



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
TELECOMUNICAÇÕES
LABORATÓRIO DE TELECOMUNICAÇÕES E CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS – LOCEM

FELIPE ARARIPE GOMES DA SILVA

ESTUDO DE NOVAS FONTES PARA LASERS E LEDS: ANÁLISE DE
FLUORESCÊNCIA *UPCONVERSION* DA MATRIZ LaNbO_4 CO-DOPADA COM OS
ÍONS TERRAS-RARAS Tm^{3+} E Yb^{3+}

FORTALEZA

2018

FELIPE ARARIPE GOMES DA SILVA

**ESTUDO DE NOVAS FONTES PARA LASERS E LEDS: ANÁLISE DE
FLUORESCÊNCIA *UPCONVERSION* DA MATRIZ LaNbO_4 CO-DOPADA COM OS
ÍONS TERRAS-RARAS Tm^{3+} E Yb^{3+}**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Telecomunicações.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

SILVA, FELIPE ARARIPE GOMES.

ESTUDO DE NOVAS FONTES PARA LASERS E LEDS: ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA
UPCONVERSION DA MATRIZ LaNbO_4 CO-DOPADA COM OS ÍONS TERRAS-RARAS Tm^{3+} E
 Yb^{3+} / FELIPE ARARIPE GOMES SILVA. - 2018.
49 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Engenharia de Telecomunicações,
Campus Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. ANTONIO SERGIO BEZERRA SOMBRA.

1. Fluorescência Upconversion. 2. Terra-rara. 3. LNO. 4. Bandas de emissão. I. Título.

CDD 621.382



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
TELECOMUNICAÇÕES

Felipe Araripe Gomes da Silva

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Telecomunicações, sendo aprovada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará e pela banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia
Instituto Federal do Ceará – IFCE

Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães
Instituto Federal do Ceará – IFCE

Prof. Dr. Marcelo Antonio Santos da Silva
Universidade Federal do Ceará – UFC

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará pelos conhecimentos e suporte oferecido durante o mestrado.

Ao LOCEM, Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais, pelo acolhimento, conhecimento e suporte oferecido durante o período do mestrado.

Ao Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia, pela amizade, confiança, orientação e suporte oferecidos durante o todo o processo.

Ao Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra, pela confiança, orientação e suporte oferecidos durante a realização deste trabalho.

Ao amigo e colaborador João Paulo Costa do Nascimento pelos conhecimentos e suporte oferecidos em diversos estudos realizados durante o período do mestrado.

Ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM) da Universidade Federal do Ceará - UFC sob a coordenação do Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala pelas medidas de difração de raios-x.

A minha namorada Lia, pelo apoio incondicional e parceria de vida.

A minha família, em especial minha mãe Liana e meus avós Diana e Gonzaga, por todos os esforços oferecidos em minha educação e desenvolvimento.

Aos colegas de pós-graduação, pela parceria e momentos valiosos.

Aos colegas do LOCEM, pela amizade, disposição em ajudar, contribuições e discussões realizadas.

“Sonhos determinam o que você quer. Ação determina o que você conquista.”

Aldo Novak

RESUMO

Atualmente, a área de Telecomunicações apresenta grande demanda por novas fontes emissoras de luz, levando a área da ciência e da engenharia de materiais a direcionar suas ações ao desenvolvimento de novas matrizes com características de interesse a diversos processos e aplicações. Neste contexto os materiais cerâmicos se destacam devido a possibilidade de se modificar suas propriedades físicas e químicas através de seus processos de sintetização ou do uso de dopagem funcional. Dentre as possíveis aplicações destaca-se a utilização de matrizes cerâmicas dopadas com íons terras-raras em processos ópticos e dispositivos como lasers, diodos emissores de luz (LEDs) e processos de fluorescência *upconversion*. No presente trabalho foi estudado os processos de fluorescência *upconversion* para uma matriz cerâmica de ortoniofato de lantânio (LNO) co-dopada com os íons terras-raras Yb^{3+} e Tm^{3+} . Os resultados de difração de Raios-X e do refinamento de Rietveld confirmaram a obtenção da fase cerâmica de LNO pura e um estudo comparativo de caráter qualitativo sobre os difratogramas das amostras pura e co-dopadas, evidenciou que não houve formação de fases secundárias. O estudo da fluorescência *upconversion* sobre a amostra pura não apresentou resultados, porém as amostras co-dopadas apresentaram emissões nas bandas do azul, do vermelho e do infravermelho quando submetidos a excitação com laser de 980 nm. No espectro visível se destaca a maior intensidade de emissão na banda do azul em relação ao vermelho, enquanto que no infravermelho foi observada uma alta intensidade de fluorescência *upconversion* o que aponta para a aplicabilidade destes materiais em lasers e LEDs. Além disso, foi observado que as intensidades de todas as emissões aumentaram com o aumento da concentração de íons Yb^{3+} , não sendo observado saturação (*quenching*) da fluorescência *upconversion* nas concentrações trabalhadas. Com relação aos resultados do diagrama CIE, foi possível notar que todas as amostras se encontraram na região do azul e que praticamente não havia diferença nos valores de suas coordenadas de cromaticidade. O estudo de potência realizado foi coerente com as referências bibliográficas e indicaram a participação de 3 fótons na emissão na banda do azul e na banda do vermelho 2 fótons em 647,52 nm e 1 fóton em 702,21 nm e dois fótons para a banda do infravermelho.

Palavras-chave: 1. Fluorescência *upconversion* 2. Terra-rara 3. LNO 4. Bandas de emissão

ABSTRACT

Currently, the Telecommunications area is in great demand for new light-emitting sources, leading the area of science and materials engineering to direct their actions to the development of new matrices with characteristics of interest to various processes and applications. In this context the ceramic materials stand out due to the possibility of modifying their physical and chemical properties through their synthetic processes or the use of functional doping. Among the possible applications, the use of ceramic matrices doped with earth-rare ions in optical processes and devices such as lasers, light emitting diodes (LEDs) and upconversion fluorescence processes stands out. In the present work the upconversion fluorescence processes for a ceramic matrix of lanthanum ortho-niobate (LNO) co-doped with the rare earth ions Yb^{3+} and Tm^{3+} were studied. The results of X-ray diffraction and Rietveld's refinement confirmed the achievement of the pure LNO ceramic phase and a comparative qualitative study on the diffractograms of the pure and co-doped samples showed that there was no formation of secondary phases. The study of the upconversion fluorescence on the pure sample did not present results, but the co-doped samples presented emissions in the bands of blue, red and infrared when subjected to excitation with 980 nm laser. In the visible spectrum the highest intensity of emission in the band of the blue in relation to the red one is emphasized, whereas in the infrared it was observed a high intensity of fluorescence upconversion which points to the applicability of these materials in lasers and LEDs. In addition, it was observed that the intensities of all the emissions increased with the increase of the concentration of Yb^{3+} ions, and no saturation (quenching) of the fluorescence upconversion at the worked concentrations was observed. Regarding the results of the CIE diagram, it was possible to note that all the samples were in the blue region and that there was practically no difference in the values of their chromaticity coordinates. The power study was consistent with the references and indicated the participation of 3 photons in the emission in the band of the blue and in the band of the red 2 photons in 647,52 nm and 1 photon in 702,21 nm and two photons for the band of infrared.

