. II. Gomez, Nikifor Rakov. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco.

CDD 535.2

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF

---



**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO**  
Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA  
Tel/Fax: (74)3614-1932, [www.univasf.edu.br/~cpgcm](http://www.univasf.edu.br/~cpgcm)  
**COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Mestrando: Queli Priscilla Souza Silva

Título da dissertação

**Influência da temperatura nas propriedades luminescentes de pós de  
SrF<sub>2</sub> dopados com Er<sup>+3</sup> preparados via síntese por combustão.**

A banca examinadora, composta pelos professores Nikifor Rakov Gomez (Presidente e Orientador), Wagner de Assis Cangussu Passos da Universidade Federal do Vale do São Francisco e Edilson Lucena Falcão Filho, da Universidade Federal de Pernambuco consideram o candidato:

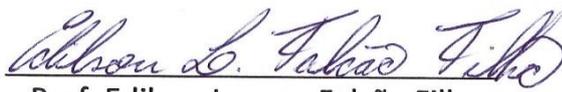
Aprovado

Reprovado

Secretaria do Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da  
Universidade Federal do Vale do São Francisco ao décimo segundo dia  
do mês de agosto de 2014.

  
Prof. Nikifor Rakov Gomez

  
Prof. Wagner de Assis C. Passos

  
Prof. Edilson Lucena Falcão Filho

---

A todos aqueles que torcem por mim e que de alguma forma estiveram e estarão presentes, verdadeiramente. Amor, incentivo e cumplicidade são fundamentais em qualquer etapa da vida.

---

“Mostro um trecho, uma passagem de um livro antigo pra te provar e mostrar que a vida é linda, dura, sofrida, carente em qualquer continente, mas boa de viver em qualquer lugar.

A fé na vitória tem que ser inabalável.”

(O Rappa- Pra quem tem fé)

---

# AGRADECIMENTOS

---

A DEUS, pela oportunidade de concluir esta etapa da minha vida. Aos meus pais por acreditar e investir no meu potencial, á minha avó Espedita pelo exemplo de fortaleza, humildade e fé e principalmente por emanar amor em tudo que faz.

Ao meu orientador, Nikifor Rakov, por todos os ensinamentos e conhecimentos partilhados, os mesmos vão muito além da teoria, são conhecimentos de vida. Pela orientação singular, incentivo, discussões, sugestões, paciência e disponibilidade em ajudar. Muito mais que professor e orientador, um mestre! Exemplo maior de profissionalismo, disciplina e ética.

A todos os professores do IPCM, em especial aos professores Wagner Cangussu, Ricardo Lima, Alan Dantas, Helinando Pequeno, Roberto Jeferson e Davi Neri, por todos os conhecimentos partilhados nas disciplinas ministradas ao longo do mestrado.

Ao professor Glauco Maciel (Universidade Federal Fluminense), pela caracterização das amostras em DRX e Espectroscopia Raman, por toda disponibilidade, atenção e ajuda na análise dos resultados experimentais.

A Ginneton Tavares, por toda paciência e assistência durante a realização dos experimentos no Laboratório de Química.

Aos irmãos do grupo fotônica, por todos os momentos de estudo, contribuições em seminários, amizade, empatia, conselhos, dividir alegrias e tristezas, enfim por trilhar este caminho juntos.

A todos os colegas do mestrado pelos momentos de alegria, companheirismo e angustias partilhados.

Ás secretárias, Denise e Renata, por tonar prática as questões burocráticas.

A dona Gerusia pelas palavras de motivação e descontração proporcionada pelas nossas conversas.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

---

# RESUMO:

---

O uso do processo CAE (processo de emissão radiativa cuja energia é maior à dos fótons absorvidos da fonte de excitação) em materiais dopados com Érbio para detecção de temperatura é um tema de interesse na atualidade, uma vez que a temperatura do meio ambiente pode ser estimada através da medida do tempo de vida da luminescência ou da relação entre as intensidades de luminescência de dois estados eletrônicos 4f acoplados termicamente. Neste trabalho apresentamos o estudo da luminescência CAE da matriz SrF<sub>2</sub>:Er, e o estudo da eficiência e sensibilidade térmica desta matriz como possível sensor térmico a diferentes temperaturas. Através da técnica de síntese por combustão, as amostras foram fabricadas com e sem a presença de alumínio (Al), bem como também foram utilizados dois tipos de combustíveis: uréia e glicina. Foi constatado que a presença de alumínio ajuda a cristalizar a fase cúbica simples pura do pó de fluoreto de Estrôncio (SrF<sub>2</sub>) e também a eliminar a fase impura de SrCO<sub>3</sub> nas amostras. A morfologia da superfície e estrutura dos pós de fluoreto de estrôncio (SrF<sub>2</sub>) dopados com Érbio foram examinadas cuidadosamente através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raio-X (EDX) e de difração de raios X (DRX). Os espectros de luminescência também foram analisados. O pó de Er<sup>3+</sup>: SrF<sub>2</sub> preparado com alumínio e glicina apresentou a maior eficiência de fluorescência no processo de conversão ascendente de energia quando excitadas com laser CW em 975 nm.

**Palavras-chave:** Terras Raras, materiais luminescentes, conversão ascendente de energia, termometria óptica.

---

# ABSTRACT

---

The use of the CAE process (process of radiative energy emission which is greater than that of the absorbed photon excitation source) in material doped with Erbium for detecting temperature is a matter of concern nowadays, since the temperature of the environment may be estimated by measuring the luminescence lifetime or the relationship between the intensities of luminescence of two thermally coupled electronic states  $4f$ . In this paper we present a study of the luminescence of CAE of the  $\text{SrF}_2$ : Er matrix, and the study of efficiency and thermal sensitivity of this matrix as a possible thermal sensor at different temperatures. Through combustion synthesis technique, samples were manufactured with and without the presence of aluminum (Al) as well as two types of fuel were used: urea and glycine. It was found that the presence of aluminum helps to crystallize the pure simple cubic phase of the powder of strontium fluoride ( $\text{SrF}_2$ ), and also to eliminate the impure phase of  $\text{SrCO}_3$  in the samples. The surface morphology and structure of the powders of strontium fluoride ( $\text{SrF}_2$ ) doped with erbium were carefully examined by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX) and X-ray diffraction (XRD). The luminescence spectra were also analyzed. The powder  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{SrF}_2$  prepared with aluminum and glycine showed the highest fluorescence efficiency in conversion process of ascending energy when excited by CW laser at 975 nm.

**Keywords:** Rare Earth, Luminescent Materials, Up Conversion Energy, Optical Thermometry.

---

# LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.1</b> Tabela Periódica, em destaque os elementos terras raras.....	18
<b>Figura 1.2</b> Distribuição radial de cargas para íons de Gadolínio.....	20
<b>Figura 1.3</b> Desdobramento do nível $f^n$ .....	21
<b>Figura 1.4</b> Níveis de energia para os $TR^{3+}$ . ....	24
<b>Figura 2.1</b> Esquema simplificado dos processos de interação da radiação eletromagnética com a matéria.....	27
<b>Figura 2.2</b> Emissão Espontânea.....	28
<b>Figura 2.3</b> Emissão Estimulada.....	28
<b>Figura 2.4</b> Absorção.....	29
<b>Figura 2.5</b> Processo de transferência de energia entre doador e aceitador: (I) transferência radiativa ressoante, (II) transferência não radiativa ressonante III) relaxação cruzada.....	32
<b>Figura 2.6</b> Transferência não radiativa assistida por fônons, nos casos em que a energia do fóton é maior ou menor que o gap.....	32
<b>Figura 2.7</b> Processo de transferência de energia ressonante não radiativa entre íons idênticos (I) relaxação cruzada e (II) migração por excitação [23].....	33
<b>Figura 3.1</b> Absorção Sequencial de dois fótons.....	38
<b>Figura 3.2</b> Geração de segundo harmônico.....	38
<b>Figura 3.3</b> Excitação por absorção de dois fótons.....	39
<b>Figura 3.4</b> Transferência de energia por adição de fótons.....	40
<b>Figura 3.5</b> Sensibilização cooperativa.....	40
<b>Figura 3.6</b> Luminescência cooperativa.....	41
<b>Figura 3.7</b> (a)(b) Processo de absorção de um fóton assistido por fônons, nos casos em que o fóton tem energia maior e menor que o “gap”. (c) absorção sequencial de dois fótons que só é possível com a emissão de dois fônons. (d) e (e) Representam processos de transferência de energia assistida por fônons. (f) Transferência de dois fótons assistida por fônons.....	42
<b>Figura 3.8</b> Esquema de transferência de energia por migração.....	43
<b>Figura 3.9</b> Esquema de transferência de energia por relaxação cruzada.....	43
<b>Figura 4.1</b> Esquema mostrando a transferência de energia (TE) de S para A. Excitação ou absorção de $S \rightarrow A_i^*$ , emissão de $A_2^* \rightarrow A$ . Adaptado de [42].....	46

---

<b>Figura 4.2</b> Espectro da Luminescência UCL (Luminescência de conversão ascendente com excitação= 980nm) e PL(Folotuminescência com excitação=380nm) da matriz não estequiométrica Lu1:88Y b0:1Er0:002O3 em nanocristais e bulk [45].....	47
<b>Figura 4.3</b> Esquema do processo de relaxação em nanocristais: (a) sem impurezas, (b) com impurezas [47].....	49
<b>Figura 4.4</b> Variação da eficiência da Luminescência com o tamanho do nanocristal. Esquerda: ZnS : Mn <sup>2+</sup> e Direita: Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Tb <sup>3+</sup> [49].....	50
<b>Figura 6.1</b> Esquema de funcionamento do aparelho de microscopia eletrônica de varredura [58].....	58
<b>Figura 6.2</b> Microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca HITACHI, modelo TM 1000.....	59
<b>Figura 6.3</b> Difração de raios-X.....	59
<b>Figura 7.1</b> Pesagem dos reagentes.....	65
<b>Figura 7.2</b> Fluoreto de Amônio.....	65
<b>Figura 7.3</b> Adição do Fluoreto de Amônio.....	65
<b>Figura 7.4</b> Homogeneização da solução.....	65
<b>Figura 7.5</b> Solução leitosa.....	66
<b>Figura 7.6</b> Síntese de Combustão.....	66
<b>Figura 7.7</b> Amostra após sinterização.....	66
<b>Figura 7.8</b> Fluxograma etapas preparação amostra SrF <sub>2</sub> :Er(3)Al(20) preparados com uréia.....	67
<b>Figura 7.9</b> Fluxograma etapas preparação amostra SrF <sub>2</sub> :Er(3)Al(00) e SrF <sub>2</sub> :Er(3)Al(20) preparados com glicina.....	68
<b>Figura 7.10</b> Aparato experimental utilizado para detectar a influência temperatura sobre a fluorescência.....	70
<b>Figura 8.1</b> Pós preparados com alumínio utilizando como combustível Glicina.....	72
<b>Figura 8.2</b> Pós preparados com alumínio utilizando como combustível Uréia.....	72
<b>Figura 8.3</b> Maior proximidade das amostras contendo Alumínio utilizando como combustível Glicina.....	73
<b>Figura 8.4</b> Maior proximidade das amostras contendo Alumínio utilizando como combustível uréia.....	73
<b>Figura 8.5</b> EDX dos elementos presentes nas amostras SrF <sub>2</sub> :Er .....	74
<b>Figura 8.6</b> XRPD dos pós preparados utilizando glicina (a) com Alumínio, (b) sem	

---

Alumínio.....	75
<b>Figura 8.7</b> Luminescência de CAE da amostra SrF <sub>2</sub> : Er <sup>3+</sup> , excitada pelo laser de diodo em 975 nm.....	78
<b>Figura 8.8</b> Comportamento não linear da luminescência de CAE em ~542 nm da amostra SrF <sub>2</sub> : Er excitada pelo laser de diodo em 975 nm.....	78
<b>Figura 8.9</b> Comportamento não linear da luminescência de CAE em ~660 nm da amostra SrF <sub>2</sub> : Er, excitada pelo laser de diodo em 975 nm.....	79
<b>Figura 8.10</b> Diagrama de níveis de energia simplificado para o Er <sup>3+</sup> , apresentando conjuntamente o processo não linear da luminescência CAE em 542 nm e 660 nm da amostra SrF <sub>2</sub> : Er <sup>3+</sup> , excitada em 975 nm.....	80
<b>Figura 8.11</b> Medidas do espectro Raman das amostras SrF <sub>2</sub> :Er(3)Os espectros de Raman utilizando glicina (a) com Alumínio, (b) sem Alumínio.....	81
<b>Figura 8.12</b> Fluorescência CAE SrF <sub>2</sub> : Al(20) Er(3) preparados com Uréia.....	83
<b>Figura 8.13</b> Fluorescência CAE SrF <sub>2</sub> : Al(00) Er(3) preparados com Glicina.....	83
<b>Figura 8.14</b> Fluorescência CAE SrF <sub>2</sub> : Al(20) Er(3) preparados com Glicina.....	84
<b>Figura 8.15</b> Curva da RIF em função da temperatura para amostra SrF <sub>2</sub> :Al(20)Er(3), preparada com Uréia.....	85
<b>Figura 8.16</b> Curva da RIF em função da temperatura para amostra SrF <sub>2</sub> :Al(00)Er(3), preparado com Glicina.....	85
<b>Figura 8.17</b> Curva da RIF em função da temperatura para amostra SrF <sub>2</sub> :Al(20)Er(3), preparado com Glicina.....	86
<b>Figura 8.18</b> Fluorescência CAE a temperaturas máximas e mínimas, para SrF <sub>2</sub> Er(3)Al(20) preparada usando combustível Uréia.....	87
<b>Figura 8.19</b> Fluorescência CAE a temperaturas máximas e mínimas, para SrF <sub>2</sub> Er(3)Al(0) preparada usando combustível Glicina.....	87
<b>Figura 8.20</b> Fluorescência CAE a temperaturas máximas e mínimas, para SrF <sub>2</sub> Er(3)Al(20) preparada usando combustível Glicina.....	88
<b>Figura 8.21</b> Curva da RIF em função da temperatura para amostra SrF <sub>2</sub> :Al(20)Er(3), preparada com Uréia.....	88
<b>Figura 8.22</b> Curva da RIF em função da temperatura para amostra SrF <sub>2</sub> :Al(00)Er(3), preparada com Glicina.....	89
<b>Figura 8.23</b> Curva da RIF em função da temperatura para amostra SrF <sub>2</sub> :Al(20)Er(3), preparada com Glicina.....	89

---

**Figura 8.24** Comparativo sensibilidades em função da temperatura das amostras.....90



# LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1.1</b> Propriedades químicas dos elementos Terras Raras.....	20
<b>Tabela 4.1</b> Fenômenos Luminescentes.....	44
<b>Tabela 8.1</b> Relação de Sensibilidade Máxima e Temperatura Máxima.....	90
<b>Tabela 8.2</b> Sensibilidade máxima de alguns materiais dopados com Érbio.....	91



# SUMÁRIO

---

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO 1: TERRAS RARAS.....</b>	<b>16</b>
1.1 Histórico .....	16
1.2. Propriedades gerais.....	18
1.3 Propriedades Espectroscópicas.....	22
1.4 Átomos Multieletrônicos .....	24
<b>CAPÍTULO 2: RELAXAÇÃO ELETRÔNICA .....</b>	<b>27</b>
2.1 Radiativa.....	27
2.2 Não Radiativa .....	30
2.2.1 Transições Multifonônicas .....	30
2.2.2 Transferência de Energia.....	31
<b>CAPÍTULO 3: CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA.....</b>	<b>37</b>
3.1 Conceito.....	37
3.2 Classificação.....	38
3.2.1 Processos de Conversão Ascendente de Energia que envolvem um único íon .....	38
3.2.2 Processos Cooperativos em Conversão Ascendente de Energia.....	39
3.2.2.1 Outros processos cooperativos: .....	41
3.2.3 Processos Não Ressonantes:.....	41
3.2.4 Conversão Ascendente por transferência de energia-ETU .....	42
<b>CAPÍTULO 4: MATERIAIS LUMINESCENTES.....</b>	<b>44</b>
4.1 Características.....	44
4.2 Nanocristais .....	47
4.2.1 Interações Nanoscópicas .....	50
4.3 Influência da Matriz Hospedeira .....	52

---

4.4 Aplicações dos fósforos em termometria .....	53
<b>CAPÍTULO 5: SENSORIAMENTO DE TEMPERATURA .....</b>	<b>55</b>
5.1 Razão da Intensidade de Fluorescência (RIF) .....	55
<b>CAPÍTULO 6: PRINCÍPIOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS.....</b>	<b>57</b>
6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS/EDX).....	57
6.2 Difração de Raios-X (DRX).....	59
6.3 Espectroscopia Raman.....	61
<b>CAPÍTULO 7: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>62</b>
7.1 Metodologia.....	63
7.2 Preparação das amostras SrF <sub>2</sub> usando a técnica de síntese por combustão .....	64
7.3 Caracterização das Amostras.....	68
<b>CAPÍTULO 8: RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>71</b>
8.1 Estudo das mudanças estruturais nos nanocristais de SrF <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup> .....	71
8.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	71
8.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX).....	73
8.1.3 Difração de Raios X (DRX) .....	74
8.2 Conversão Ascendente de Energia (CAE).....	76
8.2.1 Fenômenos Não – Lineares: Conversão Ascendente De Energia (CAE) .....	76
8.2.2 Processos de Conversão Ascendente de Energia (CAE) nas amostras SrF <sub>2</sub> : Er .....	76
8.2.3 Caracterização do Processo CAE:.....	77
8.2.4 Resultado e discussão da amostra de SrF <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup> .....	79
8.2.4.1 Luminescência CAE em 542 nm, <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> .....	79
8.2.4.2 Luminescência CAE em 660 nm, <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> .....	80
8.3 Estudo das propriedades Luminescentes e Sensoriamento Térmico através dos	

---

parâmetros RIF.....	82
<b>9. CONCLUSÕES.....</b>	<b>92</b>
<b>10. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>93</b>
<b>11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>94</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>103</b>



# INTRODUÇÃO

---

O desenvolvimento científico e tecnológico de materiais nanocristalinos dopados com íons Terras Raras (TR) têm ganhado destaque no cenário de pesquisa, nas últimas décadas. Estas nanopartículas recebem uma atenção especial devido as suas propriedades únicas, sendo utilizadas em sistemas biológicos, como marcadores, como materiais luminescentes em células solares, displays ópticos, lâmpadas fluorescentes e sensores.

Dos vários íons TR, o Érbio tem-se destacado por possuir propriedades relevantes no processo de conversão ascendente de energia-CAE (emissão radiativa cuja energia é maior que a dos fótons incidentes). Explorando este processo e com o auxílio da técnica razão de intensidade de fluorescência (RIF), que analisa o acoplamento térmico entre os níveis  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$  dos íons Érbio, é possível investigar quantitativamente e qualitativamente a influência da temperatura na fluorescência dos referidos níveis.

Neste trabalho apresentamos o estudo da luminescência CAE da matriz  $SrF_2:Er$ , e o estudo da eficiência e sensibilidade térmica desta matriz como possível sensor térmico à diferentes temperaturas.

O primeiro capítulo aborda o histórico dos elementos Terras Raras, bem como suas propriedades gerais (químicas, físicas e espectroscópicas).

Nos capítulos seguintes, têm-se a abordagem teórica que descreve as principais características dos processos de relaxação eletrônica e conversão ascendente de energia.

O capítulo quatro do trabalho descreve os materiais luminescentes e suas propriedades.

A seção cinco aborda o sensoriamento de temperatura, tendo em destaque o estudo da técnica da razão da intensidade de fluorescência (RIF).

No capítulo seis são apresentados os princípios teóricos e experimentais das técnicas de caracterização usadas no desenvolvimento da pesquisa.

Nos capítulos sete e oito têm-se o procedimento experimental, com todas as etapas de fabricação e caracterização das amostras trabalhadas além das discussões a respeito do processo CAE, o estudo da luminescência e sensoriamento térmico.

# CAPÍTULO 1: TERRAS RARAS

---

O presente capítulo abordará o histórico dos elementos Terras Raras, bem como suas propriedades gerais (químicas, físicas e espectroscópicas), justificando assim seu uso gradual nos mecanismos luminescentes de materiais cristalinos e amorfos para aplicações ópticas.

## 1.1 Histórico

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda usar a expressão “metais das terras-raras” para os elementos Sc, Y e La a Lu, inclusive. O termo “série do lantânio” é reservado para os elementos de números atômicos 57 a 71 (La a Lu), e o termo “Lantanídeos” é ainda mais restrito, pela exclusão do lantânio, incluindo-se os elementos de números atômicos 58 a 71 (Ce a Lu) [1,2].

Assim, frequentemente, nos artigos e relatórios publicados na literatura pertinente, o termo “terras-raras” acata a recomendação da IUPAC e inclui os elementos lantanídeos (Ce a Lu), o La e mais dois elementos: Y e Sc. Os “Lantanídeos” são então os quatorze elementos que seguem o lantânio na tabela periódica, e nos quais os quatorze elétrons 4f são sucessivamente adicionados à configuração do La. O Lantânio é o elemento protótipo e, geralmente, apesar da recomendação da IUPAC, o termo “Lantanídeos” inclui o próprio Lantânio [2].

O termo Terras Raras (TR) se deve a descoberta por Gadolin, num minério (Yttria) proveniente de Ytterby na Suécia em 1794, às dificuldades iniciais na sua separação e, ao fato de sua ocorrência em óxidos ou “terras” na nomenclatura arcaica, na verdade mistura de óxidos [3].

Em 1803, neste mesmo minério, foi descoberto a Céria (um novo terra rara) atualmente conhecida como Gadolinita. Posteriormente, nos anos de 1839 e 1843, um químico sueco C. G. Mosander, descobriu que a Yttria e Céria eram uma mistura de óxidos. A separação dos elementos nessa época era baseada na análise de pequenas diferenças na solubilidade e peso molecular dos vários compostos. Provenientes da Céria, foram obtidos os óxidos Lanthana e Didymia e a partir da Yttria, os óxidos Érbia e Térbia. Em 1859, com a utilização de um espectroscópio, foi possível determinar padrões de emissão e absorção de luz dos vários elementos. No período de 1879 a

1907, o óxido Didymia foi separado em Samária, Praseodymia, Neodímia, e Európia. Nos óxidos de Érbia e Térbia, foram encontrados os óxidos Holmia, Thulia, Dysprósia, Ytérbia e Lutécia [4].

Nos anos de 1913 e 1914, deu-se a localização dos íons terras raras na tabela periódica. O físico britânico H. G. J. Moseley encontrou uma relação direta entre as frequências de raio-X e o número atômico dos elementos. A partir da década de 50 foi possível obtê-los em forma suficientemente pura e assim realizar pesquisas básicas com relação as suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc [4].

Somente em 1950 e 1960, em virtude de estudos e o aperfeiçoamento de técnicas de separação de alto rendimento, foi possível conseguir a forma mais pura desses elementos [5].

Hoje se sabe que não são raros, e a abundância na litosfera é relativamente alta, tem-se encontrado, com relativa facilidade, novos jazimentos de minerais contendo terras-raras. Dos minerais, a monazita é um dos mais importantes, constituindo-se essencialmente de um ortofosfato de terras-raras (TR). Em geral, as TR com número atômico ( $Z$ ) par são mais abundantes que aquelas de  $Z$  ímpar, resultado de maior estabilidade nuclear associada aos números pares de prótons. O efeito par-ímpar obscurece o efeito do tamanho iônico no enriquecimento químico desses elementos. Na crosta terrestre a abundância é da ordem de  $8.10^{-5}$  g/g da crosta. Os mais abundantes são: Ce, Y, Nd e La. A ocorrência na crosta, em ppm (partes por milhão) ou g/ton, é indicada como: Y (31), La (19), Ce (44), Pr (5,6), Nd (24), Sm (6,5), Eu (1,0), Gd (6,3), Tb (1), Dy (4,3), Ho (1,2), Er (2,4), Tm (0,3), Yb (2,6) e Lu (0,7) [2].

A figura 1.1 representa a organização dos elementos Terras-Raras, na tabela periódica.

1A										8A												
1 H Hidrogênio	2A																				2 He Hélio	
3 Li Lítio	4 Be Berílio											5 B Boro	6 C Carbono	7 N Nitrogênio	8 O Oxigênio	9 F Flúor	10 Ne Neônio					
11 Na Sódio	12 Mg Magnésio											13 Al Alumínio	14 Si Silício	15 P Fósforo	16 S Enxofre	17 Cl Cloro	18 Ar Argônio					
19 K Potássio	20 Ca Cálcio	21 Sc Escândio	22 Ti Titânio	23 V Vanádio	24 Cr Cromo	25 Mn Manganês	8B			26 Fe Ferro	27 Co Cobalto	28 Ni Níquel	29 Cu Cobre	30 Zn Zinco	31 Ga Gálio	32 Ge Germânio	33 As Arsênio	34 Se Selênio	35 Br Bromo	36 Kr Criptônio		
37 Rb Rubídio	38 Sr Estrôncio	39 Y Ítrio	40 Zr Zircônio	41 Nb Níbio	42 Mo Molibdênio	43 Tc Tecnécio	44 Ru Rutênio	45 Rh Ródio	46 Pd Paládio	47 Ag Prata	48 Cd Cádmio	49 In Índio	50 Sn Estanho	51 Sb Antimônio	52 Te Telúrio	53 I Iodo	54 Xe Xenônio					
55 Cs Césio	56 Ba Bário	57-71 * Lantanídeos	72 Hf Háfnio	73 Ta Tântalo	74 W Tungstênio	75 Re Rênio	76 Os Ósmio	77 Ir Írídio	78 Pt Platina	79 Au Ouro	80 Hg Mercúrio	81 Tl Tálio	82 Pb Chumbo	83 Bi Bismuto	84 Po Polônio	85 At Astato	86 Rn Radônio					
87 Fr Frâncio	88 Ra Rádio	89-103 ** Atinídeos	104 Rf Rutherfordio	105 Db Dúbnio	106 Sg Seabórgio	107 Bh Bório	108 Hs Hássio	109 Mt Meitnério	110 Ds Darmstádio	111 Rg Roentgênio	112 Cn Copernício	113 Nh Ununtrio	114 Fl Ununquádio	115 Mc Ununpentio	116 Lv Ununhécio	117 Ts Ununseptio	118 Og Ununoctio					
																		57-71 Lantanídeos				
																		89-103 Atinídeos				

www.tabelaperiodicacompleta.com

**Figura 1.1:** Tabela Periódica, em destaque os elementos Terras Raras.  
Fonte: www.tabelaperiodicacompleta.com.br

## 1.2. Propriedades gerais

Os Terras-Raras são integrados por dois elementos do grupo III B: Escândio (Sc) e Ítrio (Y) e por quinze elementos dos Lantanídeos: que vai do Lantânio (La) ao Lutécio (Lu). A configuração eletrônica desses elementos está apresentada na Tabela 1.1 e é baseada na configuração de um gás nobre, o Xenônio.

O estado trivalente é característico para todas as TR. Elas formam óxidos do tipo  $R_2O_3$ . Alguns lantanídeos podem apresentar os estados  $+II$ , e  $+IV$  i.e.,  $R^{2+}$  e  $R^{4+}$ , mas estes íons são sempre menos estáveis que os cátions trivalentes. Sc, Y e La formam somente íons  $R^{3+}$ , pois a retirada de três elétrons conduz à configuração de gás nobre. Semelhantemente Gd e Lu formam apenas cátions  $R^{3+}$ , pois eles têm os estados estáveis  $4f^7$  e  $4f^{14}$ . Nesses cinco elementos nunca é possível remover menos de três elétrons quimicamente, porque os cátions  $R^{2+}$  e  $R^+$  teriam tamanhos muito maiores que os correspondentes cátions  $R^{3+}$ . Os íons  $R^{2+}$  e  $R^{4+}$  mais estáveis são formados pelos elementos que podem apresentar as configurações  $f^0$  e  $f^7$  ou  $f^{14}$ , como é o caso do  $Ce^{+4}$  (configuração  $f^0$ ) e  $Tb^{4+}$  (configuração  $f^7$ ), enquanto os divalentes  $Eu^{2+}$  e  $Yb^{2+}$  são estabilizados pelas configurações  $f^7$  e  $f^{14}$ , respectivamente [2].