Keywords: 1. Upconversion fluorescence 2. Earth Rare 3. LNO 4. Bandwich

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Níveis de energia para os íons lantanídeos trivalentes	18
Figura 2 –	Recipiente de poliacetal com esferas de óxido de zircônio usados na etapa de moagem	24
Figura 3 –	Moinho do tipo planetário da marca Fritsch modelo Pulverisette 5	25
Figura 4 –	Forno resistivo da marca Jung	26
Figura 5 –	Cadinho de alumina com o material sintetizado	26
Figura 6 –	Prensa hidráulica	28
Figura 7 –	Molde metálico para obtenção dos discos cerâmicos	28
Figura 8 –	Estrutura para obtenção dos discos cerâmico	29
Figura 9 –	Comparativo do padrão de difração da amostra de LNO sintetizada e da microficha ICSD 81616	31
Figura 10 –	Diferença entre os valores experimental e calculado obtido a partir do refinamento de Rietveld	32
Figura 11 –	Comparativo dos difratogramas das amostras de LNO puras e co-dopadas	33
Figura 12 –	Medidas de fluorescência das amostras de LNO co-dopadas com Tm^{3+} e Yb^{3+} na região do visível	34
Figura 13 –	Diagrama esquemático dos níveis de energia para os íons Yb^{3+} e Tm^{3+}	36
Figura 14a –	Dependência da emissão <i>upconversion</i> como função da potência do laser para a amostra LTY8	37
Figura 14b –	Dependência da emissão <i>upconversion</i> como função da potência do laser para a amostra LTY6	37
Figura 14c –	Dependência da emissão <i>upconversion</i> como função da potência do laser para a amostra LTY4	38

Figura 14d – Dependência da emissão <i>upconversion</i> como função da potência do laser para a amostra LTY2	38
Figura 15 – Diagrama de cromaticidade das amostras co-dopadas	39
Figura 16 – Medidas de fluorescência das amostras de LNO co-dopadas com Tm^{3+} e Yb^{3+} na região do infravermelho	40
Figura 17a – Dependência da emissão <i>upconversion</i> como função da potência de excitação do laser para a amostra LTY2 – IR	41
Figura 17b – Dependência da emissão <i>upconversion</i> como função da potência de excitação do laser para a amostra LTY4 – IR	42
Figura 17c – Dependência da emissão <i>upconversion</i> como função da potência de excitação do laser para a amostra LTY6 – IR	42
Figura 17d – Dependência da emissão <i>upconversion</i> como função da potência de excitação do laser para a amostra LTY8 – IR	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Configurações eletrônicas, estados de oxidação e raios iônicos para os elementos terras-raras	17
Tabela 2 – Parâmetros de refinamento de Rietveld obtidos para LNO no sistema monoclinico	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LNO	LaNbO ₄
NIR	Região de infravermelho próximo
LED	Diodo emissor de luz
IV	Infravermelho
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	Introdução	13
2	Revisão Bibliográfica	15
2.1	Matrizes Hospedeiras (<i>host's</i>)	15
2.2	Íons Terras-Raras	16
2.3	Fluorescência <i>upconversion</i> e aplicações	19
3	Objetivos	23
4	Procedimento Experimental	24
4.1	Reagentes Utilizados	24
4.2	Preparação da cerâmica LNO	24
4.2.1	Dopagem do LNO com íons Terras-Raras Yb ³⁺ e Tm ³⁺	26
4.3	Obtenção dos Discos Cerâmicos	27
4.4	Caracterização Estrutural	29
4.4.1	Difração de Raios-X e Refinamento de Rietveld	29
4.5	Medidas de Fluorescência	30
5	Resultados e discussão	31
5.1	Síntese de LNO	31
5.1.1	Difração de Raios-X e Refinamento de Rietveld	31
5.2	Estudo de Fluorescência <i>Upconversion</i>	34
5.3	Estudo de Luminescência <i>Upconversion</i> no espectro infravermelho (IV)	40
6	Conclusão	44
7	Perspectivas de trabalhos futuros	45
8	Referências	46

1 INTRODUÇÃO

Historicamente, a importância dada aos materiais cerâmicos ocorria devido a sua utilização em processos de fabricação de utensílios domésticos, como vasos e louças. Porém, nas últimas décadas foram desenvolvidos estudos a fim de conhecer um pouco mais sobre as propriedades desses materiais, o que acabou resultando no surgimento de novas tecnologias [1,2].

O motivo para o aumento no número de estudos nesta área decorre do fato de que algumas das propriedades das cerâmicas podem ser ajustadas quando submetidas a manipulação (física ou química) e por este motivo se apresentam como uma excelente opção para aplicações em sistemas com necessidades particulares [1-3]. Devido a possibilidade de utilização das cerâmicas em aplicações que envolviam maior grau tecnológico, foi concebido um novo conceito, o de cerâmicas avançadas. Estes materiais se diferenciam basicamente por suas aplicações e propriedades. Como era de se esperar, estes materiais são projetados para serem utilizados em aplicações mais específicas e exigem propriedades mais refinadas. Para isto se faz necessária a utilização de matérias primas de alta pureza (tais como óxidos, nitretos, carbeto, borreto etc). Além disso muitas características desses materiais, como por exemplo o tamanho dos grãos, são dependentes dos métodos de síntese usados para se obter o material cerâmico [2,3]. Rahaman (2003), aponta que os processos de síntese de novos materiais são diretamente relacionados às suas características finais e que alguns de seus parâmetros físicos e químicos podem ser modificados através do processo de síntese escolhido.

Quimicamente, uma cerâmica é um material composto de pelo menos dois elementos químicos diferentes, onde um deles é um não metal e sua síntese pode ser feita, dentre outros métodos, através da ação de calor e pressão ou simplesmente calor [1,3]. Com base nos caracteres físico e químico que envolvem o processo de síntese de um material cerâmico e da possibilidade de alteração das suas propriedades gerais por meio da substituição dos íons presentes na sua estrutura (dopagem), esses materiais acabam por ganhar destaque devido a sua diversidade de aplicações e, conseqüente, interdisciplinaridade, graças a capacidade de otimização física e química de suas propriedades [2,4].

Materiais cerâmicos apresentam uma série de características vantajosas que os apontam como uma opção a ser estudada e aplicada nas mais diversas áreas da engenharia e da tecnologia em geral. Além da facilidade de processamento, baixo custo e boa resistência elétrica, destaca-

se a facilidade de se manipular as propriedades destes materiais podendo oferecer a eles, por exemplo, características magnéticas, térmicas ou luminosas [1-3].

Dessa maneira, as cerâmicas avançadas, como são denominadas atualmente, são objeto de estudo e de aplicação nas mais variadas áreas de conhecimento, como por exemplo: Medicina, Engenharia Aeronáutica; Engenharia Militar; Indústria Automobilística, Engenharia Elétrica e de Telecomunicações. Em consequência a este interesse tecnológico e industrial, a busca por materiais cerâmicos mais eficientes e eficazes em suas aplicações vem estimulando, em âmbito mundial, o desenvolvimento de novos estudos nesta área de pesquisa [1-4].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Matrizes Hospedeiras (*hosts*)

A ciência dos materiais tem como um de seus objetivos conhecer as propriedades e caracterizar as estruturas de materiais, macro e microscopicamente, a fim de propor o uso destes em aplicações específicas visando obter melhorias de performance, entre outros pontos [5,6].

A procura por materiais novos e com propriedades ótimas fomenta uma série de estudos que são apontados como foco de pesquisas em países industrializados [6]. O conhecimento da estrutura química do material está diretamente relacionado com as propriedades apresentadas pelo mesmo e em posse destes dados é possível orientar estudos e possíveis aplicações [4,6].

Uma matriz hospedeira ou um *host* é definido como a estrutura atômica do material no qual serão adicionados átomos externos a estrutura a fim de fornecer novos atributos a eles. Como foi visto, os materiais cerâmicos têm como característica a possibilidade de ajuste de algumas propriedades físicas e químicas e a facilidade de manipulação, o que os apresentam como bons candidatos a serem utilizados como matrizes hospedeiras em estudos de novos materiais [2,3,7]. Sabe-se que as modificações das propriedades podem ocorrer através do processo de dopagem do material que, por sua vez, consiste na substituição de átomos originais da estrutura por novos átomos externos (impurezas) [1,3,8].

O modo como os íons dopantes interagem numa matriz é relacionada tanto com a sua estrutura bem como os íons que foram inseridos, uma vez que matrizes distintas podem possuir diferentes geometrias espaciais o que resulta na diferença de interação entre os íons e a estrutura [8]. A escolha dos dopantes e a busca por melhoria de performance do material decorrem da necessidade de aplicações específicas, o que acaba resultando em estudos com as mais variadas matrizes e íons dopantes. Atualmente, vários estudos são realizados utilizando íons terras-raras como elementos dopantes em matrizes cerâmicas com intuito de analisar suas propriedades luminescentes, com enfoque prático em diversas áreas da tecnologia como, por exemplo, energia renovável, biomedicina, instrumentação eletrônica e telecomunicações. Dentre estas destacam-se as células e os painéis fotovoltaicos, os biomarcadores, dispositivos foto sensores e dispositivos ópticos como Lasers e Leds [5, 9-17].

2.2 Íons Terras-Raras

Os elementos terras-raras são assim chamados devido ao uso da nomenclatura arcaica de “terras” para os óxidos metálicos e pela suposta escassez destes elementos, visto que seus processos de separação eram complexos, fato que acabou por retardar a exploração científica e comercial deles. Atualmente, sabe-se que tais elementos não são raros, o que torna sua nomenclatura errônea, porém esta ainda é utilizada [7,9].

Os elementos terras-raras formam um grupo composto por 17 elementos químicos, sendo 15 elementos da classe dos lantanídeos ($Z=57$ a $Z=71$), além do Escândio ($Z=21$) e do Ítrio ($Z=39$). A característica principal deste grupo é a similaridade de suas propriedades físicas e químicas, decorrentes de suas distribuições eletrônicas [9].

Atualmente, o uso de elementos terras-raras é difundido em muitas áreas de conhecimento e a razão para tal está em suas propriedades físicas e químicas, fato decorrente de sua configuração eletrônica. No geral os elementos terras-raras formam íons trivalentes, porém alguns também podem se apresentar como íons divalentes ou tetravalentes apesar da menor estabilidade termodinâmica apresentada nesses casos. A Tabela 1 ilustra as configurações eletrônicas para os elementos terras-raras, seus possíveis estados de oxidação e os seus respectivos raios iônicos [7,18].

Tabela 1 - Configurações eletrônicas, estados de oxidação e raios iônicos para os elementos terras-raras.

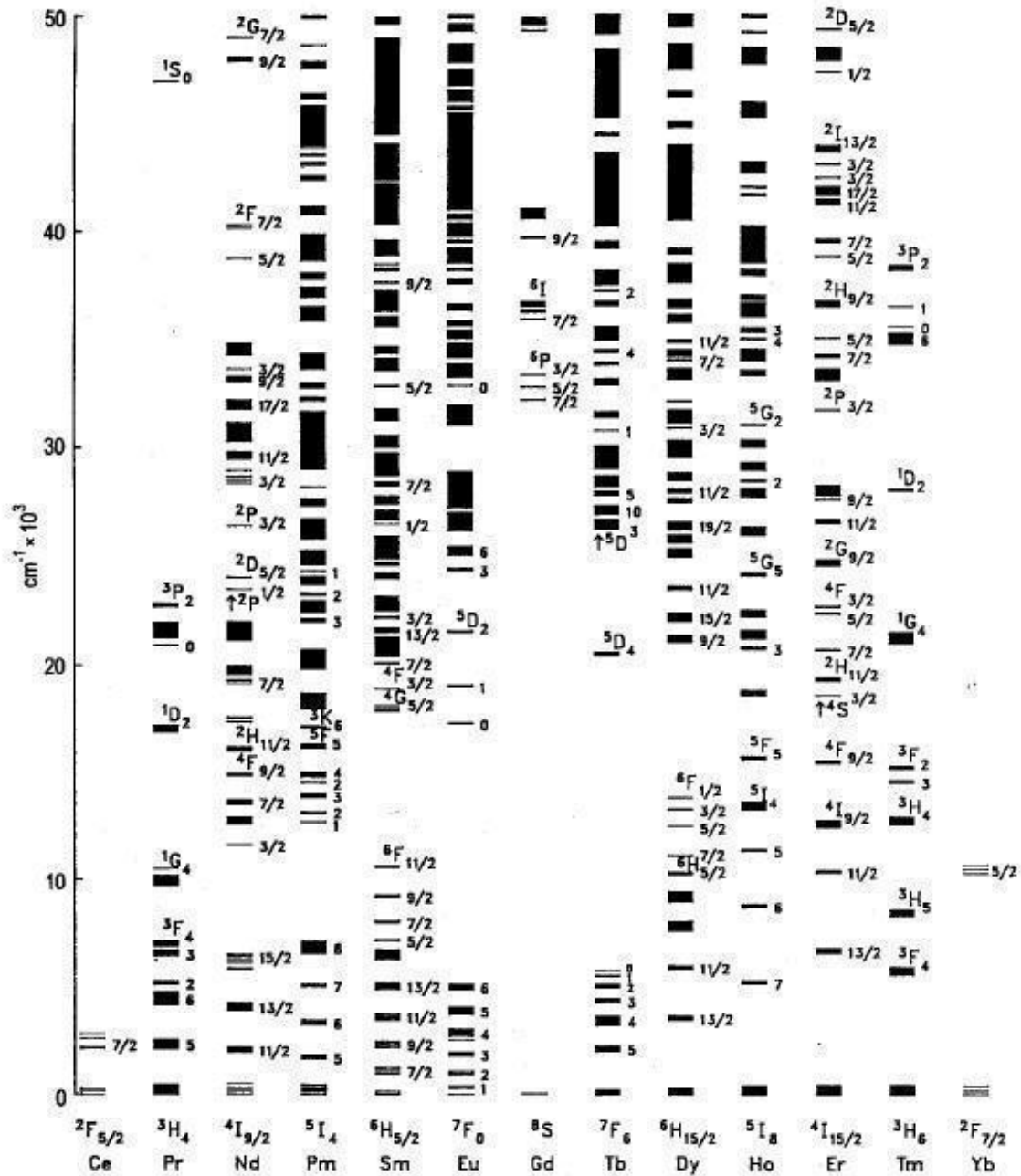
Elementos	Número Atômico (Z)	Configuração Neutra	Configuração TR ²⁺	Configuração TR ³⁺	Configuração TR ⁴⁺	Raio Iônico (Å)
Escândio (Sc)	21	[Ar]3d ¹ 4s ²	[Ar]3d ¹	[Ar]		0,74
Ítrio (Y)	39	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Kr]4d ¹	[Kr]		0,9
Lântanio (La)	57	[Xe]5d ¹ 6s ²		[Xe]		1,15
Cério (Ce)	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²		[Xe]4f ¹	[Xe]	1,02
Praseodímio (Pr)	59	[Xe]4f ³ 6s ²		[Xe]4f ³	[Xe]4f ¹	1
Neodímio (Nd)	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ⁴	[Xe]4f ³	[Xe]4f ²	0,99
Promécio (Pm)	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²		[Xe]4f ⁴		0,98
Samário (Sm)	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁶	[Xe]4f ⁵		0,97
Európio (Eu)	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁷	[Xe]4f ⁶		0,97
Gadolínio (Gd)	64	[Xe]4f ⁷ 6s ²		[Xe]4f ⁷		0,97
Térbio (Tb)	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²		[Xe]4f ⁸	[Xe]4f ⁷	1
Disprósio (Dy)	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ⁸	0,99
Hólmio (Ho)	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²		[Xe]4f ¹⁰		0,97
Érbio (Er)	68	[Xe]4f ¹² 6s ²		[Xe]4f ¹¹		0,96
Túlio (Tm)	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹³	[Xe]4f ¹²		0,95
Itérbio (Yb)	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	[Xe]4f ¹³		0,94
Lutécio (Lu)	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		[Xe]4f ¹⁴		0,93

Fonte: Callil Júnior (2017).