Os elementos das TR apresentam o fenômeno "contração lantanídica", a qual consiste numa significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento de número atômico. Assim, La tem o maior e Lu o menor raio iônico. A causa

do aparecimento da contração lantanídica é uma, blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo orbital. Quando se percorre a série lantanídica, do La ao Lu, a carga nuclear e o número de elétrons 4f aumentam escalonadamente de uma unidade. A blindagem de um elétron 4f por outro é imperfeita devido às formas dos orbitais, de modo que a cada novo elétron 4f adicionado à carga nuclear efetiva aumenta, causando então a redução em tamanho do volume da configuração inteira  $4f^n$ . A acomodação dessas contrações sucessivas importa na contração total dos lantanídeos. Os íons lantanídeos são relativamente grandes (raios de 0,85 a 1,06 Å) quando comparados com os elementos de transição ( $\text{Cr}^{3+}$  0,60 e  $\text{Fe}^{3+}$  0,65 Å), diminuindo assim as forças eletrostáticas de atração [2]. Na tabela 1.1, tem-se as propriedades químicas dos elementos Terras Raras. Observe.

Tabela 1.1: Propriedades Químicas dos elementos Terras Raras.

Número Atômico	Símbolo	Configuração fundamental	Configuração Íon <sup>3+</sup>	Raio Atômico	Raio Iônico <sup>3+</sup>
21	Sc	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]	1.641 Å	0.68 Å
<b>39</b>	<b>Y</b>	<b>[Kr] 4d<sup>1</sup>5s<sup>2</sup></b>	<b>[Kr]</b>	<b>1.801</b>	<b>0.88</b>
57	La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>0</sup>	1.877	1.061
58	Ce	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	1.824	1.034
59	Pr	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	1.828	1.013
60	Nd	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	1.821	0.995
61	Pm	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	1.810	0.979
62	Sm	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	1.802	0.964
63	Eu	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	2.042	0.950
64	Gd	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	1.802	0.938
65	Tb	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	1.782	0.923
66	Dy	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	1.773	0.908
<b>67</b>	<b>Ho</b>	<b>[Xe] 4f<sup>11</sup>6s<sup>2</sup></b>	<b>[Xe] 4f<sup>10</sup></b>	<b>1.766</b>	<b>0.894</b>
<b>68</b>	<b>Er</b>	<b>[Xe] 4f<sup>12</sup>6s<sup>2</sup></b>	<b>[Xe] 4f<sup>11</sup></b>	<b>1.757</b>	<b>0.881</b>
<b>69</b>	<b>Tm</b>	<b>[Xe] 4f<sup>13</sup>6s<sup>2</sup></b>	<b>[Xe] 4f<sup>12</sup></b>	<b>1.746</b>	<b>0.869</b>
70	Yb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	1.940	0.858
71	Lu	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	1.734	0.848

Número Atômico	Símbolo	Configuração
18	Ar	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
36	Kr	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
54	Xe	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>

A figura 1.2 ilustra a distribuição de íons em função de um determinado raio iônico  $r$  [6]. É notório que a probabilidade de se encontrar elétrons além da camada 5p é praticamente nula, sendo esse argumento estendido para os demais íons terras raras.

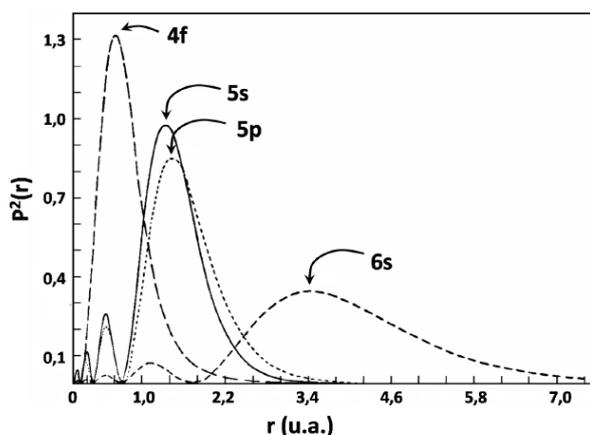


Figura 1. 2 Distribuição radial de cargas para íons de Gadolínio[7].

Esses íons trivalentes quando utilizados como dopantes em matrizes cristalinas experimentam a ação do campo elétrico dos íons hospedeiros vizinhos. Porém o campo cristalino da vizinhança impõe apenas pequenas perturbações nas transições internas da camada  $4f^n$  devido à camada de blindagem eletrônica [8].

Os níveis de energia desses íons são determinados por três efeitos de desdobramento do nível  $4f^n$ , conforme representa a figura 1.3[8]. Após a 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 local e do número de elétrons envolvidos, denominado efeito Stark.

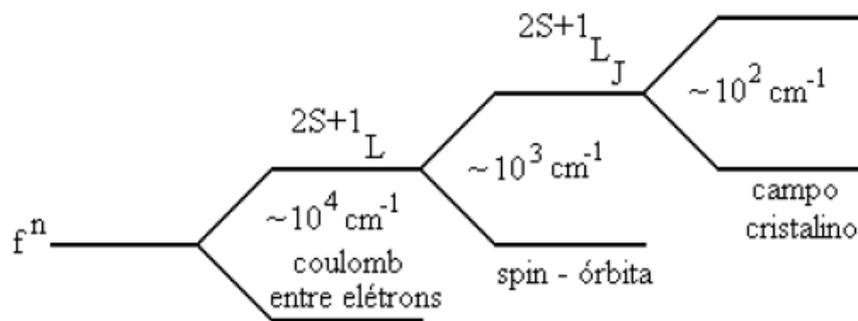


Figura 1. 3 Desdobramento do nível  $f^n$

Devido à blindagem mencionada anteriormente, a Hamiltoniana de um sistema composto por um lantanídeo numa matriz cristalina deve ser resolvida levando-se em conta uma aproximação de campo fraco.

$$H = T + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{s-o} + V_{cr} \quad (1.1)$$

$T$ : energia cinética;

$V_{n-e}$ : energia potencial de interação entre o núcleo e os elétrons;

$V_{e-e}$ : energia potencial de interação eletrostática, definindo os termos  $^{2S+1}L$ ;

$V_{s-o}$ : energia potencial de interação spin-órbita, decompondo os termos nos níveis  $^{2S+1}L_J$ ;

$V_{cr}$ : energia potencial de interação entre o campo cristalino e os elétrons, introduzindo no máximo de  $2J+1$  em subníveis (efeito Stark).

Devido à blindagem eletrônica dos níveis  $5s^2 5p^6$  sobre os estados  $4f^n$ , a abertura dos níveis no íon livre com relação ao efeito Stark é pequena ( $10^2 \text{ cm}^{-1}$ ). Já os potenciais da interação elétron-elétron e spin-órbita são da mesma ordem de grandeza ( $V_{s-o}$   $V_{e-e}$ ),

entretanto, são muito maiores que o potencial do campo cristalino ( $V_{s-o}, V_{e-e} \gg V_{cr}$ ). Desse modo, o potencial do campo cristalino é tratado como uma perturbação dos estados do íon livre. As transições ópticas nos íons de terras raras são predominantemente do tipo dipolo-elétrico, apesar das transições dipolo-magnético e quadrupolo-elétrico serem permitidas pelas regras de seleção, as suas contribuições para o decaimento radiativo são bastante pequenas [9].

Cumprе ressaltar que as transições  $4f - 4f$  não envolvem mudança de paridade e por isso são proibidas do ponto de vista da transição de dipolo-elétrico. Entretanto, o campo cristalino pode quebrar a degenerescência misturando os estados do nível  $4f$  com os estados vazios  $6s$  e  $5d$  e cujas transições entre os níveis provenientes dessa mistura se tornam permitidas por dipolo-elétrico forçado [9].

### 1.3 Propriedades Espectroscópicas

Íons de terras raras podem ser inseridos em hospedeiros, tais como redes cristalinas ou vidros, mantendo seus níveis de energia bem definidos a menos de pequenas modificações causadas pelo campo cristalino. Com relação às propriedades físicas, os espectros de absorção óptica dos íons de terras raras trivalentes apresentam particular interesse, uma vez que corresponde à base para um dos mais gerais e satisfatórios métodos de determinação das terras raras individuais [10].

Estes íons possuem um número grande de níveis que podem ocasionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível (figura 1.4).

As propriedades espectroscópicas destes íons podem ser compreendidas quando observamos, inicialmente, o que acontece na sua absorção e emissão óptica.

- **Absorção:** Os íons terras raras absorvem radiação em bandas bastante estreitas (transições  $f-f$ ) e bem definidas. As transições dos lantanídeos, dadas como transições do tipo  $f-f$ , são ditas proibidas pela regra de seleção para o espectro atômico, pois de acordo com ela, em uma molécula centrossimétrica ou íons, só são permitidas transições acompanhadas de troca de paridade, por exemplo, a transição  $f-d$ . Notando que os números quânticos secundários  $p$  e  $f$  são ímpares e  $s$  e  $d$  são pares. Por tanto, quando é removida a simetria do íon devido a um cristalino, a mistura de algum estado de paridade oposta faz com que as transições que antes eram proibidas, agora passam a ser permitidas, como a

transição  $f-f$ . A blindagem encontrada na camada  $4f$  também nos mostra que o espectro de absorção dos íons lantanídeos é fracamente perturbado depois da complexação desses íons com ligantes orgânicos.

- **Emissão:** A princípio, os íons terras-raras podem ser classificados em três grupos [11], em virtude de suas faixas de emissão:

1) **Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Dy<sup>3+</sup>** são emissores fortes. Todos esses íons têm fluorescências na região visível (Tb<sup>3+</sup>: 545 nm,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ; Dy<sup>3+</sup>: 573 nm,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ ; Eu<sup>3+</sup>: 614 nm,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ; Sm<sup>3+</sup>: 643 nm,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ ).

2) **Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>**: são emissores fracos na região do infravermelho próximo. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao fato de que eles têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas. Para o íon Érbio, ainda existem duas transições características: uma na região do visível, em torno de 550 nm ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) e outra em 1,55  $\mu\text{m}$  ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ), a mais importante delas, devido às suas aplicações comerciais, como por exemplo, o uso de fibras ópticas dopadas com Érbio em amplificadores de luz.

3) **La<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> e Lu<sup>3+</sup>**: não exibem fluorescência porque seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis de tripleto de qualquer matriz ou ligante usado comumente.



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r,\theta,\varphi)+V(r)\psi(r,\theta,\varphi)=E\psi(r,\theta,\varphi) \quad (1.2)$$

A forma exata do potencial resultante  $V(r)$  não é conhecida, porém ela pode ser estimada da seguinte maneira:

$$V(r)=\frac{-Z(r)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.3)$$

onde  $Z(r) \rightarrow Z$  quando  $r \rightarrow 0$  e  $Z(r) \rightarrow 1$  quando  $r \rightarrow \infty$ , em acordo com as ideias propostas pela *teoria de Hartree*[15]. O operador Hamiltoniano  $H$  de um átomo monoelétrônico, desprezando-se termos relativísticos é:

$$H=\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r) \quad (1.4)$$

e as autofunções associadas ao autovalor de energia são:

$$\psi(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)(m_s) \quad (1.5)$$

onde  $R_{n,l}(r)$  é uma função radial que depende da distância do elétron ao núcleo do átomo, enquanto 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.

Segundo a teoria de Hartree, as auto-funções  $\psi(r,\theta,\phi)$  de um átomo multieletrônico estão rotuladas pelos mesmos números quânticos  $n, l, m_l, m_s$  que os de um átomo monoelétrônico. Os átomos monoelétrônicos e multieletrônicos possuem exatamente a mesma autofunção de spin ( $m_s$ ). Porém, como o potencial resultante é esfericamente simétrico, as funções que descrevem a dependência angular para um átomo multieletrônico,  $\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)$  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 em uma camada identificada por  $n$ , pode ser tratados como se estivessem submetidos a um potencial coulombiano [15]:

$$V(r) = \frac{-Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.6)$$

Com  $Z_n$  sendo o  $Z$  efetivo para cada camada.

No átomo de hidrogênio, os autovalores de energia são degenerados com respeito ao número quântico  $l$ , apresentando dependência somente com  $n$ . No entanto, isso não acontece nos átomos multieletrônicos que sofre uma dependência radial desses átomos ( $Z(r)/r$ ). É importante considerar cada camada sendo composta de subcamadas, uma para cada valor de  $l$ . As subcamadas são identificadas pela notação espectroscópica  $nl$ , onde os valores de  $l=0,1,2,3,4,\dots$  são representados pelas letras  $s,p,d,f,g,\dots$  [16][17].

# CAPÍTULO 2: RELAXAÇÃO ELETRÔNICA

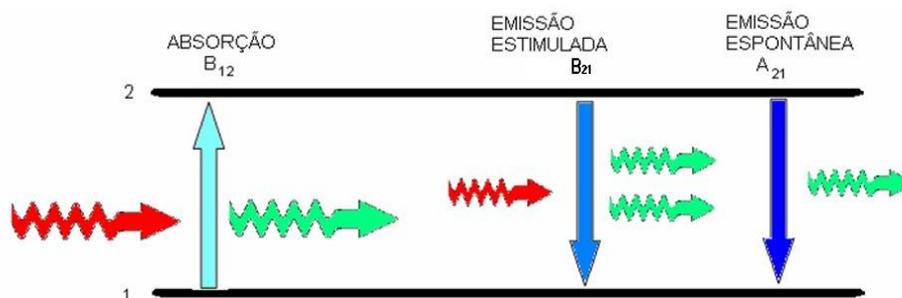
Íons que se encontram em configurações energeticamente mais elevadas (excitados), podem sofrer relaxação eletrônica (configuração menos energética) emitindo fluorescência, ou seja, o íon sofre um decaimento radioativo, excitando modos vibracionais da rede hospedeira ou transferindo energia dos íons vizinhos (por processos cooperativos que podem envolver dois ou mais íons). O capítulo presente abordará mais sobre esse processo.

## 2.1 Radiativa

Quando um átomo está em um estado excitado  $E_2$ , com população  $N_2$ , pode decair para um estado de menor energia  $E_1$  com população  $N_1$  emitindo um fóton de energia  $h\nu_{21} = E_2 - E_1$ , onde  $h$  corresponde à constante de Planck e  $\nu$  à frequência característica do fóton.

Einstein introduziu três coeficientes para descrever os processos de transição encontrados na relaxação radiativa: o coeficiente de emissão espontânea  $A_{21}$ , representa a probabilidade por unidade de tempo de que a transição ocorra espontaneamente, e o  $B_{21}$  representa a probabilidade por unidade de tempo para uma emissão estimulada, que ocorre ao passar um fóton com energia  $E_2 - E_1$  próximo ao átomo excitado e  $B_{12}$  representa a probabilidade por unidade de tempo, para ocorrer uma absorção.

A figura 2.1 ilustra, de forma simplificada, os processos mencionados anteriormente.

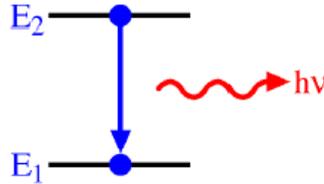


**Figura 2.1** Esquema simplificado dos processos de interação da radiação eletromagnética com a matéria.

Esses três processos são representados nas figuras 2.2, 2.3 e 2.4.

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

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{A_{21}} = A_{21}N_2 \quad (2.1)$$

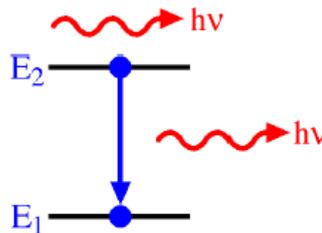


**Figura 2.2** Emissão Espontânea

Enquanto que a variação na densidade populacional no estado 1, dada pela emissão estimulada é definida por:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{B_{21}} = B_{21}N_2\rho(\nu), \quad \rho(\nu) = \frac{2h\nu^3}{c^2(e^{h\nu/KT}-1)} \quad (2.2)$$

onde  $\rho(\nu)$  é a radiância espectral que se refere à frequência de transição, dado pela lei de Planck da radiação de corpo negro,  $c$  é velocidade da luz,  $K$  corresponde a constante de Boltzmann e  $T$  esta relacionado á temperatura.



**Figura 2.3** Emissão Estimulada

A variação da densidade do estado 1, devido á absorção é descrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{B_{12}} = -B_{12}N_1\rho(\nu) \quad (2.3)$$

onde no equilíbrio, o balanceamento detalhado mostra que a mudança populacional do estado 1 é nula, sendo o número de átomos absorvidos igual ao número dos átomos

emitidos, portanto:

$$\frac{dN_{total}}{dt} = \frac{d(N_1+N_2)}{dt} = A_{21}N_2 + B_{21}N_2\rho(\nu) - B_{12}N_1\rho(\nu) = 0 \quad (2.4)$$

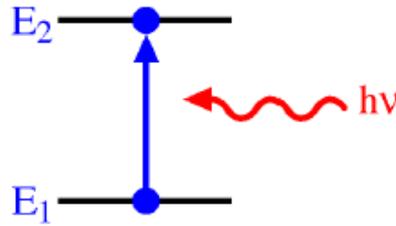


Figura 2.4 Absorção

Pode-se obter as relações entre os coeficientes de Einstein, a partir do balanceamento detalhado, a distribuição de Maxwell-Boltzmann, 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.

Pela distribuição de Maxwell, tem-se:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{h\nu}{kT}} \quad (2.5)$$

Onde  $g_1$  e  $g_2$  são as degenerescências dos estados  $E_1$  e  $E_2$ , respectivamente. Substituindo a expressão da radiância espectral na equação de equilíbrio (2.4) temos:

$$B_{12}g_1 e^{\frac{h\nu}{kT}} \frac{F(\nu)}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)} = A_{21}g_2 + B_{21}g_2 \frac{F(\nu)}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)} \quad (2.6)$$

Obtemos então as seguintes relações:

$$B_{21}g_2 = B_{12}g_1F(\nu), \quad A_{21} = B_{21}F(\nu) \quad (2.7)$$

Onde  $F(\nu) = \frac{8\pi n^3 h\nu}{c^3}$ .

Broer [18] relacionou a expressão da probabilidade de transição radioativa de um estado multieletrônico  $\alpha J$  para outro estado multieletrônico  $\alpha' J'$  com a força do

oscilador  $f(\alpha, J; \alpha', J')$  da seguinte forma:

$$A(\alpha, J; \alpha', J') = \frac{8\pi^2 \cdot e^2 \cdot \nu^2}{m \cdot c^3} f(\alpha, J; \alpha', J') \quad (2.8)$$

É importante ressaltar, nos Terras Raras, as transições eletrônicas ocorrem em nível intraconfiguracional, indo de encontro com as regras de seleção da Mecânica Quântica.

A Teoria de Judd-Ofelt, que explica esse processo, esta apresentada no apêndice desta dissertação.

## 2.2 Não Radiativa

A relaxação não radiativa implica em considerar a interação dinâmica entre o íon e a rede cristalina e a interação íon – íon. Neste processo, o envolvimento de um íon caracteriza a transição multifonônica, enquanto que na transferência de energia há o envolvimento de dois ou mais fônons. Estas transições dependem da temperatura.

### 2.2.1 Transições Multifonônicas

A interação dos elétrons como modos de vibração da matriz hospedeira permite que os níveis eletrônicos excitados relaxem através de vibrações da rede do hospedeiro, onde os modos quantizados são chamados de fônons.

As transições multifônicas, ocorre quando a diferença de energia dos níveis envolvidos no decaimento é maior do que a energia do fônons. São necessárias ativações de mais de um fônons para que haja conservação de energia.

Utilizando a teoria de Riseberg-Moos [19] para representar uma expressão para a taxa de relaxação não-radiativa multifônica, têm-se:

$$W_{MF} = B(n + 1)^p \exp(-\alpha \Delta E) \quad (2.9)$$

onde: B e  $\alpha$  são parâmetros característicos do material hospedeiro,  $\Delta E$  é o gap de energia, n a distribuição de Boltzmann e p o número de fônons emitidos. As taxas de transição para qualquer íon lantanídeo são retradas de forma razoável como:

$$W_{MF} = C \exp(-\alpha \Delta E) \quad (2.10)$$

considerando  $C = B(n + 1)^p$ . Na equação 2.12, o parâmetro  $C$  depende da temperatura, onde a partir da energia máxima fonônica os parâmetros  $C$  e  $A$  podem ser calculados através de um ajuste das medidas das taxas de emissão não-radiativas para diferentes intervalos de energia  $\Delta E$ . As transições não-radiativas são conhecidas como multifônicas, pois para “gaps” de energias maiores do que a energia máximo,  $E_{\max} = h\nu_{\max}$  de fônon, será necessária mais de um fônon.

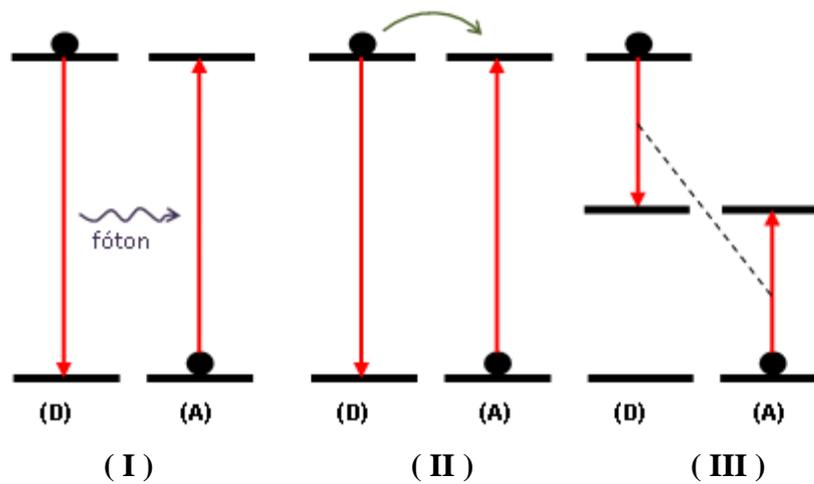
## 2.2.2 Transferência de Energia

O processo de transferência de energia por excitação eletrônica entre íons e moléculas foi objeto de estudo no passado, e vem aumentando consideravelmente nestes últimos anos em consequência do desenvolvimento e aplicações em laser. Este processo pode envolver transições radiativas e não radiativas, lembrando que a transferência de energia é o resultado das interações entre íons dopantes. A transferência de energia direta pode ser entre íons doadores (D) e aceitadores (A), tendo os mecanismos de quatro formas diferentes, são eles: radiativa ressonante, não radiativa ressonante, não radiativa assistida por fônons e relaxação cruzada [20].

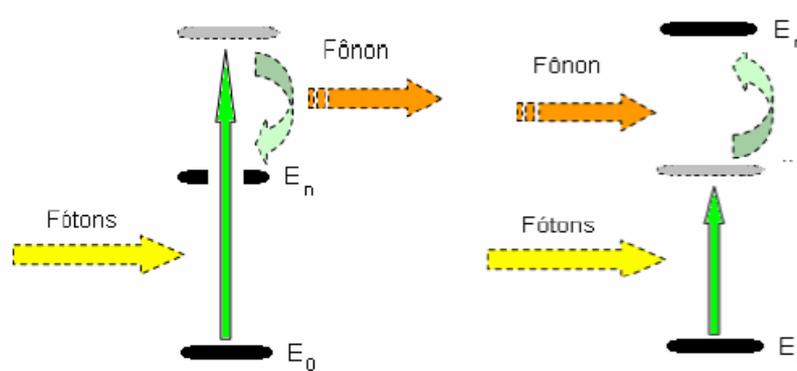
Há uma diferença entre transferência de energia entre íons terras raras de espécies diferentes (quando o material é codopado) e íons terras raras de mesma espécie. Muito dos processos que envolvem a geração de materiais dopados e codopados podem levar ao quenching (supressão da luminescência), ocasionando assim a diminuição da eficiência quântica da fluorescência.

A transferência de energia ressonante caracteriza-se por emissão de fótons pelo doador e absorção destes fótons pelo aceitador. A transferência de energia radiativa não ressonante ocorre através da interação eletromagnética multipolar entre os níveis do doador e do aceitador, não envolvendo emissão de fótons. Quando a emissão não radiativa não apresenta as condições de ressonância, os fônons locais podem fornecer ou absorver energia, permitindo que a transferência de energia ocorra. Este mecanismo é denominado transferência não radiativa assistida por fônons. Quando parte da energia do doador é transferida para o aceitador, podendo ser íons da mesma espécie ou não, onde os dois íons assumem um estado excitado intermediário, chamamos este mecanismo de *relaxação cruzada*. As figuras 2.5 e 2.6 mostram os possíveis

mecanismos de transferência de energia entre doador e aceitador [21,22].

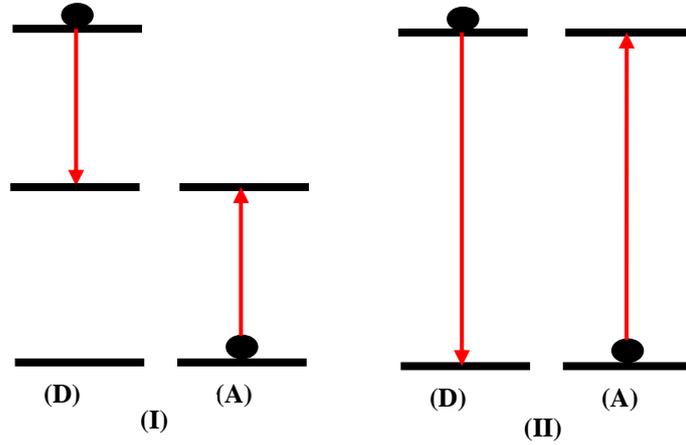


**Figura 2.5** Processo de transferência de energia entre doador e aceitador: (I) transferência radiativa ressonante, (II) transferência não radiativa ressonante (III) relaxação cruzada.



**Figura 2.6** Transferência não radiativa assistida por fônons, nos casos em que a energia do fóton é maior ou menor que o gap.

No processo de energia ressonante não radiativa entre íons idênticos, existem dois mecanismos: transferência de energia por migração da excitação e relaxação cruzada. Este último é semelhante ao processo de transferência não radiativa não ressonante, onde seu estado energético final para os dois íons é intermediário. Na migração por excitação o processo é radiativo e toda a energia é transferida para o íon vizinho. A figura 2.7 ilustra o esquema dos possíveis mecanismos de transferência de energia entre íons idênticos.



**Figura 2.7:** Processo de transferência de energia ressonante não radiativa entre íons idênticos (I) relaxação cruzada e (II) migração por excitação [23].

### Transferência de Energia Radiativa Ressonante

A probabilidade para uma dada frequência de radiação  $\nu$ , é descrita pelo produto das probabilidades de emissão da radiação do doador (D) e da absorção dessa radiação pelo aceitador (A) [24]:

$$W_{rad} = A_{21}^D P_D(\nu) B_{21}^A P_A(\nu) \rho(\nu) \quad (2.11)$$

na qual  $A_{21}^D$  e  $B_{21}^A$  são os coeficientes de Einstein para o doador e aceitador, nesta ordem, e  $P_D(\nu)$  e  $P_A(\nu)$  são os perfis de linha de emissão do doador e absorção do aceitador e  $\rho(\nu)$  é a densidade de fótons do doador dada por:

$$\rho(\nu) = \frac{h\nu}{4\pi c R^2} \quad (2.12)$$

se  $R$  a distância entre os íons doador e aceitador.

A relação entre a seção de choque de absorção e os coeficientes de Einstein é dada por:

$$\sigma(\nu) = \frac{h\nu}{c} B_{12} P_A(\nu) \quad (2.13)$$

e substituindo-a junto com a equação 2.13 na equação 2.14, é possível obter a probabilidade da transferência radiativa ressonante dada por:

$$W_{rad} = A_{21}^D P_D(\nu) \frac{\sigma(\nu)}{4\pi R^2} \quad (2.14)$$

Considerando a integração da seção de choque de absorção do aceitador dada por  $\sigma_A$ , tem-se:

$$\sigma(\nu) = \sigma_A(\nu) P_A(\nu) \quad (2.15)$$

logo,

$$W_{rad} = A_{21}^D \sigma_A(v) P_D(v) \frac{P_A(v)}{4\pi R^2} \quad (2.16)$$

integrando com a equação 2.17, chega-se á probabilidade de transferência de energia radiativa ressonante entre o íon doador e aceitador:

$$W_{rad} = \frac{\sigma(v)}{4\pi R^2} \frac{1}{\tau_r} \int P_D(v) P_A(v) dv \quad (2.17)$$

onde  $\tau_r$  é o tempo de vida radiativo do doador e a integral representa a sobreposição das linhas de emissão do doador e absorção do aceitador.

### Transferência de energia não radiativa ressonante

Dexter [25], no ano de 1953, elaborou uma descrição da 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) para uma interação de dipolo-dipolo, dado por [22]:

$$W_{DA} = \frac{C_{DA}}{R^6} \quad (2.18)$$

onde  $C_{DA}$  é a constante de transferência de energia que explica a interação entre os íons envolvidos e  $R$  é a distância radial de separação entre os íons doador e aceitador. A relação entre a distância média  $R$  entre os íons doadores e a concentração  $N$  é dada por  $R = (3/4\pi N)^{1/3}$ , onde considera-se o volume médio ocupado por um íon na matriz, como aquele de uma esfera de raio igual à distância média até o próximo íon.

$C_{DA}$  é tratado como um parâmetro microscópico, pois estamos olhando para interação íon-íon, apresentando a dimensão de  $[cm^6/s]$ , obtido pela seguinte expressão:

$$C_{DA} = \frac{R_c^6}{\tau_D} \quad (2.19)$$

sendo  $R_c^6$  o raio crítico de interação, que representa uma distância em que a transferência de energia entre o doador e o aceitador e a desexcitação espontânea do doador são equiprováveis,  $\tau_D$  é o tempo de vida total do nível do doador.  $R_c$  pode ser obtido através da equação abaixo:

$$R_c^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{abaixo}^D}{g_{acima}^D} \int \sigma_{emis}^D(\lambda) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda \quad (2.20)$$

Sabendo que  $c$  é a velocidade da luz,  $n$  é o índice de refração do material,

$g_{abaixo}^D$  e  $g_{acima}^D$  são as degenerescências dos níveis inferior e superior do doador, respectivamente, e a integral representa a sobreposição dos espectros das seções de choque de absorção do aceitador  $\sigma_{abs}^A(\lambda)$  e de emissão do doador  $\sigma_{emis}^D(\lambda)$ .

O  $\tau_D$ , nas equações 2.20 e 2.21 é o tempo de vida total do nível do doador sem a presença do aceitador que é dado por:

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau_r} + W_{nr} \quad (2.21)$$

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

A probabilidade de transferência de energia para as interações multipolares pode ser descrita como [22]:

$$W_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_c}{R} \right)^S \quad (2.22)$$

onde  $S$  é um número inteiro positivo que está relacionado com as interações multipolares, para:

- Interações *dipolo-dipolo*  $\rightarrow S = 6$
- Interações *dipolo-quadrupolo*  $\rightarrow S = 8$
- Interações *quadrupolo-quadrupolo*  $\rightarrow S = 10$

A teoria de transferência de energia não radiativa ressonante, na qual foi introduzida por Dexter, foi aplicada por Kushida [26] em 1973 aos íons de terras raras trivalentes em cristais. Em 1992, foi confirmada a aplicabilidade desse método por Payne e colaboradores [27].

Edwards e Sandoe [28] propuseram que a eficiência da transferência de energia para diferentes concentrações de íons doadores e aceitadores fosse obtida a partir das medidas de intensidade de luminescência em função do tempo, dado por:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \quad (2.23)$$

na qual  $I_0$  é a intensidade inicial,  $t$  é o tempo e  $\tau_M$  é o tempo de decaimento medido do estado excitado dado por:

$$\frac{1}{\tau_M} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{NR}} + \frac{1}{\tau_{DA}} \quad (2.24)$$

na qual  $\tau_r^{-1}$  é a taxa de decaimento (probabilidade) radiativa,  $\tau_{NR}^{-1}$  é a taxa de decaimento não radiativo devido a relaxação de multifônons e  $\tau_{DA}^{-1}$  é a taxa de transferência de energia do íon do doador para o íon do aceitador.

O tempo de vida medido pode ser reduzido com o aumento da concentração, pois a probabilidade do decaimento não radiativo aumenta. Da mesma forma, o tempo de vida medido do íon doador é reduzido na presença do aceitador de  $\tau_{M(D)}$  para  $\tau_{M(DA)}$ . Quando 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:

$$\frac{1}{\tau_{DA}} = \frac{1}{\tau_{M(DA)}} - \frac{1}{\tau_{M(D)}} \quad (2.25)$$

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

$$\eta = \frac{\tau_{M(DA)}}{\tau_{DA}} = 1 - \frac{\tau_{M(DA)}}{\tau_{M(D)}} \quad (2.26)$$

em que  $\tau_{M(D)}$  e  $\tau_{M(DA)}$  são os tempos de vida medidos do doador com e sem a presença do aceitador [29-31]. Podemos, ainda, reescrever a eficiência quântica como a contribuição radiativa da taxa total de relaxação de um nível de energia, dado por:

$$\eta = \tau_D A \quad (2.27)$$

sendo  $A$  a probabilidade para o decaimento radiativo.

# CAPÍTULO 3: CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA

---

O processo de conversão ascendente de energia (CAE), ou UpConversion (em inglês), está relacionado com a capacidade de converter radiação infravermelha em luz de comprimentos de onda menores. A busca pelo entendimento da CAE teve início devido às perdas em laser e amplificadores.

Atualmente, sabe-se que os íons podem sofrer uma relaxação até um nível menos energético através de diferentes caminhos que guardem entre si uma relação bem definida de probabilidade, onde os íons podem ser promovidos a estados mais energéticos através de diversos processos que envolvem a interação com o meio.

Esta seção é dedicada ao estudo da conversão ascendente de energia, seus processos e aplicações.

## 3.1 Conceito

O conceito de conversão ascendente de energia (CAE) está relacionado com a incidência de um feixe de luz com o comprimento de onda maior, obtendo-se luz com comprimento de onda menor, gerada pela interação da radiação eletromagnética com a matéria. Haverá também a ocorrência da conversão ascendente de energia quando houver emissão de um fóton devido à interação conjunta de dois ou mais íons, devido denominado de efeitos cooperativos e também por geração de segundo harmônico [32].

O processo CAE é caracterizado pela geração de luz com comprimento de onda menor do que o comprimento de onda de excitação. Neste mecanismo CAE, a intensidade da luz gerada ( $I_{CAE}$ ) será proporcional a uma potência ( $n$ ) da intensidade de excitação ( $I$ ), ou seja,  $I_{CAE} \propto I^n$ , onde  $n = 2, 3, \dots$  representa o número de fótons absorvidos por fóton gerado. Nesse sentido, o gráfico de  $\ln(I_{CAE})$  vs  $\ln(I)$  nos proporcionará uma reta com inclinação  $n$ . Estes processos são classificados em duas classes: (a) processos que envolvem um único íon; e (b) processos cooperativos que envolvem mais de um íon [33].

## 3.2 Classificação

### 3.2.1 Processos de Conversão Ascendente de Energia que envolvem um único íon

#### -Absorção Sequencial de dois fótons (Excited State Absorption-ESA)

Ocorre quando dois fótons incidentes promovem o íon a um estado excitado C após passar por um estado intermediário B e relaxar do nível C para o fundamental A emitindo uma fluorescência anti-Stokes, ou seja, o comprimento de onda do fóton emitido é menor do que o comprimento de onda dos fótons absorvidos [34]. A figura 3.1 ilustra tal processo.

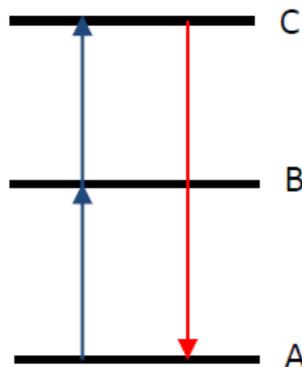


Figura 3.1 Absorção Sequencial de dois fótons.

#### -Geração do segundo harmônico (GSH)

Neste processo dois fótons irão interagir com um íon e este irá gerar luz no dobro da frequência do fóton incidente no vácuo, devido à não linearidade do material ao qual o íon estar inserido [33]. Observe figura 3.2.

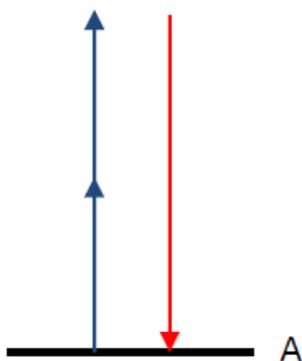
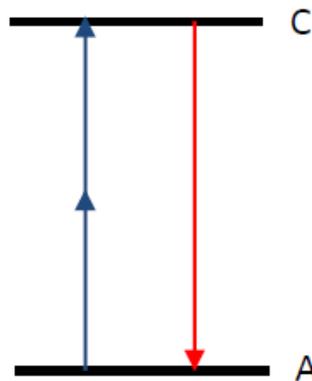


Figura 3.2 Geração de segundo harmônico.

### **-Excitação por absorção de dois fótons**

A absorção simultânea de dois fótons tem como finalidade fazer com que um íon que se encontra em seu estado fundamental **A** a um estado excitado **C**, já que a energia de apenas um fóton não é suficiente para excitar o íon o que apresenta uma ressonância intermediária [35]. Conforme demonstrado na figura 3.3, logo abaixo.



**Figura 3.3** Excitação por absorção de dois fótons.

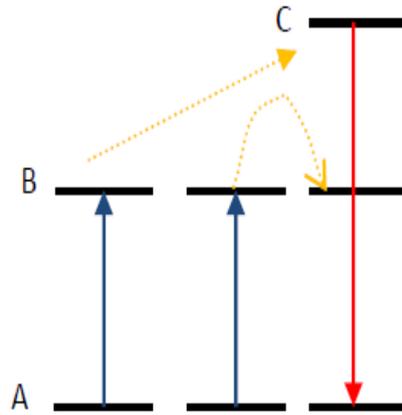
### **3.2.2 Processos Cooperativos em Conversão Ascendente de Energia**

Neste processo um fóton pode ser absorvido ou emitido por mais de um íon, devido ao acoplamento de seus níveis de energia. A eficácia deste processo irá depender da concentração de íons de lantanídeos na matriz. [36]

Nestes processos os fótons são compartilhados entre os íons vizinhos, seja num processo de absorção ou emissão. Entre os processos cooperativos, que originam conversão ascendente de energia, podemos citar:

#### **-Transferência de energia por adição de fótons (APTE):**

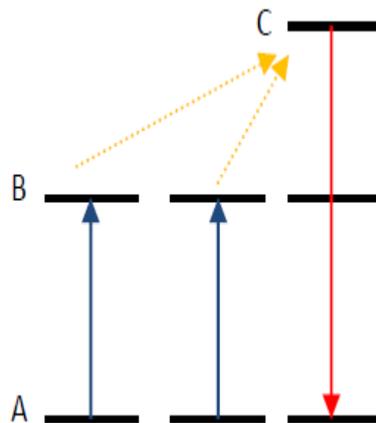
APTE, do francês Addition de Photons par Transferts d'Énergie, ou ETU, do inglês Energy Transfer Upconversion ocorre quando duas ou mais transições sucessivas levam um íon para o estado excitado **C**, passando pelo estado excitado intermediário **B**, através de dois ou mais íons que se encontram em seus estados excitados. Os íons doadores voltam ao seu estado fundamental **A** no momento em que o íon receptor foi promovido ao seu estado de maior energia **C**. Aqui não é necessária a transferência simultânea das energias dos doadores [10]. Processo representado figura 3.4.



**Figura 3.4** Transferência de energia por adição de fótons.

### **-Sensibilização cooperativa**

É o processo o qual envolve dois íons excitados transferindo suas respectivas energias simultaneamente à um terceiro íon, levando este para o seu nível excitado C [10], como mostra a figura (3.5).

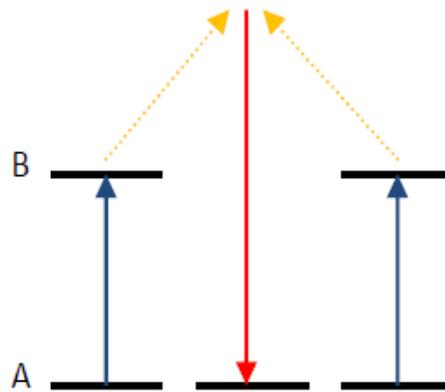


**Figura 3.5** Sensibilização cooperativa

### **-Luminescência cooperativa**

Neste processo dois íons interagentes que estão no estado excitado, decaem simultaneamente para o estado fundamental, emitindo um único fóton com o dobro da energia da transição de um único íon. Este processo conta com a interação Coulombiana entre íons e tem uma forte dependência com a distância interatômicas dos íons [37].

Este processo está esquematizado na figura 3.6



**Figura 3.6** Luminescência cooperativa.

### 3.2.2.1 Outros processos cooperativos:

#### -Absorção cooperativa de um fóton:

Neste processo a energia de um único fóton é suficiente para excitar dois íons. A energia do fóton é igual á soma das energias de excitação dos dois íons.

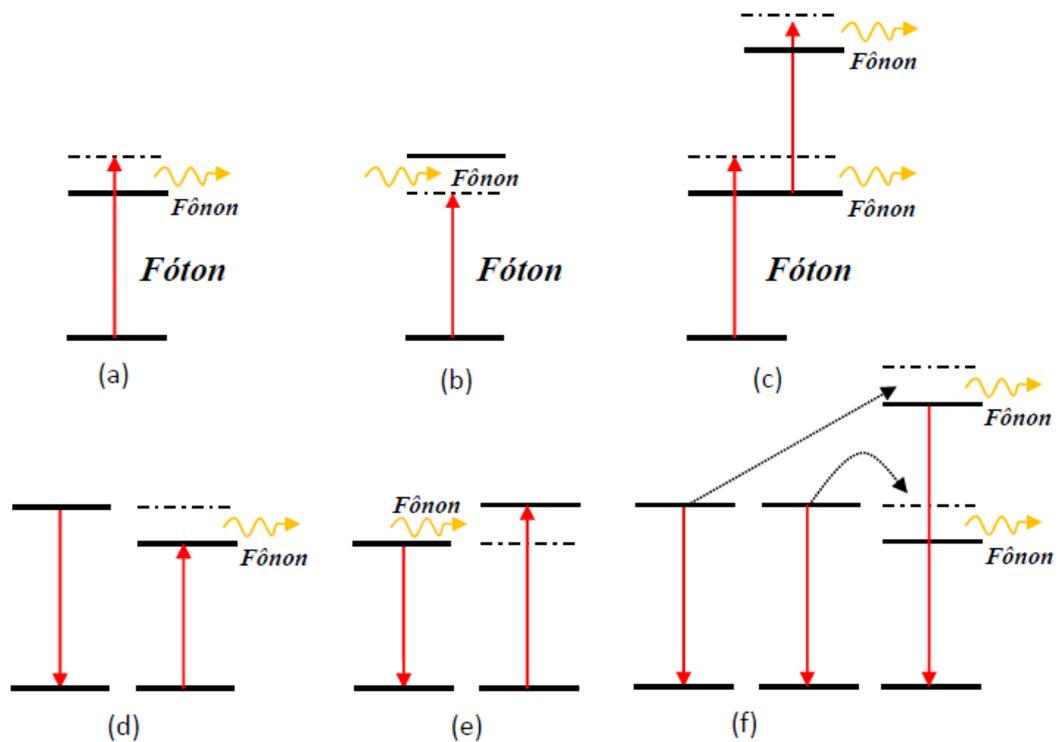
#### -Absorção cooperativa de dois fótons

Neste processo a soma das energias dos fótons é aproximadamente igual a energia necessária para elevar dois íons ao estado excitado, pois individualmente estes fótons não poderiam ser absorvidos.

### 3.2.3 Processos Não Ressonantes:

Para que haja uma ressonância perfeita é preciso que haja absorção ou a emissão de fônons, pois a diferença de energia será conseguida através da rede cristalina. Este mecanismo de interação irá depender da população de fônons na matriz. Os fônons atuantes no meio são denominados de fônons ópticos que são modos vibracionais do material que corresponde a uma polarização elétrica oscilando localmente. Assim a polarização inicial dos íons é o resultado da interação da luz e a nuvem de elétrons [38].

Os sistemas observados na prática podem apresentar uma maior complexidade por apresentar mais de um processo de conversão ascendente de energia simultaneamente, no qual seus efeitos podem ser gerados ou reforçados por outros mecanismos [35]. A figura 3.7 representa tais processos.



**Figura 3.7.** (a)(b) Processo de absorção de um fóton assistido por fônons, nos casos em que o fóton tem energia maior e menor que o “gap”. (c) absorção sequencial de dois fótons que só é possível com a emissão de dois fônons. (d) e (e) Representam processos de transferência de energia assistida por fônons. (f) Transferência de dois fótons assistida por fônons.

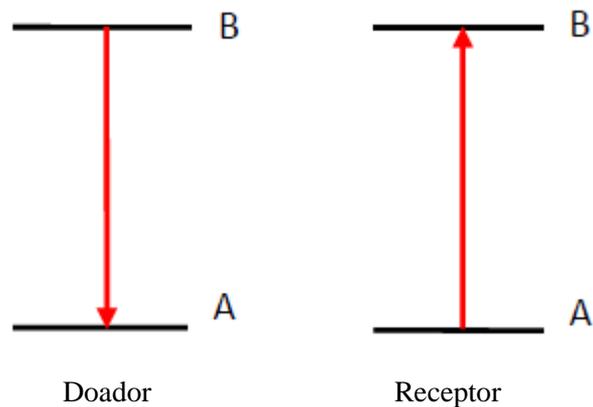
### 3.2.4 Conversão Ascendente por transferência de energia-ETU

A princípio, a ETU foi inicialmente pesquisada com o objetivo de melhorar a eficiência de contadores quânticos no infravermelho. A transferência de energia pode ser usada para aumentar a eficiência de bombeamento dos íons ativos como também pode causar a diminuição da fluorescência através das interações que reduzem o tempo de vida, denominada “quenching”, causadas por relaxação cruzada, por constituir um outro canal de decaimento para o estado fundamental.

Alguns tipos de processos ETU serão esquematizados.

#### Transferência por migração de energia

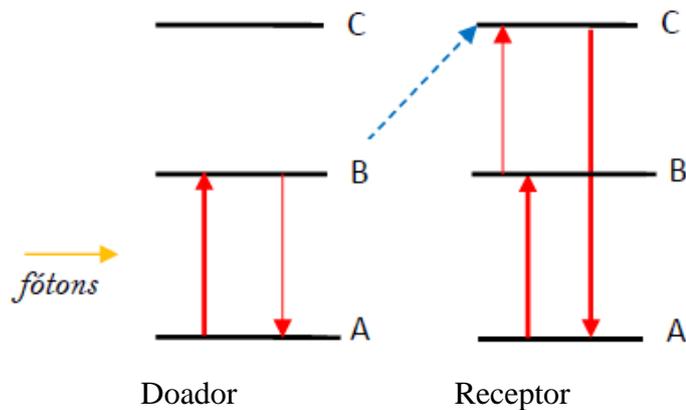
A figura 3.8 mostra um processo simples de transferência de energia por migração de energia. É um processo que ocorre geralmente entre íons idênticos, ou a energia que passa de um doador a um receptor é igual, ou ainda quando a energia passa de um íon doador até outro doador antes de ser transferida para um íon do tipo receptor.



**Figura 3.8** Esquema de transferência de energia por migração.

### Transferência por relaxação cruzada

Se o doador e o receptor são idênticos, os fótons incidentes são absorvidos pelos dois levando-os ao estado excitado **B**. Então, uma transferência de energia coloca o receptor em seu estado **C** e o doador decai a seu estado fundamental. Porém, nestes casos, além da promoção de níveis devido à transferência de energia, os receptores podem ser promovidos a níveis mais altos por outros tipos de interações (figura 3.9).



**Figura 3.9** Esquema de transferência de energia por relaxação cruzada.

# CAPÍTULO 4: MATERIAIS LUMINESCENTES

---

Neste capítulo será abordado o conceito e apresentadas as principais características dos materiais luminescentes, assim como sua influência na interação com o meio e o reflexo de tais interações no processo de luminescência.

## 4.1 Características

Luminescência é a conversão de radiação ou outras formas de energia em luz visível, ocorrendo quando a radiação incidente excita os elétrons da banda de valência, através do gap de energia, para a banda de condução, ao retornarem para banda de valência, fótons são emitidos. Esta emissão por um material luminescente pode ocorrer nas regiões do visível, UV ou IV do espectro [39].

A luminescência é classificada de acordo com o modo de excitação. A fotoluminescência é gerada por radiação eletromagnética (frequentemente ultravioleta), catodoluminescência por um feixe de elétrons, eletroluminescência por uma tensão elétrica, triboluminescência por energia mecânica (por exemplo, trituração), luminescência de raios-X, quimiluminescência pela energia de uma reação química, e assim por diante. Notar que termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação de uma forma diferente de luminescência. Em certos minerais não metálicos e anidros, sobretudo os que contêm elementos alcalino-terrosos, como o cálcio, esta propriedade é normalmente demonstrada apenas durante o primeiro aquecimento, e não no reaquecimento [33]. Conforme a tabela 4.1 que representa a relação dos fenômenos luminescentes.

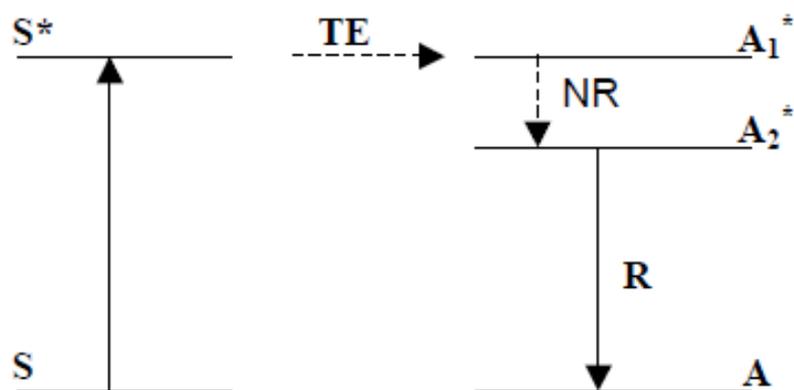
**Tabela 4.1** Fenômenos Luminescentes [33,40]

<b>Fenômeno</b>	<b>Modo de Excitação</b>
Catodoluminescência	Feixe de Elétrons
Eletroluminescência	Campo Elétrico (produzidas por choque de elétrons ou pela passagem de corrente elétrica por gases rarefeitos)
Fotoluminescência	Absorção de Fótons
Quimiluminescência	Reação Química
Radioluminescência	Radiação Ionizante
Sonoluminescência	Ultrassom
Triboluminescência	Atrito (efeito mecânico brusco)

Um material luminescente é também conhecido como fósforo. Em geral esses materiais constituem uma matriz hospedeira contendo impurezas, íons luminescentes, denominados ativadores. Ativadores típicos são metais de transição e íons de terras raras. O sistema hospedeiro + ativador funciona de forma tal que a rede é transparente a radiação incidente, mas o íon é excitado podendo emitir fótons. Sensibilizadores são úteis se o íon ativador não sente a excitação, por não ter um nível energético adequado, sendo assim, a energia é absorvida pelo sensibilizador e posteriormente transferida ao ativador [10].

O íon sensibilizador absorve a radiação e se torna excitado. A transferência de sua energia, devido a interações eletromagnéticas, entre esses íons, pode ocorrer quando o sensibilizador transmite sua energia ao ativador, o qual se torna excitado e pode emitir luz [41].

A figura 4.1, abaixo, mostra este processo de transferência de energia através dos níveis de energia do sensibilizador (S) e ativador (A). Mesmo que o processo de transferência de energia ocorra, o decaimento pode ocorrer de forma não-radiativa e/ou com emissão de luz, onde *absorção por um íon sensibilizador*. Luminescência de um íon ativador estão sendo consideradas estas duas possibilidades, com emissão entre o estado excitado  $A_2^*$  e A, e ausência de emissão de  $A_1^*$  para  $A_2^*$ .



**Figura 4.1** Esquema mostrando a transferência de energia (TE) de S para A. Excitação ou absorção de  $S \rightarrow A_1^*$ , emissão de  $A_2^* \rightarrow A$ . O nível  $A_1^*$ , povoado pela transferência de energia, decai não radiativamente para o nível abaixo  $A_2^*$ . Adaptado de [42].

Algumas possibilidades podem ocorrer durante o processo de transferência de energia, podendo ser decaimento radiativo e não radiativo [42].

Uma interação entre os íons participantes do processo de transferência de energia é necessária, sendo importante a sobreposição das funções de onda do ativador e do sintetizador. Esta transferência pode ser ressonante (quando os níveis de energia do  $S^*$  e  $A^*$  são iguais), ou seja, a diferença de energia entre os estados excitados e níveis fundamentais de S e A são iguais. Também pode ser de maneira não-ressonante, com participação de fônons [41,42].

Conforme já mencionado, em processos não radiativos, a liberação da energia se dá através da emissão de fônons. A temperatura da medida tem um papel fundamental, sendo observado um aumento no processo não radiativo a medida que a temperatura aumenta, chegando até mesmo ao “quenching” da luminescência à temperatura ambiente em algumas matrizes [43].

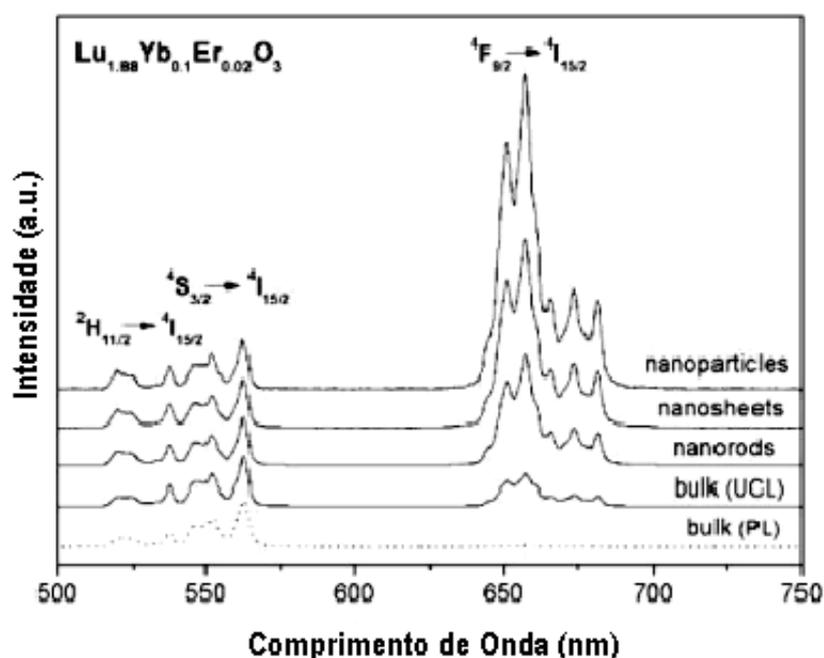
A probabilidade de decaimento não radiativo depende da interação entre o íon e a vibração da rede. Tal análise é feita usando-se teoria de perturbação [41], e observa-se que o processo de emissão de fônons depende do “gap” (região que designa energia que os elétrons não podem ocupar) de energia entre o estado excitado e o próximo nível de energia inferior. Quanto maior o “gap”, menor é a probabilidade de decaimento não radiativo e conseqüentemente maior é a emissão [44]

Aplicações utilizando a fotoluminescência de íons de terras raras têm obtido grande destaque na sociedade. Como por exemplo, podemos citar os íons  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  que emitem no vermelho, verde e azul estão sendo usados em iluminação,

lasers, tubos de raios catódicos, etc. Estes íons apresentam propriedades fotofísicas singulares exibindo espectros com bandas extremamente estreitas e seus complexos apresentam alto rendimento quântico tornando-se promissores na aplicação como marcadores ópticos [10].

## 4.2 Nanocristais

Tratando-se de escalas nanométricas, os efeitos se tornam distintos em comparação aos encontrados em *bulk* (análogo a macroscópico volumar), a qual propriedades espectrais se modificam com a mudança de escala, como representado na figura 4.2 abaixo.



**Figura 4.2** Espectro da luminescência UCL (luminescência de conversão ascendente com excitação em 980nm) e PL (Fotoluminescência com excitação em 380nm) da matriz não estequiométrica  $\text{Lu}_{1,88}\text{Y}_{0,1}\text{Er}_{0,02}\text{O}_3$  em nanocristais e bulk [45].