Pela análise dos elementos lantanídeos representados na Tabela 1 é possível evidenciar uma propriedade chamada de contração lantanídica, ou seja, com o aumento do número atômico destes elementos, ocorre uma diminuição no raio iônico dos mesmos. Tal fato ocorre devido ao aumento no número de elétrons na subcamada 4f e ao maior grau de interação entre estes o núcleo. Como consequência, têm-se que os orbitais 4f são protegidos pelos orbitais 5s, 5p e 6s, de modo a diminuir a interação destes elétrons com o meio químico, o que faz com que suas transições ópticas sejam muito finas, sendo esta uma propriedade óptica de grande importância para estes íons [7,8,9,18].

A Figura 1 apresenta os níveis de energia para os íons terras-raras trivalentes com orbitais 4f (lantanídeos) [9,19,20].

Figura 1 - Níveis de energia para os íons lantanídeos trivalentes.



Fonte: Blasse (2012).

Sob o prisma óptico, os íons terras-raras, em especial os íons da classe dos lantanídeos são utilizados nas mais diversas aplicações deste segmento devido a suas propriedades espectroscópicas. Os diferentes padrões de níveis de energia apresentados na Figura 1 resultam em comportamentos luminescentes distintos, o que se evidencia em absorções e emissões em diferentes comprimentos de onda (desde o ultravioleta até o infravermelho) para sistemas dopados com íons terras-raras [19,20].

2.3 Fluorescência *upconversion* e aplicações

O conceito de luminescência contempla a capacidade de um material emitir luz ao ser estimulado por alguma fonte de energia externa. Dependendo da fonte de energia utilizada a luminescência pode ser classificada em diferentes tipos, dentre eles a fotoluminescência [21].

A fotoluminescência é caracterizada pela utilização da radiação eletromagnética como fonte externa de excitação. Dessa maneira, o material é excitado pelos fótons vindos da fonte externa e, por consequência, emite novos fótons para o meio. Porém, estes novos fótons podem ser menos ou mais energéticos do que a fonte de excitação usada (dependendo da espécie que será excitada).

Os materiais fotoluminescentes que emitem fótons com menor energia do que os utilizados em sua excitação apresentam emissão com deslocamento de Stokes (caso mais comum). Enquanto que os materiais que emitem fótons mais energéticos que os originados pela fonte de excitação apresentam emissão com deslocamento anti-Stokes [21-23].

Durante muitos anos, os métodos e sistemas de emissão com deslocamento de Stokes foram amplamente utilizados nos estudos científicos através do processo chamado *downconversion* (conversão descendente). No entanto, atualmente os sistemas anti-Stokes estão em um patamar de destaque no meio científico mundial graças aos processos com fluorescência *upconversion* (conversão ascendente) [9,18,24].

O processo *upconversion* é um processo óptico não-linear no qual o material luminescente absorve dois ou mais fótons, através de estados de energia intermediários, e emite radiação mais energética do que a absorvida no processo de excitação [9,24]. Vale ressaltar que existem vários mecanismos que resultam em luminescência *upconversion*, porém todos estão relacionados a absorções simultâneas de pelo menos dois fótons [23,25].

Atualmente, muitos estudos são desenvolvidos para analisar luminescência *upconversion* em matrizes hospedeiras dopadas com íons lantanídeos. O motivo para isto é que estes íons oferecem propriedades interessantes para mecanismos *upconversion* devido seus diagramas de energia. Dentre essas propriedades, pode-se destacar por exemplo linhas de emissões estreitas, elevado deslocamento anti-Stokes, tempo de vida de luminescência na ordem de milissegundo (ms) dentre outros [23,25]. Torna-se relevante destacar que devido à alta eficiência *upconversion* demonstradas pelos íons lantanídeos não há necessidade da utilização de uma alta densidade de excitação. Assim, é possível utilizar fontes de excitação na

região do infravermelho próximo (NIR) sobre os materiais luminescentes a fim de que estes emitam radiação no espectro visível. Dessa forma, esses materiais poderiam ser perfeitamente aplicáveis nas áreas de biomarcadores, tintas de segurança, entre outras [9,12, 16-18, 23-25].

De um modo geral, um material luminescente é composto por uma matriz hospedeira, que normalmente é um sólido inorgânico, onde foi feito a inserção de íons dopantes. Estes íons (impurezas) são responsáveis por modificar as propriedades da matriz original com o intuito de torná-la apta a realizar uma determinada aplicação [8,26-27].

Dentre os mecanismos de processos de fluorescência *upconversion* os íons dopantes se comportam como elementos absorvedores e emissores de luz, porém podem desenvolver funções diferentes dentro do processo em questão. Alguns íons vão absorver os fótons vindos da fonte de energia e irão emitir esses fótons para níveis intermediários de energia. Estes fótons presentes nos níveis intermediários são absorvidos por outros íons que por sua vez irão emitir fótons mais energéticos para o meio em questão. Os primeiros são conhecidos como elementos sensitizadores e os demais como elementos ativadores [7,28].

Em projetos de materiais luminescentes, a escolha da matriz hospedeira a ser utilizada é de fundamental importância, visto que a estrutura da rede cristalina é diretamente relacionada às suas propriedades ópticas. Por este motivo, do ponto de vista das matrizes hospedeiras utilizadas para projeto de materiais luminescentes existe uma infinidade de possibilidades e a escolha está diretamente relacionada à aplicação proposta [7-9,27].

Dentro do tema de matrizes cerâmicas com foco para aplicações em Telecomunicações, são citados na sequência, alguns trabalhos relevantes em âmbito científico com o intuito de evidenciar a importância da área de estudos. Mrazek et al. (2014) realizou um estudo voltado para aplicações de nanocristais cerâmicos em fibras ópticas. Lee et al. (2014) estudou diversas matrizes cerâmicas vítreas dopadas com íons terras-raras (Eu^{3+} e Eu^{2+}) para aplicações em diodos emissores de luz (*LED*) brancos.

Dentre as propriedades desejadas para a matriz hospedeira destacam-se a baixa energia de rede de fônon e a estabilidade química [8]. Estas propriedades são consideradas necessárias para um *host* adequado e podem ser encontradas em matrizes cerâmicas. Além disso, a facilidade de manipulação e a capacidade de inserir novas características funcionais à matriz cerâmica as colocam numa posição de interesse de estudo e aplicação [3,4,8].

Uma das estruturas muito visadas em materiais cerâmicos é a dos óxidos binários do tipo ABO_4 . Sua importância se dá pela diversa gama de aplicações para as quais estas estruturas oferecem propriedades satisfatórias como matriz cerâmica [28,32]. Na literatura temos várias

referências de trabalhos, tanto no enfoque tecnológico quanto teórico, usando estes materiais cerâmicos em aplicações como lasers e em estudos sobre suas propriedades com aplicações em mecânica, elétrica e telecomunicações [6,23].