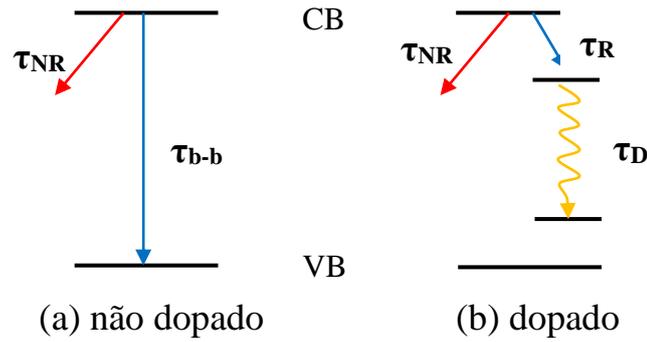
Observando a figura 4.2, é possível afirmar que o nanocristal é mais eficiente do que o *bulk*, pois, ao se tratar de sistemas cristalinos que apresentam menores dimensões do que o raio de *excitação de Bohr*, eles demonstram características muito especiais, como aumento do *gap* de energia (semicondutores) e aumento da probabilidade de transição radiativa. Dentre as vantagens que favorecem a utilização de materiais cristalinos, está o fato de possuírem uma alta seção de choque de absorção óptica ou uma melhor condutividade térmica. No caso de materiais onde o tamanho das partículas é muito menor do que o comprimento de onda da luz visível, escala nano, ocorre a

redução do espalhamento interno de luz. Todavia, os mecanismos de relaxação radiativa e não radiativa são fortemente afetadas para esses nanomateriais pela recombinação não radiativa, que está relacionada com o domínio da superfície quando o diâmetro da partícula  $D$  é menor que o raio de *Borh*,  $\alpha_B (D < 2\alpha_B)$  o que nos leva à desvantagem de uma eficiência quântica baixa [10].

A eficiência de nanocristais luminescentes diminui consideravelmente como um resultado destes processos mecânicos, devido aos danos causados na superfície, onde a morfologia das partículas é alterada de forma imprevisível. Dependendo do método utilizado na fabricação dessas nanopartículas torna-se difícil alcançar um elevado grau de uniformidade de composição [46].

*Bhargava* [47] introduziu uma técnica de dopagem, a fim de eliminar a contribuição não radioativa desses materiais e assim aumentar a luminescência do mesmo, onde inclui-se uma impureza em uma estrutura confinada quanticamente, tornando viável a transferência dos estados superficiais para os estados da impureza. Se a transição induzida pela impureza pode ser localizada como no caso de metais de transição ou elementos terra rara, a eficiência radiativa da emissão induzida pela impureza aumenta significativamente. A vantagem que se pode ter ao colocar um ativador de terra rara ou metal de transição num nanocristal semiconductor é modificar a taxa de transferência de portadores do hospedeiro para a impureza sem alterar os níveis eletrônicos internos figura 4.3 [10]. Isto permite melhorar a eficiência sem mudanças significativas na cromaticidade (é a qualidade de cor caracterizada por seu comprimento de onda dominante ou complementar e sua impureza, independentemente de sua luminosidade.) [48]. Os materiais nanocristalinos isolantes dopados com íon terra rara ou metais de transição apresentam propriedades ópticas significativamente diferentes da maior parte dos materiais. As diferenças apresentados podem ocorrer devido a:

- Efeitos de confinamento sobre os espectros vibracionais dos nanocristais;
- Alteração das bandas eletrônicas da matriz hospedeira;
- Aumento do papel da impureza na superfície, modificando as propriedades ópticas em virtude da desordem superficial.



**Figura 4.3:** Esquema do processo de relaxação em nanocristais: (a) sem impurezas, (b) com impurezas [47].

A eficiência quântica cresce com o decréscimo do tamanho da partícula, pois a taxa de transferência tem uma forte dependência com o tamanho do nanocristal, como ilustrado na figura 4.4 retirada do artigo de Bhargava [49], mostrando dois sistemas distintos,  $ZnS:Mn^{2+}$  e  $Y_2O_3:Tb^{3+}$ .

A eficiência interna para o processo de recombinação visto na figura 4.3 é dada por:

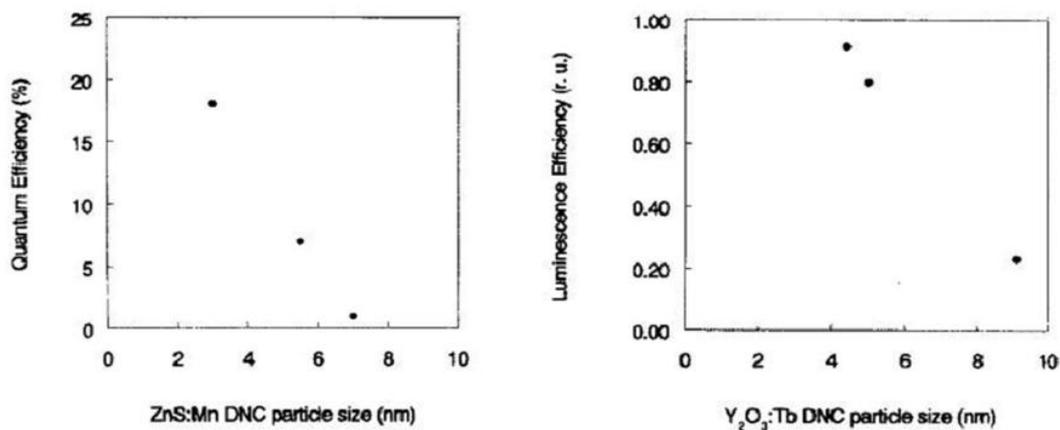
$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (4.1)$$

uma vez que:  $A_{rad}$  e  $A_{nrad}$  são as taxas de relaxação radiativa e não-radiativa respectivamente. O termo  $\tau_{b-b}$  (figura 4.3) é a taxa de recombinação interbanda, que não aparece quando o material é dopado porque é pequena, sendo desprezível já que a relaxação não-radiativa é dominante. A taxa de relaxação não-radiativa deve depender do número de átomos superficiais por unidade de volume, o qual é inversamente proporcional ao tamanho da partícula ( $D$ ). A taxa de relaxação radiativa é proporcional à densidade de impurezas dentro do nanocristal, então, é inversamente proporcional ao volume do nanocristal ( $D^3$ ). Quando se trata de um íon da impureza dentro de um nanocristal temos:

$$\eta = \frac{1}{1 + \beta D^2} \quad (4.2)$$

onde  $\beta$  é igual a  $\frac{A_{rad}}{A_{nrad}}$ .

A equação acima reafirma a forte dependência da eficiência luminescente com o tamanho do cristal.



**Figura 4.4:** Variação da eficiência da luminescência com o tamanho do nanocristal. Esquerda: ZnS: Mn<sup>2+</sup>; Direita: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb<sup>+3</sup>[49].

#### 4.2.1 Interações Nanoscópicas

As interações com dimensões do tipo *nano* ( $10^{-9}$ ), levam a um outro olhar que não seja o convencional. Tais interações podem modificar a luminescência de um material via interações do tipo:

##### -Interação Campo Cristalino

Observa-se que as diferentes propriedades ópticas encontradas, em matrizes hospedeiras, têm certa dependência do campo cristalino. A força do campo cristalino, por exemplo, é o responsável por definir a cor na qual um ativador irá emitir, em outras palavras, determina qual a posição espectral de transição óptica, ligando qualitativamente o sítio no qual o íon luminescente ocupará. Esta posição espectral tem como fator, fazer o íon luminescente sentir as distintas intensidades do campo cristalino, possuindo assim transições ópticas com valores de energia distintos levando a emissão de outras cores [35].

##### -Interação entre luminóforos vizinhos

A partir da interação entre luminóforos vizinhos surgem os novos processos cooperativos, como por exemplo a transferência de energia cooperativa. O espaçamento entre os luminóforos (átomos, íons ou moléculas), ou seja, modificações na nanoestrutura podem levar à mudanças na separação entre luminóforos e portanto surgiram modificações a cerca da probabilidade da transferência de energia.

De acordo com a teoria de Judd-Ofelt, no caso dos terras raras, na transição do tipo dipolo elétrico forçado, a probabilidade de transferência pode ser expressa em

termos de sua dependência radial, dada por:

$$P_{AB} = \frac{\alpha^{(6)}}{R^6} + \frac{\alpha^{(8)}}{R^8} + \frac{\alpha^{(10)}}{R^{10}} + \dots \quad (4.3)$$

sendo  $\alpha^{(6)}$ ,  $\alpha^{(8)}$  e  $\alpha^{(10)}$  as contribuições de dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, respectivamente.

Outros processos cooperativos podem surgir devido a não linearidade da fluorescência induzida por um feixe de bombeio acima de uma potência de corte, onde podemos chamar de avalanche de fótons. Atribui-se ao efeito não linear à existência de relaxação cruzada entre pares de íons vizinhos, sendo necessário que a taxa de relaxação cruzada seja maior que a taxa de relaxação natural, para que seja autossustentável [35].

### - Acoplamento elétron-fônon

O acoplamento elétron-fônon interfere de forma direta na luminescência do material. A estrutura cristalina leva à mudança da intensidade do acoplamento, o qual varia de sítio à sítio. A geometria, constituintes da interface e do meio externo também funcionam como variáveis de interação elétron-fônon. Tais mudanças podem influenciar a relaxação da polarização da transição eletrônica através da modificação da largura de linha homogênea e a relaxação de população dos estados excitados eletrônicos ao modificar os tempos de vida. Para obter uma melhor luminescência, é necessário conhecer bem o hospedeiro, para manipular a energia dos fônons, ter controle do tamanho dos nanocristais para modificar os espectros dos mesmos e dominar as interações interfaciais [10].

Em nanocristais isolados, é observado um espectro discreto, que se dá ao fato de ocorrerem mudanças na densidade de estados dadas pelo efeito de tamanho finito, algo que não é visto em sistemas *bulk*, pois apresentam um espectro de faixa contínua. Quando se trata de cristais em escalas micro ( $10^{-6}$ ) e nano ( $10^{-9}$ ), é observado as mudanças na forma da evolução temporal da emissão e a redução das taxas de decaimento quando se vai para a menor escala. O mecanismo exato responsável por uma relaxação eletrônica residual em nanomateriais é objeto de uma investigação contínua [50].

O que torna as amostras nanocristalinas e microcristalinas terem uma diferença significativa dos tempos de vida radiativos de amostras, são as mudanças produzidas pelo meio circundante a nanopartícula. Os efeitos esperados para uma partícula que

possui tamanho menor do que o comprimento de onda local do campo elétrico atuante sobre o íon ativador é determinado por efeitos combinados do meio interno e externo à nanopartícula, ou seja, o meio contido pela nanopartícula e o meio que preenche os vazios [51].

A fim de examinar o papel do meio envolvendo nanopartículas de  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ , Meltzer [51] comparou medidas do tempo de vida da fluorescência do estado  ${}^5D_0$  do  $Eu^{3+}$  cercado por ar (índice de refração do ar  $n=1$ ) e em demais líquidos com diferentes índices de refração, observando um forte efeito do meio circundante sobre o tempo de vida médio de forma que o tempo de vida diminuía conforme aumentava o índice de refração.

O tempo de vida radiativo de uma transição eletrônica de um íon incrustado num meio é dado por [52]

$$\tau = \frac{1}{f_{dip.el.} \frac{\lambda_0^2}{\left[\frac{1}{3}(n^2+2)\right]^2 n}} \quad (4.4)$$

onde :  $f_{dip.el.}$  é a força de oscilador de uma transição do tipo dipolo elétrico,  $\lambda_0$  é o comprimento de onda no vácuo e  $n$  o índice de refração.

A partir da mudança da densidade de estados de fótons (meios no qual a velocidade da luz diminui) e modificação na polarizabilidade do meio envolvente, surge a dependência do tempo de vida radiativo com o índice de refração. Quando o tamanho das nanopartículas é muito inferior ao comprimento de onda da luz, substituímos na equação (4.2) o  $n$  por  $n_{eff}$  que é definido por Meltzer [51].

$$n_{eff} = x \cdot n_{Y_2O_3} + (1 - x) \cdot n_{med} \quad (4.5)$$

sendo  $x$  a representação da fração do espaço ocupado pelas nanopartículas. A necessidade de introduzir um índice de refração efetivo para o meio, que considera a proporção de nanopartículas no meio e seu índice de refração médio dos meios comunicantes ( $n_{med}$ ).

### 4.3 Influência da Matriz Hospedeira

Ao considerar os principais fatores responsáveis pelas diferentes propriedades espectrais de um determinado íon em diferentes matrizes hospedeiras, podemos observar que ao aumentar a covalência, que é caracterizada pelo compartilhamento de

um ou mais pares de elétrons entre átomos, causando uma atração mútua entre eles e que mantêm a molécula resultante unida, a interação entre os elétrons é reduzida, uma vez que a energia eletrônica com a energia que é determinada pela alteração da interação eletrônica é menor com a covalência crescente [42].

Outro fator que descreve a influência da matriz hospedeira sobre as propriedades ópticas de um íon é o campo cristalino. Este gera um campo elétrico ao redor do íon em questão. A posição espectral de certa transição óptica é determinada pela força do campo cristalino. Entretanto, o campo cristalino é responsável pela divisão de algumas transições ópticas: diferentes matrizes hospedeiras – diferentes áreas cristalinas – diferente divisão. Desta forma, o centro óptico pode servir como uma sonda ao respeito das imediações ou vizinhanças: rendimento quântico fluorescente observado devido à simetria do sítio [35].

#### **4.4 Aplicações dos fósforos em termometria**

A termometria de fósforos consiste em revestir de uma superfície de interesse com um fósforo, estimular as características de fluorescência e analisar a dinâmica da luz emitida. Esta técnica tem sido aproveitada para medições indiretas (sem contato) em ambientes hostis de altas temperaturas.

Freqüentemente, os materiais luminescentes são usados como revestimento nas superfícies de interesse. A dependência da temperatura do material luminescente é uma função da matriz hospedeira e da quantidade de ativador (terra rara) adicionado. [53]

A emissão luminescente tem várias características que podem ser sensíveis à temperatura, tais como:

- ✓ Tempo de vida;
- ✓ Tempo de subida;
- ✓ Intensidade da fluorescência;
- ✓ Taxa de intensidade de fluorescência

A termometria de fósforos é praticamente imune a erros comuns em pirometria óptica, tais como, emissividade e sensibilidade à luz difusa. Ainda, a termometria de fósforos tem a vantagem que a camada de fósforo adapta-se à forma do objeto, com isso é possível medir temperaturas em elementos de difícil acesso.

Desenvolvimentos recentes demonstram que a termometria de fósforos é flexível

e bem-sucedida em muitas aplicações, tais como:

- ✓ Turbina a gás;
- ✓ Pistão e válvulas do motor de combustão interna;
- ✓ Estudos de pirólise;
- ✓ Para ensaios supersônicos e hipersônicos em túneis de vento.

Além das medições de superfície, a técnica também foi estendida para medir a temperatura das gotículas, aerossóis e gases.

A comparação da técnica de termometria de fósforos em relação às técnicas convencionais é dependente da aplicação. Há uma mistura de características como exatidão, custo, tempo, viabilidade, durabilidade e intrusão, que vão garantir algumas técnicas serem mais favoráveis do que outras.

# CAPÍTULO 5: SENSORIAMENTO DE TEMPERATURA

---

Sensores ópticos de temperatura constituem uma ampla classe de dispositivos comercialmente disponíveis, podendo ser aplicados quando os sensores convencionais não podem ser utilizados; por exemplo, em ambientes onde existe interferência eletromagnética. Os métodos de sensoriamento óptico que mais se destacam são aqueles desenvolvidos a partir das técnicas baseadas na interferometria, espalhamento Raman e de Brillouin e na fluorescência. Um grande número de sensores tem sido desenvolvido baseado nas técnicas de fluorescência, sendo as mais comuns dentre elas as que utilizam o tempo de vida de fluorescência e a razão da intensidade de fluorescência (RIF) [54].

Para se obter um sensor eficiente utilizando-se das técnicas que envolvem fluorescência, não se faz necessário apenas que os níveis de energia sejam opticamente acoplados com o estado fundamental, mas também que eles possuam uma baixa taxa de transição não radioativa entre si. Um vasto número de íons terras raras tais como  $\text{Pr}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\text{Sm}^{+3}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Ho}^{+3}$ ,  $\text{Er}^{+3}$  e  $\text{Yb}^{+3}$  satisfazem condições descritas acima. O princípio deste tipo de sensor é baseado na variação da dependência com a temperatura de determinada propriedade da luz para um comprimento de onda específico [54].

## 5.1 Razão da Intensidade de Fluorescência (RIF)

Esta técnica mede a temperatura de determinado material, fundamentada na razão entre as intensidade de fluorescência emitidas, decorrentes das transições radiativas entre dois níveis eletrônicos que estejam suficientemente próximos (estando em quase-equilíbrio-térmico) ou termicamente acoplados. Estando nessas condições, os níveis energéticos devem obedecer à distribuição de população ou de Maxwell. É importante ressaltar que as intensidades emitidas são proporcionais a população de cada nível de energia. A razão de intensidade de fluorescência a partir de dois níveis termicamente acoplados é dada por [55]:

$$RIF = \frac{N_2}{N_1} = \frac{I_{2j}}{I_{1i}} = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} \exp \left[ -\frac{\Delta E}{kT} \right] = C \exp \left[ -\frac{\Delta E}{kT} \right] \quad (5.1)$$

Onde:  $N_i$ ,  $I_i$ ,  $g_i$  e  $\sigma_{ij}$   $\omega_i$ , são respectivamente, o número de íons, a intensidade de

fluorescência, a degenerescência dos níveis de energia, a seção de choque de emissão e a frequência angular das transições a partir dos níveis acoplados superior ( $i=2$ ) e inferior ( $i=1$ ) para nível final  $j$ ;  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os níveis termicamente acoplados,  $K$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta e  $C = g_2 \sigma_2 j \omega_{2j} / g_1 \sigma_1 \omega_{1j}$

A sensibilidade do sensor ( $S$ ) é um parâmetro importante, uma vez que a mesma é quem vai determinar a qualidade do sensor. Ela é dada através da equação abaixo:

$$S = \frac{d(RIF)}{dT} = \frac{C\Delta E}{kT^2} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \quad (5.2)$$

Sensibilidade ( $S$ ) é definida matematicamente como a derivada da razão da intensidade de fluorescência em relação á temperatura absoluta.

A sensibilidade máxima ( $S_{\max}$ ) para cada configuração de sensor é obtida através da derivada da expressão de sensibilidade em relação á temperatura, igualando a zero, conforme é demonstrado abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dT} &= -\frac{2C\Delta E}{kT^3} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] + \frac{C}{T^2} \left(\frac{\Delta E}{kT^2}\right) \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] = 0 \\ -2T + \frac{\Delta E}{k} &= 0 \\ T_{\max} &= \frac{\Delta E}{2k} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Esta é uma condição necessária, mas não suficiente, para se obter o ponto máximo de uma função. Portanto é interessante notar que:

- I.  $S'(T) = 0$  e  $S''(T) > 0 \rightarrow T$  é o ponto de mínimo local.
- II.  $S'(T) = 0$  e  $S''(T) < 0 \rightarrow T$  é o ponto de máximo local.

Substituindo  $T_{\max}$  na expressão de  $S$ , é encontrado assim  $S_{\max}$ :

$$\begin{aligned} S_{\max} &= \frac{C\Delta E}{k} \left(\frac{2k}{\Delta E}\right)^2 \exp\left[-\frac{\Delta E}{k} \cdot \frac{2k}{\Delta E}\right] \\ S_{\max} &= \frac{C\Delta E}{k} \cdot \frac{4k^2}{\Delta E^2} \exp(-2) \\ S_{\max} &= \frac{4kC}{\Delta E} \exp(-2) \end{aligned} \quad (5.4)$$

# 6. PRINCÍPIOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

---

A caracterização de materiais é uma etapa de fundamental importância no meio científico, uma vez que, tais princípios são norteadores e reveladores no processo de interpretação, tratamento de dados e discussão dos resultados.

Neste capítulo serão apresentados os princípios teóricos e experimentais das técnicas de caracterização usadas no desenvolvimento da pesquisa.

## 6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).

Nesta dissertação, a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para avaliar as características microestrutural das amostras.

O fundamento básico da técnica de microscopia de varredura consiste na emissão de feixe de elétrons originado por um filamento de Tungstênio incidente sobre a amostra, ocasionando assim a emissão de diversos sinais decorrentes desta interação. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.) [56,57].

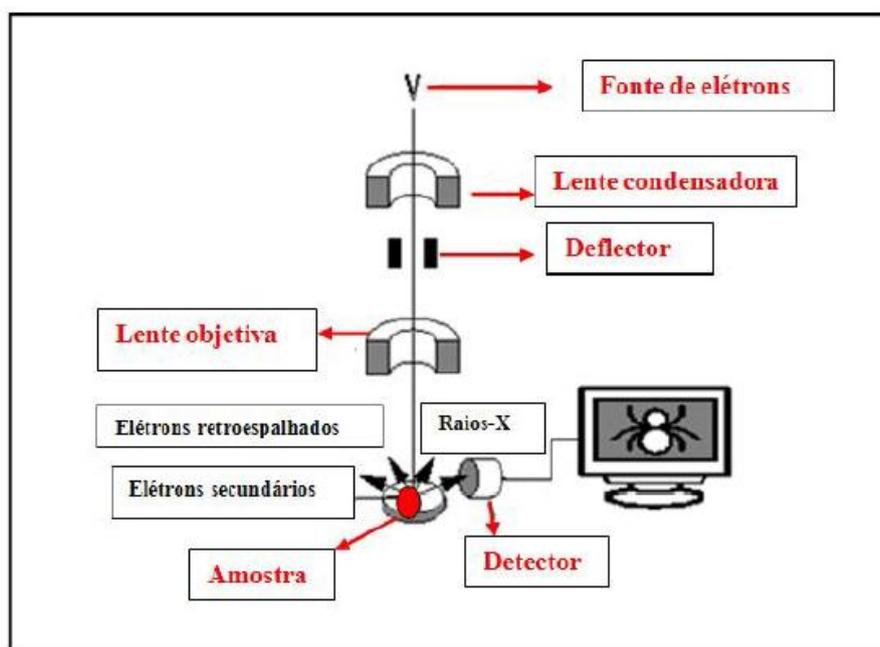
A partir dos tipos de radiação emitida, obtém-se diferentes características:

-Imagem por elétrons secundários: os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50 eV), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). Na configuração física dos MEV comerciais, somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à

absorção pela topografia da superfície [57]

-Imagem por elétrons retroespalhados: Constitui-se pela radiação emitida pela amostra na qual ocorre mudança na trajetória do elétron, sem que haja alteração considerável de sua energia cinética (interação elástica), com isso os elétrons são emitidos da amostra com energia variando de 50 eV ao valor da energia dos elétrons primários. Imagens com contraste composicional e topográfico, gerado a partir do número atômico e do relevo da amostra respectivamente, consistem no ponto forte desta análise [58].

A figura 6.1, ilustra os componentes presentes em um microscópio eletrônico de varredura.



**Figura 6.1:** Esquema de funcionamento do aparelho de microscopia eletrônica de varredura [58].

O princípio da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva está baseada na identificação dos raios-X gerados por interações inelásticas entre o feixe e a amostra, os raios se formam pela transição de elétrons entre os níveis de energia dos átomos da amostra, estas transições proporcionam a emissão de fótons que são característicos de cada tipo de átomo, permitindo assim sua identificação. É possível obter uma identificação química qualitativa e quantitativa [59].

O aparelho utilizado foi da marca HITACHI, modelo TM 1000, fonte de elétrons de filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de aumento até dez mil vezes, como pode ser visto na figura 6.2 abaixo.

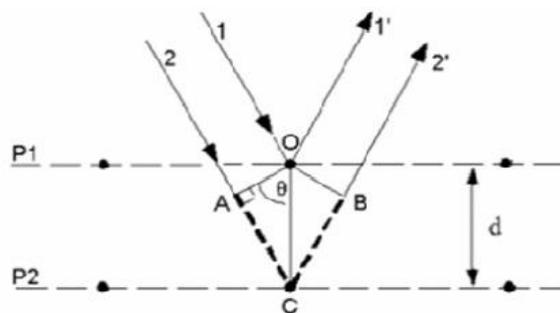


**Figura 6.2:** Microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca HITACHI, modelo TM 1000

## 6.2 Difração de Raios-X (DRX)

O princípio da técnica de difração consiste na incidência de raios-X sobre um determinado material sólido, onde o fóton da radiação incidente colide com os elétrons dos átomos da amostra, tendo sua trajetória modificada sem perda de energia. Se os átomos da amostra possuir em um arranjo cristalino bem definido, com distâncias próximas ao comprimento de onda da radiação incidente, pode-se observar que as relações de fases entre os espalhamentos se tornam periódicas, ou seja, resultam numa interferência construtiva, permitindo com que os efeitos de difração sejam verificados para alguns ângulos [58].

A Lei de Bragg, descreve os princípios básicos da técnica de difração de raio x, uma vez que a mesma é estruturada no espalhamento elástico de raio-x por uma rede periódica. Observe a figura 6.3 abaixo:



**Figura 6.3** Difração de raios-X [58].

A partir da imagem tem-se a seguinte equação:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (6.1)$$

onde  $n$  é o número inteiro, que designa a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  é a distância interplanar que está em função dos índices de Miller ( $h, k$  e  $l$ ) que correspondem aos planos da estrutura cristalina da amostra,  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios-X, localizado entre o eixo incidente e os planos cristalinos (P1 e P2).

Através da análise da figura 6.3 e da interpretação da equação é possível concluir que a diferença de caminhos de dois raios incidentes em planos vizinhos sofre interferência construtiva (em alguns dos casos).

É possível obter a difração de raios-X através de alguns métodos:

**-Método Laue:** é aplicado a monocristal, sob ação de um espectro contínuo de raios-X, onde os feixes difratados são recebidos por um filme. A disposição dos pontos na figura de difração indicará o tipo de simetria do cristal. No entanto, esse método é bastante utilizado para orientação de cristais [35].

**-Método Pó:** é utilizado em grãos policristalinos, submetidos a uma radiação monocromática. No processo de identificação das substâncias é necessário fazer um comparativo dos difratogramas da amostra com o padrão difratométrico, onde será permitido obter informações a respeito da estrutura cristalina e analítica dos materiais.

**-Método Rietveld:** este mecanismo é feito ponto a ponto, 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 [35].

A partir do estudo de um difratograma é possível obter importantes informações sobre o material em questão. São elas:

- ✓ Altura dos Picos: indicam a cristalinidade. Quanto mais estreita a largura do pico mais cristalina é a amostra.
- ✓ Intensidade dos Picos: ligado ao número de planos com o mesmo espaçamento.
- ✓ Intensidade absoluta: esta relacionada com o número de elétrons de cada material. Quanto maior a densidade eletrônica dos átomos, mais eficiente é a difração do raio-X.

✓ Posições dos Picos: relacionados com as distâncias interplanares.

- **Fórmula de Scherrer:** permite mensurar o diâmetro médio dos cristalitos, através da Lei de Scherrer:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.2)$$

Onde d corresponde ao diâmetro médio das partículas,  $\lambda$  é comprimento de onda,  $\beta$  é a largura máxima (em radiano) para metade da intensidade máxima, k é uma constante (0,9 para partículas esféricas) e  $\theta$  é o ângulo Bragg.

Nesta pesquisa foram utilizados os métodos de Rietveld e de Scherrer.

### 6.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que pode proporcionar, em poucos segundos, informação química e estrutural de quase qualquer material, composto orgânico ou inorgânico permitindo assim sua identificação.

Sua análise se baseia na luz, monocromática e de determinada frequência, espalhada ao incidir sobre o material a ser estudado, cuja maior parte da luz espalhada também apresenta a mesma frequência daquela incidente. Somente uma pequena porção da luz é espalhada inelasticamente frente às rápidas mudanças de frequência, devido à interação da luz com a matéria, e é uma característica intrínseca do material analisado e independe da frequência da luz incidente. A luz que manteve a mesma frequência da incidente não revela qualquer informação sobre o material e é chamada de espalhamento Rayleigh, mas aquela que mudou revela a composição molecular deste mesmo e é conhecido como espalhamento Raman [60].

# 7. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

---

Materiais inorgânicos luminescentes à base de íons lantanídeos têm sido amplamente investigados devido à sua vasta gama de aplicações em fotônica. De particular interesse, pós dopados com terras-raras (TR) têm encontrado diversas aplicações tais como fósforos em lâmpadas e displays [61]. Vale salientar que, a escolha de um material hospedeiro com pequena energia de fônons é de suma importância já que canais de relaxamento eletrônicos não radiativos (multi-fonônicos) são prejudiciais para o rendimento quântico da luminescência e nesta categoria os materiais fluoretos têm se destacado entre outros sistemas fluorescentes. Fluoretos nanoestruturados têm sido preparados através de diferentes métodos, tais como a precipitação a partir de soluções aquosas e não-aquosas, micelas reversas e síntese hidrotérmica [62]. Possíveis vantagens do método hidrotérmico em relação a outros tipos de crescimento do cristal incluem a capacidade para criar as fases cristalinas que não são estáveis ao ponto de fusão. A principal desvantagem de tal método é o uso de recipientes de pressão (autoclaves). Por outro lado, a técnica de síntese por combustão (SC), é um método de baixo custo de fabricação e de elevado rendimento, muito popular, utilizado na produção de vários pós-óxido cristalino monofásico ou multifásico [63-65].

Neste capítulo, serão abordadas as etapas experimentais no processo de fabricação das amostras, utilizando a técnica de síntese por combustão. Estão apresentados abaixo os reagentes utilizados, com os graus de pureza e os respectivos instrumentos experimentais usados em cada metodologia do projeto.

## **-Reagentes:**

- ✓ Nitrato de Alumínio:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Sigma, 99%;
- ✓ Nitrato de Estrôncio:  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , Fluka, P.A.;
- ✓ Fluoreto de Amônio:  $\text{NH}_4\text{F}$ , Sigma P.A.;
- ✓ Uréia:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  Sigma, Sigma, 99,5%;
- ✓ Glicina:  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Sigma, 99,5%;
- ✓ Nitrato de Érbio:  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 99,9%.

## **-Materiais e Métodos:**

- ✓ Deionizador; QUANTUM™ Ex Ultrapure Organex Cartridge MILLIPORE
- ✓ Balança eletrônica – ACCULAB;
- ✓ Fornos 1200 °C – QUIMIS, JUNG;
- ✓ Mesas ópticas – Smart table UT, Torlabs;
- ✓ Conjunto de lentes e espelhos;
- ✓ Laser UV Contínuo – Quantel Brio;
- ✓ Filtros ópticos;
- ✓ Fibras ópticas;
- ✓ Chapa aquecedora com controlador de temperatura – IKA C-MAG H7;
- ✓ Espectrofotômetro - Ocean Optics USB4000;
- ✓ Monocromador e fotomultiplicadora;
- ✓ Osciloscópios – Tektronics TDS 2012B;
- ✓ Computador.

### **7.1 Metodologia**

O método de combustão é uma excelente técnica para o preparo de materiais micro e nanocristalinos, pela facilidade na obtenção de óxidos mono ou multifásico com elevada pureza, ter um alto rendimento e ser de baixo custo de preparação. Sabendo-se que a mistura do reagente ocorre em nível molecular e em solução, pode-se obter o produto final na forma porosa com alta homogeneidade, considerando que durante a combustão ocorre a vaporização de possíveis impurezas do precursor [66-68]

Uma das principais vantagens oferecidas neste processo, em relação as outras técnicas mencionadas anteriormente, é a obtenção de produtos nanoparticulados de grande interesse por utilizar a energia liberada pelo aquecimento de uma reação redox extremamente exotérmica, autosustentável e vigorosa. Os precursores usados nesse processo são os nitratos do metal (oxidantes) e o combustível (reduzidor), como ureia, glicina, carboxihidrazina (apresentando a vantagem particular de prevenir possíveis contaminações com o carbono) [69,70].

O início da reação ocorre a temperaturas, relativamente baixas, na faixa de 300°C (quando glicina) e a 500°C (quando uréia), onde a mistura se decompõe, desidrata e inflama após de 3 a 5 minutos, liberando uma quantidade de gases para logo

formar um produto altamente poroso [70-74]. A energia liberada pela reação pode aquecer o sistema a temperaturas superiores a 1500 °C. Quanto maior a quantidade de gases eliminados durante a reação, maior a desintegração dos aglomerados o processo atinge temperaturas elevadas, formando produtos com regiões micro e nanoporosas. O produto obtido na forma de pó é homogêneo, de alta pureza e possui maior área superficial quando comparado ao método cerâmico [72-75]

As principais vantagens do método de combustão são: simplicidade do processo e a energia relativamente baixa pra iniciar a reação, além de ser uma técnica direta de síntese de sólidos inorgânicos [76].

Algumas considerações gerais são importantes no preparo das amostras: a estequiometria adequada do combustível em relação aos nitratos (oxidantes), de maneira a se obter a liberação máxima de energia para a reação. A razão entre o combustível e nitratos (mistura redox) de tal forma que reajam completamente, pode ser baseada no cálculo das valências oxidantes e redutoras totais dos componentes da mistura [77,78].

Na química de propelentes, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub> são os produtos usuais de uma reação de combustão. Logo, C e H, são elementos redutores com as valências correspondentes a +4 e +1; o O<sub>2</sub> é considerado um elemento oxidante, com valência -2, e o N<sub>2</sub> com valência zero [78].

Metais trivalentes como Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ou TR(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> apresentam valência total igual a -15. Da mesma forma, combustíveis como Uréia (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) e Glicina (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H) apresentam valência igual a +6 e +9, respectivamente. Tais combustíveis se diferenciam pelo seu poder redutor e na quantidade de gases que eles geram, influenciando assim nas características do produto de reação, uma vez que, quanto maior a quantidade de gases liberados, maior o calor dissipado. A Uréia é o combustível mais rentável financeiramente e o que gera a mais alta temperatura no meio reacional. Usando Uréia como combustível leva a um tipo de combustão flamejante [78].

## **7.2 Preparação das amostras SrF<sub>2</sub> usando a técnica de síntese por combustão**

No processo de fabricação das diversas amostras de Fluoreto de Estrôncio, SrF<sub>2</sub> dopados com Érbio e SrF<sub>2</sub> codopados com Érbio e Alumínio, foram seguidos diversas etapas, tal como mostrado ilustrativamente nas figuras 7.1-7.6.

Através de cálculos estequiométricos determinou-se a quantidade de reagentes a

serem utilizados. A figura 7.1 mostra a pesagem dos insumos químicos, após os cálculos.

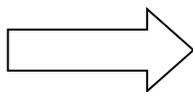


**Figura 7.1** Pesagem dos reagentes.

Assim realizado o processo de pesagem, o seguinte passo foi a mistura: uma solução aquosa de Fluoreto de Amônio ( $0,025 \text{ g/mL}$ ), foi preparada e adicionada lentamente, gota a gota, sob agitação constante e a temperatura ambiente, por um período de 5 minutos (ver figuras 7.2 e 7.3).



**Figura 7.2** Fluoreto de Amônio



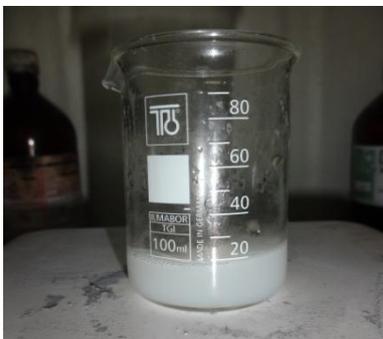
**Figura 7.3** Adição do Fluoreto de Amônio

Esta solução permaneceu sob agitação e temperatura constantes por 60 minutos, conforme é mostrado na figura 7.4.

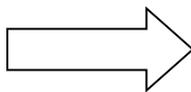


**Figura 7.4** Homogeneização da solução

Posteriormente, a solução leitosa resultante foi depositada em um cadinho de porcelana e levada ao forno pré-aquecido, a 310 °C (quando o combustível utilizado na amostra era a Glicina) e a 500 °C (quando o combustível utilizado era a Uréia). Etapas representadas nas figuras 7.5 e 7.6.



**Figura 7.5** Solução leitosa



**Figura 7.6** Síntese de combustível

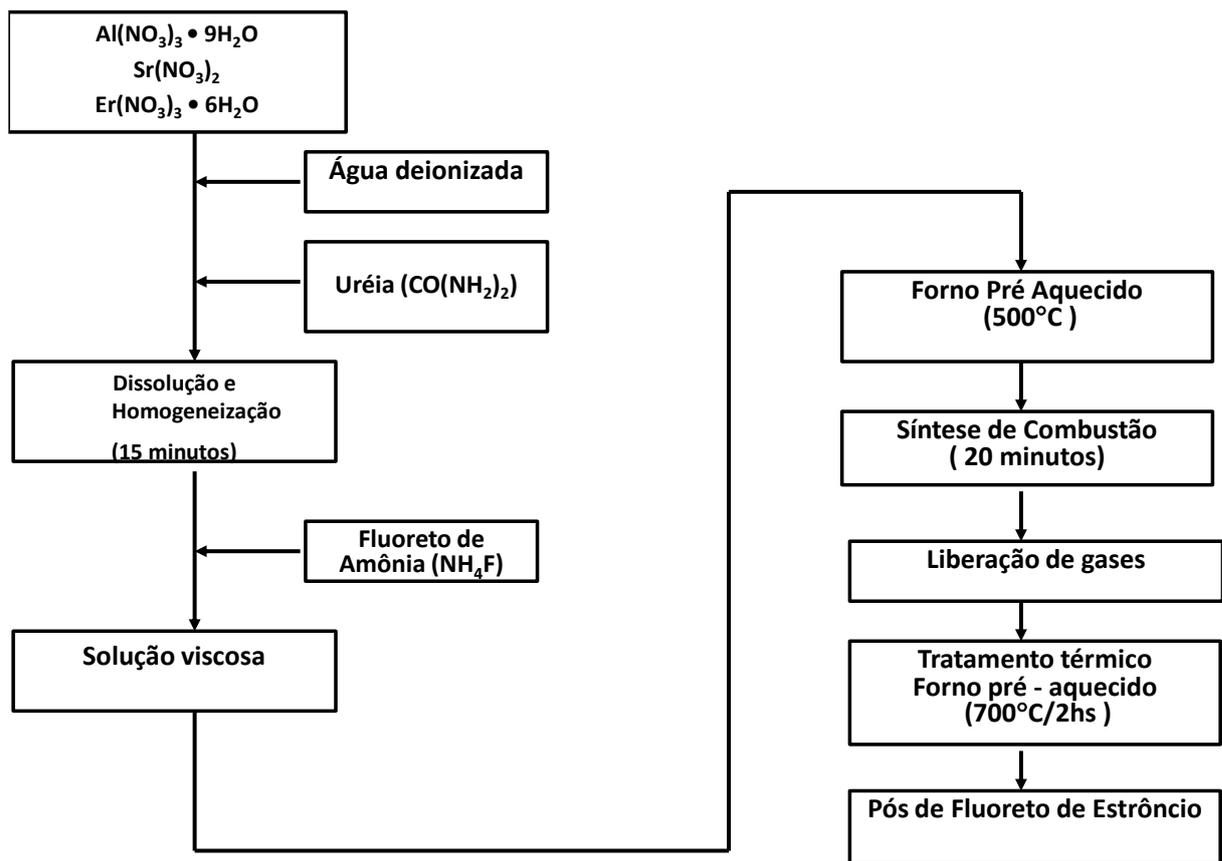
Finalmente os pós foram sinterizados a 700 °C durante 2 horas, com uma velocidade de aquecimento de 50 °C/h e uma velocidade de resfriamento de 100°C/h.

O produto final obtido, após o tratamento térmico, está ilustrado na figura 7.7.

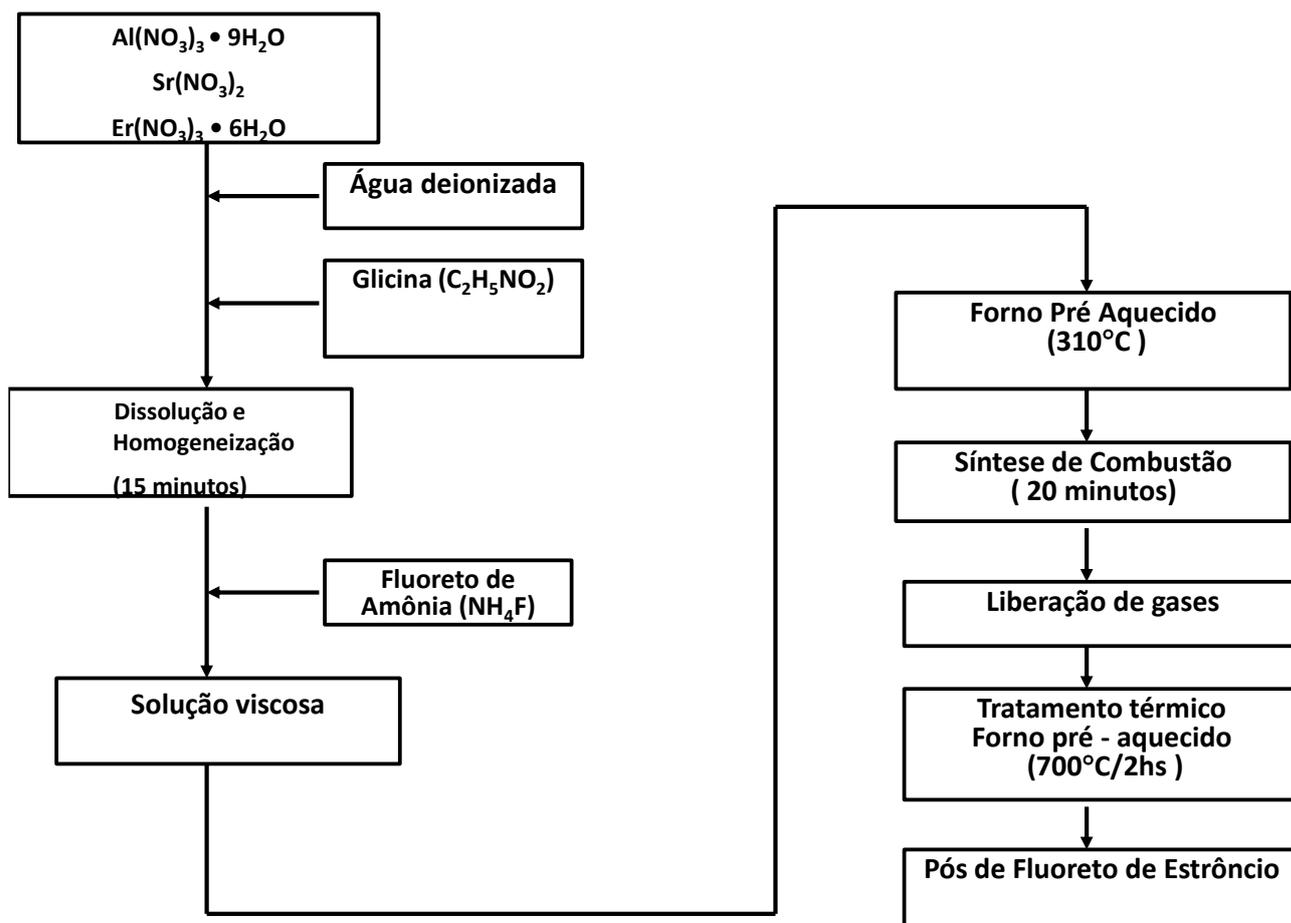


**Figura 7.7** Amostra após sinterização

Também é possível, esquematizar o processo de preparação através de um fluxograma. O fluxograma abaixo apresenta cada etapa da metodologia utilizada no processo de preparação das amostras. Nos diagramas abaixo têm-se a fabricação dos pós nanocristalinos de  $\text{SrF}_2(\text{Er})$  utilizando a Uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) como combustível e o Nitrato de Alumínio Nonohidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (figura 7.8) e no diagrama seguinte (figura 7.9), a mesma etapa com a presença do combustível Glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ).



**Figura 7.8:** Fluxograma etapas preparação amostra SrF<sub>2</sub>:Er(3wt%) Al(20wt%) preparados com Uréia.



**Figura 7.9:** Fluxograma etapas preparação amostra SrF<sub>2</sub>:Er(3wt%)Al(00) e SrF<sub>2</sub>:Er(3wt%) Al(20wt%) preparados com Glicina.

### 7.3 Caracterização das Amostras

A estrutura cristalina do pó foi analisada através da técnica de caracterização de difração de raios-X (DRX).

O difratômetro utilizado foi Bruker AXS D8 Advance (Cu K<sub>α</sub> radiation, 40 kV e 40 mA), configurado para operação em Bragg-Brentano θ/θ. Os padrões de difração foram coletados em uma geometria plana com 0,02 graus e tempo de 30 segundos. Por outro lado, com o intuito de ter uma aproximação refinada dos espectros de DRX das nossas amostras, foi utilizado o programa de refinamento de Rietvel. Os dados do DRX foram refinados usando o método Rietveld com o software GSAS [79] usando a interface gráfica EXPGUI [80]. Esta caracterização foi realizada em parceria com a UFF (Universidade Federal Fluminense).

A morfologia da superfície dos pós foi estudada através do microscópio

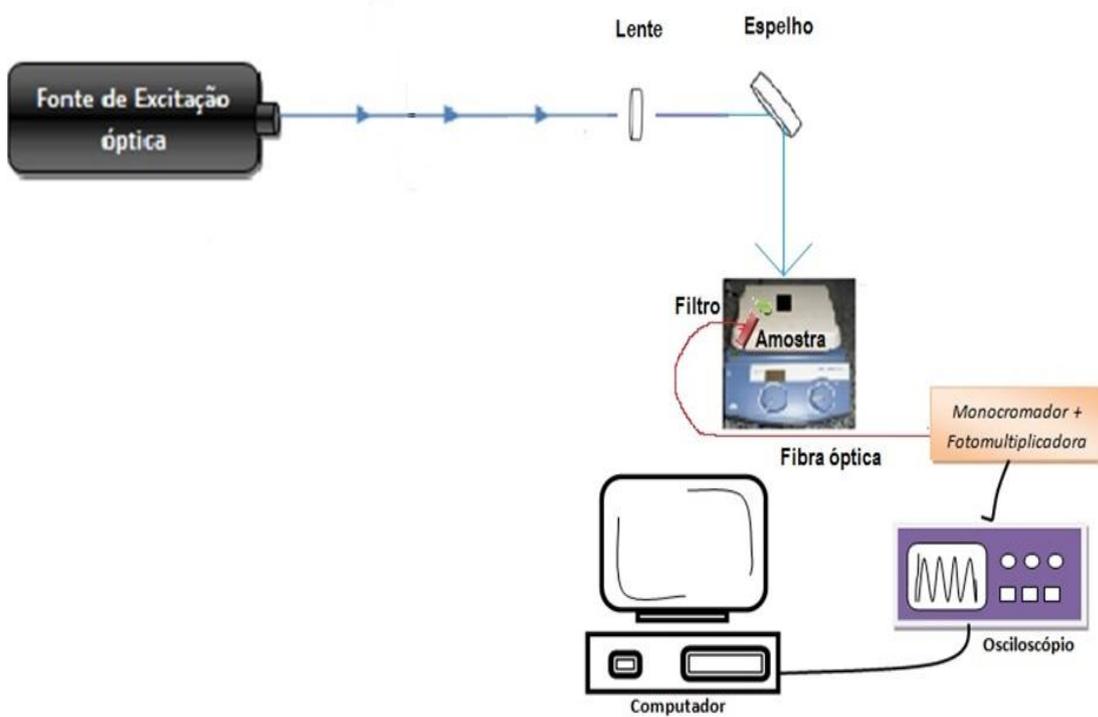
eletrônico de varredura (MEV) de marca Hitachi TM-1000 acoplado com um detector de energia dispersiva de raios X (EDX). Usando uma tensão de aceleração de 15 Kv, a imagem foi obtida através de detector eletrônico de retro-espalhamento.

A caracterização óptica das cerâmicas dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e o estudo da influência da temperatura nas características da fluorescência foram feitos no laboratório de óptica do instituto de pesquisas em ciências materiais da UNIVASF.

A emissão de fluorescência CAE das amostras foi obtida excitando as amostras com um laser de diodo portátil (BWF 975 contínuo (CW) infravermelho (975 nm; 100 mW), e usando uma lente de 5 cm de distância focal. A luz do laser foi direcionada à superfície frontalmente e a coleção da fluorescência foi feita por reflexão. Os espectros de luminescência foram coletados usando um espectrômetro Ocean Optics USB4000 e uma fibra óptica. A luz do laser foi dispersa pelo uso de um filtro óptico de corte.

Da mesma forma, com o objetivo de interpretar a influência da temperatura nas características da fluorescência, as amostras de  $\text{SrF}_2$  dopadas com Érbio foram esquentadas usando uma chapa aquecedora com controle de temperatura. As amostras foram aquecidas gradativamente a partir da temperatura ambiente até  $400^\circ\text{C}$  (quando o combustível utilizado era a Glicina) e até  $350^\circ\text{C}$  (quando o combustível utilizado era a Uréia). Posteriormente foram feitos os ajustes dos dados experimentais no programa OriginPro8, e obtidos alguns parâmetros, tais como a sensibilidade do material.

A figura 7.10 representa o aparato experimental utilizado para detectar a fluorescência das cerâmicas dopadas com Er (3%). Inicialmente foram obtidos os espectros luminescentes das amostras em temperatura ambiente, ou seja, com a chapa aquecedora desligada.



**Figura 7.10** Aparato experimental utilizado para detectar a influência temperatura sobre a fluorescência.

Para obtenção dos espectros Raman, foi utilizado um microscópio Raman Witek 300, com uma lente objetiva de 20 X e 660 linhas/ mm. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

# 8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos, tanto no processo de caracterização assim como na análise e interpretação dos mesmos.

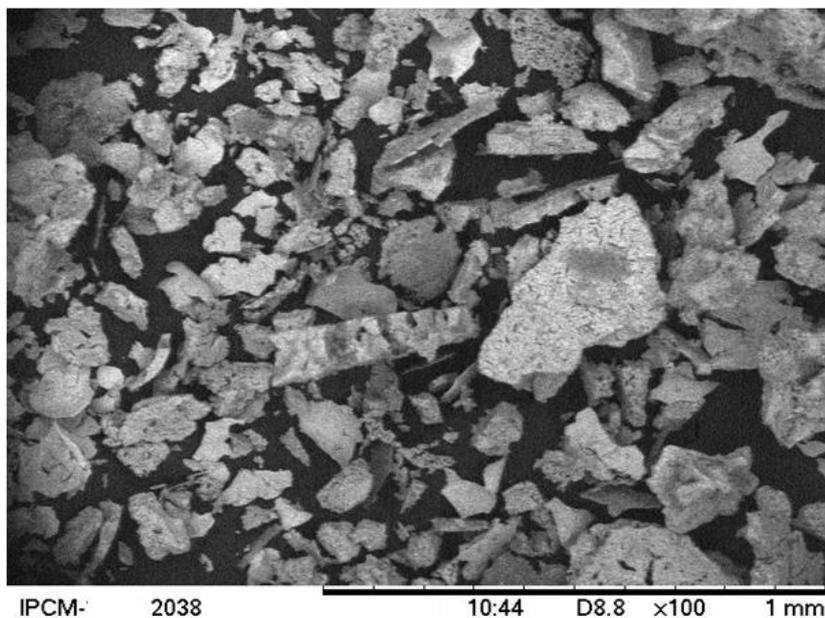
A seção 8.1 abordará as mudanças estruturais que aconteceram nos nanocristais de  $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$  quando adicionados o elemento químico Alumínio no processo de fabricação (a diferentes combustíveis: Uréia e Glicina), em 8.2 o processo de conversão ascendente nas amostras e em 8.3 a investigação das propriedades de luminescência e de sensoriamento térmico através da técnica das razões de intensidade de fluorescência (RIF).

## 8.1 Estudo das mudanças estruturais nos nanocristais de $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$

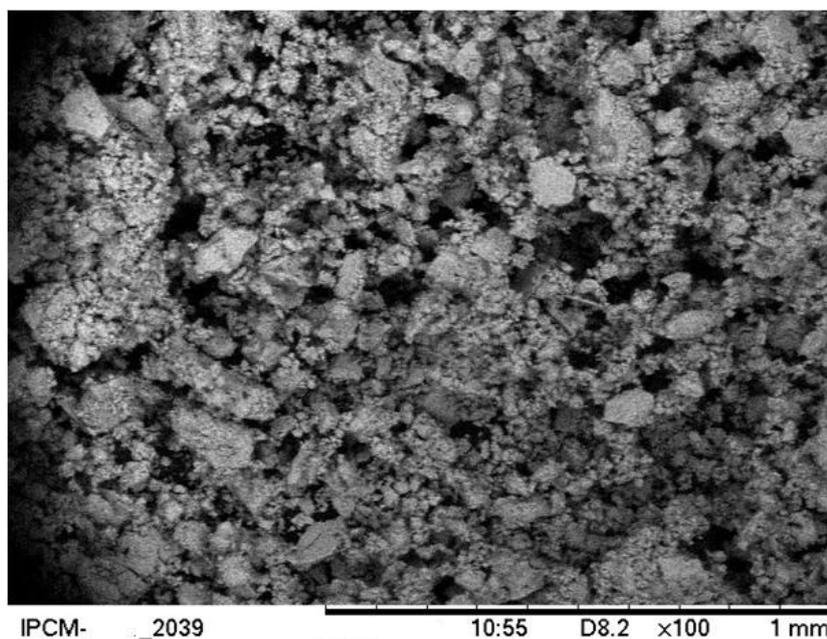
### 8.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), obteve-se as imagens referentes à morfologia dos pós nanocristalinos. Têm-se as imagens dos pós preparados com Alumínio utilizando como combustível a Glicina e a Uréia. Observa-se a formação de partículas de variados tamanhos (nano e micro), como resultado do uso do método de síntese de combustão (reação extremamente exotérmica).

As diferenças são notórias ao se comparar as amostras feitas com diferentes combustíveis e com a adição do elemento Alumínio. As amostras preparadas com Glicina, figura 8.1, apresentam grandes partículas dispersas com morfologia semelhante a “flocos” e superfície homogênea. Amostras preparadas com Uréia, figura 8.2, apresentam aspecto amorfo e partículas granuladas e aglomeradas.

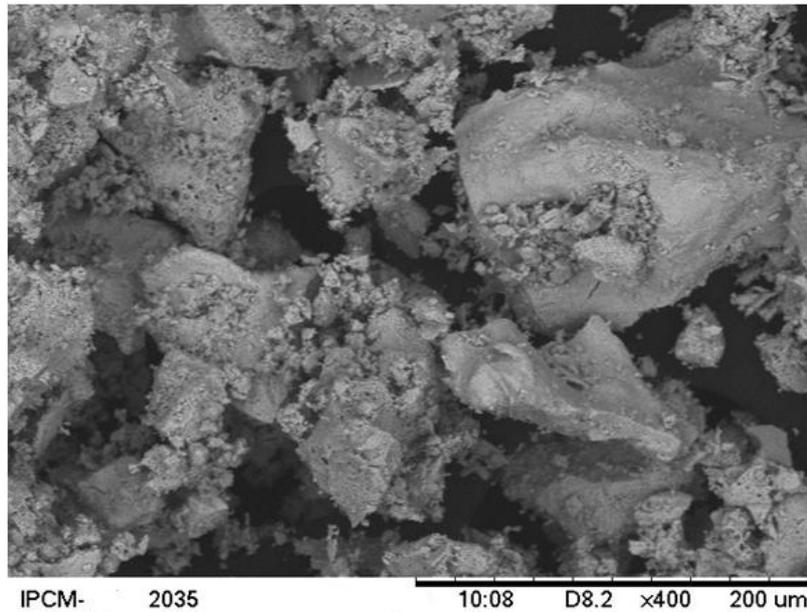


**Figura 8.1** Pós preparados com Alumínio utilizando como combustível Glicina.

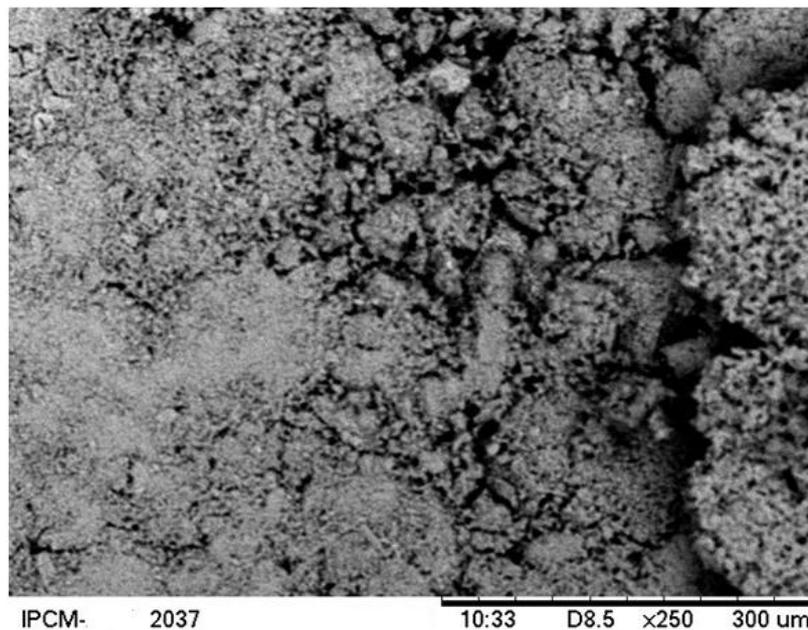


**Figura 8.2** Pós preparados com Alumínio utilizando como combustível Uréia.

Uma observação mais detalhada da amostra preparada com Glicina (figura 8.3.) revela que há partículas menores agregadas sobre as superfícies das partículas de maior dimensão, dispersas. A figura 8.4 mostra, com maior proximidade, a amostra preparada com Uréia. É possível observar grandes aglomerados de partículas (no lado esquerdo da imagem) as quais parecem ter uma superfície porosa (no lado direito da figura).