Na área de telecomunicações e mais especificamente em óptica, destacam-se as matrizes de niobatos dopados com íons lantanídeos. Estes materiais apresentam propriedades como atividade fotoeletrônica, propriedades luminescentes, estabilidade química entre outras [24,29,30,33-35].

Uma das famílias de destaque entre os materiais cerâmicos é a dos ortonibatos e dentre elas a matriz cerâmica de ortonibato de lantânio (LaNbO_4) é uma das mais estudadas. Esta matriz apresenta sistema cristalino do tipo monoclinico e é formado pelos íons La^{3+} ocupando as faces e as arestas da célula unitária enquanto que os íons NbO_4^- formam estruturas tetraédricas [28,32]. Dentre as aplicações para esta matriz destacam-se as áreas de fluorescência *upconversion*, células solares, LEDs entre outras [14,25,36-39].

Juntamente a escolha da matriz hospedeira, também é fundamental a definição dos íons dopantes a serem utilizados, já que a escolha dos íons pode maximizar a eficiência *upconversion* do material a ser produzido. Além disso, os íons escolhidos são responsáveis pelos perfis das bandas de emissão e, por isso, acaba por caracterizar a aplicação a ser desenvolvida. Existe uma grande quantidade de estudos sobre matrizes dopadas e co-dopadas com íons terras-raras, tais como $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ dentre outros [23,27,28].

Sobre os processos de dopagem com íons terras-raras, é conhecido que o íon Er^{3+} apresenta a maior eficiência *upconversion* dentro da classe, porém para maximizá-la se faz necessária a utilização de um íon sensibilizador [9]. Já o íon itérbio (Yb^{3+}) se destaca por realizar a função de sensibilizador com grande eficiência, fato evidenciado pela presença de apenas dois níveis de energia, o estado fundamental e o excitado, sendo este ressonante com energia de excitação em 980 nm. Soma-se a isso, o fato de que a transição dos íons Yb^{3+} é ressonante com muitas transições entre os orbitais f-f em mecanismos *upconversion* dos íons Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} favorecendo a transferência energética entre os mesmos [8,23,25].

Nos processos de luminescência, o espectro de emissão do material é um dado de grande importância e é diretamente dependente dos íons dopantes e da matriz utilizada [23]. Por esse motivo, existem vários estudos voltados à experimentação e caracterização de matrizes específicas e de suas propriedades luminescentes. Por exemplo, Korkmaz et al. (2012) estudou a influência da dopagem na luminescência do material para diversos íons terras-raras (Dy^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Lu^{3+}) sobre uma matriz CaTiO_3 . Em seu trabalho foram caracterizadas as amostras

puras e dopadas além de serem observados os seus espectros de emissão. Dentre os resultados foi evidenciado que a dopagem com o íon Gd^{3+} apresentou emissão mais intensa que os demais para o sistema trabalhado.

Devido a semelhança quanto a matriz escolhida, pode-se destacar o trabalho realizado por Li et al. (2015), onde foi estudado os fenômenos de luminescência *upconversion* com a matriz de ortoniofato de lantânio dopada e co-dopada com alguns íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}) com o intuito de analisar as cores e os espectros de emissão consequentes ao processo de dopagem. O autor cita, dentre outras coisas, que ao serem excitados por radiação UV as amostras de LNO dopadas com Eu^{3+} apresentaram emissões entre a banda do azul e do vermelho, enquanto as amostras dopadas com Tb^{3+} emitiram na banda do verde e a amostra dopada com Dy^{3+} emitiu na banda do amarelo.

Além da escolha da matriz e dos agentes dopantes do material luminescente se faz necessária a experimentação quanto a concentração e a estequiometria dos íons dopantes em relação a estrutura da matriz hospedeira, com a finalidade de evitar problemas de concorrência entre processos de emissão e, consequente, saturação do mesmo [21,22].

Li et al. (2013) fez um estudo sobre a concentração dos íons Yb^{3+} numa matriz de Lu_2O_3 co-dopada com íons Tm^{3+} e observou que a eficiência da emissão no espectro do azul é relacionada com a concentração dos íons Yb^{3+} no processo de dopagem da estrutura.

A grande quantidade de estudos na área de materiais luminescentes é resultado da necessidade cada vez maior por materiais aptos as novas e cada vez mais específicas e exigentes aplicações que estão surgindo. Por este motivo o presente trabalho visa a caracterização e o estudo da fluorescência *upconversion* da matriz cerâmica de LNO co-dopada com os íons lantanídeos Yb^{3+} e Tm^{3+} apontando como uma opção de material luminescente a ser aplicado em sistemas ópticos como lasers e LEDs.

3 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Estudar a os efeitos luminescentes da matriz cerâmica de ortoniofato de lantânio (LNO) quando dopada com os íons terras-raras itérbio (Yb^{3+}) e túlio (Tm^{3+}).

Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar a matriz LNO, obtida a partir dos óxidos La_2O_3 e Nb_2O_5 ativados por moagem;
- Analisar o efeito da dopagem dos íons terras-raras (Yb^{3+} e Tm^{3+}) sobre a estrutura da cerâmica através da análise comparativa dos difratogramas de raios-X;
- Estudar as propriedades luminescentes do material obtido antes e após dopagem com os íons Yb^{3+} e Tm^{3+} .

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes Utilizados

- Óxido de lantânio (La_2O_3), Vetec (99,99% de pureza);
- Óxido de nióbio (Nb_2O_5), Aldrich (99,99% de pureza);
- Óxido de itérbio (Yb_2O_3), Aldrich (99,9% de pureza);
- Óxido de túlio (Tm_2O_3), Aldrich (99,9% de pureza).

4.2 Preparação da cerâmica LNO

O composto cerâmico ortoniofato de lantânio foi sintetizado através do processo reacional no estado sólido, onde os reagentes (La_2O_3 e Nb_2O_5) foram pesados, em quantidades estequiométricas. Estes óxidos foram adicionados a um recipiente de poliacetal junto com esferas de óxido de zircônio (ZrO_2) a fim de reduzir o tamanho dos grãos e homogeneizar os reagentes utilizados. A Figura 2 apresenta o recipiente de poliacetal e as esferas de zircônio utilizados na etapa de moagem.

Figura 2– Recipiente de poliacetal com esferas óxido de zircônio usados na etapa de moagem.



Fonte: Próprio autor.

Para a realização do processo de moagem, foi utilizado o moinho do tipo planetário da marca Fritsch modelo Pulverisette 5, como mostrado na Figura 3. O tempo de moagem usado para obtenção das amostras foi de 4 horas e a velocidade utilizada foi de 360 rpm.

Figura 3 – Moinho do tipo planetário da marca Fritsch modelo Pulverisette 5.



Fonte: Próprio autor.

A reação de formação do LNO é sugerida na equação (1):



Após a moagem do composto, o material obtido, na forma de pó, foi colocado em um cadinho de alumina a fim de realizar o processo de calcinação. Esta etapa foi realizada num forno resistivo da marca JUNG usando uma temperatura de calcinação de 1100°C e num intervalo de 4 horas operando com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As figuras 4 e 5 apresentam, respectivamente, o forno utilizado e o cadinho com a amostra sintetizada.

Figura 4 – Forno resistivo da marca Jung.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5 – Cadinho de alumina com o material sintetizado.



Fonte: Próprio autor.

4.2.1 Dopagem do LNO com íons Terras-Raras Yb^{3+} e Tm^{3+}

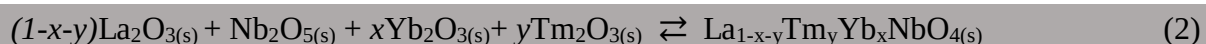
A fim de obter propriedades luminescentes, em especial fluorescência *upconversion*, a matriz cerâmica LNO foi dopada com os íons terras-raras Yb^{3+} e Tm^{3+} . Foi utilizado o método

de reação do estado sólido a fim de sintetizar os compostos dopados a partir de quantidades estequiométricas dos óxidos La_2O_3 , Nb_2O_5 , Yb_2O_3 e Tm_2O_3 .