**Figura 8.3** Maior proximidade das amostras contendo Alumínio utilizando como combustível Glicina.



**Figura 8.4** Maior proximidade das amostras contendo Alumínio utilizando como combustível Uréia.

### 8.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

Os elementos químicos presentes nas amostras foram estudados através da técnica de EDX. Os dados obtidos para os pós preparados utilizando Glicina são mostrados na Figura 8.5. Os resultados são semelhantes para as amostras preparadas com Uréia (não mostrado). Picos representativos, associados ao Al, Er e elementos Sr estão claramente identificados. Os elementos mais leves, tais como F e C não pode ser

detectado devido a limitações do equipamento.

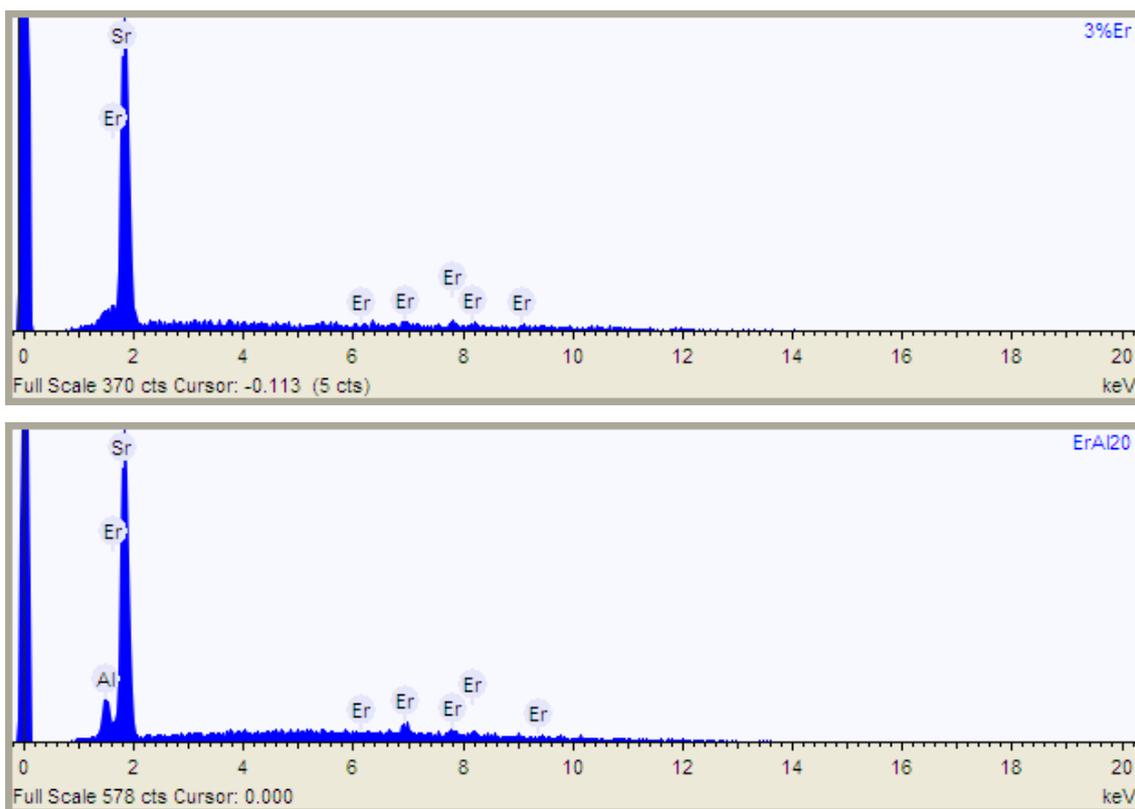
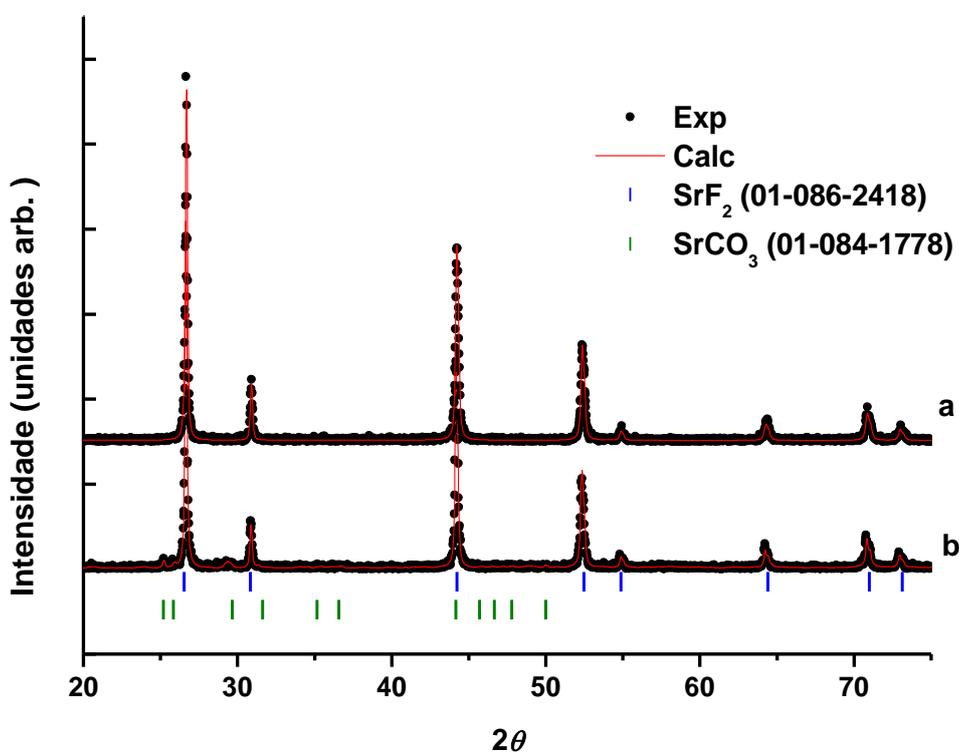


Figura 8.5 EDX dos elementos presentes nas amostras SrF<sub>2</sub>:Er

### 8.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Os dados de DRX referente aos pós preparados utilizando glicina são mostrados Figura 8.6 . Os resultados demonstram uma cristalização completa dos pós. Os picos de difração são identificados com fase cúbica de face centrada (grupo espacial: Fm3m) de SrF<sub>2</sub>. A ligeira mudança de ângulo, maior, em comparação com os dados padrão pode estar associado à diferença entre raio Er<sup>3+</sup> (0,1004 nm) e Sr<sup>2+</sup> (0,126 nm), o que corrobora a hipótese de que os íons Er<sup>3+</sup> são incorporados em treliças ao SrF<sub>2</sub>. A fração da fase cúbica tal como estimada por análise de Rietveld é de 100% para as amostras preparadas com Al. Uma pequena fração (~ 4%) de carbonato (SrCO<sub>3</sub>) fase ortorrômbica (grupo espacial : PmCn ) foi detectada na amostra preparada sem Al (traço b) demonstra que a presença de Al elimina as fases de impureza. Os resultados são semelhantes para as amostras preparadas com Uréia (não mostrado). Os parâmetros SrF<sub>2</sub> reticulares calculados são a=5,79 Å e 5,80 Å para amostras preparadas com e sem Al, respectivamente, indicando uma pequena redução na célula unitária quando Al é usado

no processo de preparação. O mesmo comportamento foi observado para a Uréia. A fase  $\text{SrCO}_3$ , por outro lado, tem parâmetros de rede  $a = 5,12 \text{ \AA}$  e  $b = 8,38 \text{ \AA}$  e  $c = 6,03 \text{ \AA}$  para a amostra preparada com Glicina e  $a = 5,10 \text{ \AA}$  e  $b = 8,41 \text{ \AA}$  e  $c = 6,04 \text{ \AA}$  para a amostra preparada com a Uréia, o que indica uma mudança, significativa, associada ao combustível. É interessante notar, apesar de estar presente nas partículas, como dados EDX confirmam, Al não altera a fase cristalina do hospedeiro. A fórmula de Scherrer foi utilizada para estimar o diâmetro médio dos cristalitos e o resultado encontrado para  $\text{SrF}_2$  fase cúbica era aproximadamente 48 nm, para ambas as amostras.



**Figura 8.6** DRX dos pós preparados utilizando Glicina (a) com Alumínio, (b) sem Alumínio.

## **8.2 Conversão Ascendente de Energia (CAE)**

### **8.2.1 Fenômenos Não – Lineares: Conversão Ascendente De Energia (CAE)**

Materiais com capacidade de converter radiação infravermelha em luz de comprimentos de onda menores através do fenômeno não linear de Conversão Ascendente de Energia (CAE) têm despertado o interesse de diversos grupos de pesquisa [33,34].

O interesse em luminóforos que apresentem o fenômeno CAE deve-se à oportunidade que estes materiais proporcionam em converter luz infravermelha em emissões dentro da região do visível. Estes materiais têm inúmeras aplicações em dispositivos fotônicos tais como displays de cores, sistemas laser, sensores, detectores de laser infravermelho, indicadores, entre outros dispositivos. Para atingir tal objetivo é importante estudar o fenômeno CAE em diversos hospedeiros e identificar a maior relaxação e os mecanismos de interação entre os íons lantanídeos implantados na matriz receptora [33,34].

### **8.2.2 Processos de Conversão Ascendente de Energia (CAE) nas amostras SrF<sub>2</sub>: Er**

Até meados da década de 60, a fluorescência estava ligada a emissões de átomos e íons envolvendo o seu estado fundamental. Ao absorver o fóton, a partir de seu estado fundamental, o átomo ou íon atinge um determinado nível de excitação, onde as transferências de energia podem ser iguais as da energia dos fótons de excitação (transferência de energia ressonante) ou na diferença de energia fornecida ou recebida da matriz via fônons (transferência de energia assistida por fônons).

Uma nova área de pesquisa para o estudo de novos efeitos cooperativos começou a ser desenvolvida após as observações feitas por Auzel [81,82]. Nestas observações ocorreu transferência de energia entre íons TR envolvendo seus estados excitados.

A conversão ascendente de energia também ocorre quando a emissão de um fóton é devido à interação conjunta de dois ou mais íons devido a efeitos cooperativos, por geração de segundo harmônico e também por avalanche de fótons [82].

Como foi descrito nas seções anteriores, nanocristais dielétricos dopados com íons de terras raras apresentam características bastante interessantes em sua emissão

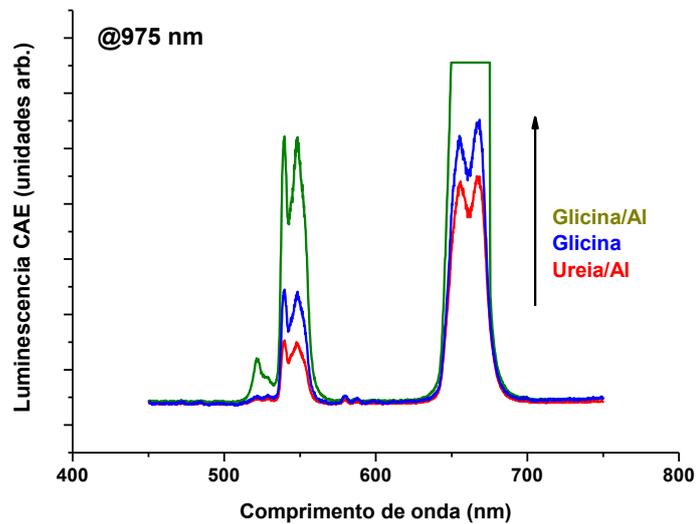
luminescente como, por exemplo: (a) podem ser observados processos não lineares como os efeitos de conversão ascendente de energia (CAE) nestes materiais; e (b) os tempos de vida dos estados excitados dos íons podem ser alterados devido a efeitos de confinamento quântico, conseqüentemente o espectro da luminescência pode sofrer variações. Devido ao grande número de aplicações fotônicas que estes materiais podem apresentar, existe no momento um grande interesse no uso deste tipo de fenômeno para o desenvolvimento de dispositivos em diversas aplicações fotônicas no regime nanométrico, como o desenvolvimento de amplificadores, lasers e displays de cores.

Nesta parte da tese, estudamos o fenômeno de CAE em nanocristais de  $\text{SrF}_2:\text{Er}^{+3}$ . Utilizando um laser de diodo sintonizado em 975 nm, observamos a emissão luminescente verde proveniente dos níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e caracterizamos o seu comportamento em função do comprimento de onda de excitação.

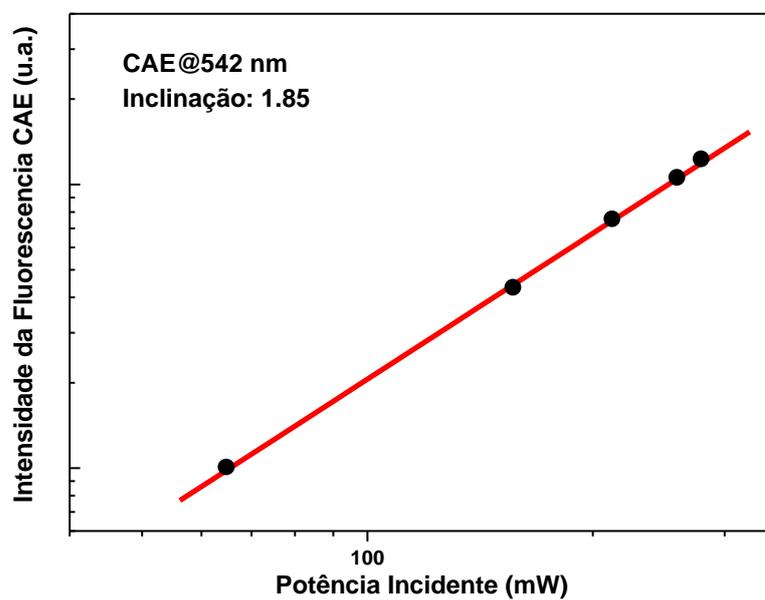
### 8.2.3 Caracterização do Processo CAE:

O processo CAE caracteriza-se pela geração de luz com comprimento de onda menor do que o comprimento de onda de excitação. A figura 8.7 apresenta as bandas de luminescência centradas em 523, 542 e 660 nm correspondentes às transições  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , respectivamente.

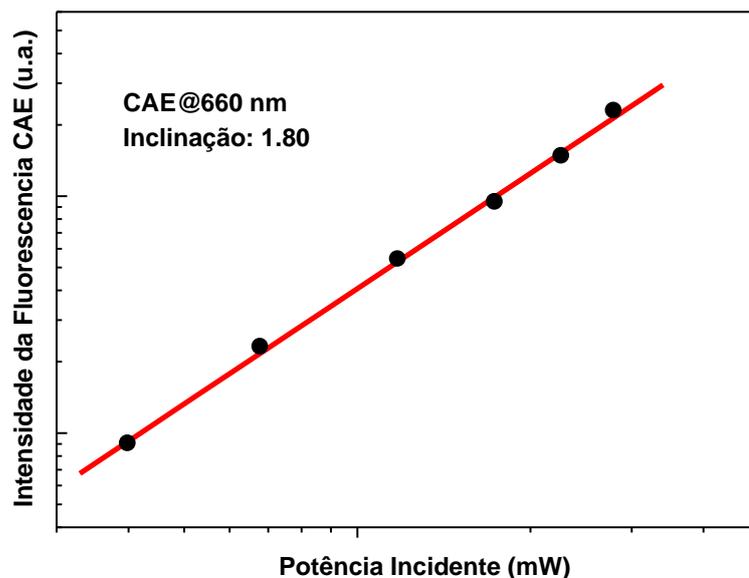
Neste mecanismo CAE, a intensidade da luz gerada ( $\mathbf{I}_{\text{CAE}}$ ) será proporcional a uma potência ( $\mathbf{n}$ ) da intensidade de excitação ( $\mathbf{I}$ ), ou seja,  $\mathbf{I}_{\text{CAE}} \propto \mathbf{I}^{\mathbf{n}}$ , onde  $\mathbf{n} = 2, 3, \dots$  representa o número de fótons absorvidos por fóton gerado. Nesse sentido, o gráfico de  $\ln(\mathbf{I}_{\text{CAE}})$  vs  $\ln(\mathbf{I})$  nos proporcionara uma reta com inclinação  $\mathbf{n}$ . Se  $\mathbf{n} = 2$  significa que dois fótons do laser incidente são necessários para observar o fenômeno CAE. As figuras 8.8 e 8.9 apresentam o resultado para a intensidade de luminescência das linhas de emissão em 542 nm e 660 nm das amostras dopadas com érbio em função da potência do laser incidente em 975 nm. Observamos um comportamento não linear ( $\mathbf{n} \sim 2$ ) desta dependência em todos os casos observados, como esperado em um processo que envolve a absorção de mais de um fóton de excitação.



**Figura 8.7** Luminescência de CAE da amostra  $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ , excitada pelo laser de diodo em 975 nm



**Figura 8.8** Comportamento não linear da luminescência de CAE em  $\sim 542$  nm da amostra  $\text{SrF}_2:\text{Er}(3)\text{Al}(20)$ , preparada com Glicina, excitada pelo laser de diodo em 975 nm.



**Figura 8.9** Comportamento não linear da luminescência de CAE em ~ 660 nm da amostra SrF<sub>2</sub>: Er(3) Al(20), preparada com Glicina, excitada pelo laser de diodo em 975 nm.

#### 8.2.4 Resultado e discussão da amostra de SrF<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup>

Nesta seção iremos descrever os mecanismos responsáveis por este efeito CAE na amostra SrF<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup>

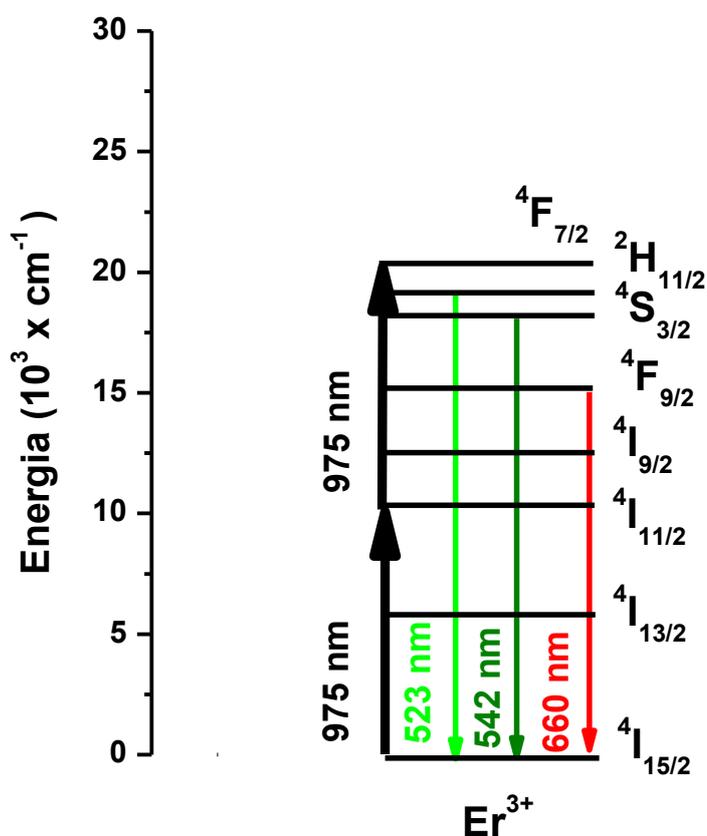
Para entender a dinâmica envolvida no processo de emissão da fluorescência CAE observado, recorreremos ao diagrama simplificado de níveis de energia relevantes do íon Er<sup>3+</sup>, assim mostrado na figura 8.10. O mecanismo CAE é descrito da seguinte forma:

##### 8.2.4.1 Luminescência CAE em 542 nm, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$

Os íons de Érbio são excitados através de um processo de duas etapas de absorção de um fóton do laser de excitação a partir do estado fundamental  $^4I_{15/2}$  até o estado excitado  $^4F_{7/2}$  que relaxa não radiativamente para os níveis emissores  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  e  $^4F_{9/2}$ . Neste processo, um fóton do laser de excitação é absorvido, promovendo a transição, de um íon do estado fundamental  $^4I_{15/2}$  para o estado excitado  $^4I_{11/2}$ . A partir desse estado intermediário, o íon pode relaxar não radiativamente para o nível  $^4I_{13/2}$ , ou absorver um segundo fóton do laser incidente, sendo então excitado para o nível  $^4F_{7/2}$ . O íon então decai não radiativamente para os níveis  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$ , e a partir destes níveis, relaxa para o estado fundamental, emitindo a luminescência observada.

### 8.2.4.2 Luminescência CAE em 660 nm, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

Os mecanismos responsáveis para esta emissão, a partir do estado excitado  ${}^4I_{11/2}$ , acontece simultaneamente à absorção de um segundo fóton de excitação por parte do íon excitado  $\text{Er}^{3+}$ , atingindo o nível intermediário  ${}^4F_{7/2}$  e subsequentemente decaindo não radiativamente até o nível  ${}^4F_{9/2}$ . A partir do nível intermediário  ${}^4F_{9/2}$ , acontece à luminescência vermelha.

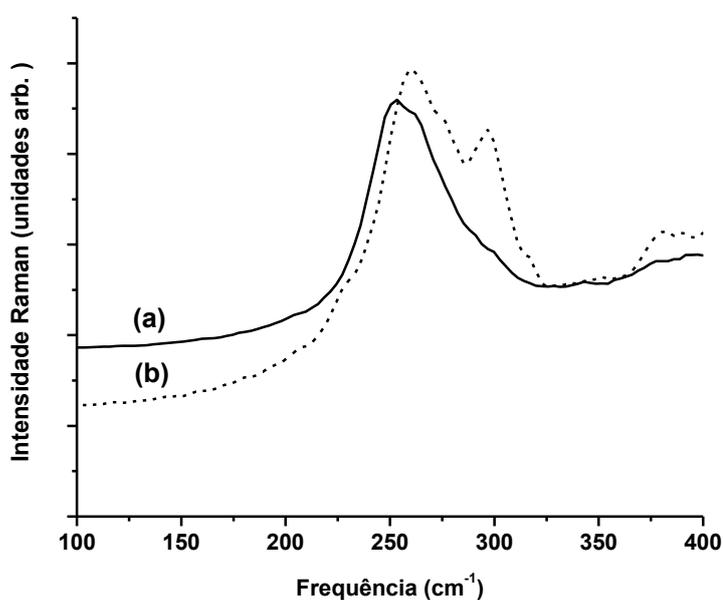


**Figura 8.10.** Diagrama de níveis de energia simplificado para o  $\text{Er}^{3+}$ , apresentando conjuntamente o processo não linear da luminescência CAE em 542 nm e 660 nm da amostra  $\text{SrF}_2: \text{Er}^{3+}$ , excitada em 975 nm.

Através do espectro de fluorescência CAE (figura 8.7) observa-se que a amostra preparada com Al e utilizando o combustível Glicina tem o sinal CAE mais intenso (forte o suficiente para saturar o detector). Por outro lado, a amostra preparada com uréia e sem Al não mostrou nenhum sinal de luminescência detectável nas nossas condições experimentais. A observação de um rendimento superior da luminescência CAE obtido para a amostra contendo Al e preparada utilizando Glicina pode ser devido

a dois fatores: (a) eliminação da fase  $\text{SrCO}_3$  (ver Figura 8.6) pode reduzir a energia de corte de fônon eficaz da amostra e (b) a diferença de forma / tamanho das partículas presentes nas amostras preparadas utilizando Glicina ou Uréia.

Para investigar este ponto, foi realizada Espectroscopia Raman a temperatura ambiente, em amostras preparadas com a Glicina (com e sem Al) e os resultados medidos no intervalo de  $100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  são apresentados na figura 8.11. A amostra contendo Al apresenta uma ressonância Raman centrada em  $256\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda provavelmente corresponde à frequência de ressonância do fônon com pico em  $286\text{ cm}^{-1}$  em cristais cúbicos de  $\text{SrF}_2$  [83,84]. Acredita-se que a forma de linha e a baixa frequência de ressonância devem-se à desordens da nanoestrutura. A amostra preparada sem Al tem uma ressonância Raman mais ampla com dois picos principais em  $265$  e  $297\text{ cm}^{-1}$ . A origem do pico a  $297\text{ cm}^{-1}$  não é clara, mas pode corresponder a algum efeito de fônon ou alguma impureza da fase ortorrômbica do  $\text{SrF}_2$ , que tem frequências Raman no intervalo de  $300\text{-}350\text{ cm}^{-1}$  [84]. Um ponto importante aqui é que a ressonância Raman da fase cúbica  $\text{SrF}_2$  é menor para a amostra contendo Al: ele é de  $256\text{ cm}^{-1}$  em relação a  $265\text{ cm}^{-1}$  para a amostra sem Al.



**Figura 8.11** Medidas do Espectro Raman das amostras  $\text{SrF}_2:\text{Er}(3)$  utilizando Glicina (a) com Alumínio, (b) sem Alumínio.

### **8.3 Estudo das propriedades Luminescentes e Sensoriamento Térmico através dos parâmetros RIF.**

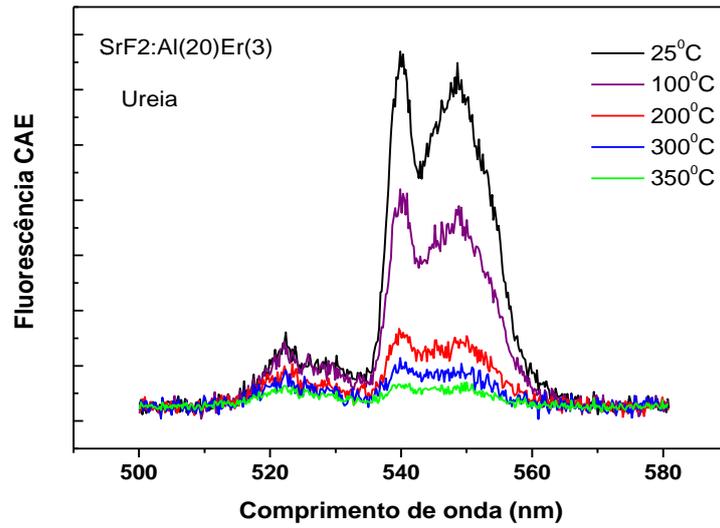
Materiais que apresentam luminescência por absorção multifotônica, processo conhecido como a conversão ascendente de energia (CAE), tem sido investigado devido às suas muitas aplicações em fotônica. Por exemplo, materiais dielétricos dopados com elementos trivalentes de terras-raras (TR), apresentam CAE induzida, através da absorção do laser de infravermelho próximo, com diversas aplicações tais como na gravação/leitura óptica de dados, imagens, amplificação, sistemas laser, entre outros. O uso de CAE em materiais dopados com TR para sensores de temperatura é outro tema de grande interesse. O método mais comum é baseado na medição da relação entre as intensidades de fluorescência de transições de dois estados eletrônicos próximos que são acoplados termicamente e que se encontram em uma situação de quase equilíbrio termodinâmico. O elemento TR mais estudado para esta aplicação específica é o Érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ), que constitui a maior eficiência do infravermelho próximo ao sistema de conversão ascendente de energia [85-87].

Esta técnica tem sido investigada usando-se uma ampla variedade de materiais, como fósforos, amostras do tipo bulk e fibras ópticas dopadas.

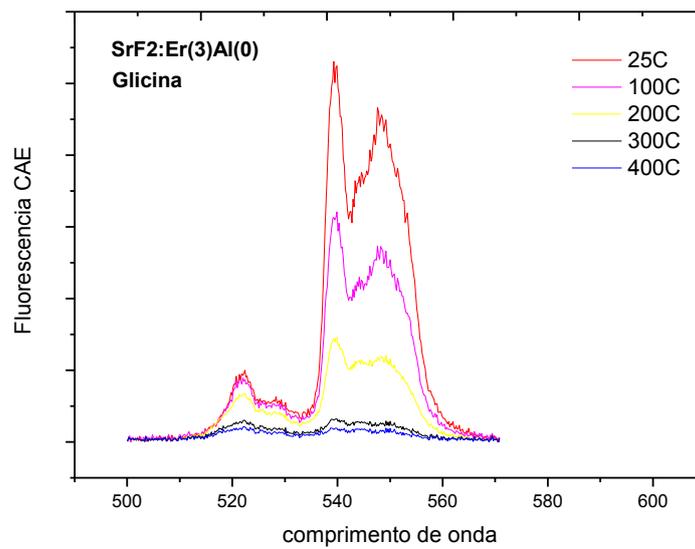
Em comparação com o método do tempo de vida, o RIF tem a vantagem de ser um método que não depende do valor absoluto da fluorescência emitida. Por esse motivo, não é necessária a utilização de lasers pulsados ou modulados, nem de fotodetectores com alto poder de resolução.

Os espectros de emissão das amostras preparadas com diferentes combustíveis (Uréia e Glicina respectivamente) e a diferentes temperaturas foram obtidos e através dos mesmos, foi realizado o estudo das propriedades luminescentes.

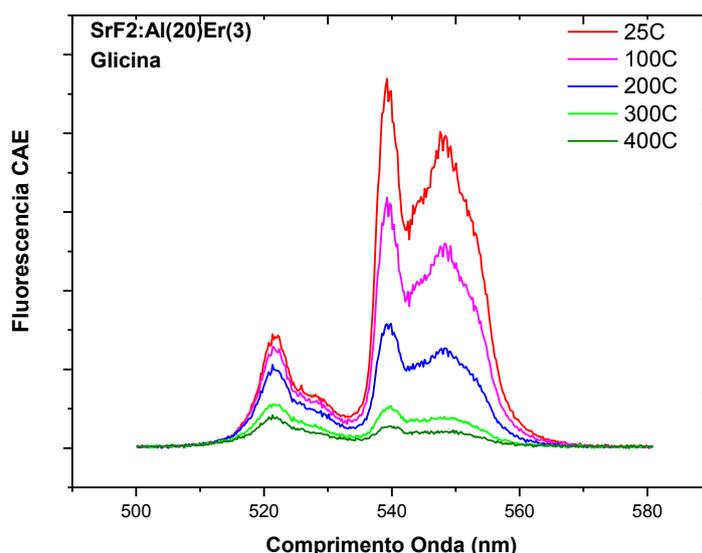
A partir deles obteve-se as razões das intensidades de fluorescências.



**Figura 8.12** Fluorescência CAE SrF<sub>2</sub>: Al(20) Er(3) preparados com Uréia



**Figura 8.13** Fluorescência CAE SrF<sub>2</sub>: Al(00) Er(3) preparados com Glicina.



**Figura 8.14** Fluorescência CAE SrF<sub>2</sub>: Al(20) Er(3) preparados com Glicina.

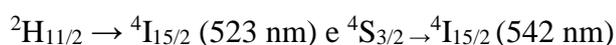
Aplicando o formalismo matemático expresso em 5.1, obtém-se a razão da intensidade de fluorescência (RIF) entre dois níveis excitados dos íons de Érbio, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> e <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, correspondentes às bandas de emissão de 523 nm e 542 nm, respectivamente, conforme descrito abaixo:

$$RIF = \frac{N_2(2H_{11/2})}{N_1(4S_{3/2})} = \frac{I_{523nm}}{I_{542nm}} = \frac{g_H \sigma_H \omega_H}{g_S \sigma_S \omega_S} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] = C \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \quad (8.1)$$

As intensidades de fluorescência dos picos a 523nm e a 542nm foram obtidas da área integrada das respectivas bandas de emissão. Os resultados são apresentados nas figuras 8.15, 8.16 e 8.17, onde os pontos nos gráficos expressam a RIF calculada e as curvas em vermelho expressam o ajuste exponencial realizado no software Originlab, utilizando-se como equação de ajuste,

$$R = C \cdot \exp(-A/T) \quad (8.2)$$

Sendo, a constante “C” o parâmetro de ajuste e a constante A “remete” à razão  $\Delta E/k$ , a qual pode ser obtida através da diferença das energias de cada transição:

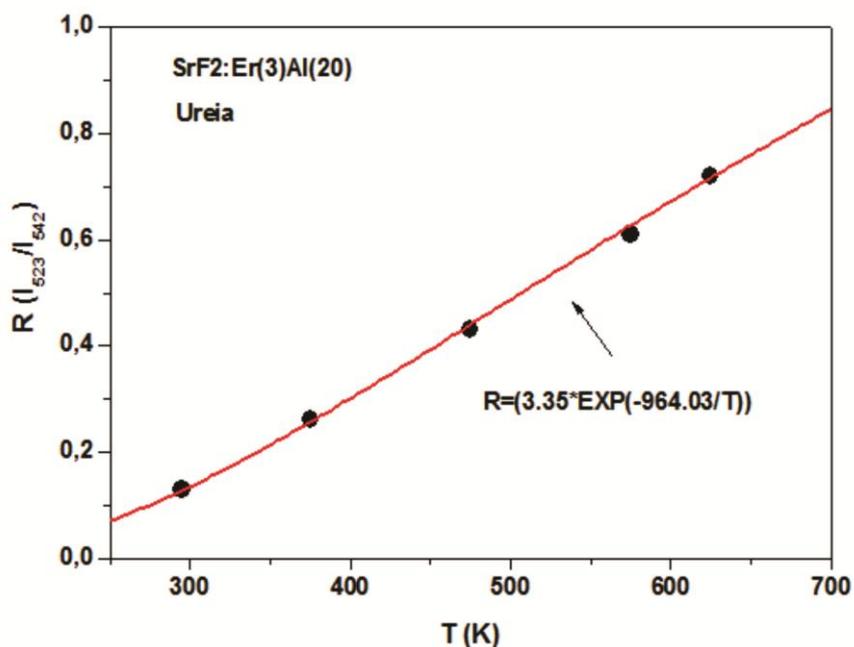


$$E_2 = \frac{1}{523} \times 10^7 = 19\,120 \text{ cm}^{-1}$$

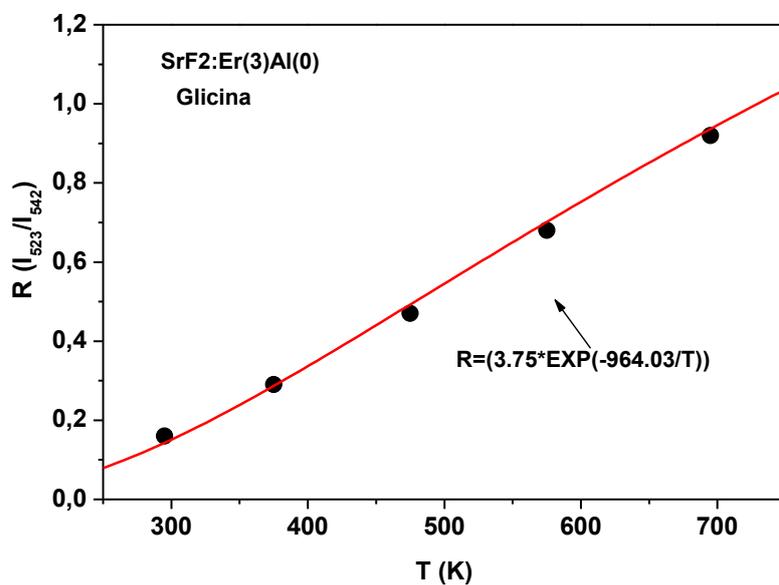
$$E_1 = \frac{1}{542} \times 10^7 = 18\,450 \text{ cm}^{-1}$$

Logo:  $\Delta E = E_2 - E_1 = 19\,120 - 18\,450 = 670\text{ cm}^{-1}$

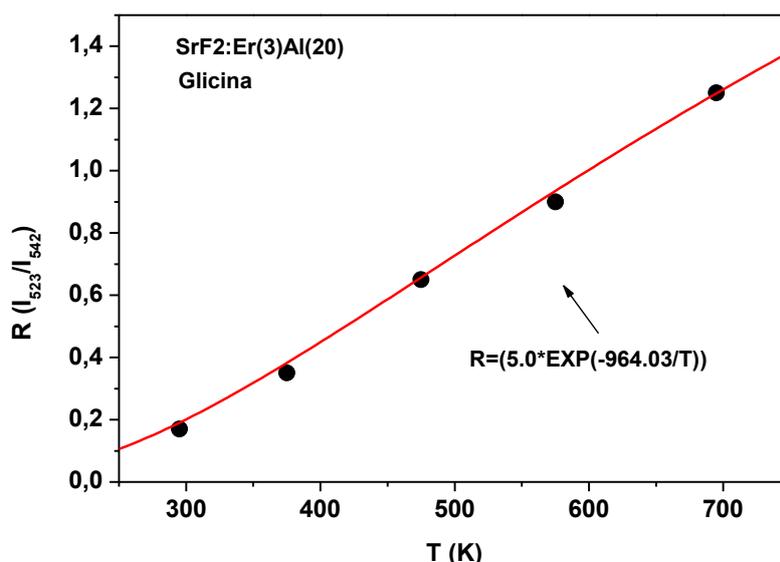
Tomando  $k = 0,695\text{ cm}^{-1}$ , concluí-se que:  $\frac{\Delta E}{k} = \frac{670\text{ cm}^{-1}}{0,695\text{ cm}^{-1}} \approx 964,03$



**Figura 8.15** Curva da RIF em função da temperatura para amostra SrF<sub>2</sub>:Al(20)Er(3), preparada com Ureia.



**Figura 8.16** Curva da RIF em função da temperatura para amostra SrF<sub>2</sub>:Al(00)Er(3), preparado com Glicina.



**Figura 8.17** Curva da RIF em função da temperatura para amostra SrF<sub>2</sub>:Al(20)Er(3), preparada com Uréia.

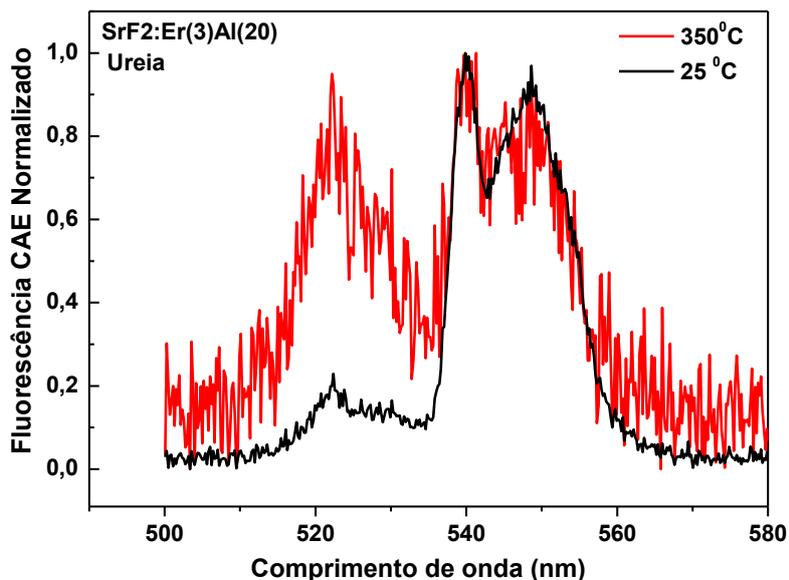
Verifica-se dos três gráficos acima, que, para as amostras investigadas, a RIF cresce com o aumento de temperatura, no intervalo considerado, sendo que para a amostra SrF<sub>2</sub>:Al(20)Er(3), preparada com Uréia, a constante C é de 3,35, para a amostra SrF<sub>2</sub>:Al(00)Er(3), preparado com Glicina, foi de 3,75 e para SrF<sub>2</sub>:Al(20)Er(3), preparada com Uréia, foi de 5,0.

As figuras 8.18, 8.19, 8.20 destacam as fluorescências das duas bandas de emissão do Érbio para as temperaturas mínima e máxima de cada amostrada estudada, onde o pico em 542 nm está normalizado em cada curva. Nelas, é possível verificar a influência que a temperatura exerce na migração de população do nível <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> para o nível <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, conforme estabelece a equação 5.1. Assim, vê-se nas três amostras que à temperatura de 25°C a emissão predominante é a 542 nm, porém, ao se elevar a temperatura a emissão em 523 nm passa a ter relevância, se equiparando àquela, nas temperaturas superiores registradas neste trabalho.

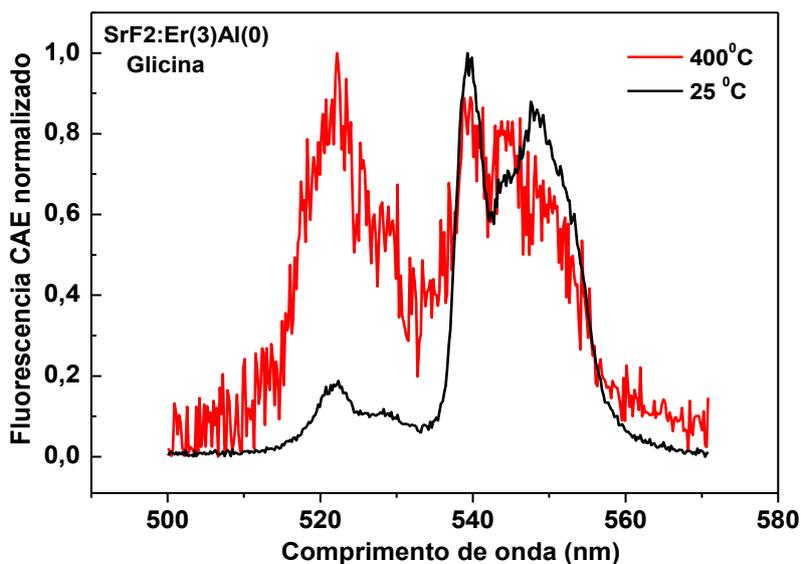
Ao observar os gráficos de fluorescência CAE para as temperaturas máximas e mínimas, nota-se que nos intervalos das máximas temperaturas, o mesmo fica ruidoso fato possivelmente justificado pela maior ativação de fônons da rede que sob a altas temperaturas interfere nos espectros de fluorescência.

Por outro lado, verifica-se que as amostras tiveram comportamentos diferentes para as emissões do Érbio ao atingir a temperatura máxima. Para a SrF<sub>2</sub>:Er(3)Al(20) (Uréia), a emissão a 523 nm aumentou em relação à emissão a 542 nm, sem, no entanto,

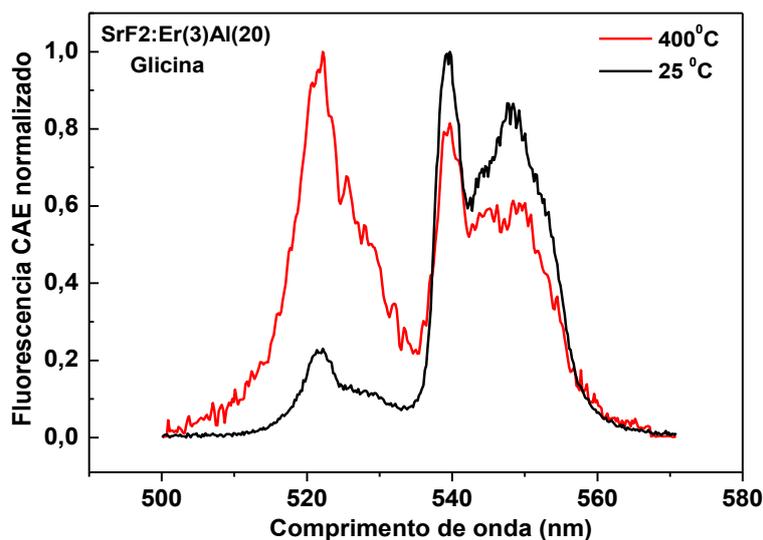
superá-la. Na amostra SrF<sub>2</sub>:Er(3) (Glicina), por sua vez, as emissões ficaram equiparadas, na temperatura máxima, já na SrF<sub>2</sub>:Er(3)Al(20) (Glicina), verificou-se que a emissão de maior energia teve maior predominância. As diferenças notadas entre as amostras podem ser relacionadas com os valores encontrados para a constante “C” nos ajustes das equações da RIF, de modo que, para maiores valores da constante, a emissão em 523 nm tem maior predominância, ou seja, o nível <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> torna-se mais populado que o nível <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>.



**Figura 8.18** Fluorescência CAE a temperaturas máximas e mínimas, para SrF<sub>2</sub>Er(3)Al(20) preparada usando combustível Uréia.



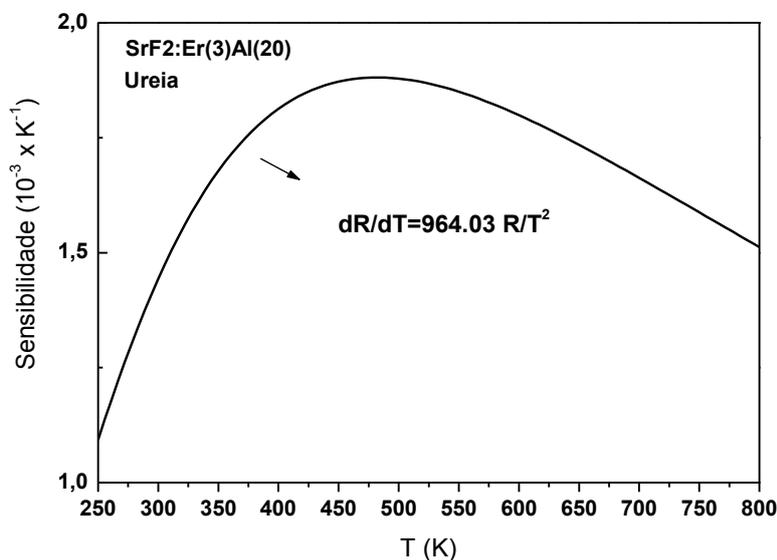
**Figura 8.19** Fluorescência CAE a temperaturas máximas e mínimas, para SrF<sub>2</sub>Er(3)Al(00) preparada usando combustível Glicina.



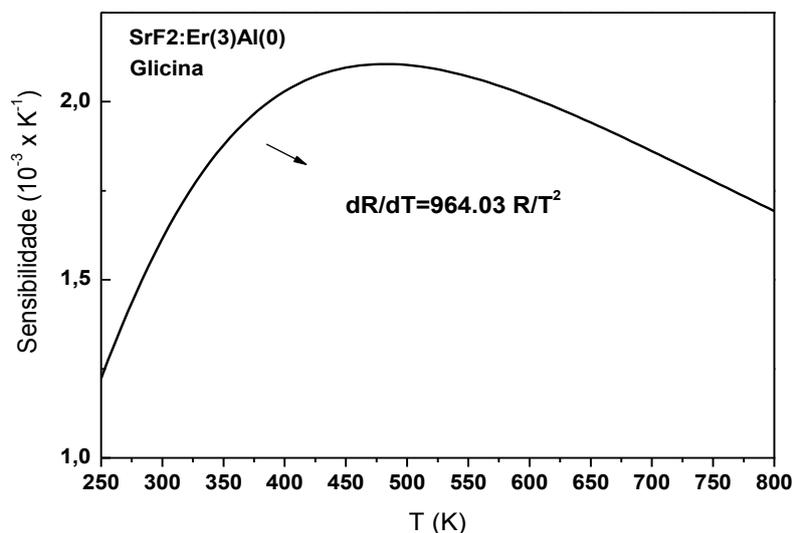
**Figura 8.20** Fluorescência CAE a temperaturas máximas e mínimas, para SrF<sub>2</sub>:Er(3)Al(20) preparada usando combustível Glicina.

A taxa de alteração na razão de intensidade de fluorescência em resposta a variação de temperatura representa a sensibilidade do material.

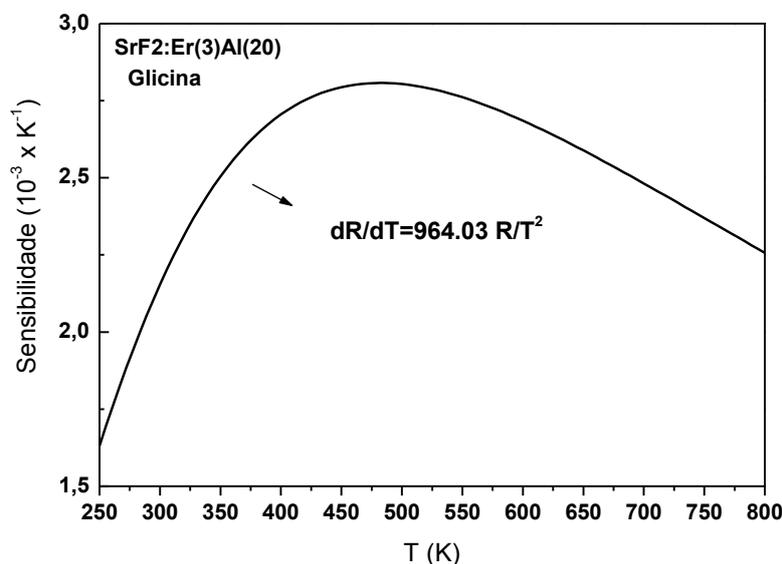
Das equações obtidas dos ajustes supracitados, utilizando-se a expressão 5.2, obtém-se a sensibilidade em função da temperatura para cada uma das amostras, representadas nas figuras 8.21, 8.22 e 8.23.



**Figura 8.21** Curva da RIF em função da temperatura para amostra SrF<sub>2</sub>:Al(20)Er(3), preparada com Uréia.



**Figura 8.22** Curva da RIF em função da temperatura para amostra SrF<sub>2</sub>:Al(0)Er(3), preparada com Glicina.



**Figura 8.23** Curva da RIF em função da temperatura para amostra SrF<sub>2</sub>:Al(20)Er(3), preparada com Glicina

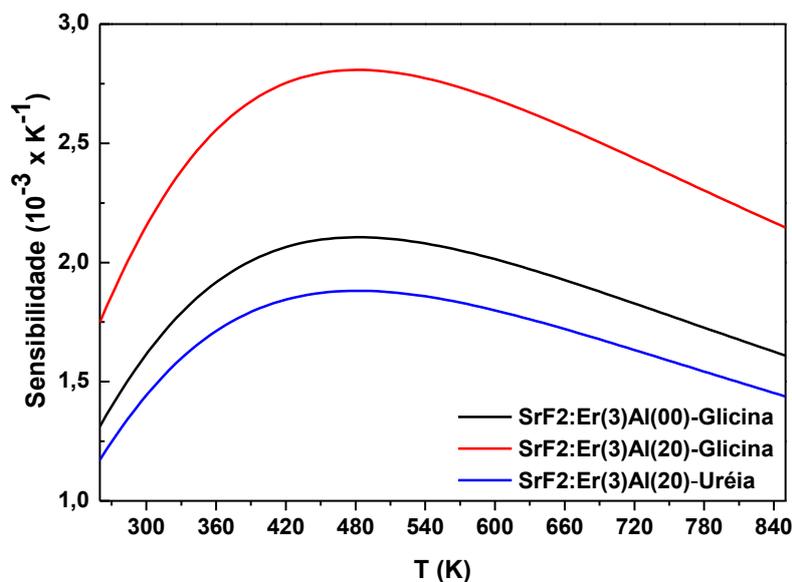
Como descrito na seção 5, observa-se que a sensibilidade atinge um valor máximo, dado pela equação 5.4 e, ainda, verifica-se, para os três gráficos, que este valor máximo é alcançado a uma mesma temperatura, em torno de 482 K, como consequência da relação 5.3, uma vez que a diferença de energia é a mesma para as três amostras.

A tabela 8.1 representa o comparativo entre os valores das sensibilidades máximas e suas respectivas temperaturas máximas para cada uma das amostras trabalhadas.

**Tabela 8.1** Relação de Sensibilidade Máxima e Temperatura Máxima

Amostra	Smáx. (K <sup>-1</sup> )	Tmáx.(K)
SrF <sub>2</sub> : Al(20) Er(3)-Uréia	1,9 x 10 <sup>-3</sup>	482
SrF <sub>2</sub> : Al(00) Er(3)-Glicina	2,1 x 10 <sup>-3</sup>	
SrF <sub>2</sub> : Al(20) Er(3)-Glicina	2,8 x 10 <sup>-3</sup>	

Como comparativo, a figura 8.24 apresenta as sensibilidades para as três amostras.



**Figura 8.24** Comparativo sensibilidades em função da temperatura das amostras SrF<sub>2</sub>:Er(3)Al(20)-Uréia, SrF<sub>2</sub>:Er(3) e SrF<sub>2</sub>:Er(3)Al(20)- ambos com Glicina.

Observando-se a tabela 8.1 e a figura 8.24, verifica-se que a amostra SrF<sub>2</sub>:Er(3)Al(20), preparada com o combustível Glicina, tem uma sensibilidade maior quando comparada as outras, principalmente, em seu ponto máximo. Isso significa dizer que esta amostra terá uma maior variação da RIF a menores variações da temperatura.

A tabela 8.2, representa um comparativo da sensibilidade térmica de outras matrizes dopadas com Érbio e a confirmação de que o presente material estudado possui potencial para aplicação como sensor.

**Tabela 8.2** Sensibilidade máxima de alguns materiais dopados com Érbio.

<b>Material para Sensoriamento</b>	<b>S<sub>max</sub>.(K<sup>-1</sup>)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado com Er <sup>3+</sup>	0,0052 [88]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> codopado com Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>	0,0051 [89]
CaF <sub>2</sub> dopado com Er <sup>3+</sup>	0,00247 [90]
Fibra de sílica dopada com Er <sup>3+</sup>	0,0016 [91]
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> dopado com Er <sup>+3</sup> e codopado com Yb <sup>+3</sup>	0,0056 [87]
SrF <sub>2</sub> dopado com Er <sup>+3</sup> e codopado com Yb <sup>+3</sup>	0,00396 [92]
<b>SrF<sub>2</sub> dopado com Er<sup>+3</sup></b>	<b>0,0028</b>

## 9. CONCLUSÕES

---

Os pós nanocristalinos de  $\text{SrF}_2$  dopados com Érbio foram preparados com sucesso, utilizando o método síntese de combustão. No processo de preparação, foram utilizados diferentes combustíveis: Uréia e Glicina, o tipo de combustível usado exerce influência relevante na sua estrutura e morfologia. A presença do Alumínio, nas amostras, ajudou em uma melhor cristalização das amostras  $\text{SrF}_2(\text{Er})$  e consequentemente eliminação da fase  $\text{SrCO}_3$  (impurezas). A amostra contendo Alumínio, preparada com o combustível Glicina, apresentou o mais intenso sinal CAE de luminescência das amostras  $\text{SrF}_2(\text{Er})$ .

Através da técnica da razão da intensidade de fluorescência definimos a sensibilidade máxima e temperatura máxima de cada amostra. Plotamos o gráfico que mostra esta relação.

Comparando as três amostras, a  $\text{SrF}_2:\text{Er}(3)\text{Al}(20)$ , preparada com Glicina, é a que melhor se apresenta como material para sensoriamento térmico através da RIF, a pequenas variações de temperatura, principalmente á temperaturas próximas do ponto de máxima sensibilidade. A sensibilidade máxima encontrada foi  $2,8 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ , o que sugere ser um possível candidato na aplicação para sensoriamento térmico.

# 10. PERSPECTIVAS

---

- ✓ Potencializar a sensibilidade térmica das amostras trabalhadas.
- ✓ Estudar sistematicamente a dinâmica de emissão de fluorescência CAE.
- ✓ Pesquisar novos materiais a serem empregados como matrizes para sensoriamento térmico.