O procedimento de moagem e os equipamentos utilizado foram os mesmos usados na síntese da fase cerâmica do LNO.

Tomando por base as referências [28,38] foi decidido que na preparação das amostras co-dopadas a concentração do íon Tm^{3+} seria mantida constante no valor de 1% em mol, enquanto que a concentração do íon Yb^{3+} no material iria variar, assumindo os valores de 2, 4, 6 e 8 % em mol com o intuito de evidenciar o comportamento da fluorescência *upconversion* com o aumento da concentração dos íons sensitizadores. Essas amostras receberam a seguinte nomenclatura LTY2; LTY4; LTY6; LTY8, se referindo à variação na concentração de Yb^{3+} na matriz de LNO co-dopada com Túlio.

Os cálculos estequiométricos foram realizados considerando a substituição do íon La^{3+} pelos íons de Yb^{3+} e Tm^{3+} . A equação (2) apresenta a reação proposta para essa substituição:



Feita a moagem dos compostos, estes foram peneirados e calcinados em 1100°C por quatro horas com uma taxa de aquecimento de 5°C/min num forno resistivo da marca JUNG num processo semelhante ao utilizado na síntese da matriz LNO pura.

4.3 Obtenção dos Discos Cerâmicos

Os discos cerâmicos de LNO puro e das amostras dopadas foram obtidos através da aplicação de uma pressão uniaxial de 110MPa durante 5 minutos sobre um molde metálico onde foram adicionados os pós referentes aos compostos em questão. As Figuras 6,7 e 8 mostram a prensa hidráulica, o molde metálico e a estrutura de obtenção dos discos completa, respectivamente.

Figura 6 – Prensa hidráulica.



Fonte: Próprio autor.

Figura 7 – Molde metálico para obtenção dos discos cerâmicos.



Fonte: Próprio autor.

Figura 8– Estrutura para obtenção dos discos cerâmicos.



Fonte: Próprio autor.

O processo foi repetido para cada um dos compostos supracitados e entre cada obtenção do disco cerâmico os equipamentos foram devidamente higienizados.

4.4 Caracterização Estrutural

4.4.1 Difração de Raios-X e Refinamento de Rietveld

As medidas de difração de Raios-X foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM), localizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC), através do difratômetro modelo D8 Advance da marca Bruker que utiliza fonte de radiação $K_{\alpha 1}$ do elemento cobre ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) operando a 40kV e 40mA na geometria Bragg-Brentano. O padrão utilizado para as medidas foi: temperatura ambiente de 26°C; faixa angular 2θ de 20 - 80° com taxa de 0,2°/min.

Em posse das medidas de Raios-X foram utilizadas microfichas do banco de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), a fim de comparar e identificar as fases existentes nas amostras estudadas no trabalho.

O refinamento de Rietveld foi feito com o auxílio do *software* DBWS Tools 2.3 com o objetivo de confirmar a obtenção da fase de LNO pura, além de verificar se houve formação de fases secundárias e determinar os parâmetros de rede para a amostra. Para realizar o refinamento foi utilizada a microficha 81616 do banco de dados do ICSD.

4.5 Medidas de Fluorescência

Para o estudo de fluorescência foi utilizado como fonte de excitação de infravermelho próximo (NIR) um laser de estado sólido de diodo modelo LD-WL206 operando no comprimento de onda de 980 nm e com potência final ajustável até 500 mW. O sinal foi coletado e direcionado a uma fibra integrada com espectrógrafo UV-VIS-NIR (Ocean Optics HR4000) de resolução ≤ 1.0 nm. Para o manuseio dos espectros foi utilizado o *software* do espectrógrafo.

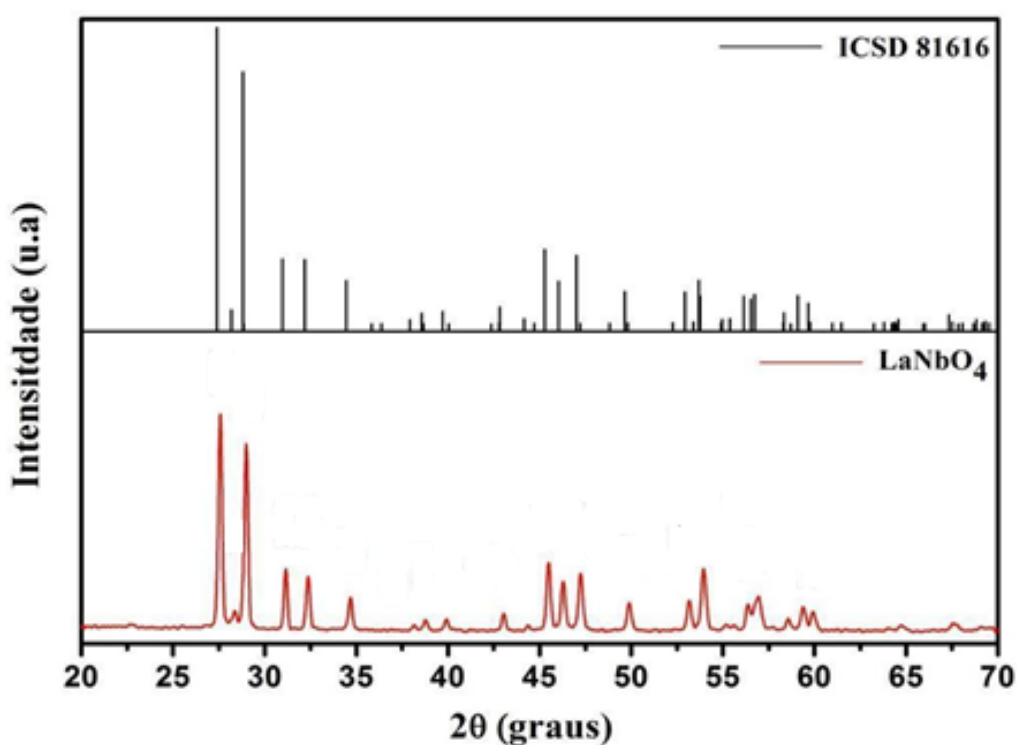
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do LNO

5.1.1 Difração de Raios-X

Na Figura 9 é apresentado o difratograma da amostra pura de LNO em comparação com o padrão de difração provenientes do banco de dados do ICSD.

Figura 9 –Comparativo do Padrão de difração da amostra de LNO sintetizada e da microficha ICSD 81616.



Fonte: Próprio Autor.

Qualitativamente, pode-se notar uma grande semelhança entre o perfil de difração da amostra pura com o da microficha ICSD. Fato esse que indica que a fase LNO foi sintetizada com sucesso.