# 11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1]-Nomenclature of Inorganic Chemistry – *Definitive Rules for Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Journal of the American Chemical Society, 82, 2, 5523-5544 (1960).
- [2]-ABRÃO. A.; *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro(1994).
- [3]-MAESTRO, P.; *Materials "Today and Tomorrow"*, Rhône-Poulenc Ed.,Paris (1991) 301.
- [4]-QUIRINO. W.G.; *Produção e Caracterização de Dispositivos Orgânicos Eletroluminescentes (OLEDs) baseados em Complexos  $\beta$ -Dicetonatos de Terras Raras* Dissertação de Mestrado Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.
- [5]-DAANE, F. A.H, *The Rare Earths*, John Wiley & Sons, 1961.
- [6]-WADE,S. A., COLLINS, S. F., BAXTER, G. W.; *Journal of Appl. Phys*, 94, 4743-4756 (2003).
- [7]-FREEMAN, A. J., WATSON,R. E., *Theoretical Investigation of some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare - Earth Ions*, Phys. Rev. 127, 2058 (1962).
- [8]-STERN, R.M., BLUME M., PEIERLS, R.F.; *Shielding of crystal fields at rare-earth ions*, Physical Review, **173**, 2, 376-389 (1968).
- [9]- JAGOSICH, H. F.; *Estudos dos Processos de Transferência de Energia dos Íons de  $Er^{+3}$  e  $Ho^{+3}$  para íons de  $Nd^{+3}$ ,  $Tb^{+3}$  e  $Eu^{+3}$  no Cristal de  $LiYF_4$  e no vidro ZBLAN para otimização de meios laser ativos que operam na região de  $3\mu m$* -Tese de Doutorado Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006.
- [10]-AMARAL, D. F. *Uso da Luminescência do  $Eu^{3+}$  no estudo da vizinhança local e*

da transferência de energia  $Yb^{3+}$  -  $Eu^{3+}$  em nanocristais óxidos. 113f – Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. 2010.

[11]- WHAN, R. E., CROSBY, G. A.; *Journal of Molecular Spectroscopy*, 8 (1962) 315.

[12]-CARNALL, W. T., GOODMAN, G. L., RAJNAK, K., RANA, R. S.; *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF<sub>3</sub>*; Argonne National Laboratory, Report, ANL 88/8 (1988).

[13]-MALAGÓN, L. A. G.; *Conversão Ascendente de Frequências em Nanocristais de Zircônia Dopados com  $Er^{3+}$* - Dissertação de mestrado, UFPE (2004).

[14]-ALENCAR, M. A. R. C., MACIEL, G. S., ARAUJO, C. B de., PATRA, A.;  *$Er^{3+}$  - Doped BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystals for Thermometry: Influence of Nanoenvironment on the Sensitivity of a Fluorescence Based Temperature Sensor*, Appl. Phys. Lett. 84, 4753 (2004).

[15]-EISBERG, R.; RESNICK, R.; *Física Quântica*, Rio de Janeiro: Ed. Campus, 1988.

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

[17]-ASHCROFT, E. W., MERMI, N. D.; *Solid State Physics*, Cengage Learning, 1976.

[18]-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.

[19]-RISEBERG, L. A. MOOS, H. W.; *Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals*, Phys. Rev. v. 174, p. 429, 1968.

[20]-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.

[21]-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.

[22]-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.

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

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

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

[26]-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.

[27]-PAYNE, S. A.; SMITH, L. K.; TASSANO, J. B.; KRUPKE, W. F. *The mechanism of Tm – Ho energy transfer in  $LiYF_4$* , Journal of the Physics Condensed Mater, v. 4, chapter 44, p. 8525-8542, 1992.

[28]-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.

[29]-HWANG, B. C., JIANG, S., LUO, T., WATSON, J., SORBELLO, G.; PEYGHAMBARIAN, N.; *Cooperative up-conversion and energy transfer of new high  $Er^{3+}$  - and  $Yb^{3+}$  - doped phosphate glasses*. J. Opt. Soc. Am. B., v. 17, p. 833-839, 2000.

[30]-SHI, D. M.; QIAN, Q.; *Spectroscopic properties and energy transfer in  $Ga_2O_3 - Bi_2O_3 - PbO - GeO_2$  glasses doped with  $Er^{3+}$  and  $Tm^{3+}$* , Physica B., v. 405, p. 2503-

507, 2010.

[31]-ZHANG, W. J.; CHEN, Q. J.; QIAN, Q.; ZHANG, Q. Y.; JIANG, Z. H. *Cooperative energy transfer Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> - and Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> - co-doped oxyfluoride glasses*, Physical B., v. 405, p. 1062-1066, 2010.

[32]-RIOS, J.R.L., ARAUJO, C.B.de; *Chem. Phys. Lett.* 73, 71 (1980).

[33]-ROSAS, M.A- *Conversão Ascendente de energia em pós de alumina dopada com Érbio e codopada com Érbio-Itérbio*- Dissertação Mestrado. Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro-BA. 2011.

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

[35]-BARBOSA, J. de A.B.; *Estudo das propriedades espectroscópicas em nanomateriais LaOF de dopado e codopado com Eu<sup>+3</sup> e Eu<sup>+3</sup> - Yb<sup>+3</sup>*-Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro-BA.2012.

[36]-AUZEL, F.; “*Phys.*” Ver. B13, 2809 (1976)

[37]- BELL, M. J. V., QUIRINO, W. G., OLIVEIRA, S. L., SOUZA, D. F. de, NUNES, L. A. O.; *Luminescência cooperativa em vidros fosfatados dopados com Yb<sup>3+</sup>*. 1ª escola de óptica aplicada Sergio Porto, 2002, Unicamp, campinas. Livro de resumo, 2002.

[38]-RAKOV, N.; *Avalanche de fótons em vidros fluoroindatos dopados com Er<sup>3+</sup>*, dissertação de mestrado – UFPE – Departamento de física – 1997.

[39]-BLASSE, G., GRABMAIER, B.C.; *Luminescent Materials*, Ed. Springer – Verlag Berlin Heidelberg –1995.

[40]-REIS, R.G.C.S. *Fotoluminescência de Eu/Tb e de complexos Eu/Tb com Ligantes ita ou acac incorporados em sílica mesoporosa*. Dissertação de Mestrado- Fundação Universidade Federal Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2012.

- [41]-LUMB, M. D. *Luminescence Spectroscopy*. In: IMBUSCH, G. F. *Inorganic Luminescence*, p. 1-92, London, Academic Press, 1978.
- [42]-BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*, Berlim: Springer-Verlag, 1994.
- [43]-MORAIS, E.A.; *Fotoluminescência e Transporte elétrico em SnO<sub>2</sub> dopado com íons terras raras Er<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>*. Tese de Doutorado-Universidade Estadual Paulista. Bauru,2008.
- [44]-WEBER, M. J.; *Radiative and multiphonon relaxation of rare-earth ions in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *Physical Review*, v.171, n.2, p.283- 291,1968.
- [45]-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 Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> Codoped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystals: Enhanced Red Color Upconversion and Three-Photon Process in Green Color Upconversion*. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 4413-4418, 2009.
- [46]-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.
- [47]-BHARGAVA R. N., Gallagher D., *Optical properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS*. *Physical Review Letters*, v. 72,n. 3, p. 416, January 1994.
- [48]-RAKOV, N; LOZANO, W. B.; MACIEL, G. S.; ARAÚJO, C. B. *Nonlinear luminescence in Eu<sup>3+</sup> -doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders pumped at 355 nm*. *Chemical Physics Letters*. v. 428, p. 134-137, 2006.
- [49]-BHARGAVA R.N., The role of impurity in doped nanocrystals. *Journal of Luminescence*, p.46-48, 1997.

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

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

[52]-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.

[53]-HOLLERMAN, W. A.; ALLISON, S. W.; BESHEARS, D. L.; GUIDRY, R. F.; BENCIC, T. J.; MERCER, C. R.; ELDRIDGE, J. I.; CATES, M. R.; BOUDREAUX, P.; GOEDEKE, S. M. *Development of Fluorescent Coatings for High Temperature Aerospace Applications*. Proceedings of the 2002 Core Technologies for Space Systems Conference Proceedings, Colorado Springs, CO., November 19-21,2002.

[54]-ROMÃO, R.M. *Termometria óptica baseada em vidros fosfatos dopados com Er<sup>3+</sup>*. Dissertação de mestrado- Universidade Federal de Alagoas, 2011.

[55]-WADE, S. A., COLLINS, S. F., BAXTER, G. W., *Journal of Appl. Phys*, 94, 4743-4756 (2003).

[56]- MURR, L. E.; *Materials Characterization*; 60:397; (2009).

[57]-DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.; *Apostila- Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras*. Edição do CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIA PUCRS - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC.)

[58]-BARBOSA, A.A. *Síntese da hidroxiapatita a partir de compósitos de gesso*. *Dissertação de Mestrado*- Universidade Federal do Vale do São Francisco.

Juazeiro,2012.

[59]-MALISKA, A. M.; *Apostila- Microscopia Eletrônica de Varredura*. Laboratório de Materiais- LABMAT, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul- PUCRS.

[60]-SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Editora da Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1995.

[61]-JUSTEL, T., NIKOL, H., RONDA, C., ANGEW, C.; “*Chem*”. *Int. Ed.* 37 (1998) 3085.

[62]-FEDOROV, P. P., LUGININA, A., KUZNETSOV, S. V., OSIKO, V.V.J.. “*Fluorine Chem*”. 132 (2011) 1012.

[63]-ARUNA, S. T., MUKASYAN, A. S.; “*Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*”. 12 (2008) 44.

[64]-RAKOV, N.; RAMOS, F. E., HIRATA, G., XIAO, M.; “*Appl. Phys. Lett.*” 83 (2003) 272.

[65]-MCKITTICK, J., SHEA, L. E., BACALSKI, C. F., BOSZE, J.; *Displays* 19 (1999) 169.

[66]-FRIEDMAN, H.G.,CHOPPIN, G.R.,FEUERBACHER, D.G.; “*J.Chem.Educ.*”. 41, 354 (1964).

[67]-NYIAMA, E.; *Complexos de dibenziometanatos de terras raras com ligantes R<sub>2</sub>S=O utilizados como emissores em dispositivos eletroluminescentes*- Dissertação de mestrado apresentado ao instituto de Química-USP (2004).

[68]-DALT, S., *Síntese por combustão em solução de MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética*, Escola de Engenharia, Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2008.

- [69]-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.
- [70]-FAUSTINO, W.M., MALTA, O.I, SÁ, G.F. de; *J. Chem. Phys.*, 122. 054109 (2005).
- [71]-TEOTÔNIO, E.E.S.; *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonados de terras raras com ligantes amidas*-Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química-USP (2004).
- [72]-KRUPA, J.C., *Inorganic Chim. Acta*. 139, 219 (1987).
- [73]-OFELT, G.S.; “*J.Chem. Phys.*”, 37,511 (1962).
- [74]-BUNZLI, J.C.C., CHOPPIN, G.R.; “*Lanthanide Probes in Life, Chemical and earth Sciens: Theory and Pactice*”, Elsevier, Amsterdam, Cap.7 (1989).
- [75]-YU, Z.Q., LI, C., ZHANG, N., “*J. Lumin.*” 99, 29 (2002).
- [76]-ZENG, Q., PEI, Z., SU,Q., HUANG, S.; *Phys. State Sol.* 212, 207 (1999).
- [77]-KIMINAMI, R.H.G.A.; *Microwave Synthesis of Alumina Powders*, Am. Ceram. Soc. Bull. 79, 2000, p. 63-67.
- [78]-MIMANI, T.; PATIL, K.C.; *Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Oxides and their Composites*, Mater. Phys. Mech. 4, 2001, p. 134-137.
- [79]-CHARLES, K. *Introduction to Solid State Physics*, 7<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, Inc., p. 29, 1996.
- [80]-UFRGS, *Capítulo 5 – Raios-X*, Acessado em 20 de Abril, 2014.  
<http://www.if.ufrgs.br/posfis/index.php/br/teses-e-dissertacoes.html>.

- [81]-AUZEL, F.; *Phys. Rev. B* 13, 2809 (1976).
- [82]-AUZEL, F. Auzel; *J. Lumin.* 45 (1990) 341. F. Auzel; *J. Lumin.* 60-61 (1994) 692.
- [83]-KOUROUKLIS, G.A., ANASTASSAKIS, E.; *Phys. Rev. B* 34 (1986) 1233e1237.
- [84]-SAMARA, G.A.; *Phys. Rev. B* 13 (1976) 4529e4544.
- [85]-BERTHOU, H., JORGENSEN, C.K.; *Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence*, *Opt. Lett.* 15 (1990) 1100–1102.
- [86] WADE, S.A., COLLINS, S.F., BAXTER, W.G.; *Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing*. *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 4743–4756.
- [87]-RAKOV, N., MACIEL, G.S.; *Sensors and Actuators B* 164 (2012) 96– 100.
- [88]-CHENGREN, L.; *Sensors*, 7, 2652-2659 (2007).
- [89]-SANTOS, P. V.dos; “*Appl. Phys. Lett.*”, 73, 578-580 (1998).
- [90]-CHOUAHDA, Z., JOUART, J. P., DUVAUT, T., DIAF, M.; “*J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 245504.
- [91]-YARIY, A.; *Quantum Electronics*, 3<sup>a</sup> edição, Ed. John Wiley and Sons (1988).
- [92]-RAKOV, N., MACIEL, G. S., XIAO, M. *Upconversion fluorescence and its thermometric sensitivity of Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup> co-doped SrF<sub>2</sub> powders prepared by combustion synthesis*. Doi: 10.1007/s13391-014-4030-9.

# APÊNDICE

---

## Teoria de Judd – Oflet

Em 1962, Judd e Ofelt, independentemente obtiveram expressões para a força do oscilador de transições de dipolo elétrico induzias dentro da configuração  $4f^N$ . Em sua essência, esta teoria é uma realização dos conceitos formulados por van Vleck em 1937.

Através de cálculos semi-quantitativos, Broer, Groter e Hoogschagem, expuseram a idéia, aceita até hoje, de que as transições do tipo  $f - f$  são predominantemente do tipo dipolo elétrico forçado. Tais transições deveriam ser possíveis mediante uma perturbação estática aos íons (campo cristalino da matriz hospedeira). Os termos ímpares do campo cristalino promovem uma mistura entre configurações eletrônicas de paridade oposta e, portanto, a regra de Laporte é relaxada.

Descreveremos, a seguir, pontos básicos desta teoria.

O momento de dipolo de um sistema de  $\alpha$  elétrons esta definida como:

$$P = e \sum_{\alpha} r_{\alpha}$$

Onde a soma é sobre todos os vetores de posição destes elétrons.

O vetor de posição:

$$r = |r| [\cos \varphi \sin \theta i + \sin \varphi \sin \theta j + \cos \theta k]$$

Pode ser definido em função dos harmônicos esféricos na forma:

$$r = |r| \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left[ Y_{11} \frac{-1}{\sqrt{2}} (i + ij) + Y_{1-1} (i + ij) + Y_{10} K \right]$$

Então o dipolo pode ser escrito como:

$$P = e \sum_{\alpha} |r_{\alpha}| (C_q^{(1)})_{\alpha}$$

$$\text{Onde temos: } (C_q^{(1)})_{\alpha} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1q}(\varphi_{\alpha}, \theta_{\alpha})$$

Definindo o operador deslocamento atômico como:

$$D_q^{(1)} = \sum_{\alpha} |r_{\alpha}| (C_q^{(1)})_{\alpha}$$

Obtemos que:  $P = eD_q^{(1)}$

Definindo a seguir o operador do potencial de campo cristalino como:

$$V = \sum_{t,p} A_{tp} D_p^{(t)}$$

Onde  $A_{tp}$  são os parâmetros do campo cristalino e  $p = -t, -t + 1, \dots, t - 1, t$ , obtemos a expressão para a força do oscilador  $f$  de uma linha espectral correspondente à transição de dipolo elétrico da componente  $|A\rangle$  do estado base de um íon à componente  $|B\rangle$  do estado excitado, que é dado por:

$$f = \chi \left[ \frac{8\pi^2 m c \nu}{h} \right] \left| \langle A | D_q^{(1)} | B \rangle \right|^2$$

Onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência em  $\text{cm}^{-1}$ ,  $m$  é a massa do elétron,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $\chi$  representa a correção de campo de Lorentz.

Os autovetores  $|A\rangle$  e  $|B\rangle$  podem ser expressos, numa primeira aproximação, como uma combinação linear de uma base do sub-espaço descrita pelos números quânticos  $\Psi, J$  e  $J_z$ .

$$|A\rangle = \sum_M \alpha_M |f^N \Psi J M\rangle$$

$$|B\rangle = \sum_{M'} \alpha'_{M'} |f^N \Psi' J' M'\rangle$$

Onde  $M$  e  $M'$  são números quânticos correspondentes à projeção na direção  $z$  de  $J$  e  $J'$  respectivamente.  $\Psi$  representa outros números quânticos necessários para definir o nível em questão como único.

Os estados  $|A\rangle$  e  $|B\rangle$ , por pertencerem à mesma configuração, têm a mesma paridade. Dado que o operador  $P$  de dipolo elétrico tem paridade ímpar, o elemento de matriz na equação 9 é zero (os elementos de matriz de dipolo elétrico são zero entre os estado da mesma paridade). Para ter elementos de matriz diferentes de zero, é necessário misturar dentro da configuração  $4f^N$  estados construídos de configurações que tenham paridade oposta a  $4f^N$ . Para isto recorre-se às configurações excitadas do tipo  $4f^{N-1} nd$  e  $4f^{N-1} ng$ . Tal mistura pode ser obtida mediante a expansão do potencial de campo cristalino (eq. 8) e mantendo-se somente os termos ímpares da série. Considerando o campo cristalino como perturbação de primeira ordem e misturando estados de energia mais alta com paridade oposta à paridade dos estados da configuração  $4f^n$ , podemos escrever os novos autovetores como:

$$|A\rangle = \sum_M \alpha_M |f^N \Psi JM\rangle + \sum_{k,M} \alpha M \langle n'l\psi'' J'' M'' | V | f^N \Psi JM \rangle * |n'l\psi'' J'' M''\rangle [E(4f^N \psi J) - E(n'l\psi'' J'')]^{-1}$$

$$|B\rangle = \sum_{M'} \alpha'_{M'} |f^N \Psi' J' M'\rangle + \sum_{k,M'} \alpha' M' \langle n'l\psi'' J'' M'' | V | f^N \Psi' J' M' \rangle * |n'l\psi'' J'' M''\rangle [E(4f^N \psi' J') - E(n'l\psi'' J'')]^{-1}$$

Onde k representa todos os números quânticos da configuração excitada: n', l,  $\Psi''$ , J'' e M''.

Definindo a força do dipolo da transição entre os estados |A⟩ e |B⟩ como:

$$D = e^2 \langle A | D_q^{(1)} | B \rangle^2$$

Obtemos:

$$D = \left\{ e \sum_{k,l,p,M,M'} \alpha M \alpha' M' A_{lp} \left[ \langle f^N \Psi JM | D_q^{(1)} | n'l\psi'' J'' M'' \rangle * \langle n'l\psi'' J'' M'' | D_p^{(1)} | f^N \Psi' J' M' \rangle [E(4f^N \psi J) - E(n'l\psi'' J'')]^{-1} \right]^2 + \langle f^N \Psi JM | D_p^{(1)} | n'l\psi'' J'' M'' \rangle \langle n'l\psi'' J'' M'' | D_q^{(1)} | f^N \Psi' J' M' \rangle [E(4f^N \psi J) - E(n'l\psi'' J'')]^{-1} \right\}^2$$

A eq. 15 é difícil de ser calculada por envolver somas infinitas com diferenças de energia entre termos diferentes no denominador. Para fazer a equação mais manejável, pode-se usar aproximações. A forma  $|n'l\psi'' J'' M''\rangle \langle n'l\psi'' J'' M''|$  sugere a possibilidade de usar a relação de fechamento exposto por Griffith e podemos escrever  $D_q^{(1)}$  e  $D_p^{(1)}$  em função de  $\sum_{\alpha} r_{\alpha} (C_q^{(1)})_{\alpha}$  e  $\sum_{\alpha} r_{\alpha}^t (C_p^{(1)})_{\alpha}$ .

Os estados excitados  $|n'l\psi'' J'' M''\rangle$  podem ser considerados completamente degenerados exceto por n' e l, e é feita a seguinte aproximação:

$$\begin{aligned} [E(4f^N \psi J) - E(n'l\psi'' J'')] &\equiv \\ [E(4f^N \psi' J') - E(n'l\psi'' J'')] &= \Delta E(\psi'') \end{aligned}$$

Levando em conta as considerações anteriores, podemos escrever:

$$D = \left\{ e \sum_{l,p,\lambda par} (-1)^{p+q} A_{lp} (2\lambda + 1) E(t, \lambda) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q-p & -p & q \end{pmatrix} * \left[ \langle f^N \Psi JM | U_{-q-p}^{(\lambda)} | f^N \Psi' J' M' \rangle \right]^2 \right\}$$

Onde:

$$E(t, \lambda) = 2 \sum_{n',l} (-1)^{f+1} (2f+1)(2l+1) \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ f & l & f \end{Bmatrix} * \begin{pmatrix} f & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & t & f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle 4f | r | n'l \rangle \langle n'l | r' | 4f \rangle \Delta E(\psi'')^{-1}$$

E também:

$$\sum_{\psi', J'', M''} \langle f^N \Psi J M | D_q^{(1)} | n'l \psi'' J'' M'' \rangle \langle n'l \psi'' J'' M'' | D_p^{(t)} | f^N \Psi' J' M' \rangle =$$

$$\sum_{\lambda} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q - q - p & p & p \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 1 & \lambda & t \\ f & l & f \end{matrix} \right\} \langle 4f | r | n'l \rangle \langle n'l | r^t | 4f \rangle *$$

$$\langle l | C^{(t)} | f \rangle \langle f | C^{(1)} | l \rangle \langle f^N \Psi J M | U_{-q-p}^{(\lambda)} | f^N \Psi' J' M' \rangle$$

Onde  $()$  e  $\{\}$  são símbolos 3-j e 6-j respectivamente, sendo que:

$$\langle l | C^{(k)} | l' \rangle = (-1)^l [(2l + 1)(2l' + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

E

$$\langle nl | r^k | n'l' \rangle = \int_0^{\infty} R(nl) r^k R(n'l') dr$$

Para calcular o último termo da equação 17 fazemos uso de teorema de Wigner-Eckart (Eq II.2.5) e obtemos que:

$$\langle f^N \Psi J M | U_{-q-p}^{(\lambda)} | f^N \Psi' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M - p - q & M \end{pmatrix} \langle f^N \Psi J | U^{(\lambda)} | f^N \Psi' J' \rangle$$

Com

$$U^{(\lambda)} = \sum_{\alpha} u_{\alpha}^{(\lambda)}, \quad \langle nl | u^{(\lambda)} | n'l' \rangle = \delta_{nm} \delta_{ll'}$$

Podemos escrever então:

$$D = \left\{ e \sum_{t, p, q} (-1)^{p+q} A_p (2\lambda + 1) E(t, \lambda) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q - p - q & p & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M - p - q & M \end{pmatrix} * \langle f^N \Psi J | U^{(\lambda)} | f^N \Psi' J' \rangle \right\}^2$$

Finalmente, da eq. 24 podemos substituir  $D/e^2$  na eq. 9 e obter para o caso de dipolo elétrico forçado a seguinte força do oscilador:

$$f = \chi \left[ \frac{8\pi^2 mc\nu}{h} \right] * \left[ \sum (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) A_p \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q - p - q & p & p \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M - p - q & M \end{pmatrix} E(t, \lambda) \langle f^N \Psi J | U^{(\lambda)} | f^N \Psi' J' \rangle \right]^2$$

Para simplificar um pouco mais podemos considerar que todos os subníveis do estado fundamental são igualmente prováveis de serem populados e que são indistinguíveis, já que de acordo com Judd, o estado fundamental de TR em cristais tem no máximo  $\Delta\nu = 250\text{cm}^{-1}$ .

Para uma orientação arbitraria dos íons de TR na matriz, a eq. 9 pode ser reescrita na forma:

$$f = \chi \left[ \frac{8\pi^2 mc v}{3h(2j+1)} \right] \sum_{q,i,i'} |\langle i | D_q^{(1)} | B \rangle i|^2$$

Onde  $i$  é a componente do estado fundamental e  $i'$  é a componente de estado excitado.

A partir da fase  $(-1)^{1+\lambda+t}$  os símbolos 3-j temos que:

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q(-q-p) & p & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ q(-p-q) & p & p \end{pmatrix}$$

E pelas propriedades de simetria dos símbolos 3-j, tem-se que  $\lambda$  e  $t$  devem ter paridade contrárias, ou os dois termos da eq. 19 cancelam-se em sua maior parte. Como os termos ímpares do campo cristalino correspondem a valores ímpares de  $t$ , então  $\lambda$  deve ser par. Além disso, o operador tensorial  $U^{(\lambda)}$  de ordem  $\lambda$  tem valores  $\lambda = 2, 4$  e  $6$  devido à regra de seleção  $|\Delta J \leq 2l|$ , com  $l = 3$  para os TR.

Podemos então escrever:

$$f_{de} = \sum_{\lambda=2,4,6} v \tau \lambda \frac{1}{2j+1} \langle f^N \Psi J | U^{(\lambda)} | f^N \Psi' J' \rangle$$

$$\tau \lambda = \chi \left[ \frac{8\pi^2 mc}{3h} \right] (2j+1) \sum_{t,p} \frac{|A_p|^2 E^2(t, \lambda)}{2t+1}$$

Estes parâmetros ( $\tau_\lambda$ ) podem ser avaliados a partir dos dados experimentais e envolvem as partes radiais das funções de onda  $4f^N$ ,  $4f^{N-1}$   $n_l$  e a interação entre o íon central e sua vizinhança imediata.

Para o caso dos íons em meios isotrópicos obtemos:

$$f_{de} = \chi \left[ \frac{8\pi^2 mc}{3h} \right] v \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{\Omega_\lambda}{2j+1} \langle f^N \Psi J | U^{(\lambda)} | f^N \Psi' J' \rangle^2$$

Onde

$$\Omega_\lambda = (2j+1) \sum_{t,p} \frac{|A_p|^2 E^2(t, \lambda)}{2t+1}$$

A probabilidade de emissão espontânea entre os multipletos  $J$  e  $J'$  é dada por:

$$A(\alpha J, \alpha' J')_{de} = \chi \left[ \frac{64\pi^4 e^2}{3h} \right] v^3 \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{\Omega_\lambda}{2j+1} \left\{ \langle f^N \Psi J | U^{(\lambda)} | f^N \Psi' J' \rangle \right\}^2$$

Onde

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

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

Como os auto-estados do íon livre apresentam pequenas variações com o hospedeiro, foram encontrados que os elementos da matriz  $U^{(\lambda)}$  são essencialmente os mesmos para os diferentes hospedeiros e dependem apenas do íon de TR presente.

Os parâmetros de intensidade de Judd – Oflet  $\Omega_\lambda$  variam de matriz para matriz, já que eles contem parâmetros de campo cristalino, das integrais radiais intraconfiguracionais e da média de energia de separação das configurações de paridade oposta.

Já que os processos de relaxação dos estados excitados geralmente envolvem transições para vários estados terminais de mais baixa energia, a probabilidade de relaxação radiativa total,  $A_{JJ'}^T$ , é definida por:

$$A_{JJ'}^T = \sum_{J''} A_{JJ''}$$

Onde a soma é feita sobre todos os estados terminais.

O tempo de vida radiativo de um estado é então calculado por:

$$\tau_R = [A_{JJ'}^T]^{-1}$$

Para uma dada largura de linha, a seção transversal de emissão estimulada  $\rho_p$ , está relacionada com a probabilidade de transição radiativa por;

$$\rho_p = \left[ \frac{\lambda^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda} \right] A_{JJ'}$$

Onde  $\Delta\lambda$  é a largura média da banda.

A partir da condição de triangulidade dos símbolos 3-j e 6-j as seguintes regras de seleção podem ser obtidas:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta L \leq 6,$$

$$|\Delta J| \leq 6, \text{ a menos que } J \text{ ou } J' = 0 \rightarrow |\Delta L| = 2, 4, 6$$

$$|\Delta M| = p + q$$

Dentro da configuração  $4f^N$ , as transições de dipolo magnético são permitidas a força do oscilador para a transição de dipolo magnético é dada por:

$$f_{dm} = \chi \left[ \frac{2\pi^2}{3hmc} \right] \langle f^N \Psi J | L + g_i S | f^N \Psi' J' \rangle^2$$

Onde  $\Delta l = \Delta S = \Delta L = 0$ ,  $|\Delta J| \leq 1$ , (exceto:  $0 \rightarrow 0$ ),  $\chi = n^3$ .

As transições de dipolo magnético, além de serem pouco comuns nos espectros das TR, são de pequena intensidade quando comparadas com as de dipolo elétrico e podem ser negligenciadas na explicação da maioria das linhas espectrais.

Transições do tipo quadrupolo elétrico também são permitidas ( $\Delta S = 0; |\Delta l|, |\Delta J| \leq 2$ ), porém as transições de fato mais intensas são as do tipo dipolo elétrico forçado.