Na sequência foi realizado o refinamento de Rietveld com o objetivo de confirmar de forma quantitativa a obtenção da fase cerâmica e verificar o surgimento de fases indesejadas (secundárias). Os parâmetros de rede da amostra analisada foram obtidos e são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de refinamento de Rietveld obtidos para LNO no sistema monoclinico.

a	5,5556	b	5,2011	c	11,5237
α	90,00	β	86,03	γ	90,00
S	1,43	R _{wp}	9,76	R _{Bragg}	5,60

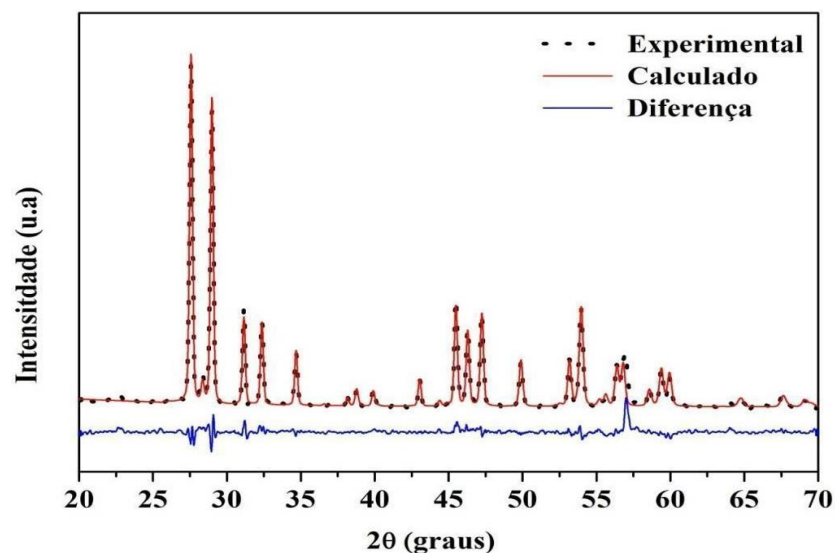
Fonte: Próprio Autor.

A literatura cita que um refinamento é tido como adequado quando os valores de seus parâmetros se enquadram dentro de uma faixa de valores considerada como admissível. No caso do parâmetro R_{wp} são considerados aceitáveis valores de até 20%. Já para o parâmetro R_{Bragg} o valor deve ser menor do que 9, enquanto que o parâmetro S deve apresentar valores entre 1,0 e 1,5% [41,42].

De acordo com os critérios descritos anteriormente, os dados de refinamento obtidos para a amostra sintetizada apresentam boa confiabilidade e confirmam que o processo de obtenção usado para sintetizar a matriz cerâmica de LNO foi bem-sucedido.

Na Figura 10, é demonstrado o gráfico comparativo entre os valores experimental e o calculado pelo refinamento de Rietveld junto com a diferença residual entre eles. O baixo valor residual observado ratifica a confiabilidade do refinamento realizado.

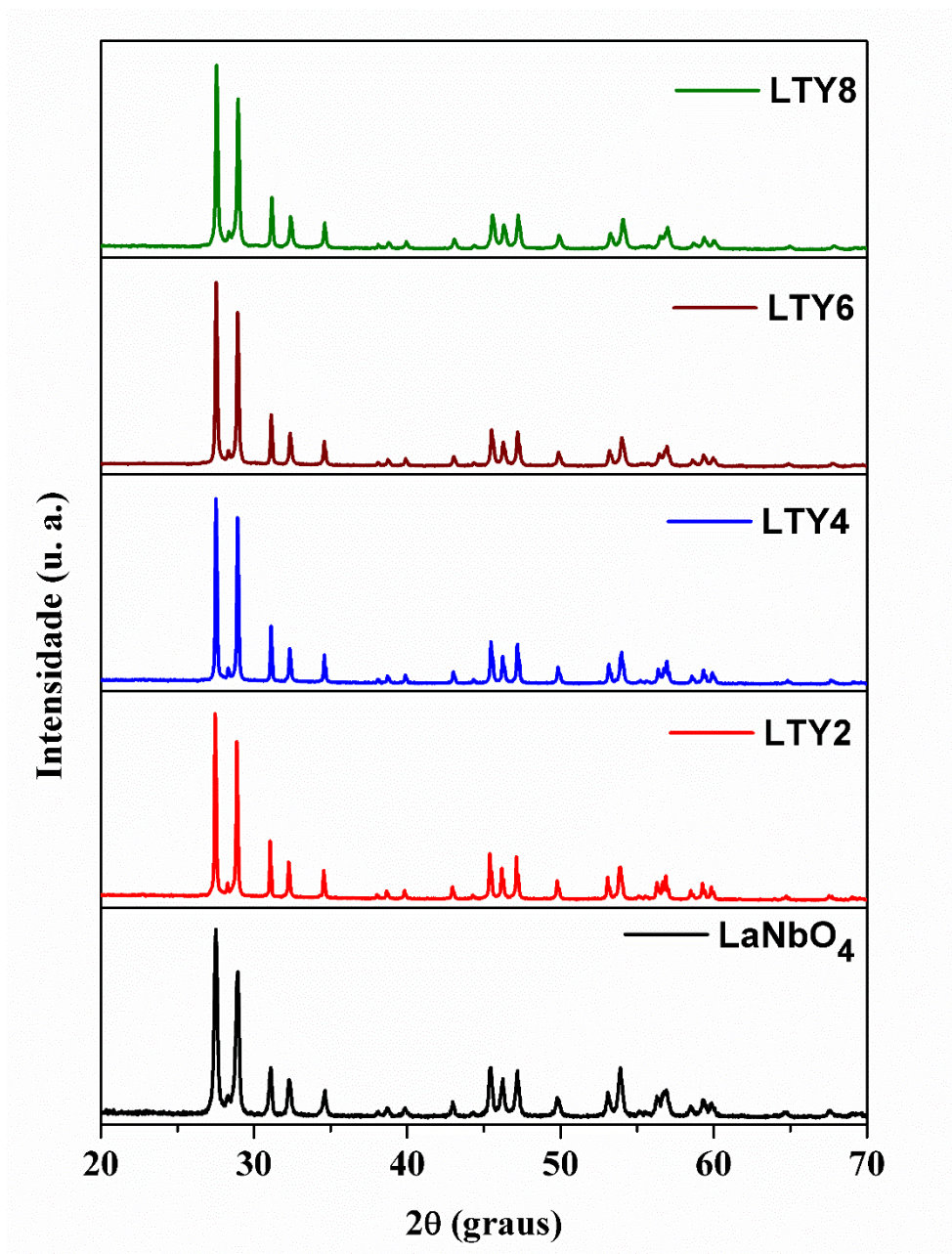
Figura 10 - Diferença entre os valores experimental e calculado obtido a partir do refinamento de Rietveld.



Fonte: Próprio Autor.

Também foi realizada análise de Raios-X das amostras co-dopadas com Tm^{3+} e Yb^{3+} com o intuito de verificar se o processo de dopagem utilizando estes íons, nas concentrações trabalhadas, resultaria em modificações na estrutura cristalina da matriz de LNO ou mesmo no surgimento de fases secundárias. Na Figura 11 é apresentado um comparativo entre os difratogramas das amostras de LNO pura e co-dopadas (LTY2, LTY4, LTY6 e LTY8).

Figura 11 - Comparativo dos difratogramas das amostras de LNO puras e co-dopadas.



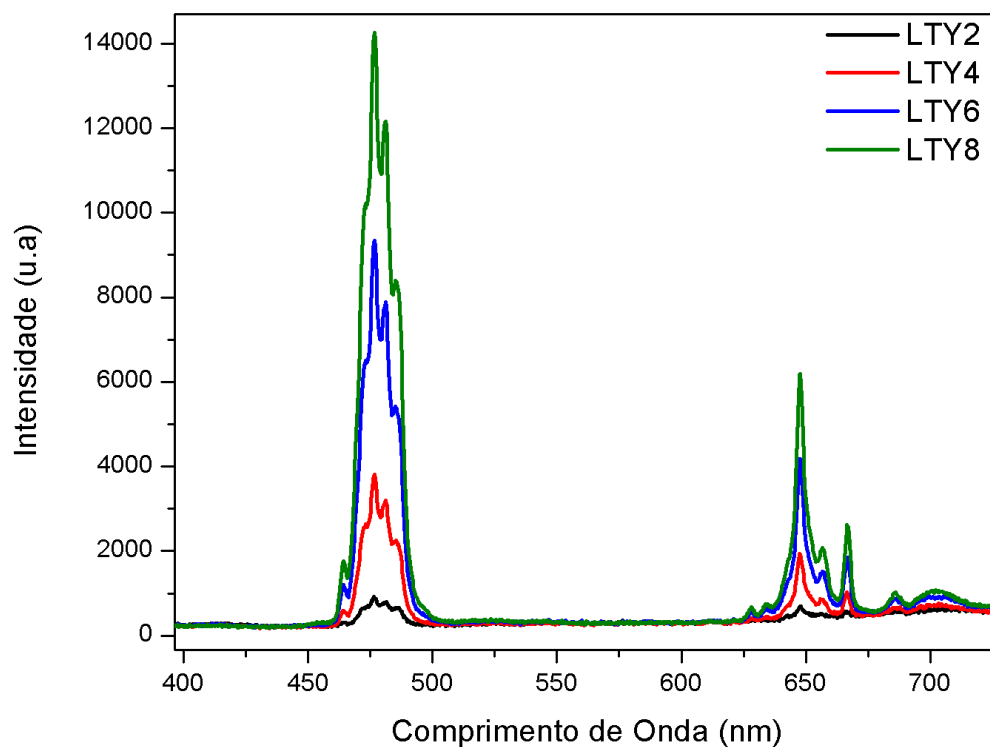
Fonte: Próprio Autor

Como pode ser observado pela figura, não houve o aparecimento de novos picos de difração o que indicaria que a dopagem realizada na estrutura da matriz LNO não causou a formação de fases secundárias. A não ocorrência de modificações estruturais significativas no LNO aponta para o fato de que os íons dopantes Tm^{3+} e Yb^{3+} entraram na rede cristalina do LNO em substituição dos íons La^{3+} .

5.2 Estudo de Fluorescência *Upconversion*

Foi realizado um estudo de fluorescência das amostras de LNO co-dopadas a fim de observar se os materiais sintetizados demonstrariam essa propriedade após a realização da dopagem com Tm^{3+} e Yb^{3+} . A Figura 12 apresenta o perfil de fluorescência *upconversion* obtido para as amostras co-dopadas após serem excitadas com radiação infravermelho (980 nm e potência de 0,500 mW). Visto que a amostra pura não apresentou fluorescência no comprimento de onda utilizado, ela não é apresentada na figura.

Figura 12 - Medidas de fluorescência das amostras de LNO co-dopadas com Tm^{+3} e Yb^{+3} na região do visível



Fonte: Próprio autor.

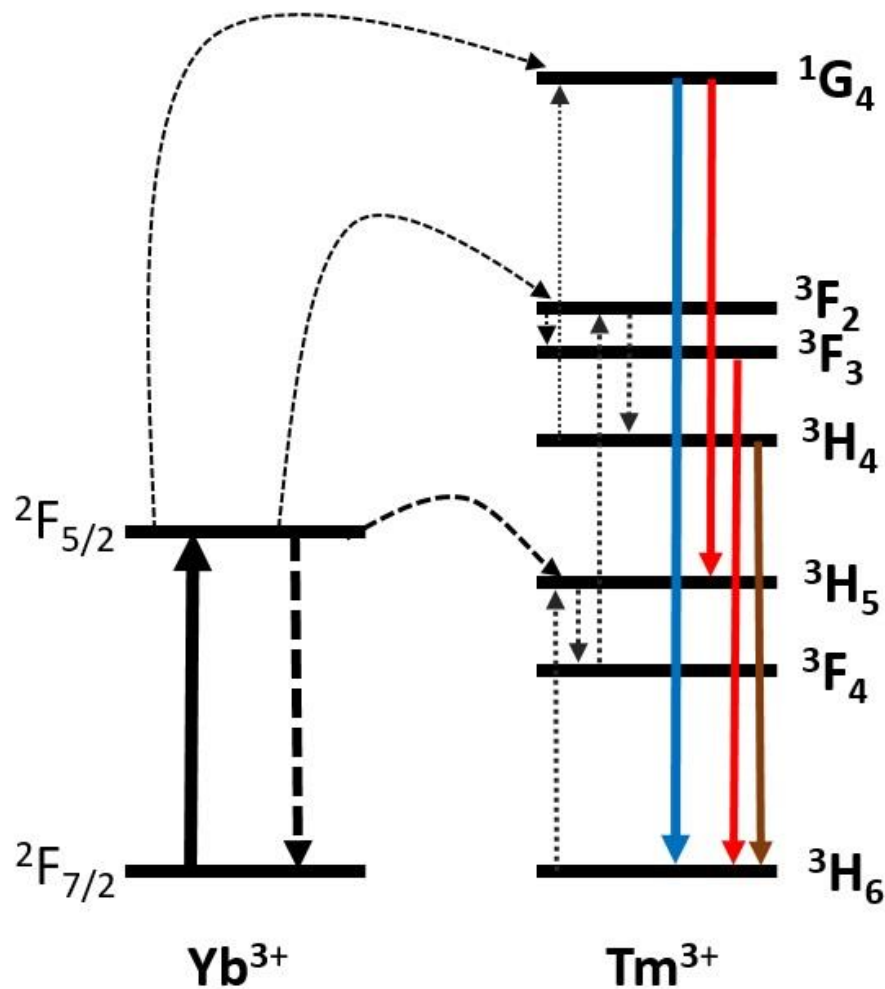
Na figura 12 é possível observar a presença de emissões nas regiões do azul e vermelho, sendo que a banda no azul é a mais intensa. As bandas de emissão *upconversion* obtidas estão centralizadas, em 480 (azul); 650 (vermelho) e 700 nm (vermelho). Os resultados obtidos estão concordantes com os de outros sistemas apresentados na literatura onde foram usados os dopantes Tm^{3+} e Yb^{3+} [24,34,43-45]. Porém, é válido ressaltar que a presença ou não de determinadas bandas no espectro de emissão é relacionado, em grande parte, à potência do laser de excitação utilizado [36,44,45].

Ainda sobre a Figura 12, pode ser verificado a influência da concentração dos íons Yb^{3+} sobre a intensidade da fluorescência, pois o aumento na concentração deste íon ocasiona o aumento de intensidade de todas as emissões do espectro. Por este motivo, fica evidenciado que até a concentração de 8% de Yb^{3+} (maior concentração testada neste trabalho) não houve saturação (*quenching*) da matriz em relação a suas propriedades de fluorescência *upconversion* [21,22,40,44].

As bandas observadas no espectro de fluorescência ocorrem devido às transições eletrônicas que acontecem entre os orbitais 4f do íon Tm^{3+} . Por sua vez, o íon Yb^{3+} age como elemento sensitizador, cuja função é absorver a energia proveniente do laser e transferi-la aos íons ativadores Tm^{3+} a fim de excitá-los para níveis eletrônicos mais energéticos. Quando os elétrons dos íons Tm^{3+} retornam aos níveis menos energéticos, eles emitem a energia que havia sido absorvida na forma de fluorescência [28,41-45,47].

Na Figura 13 é apresentado o diagrama esquemático simplificado do processo de transferência de energia. As bandas observadas no espectro de fluorescência podem ser relacionadas às seguintes transições eletrônicas: azul é relacionado à transição do nível eletrônico $^1\text{G}_4$ para $^3\text{H}_6$ e os vermelhos se referem às transições dos níveis $^1\text{G}_4$ para $^3\text{H}_5$ (650 nm) e $^3\text{F}_{2,3}$ para $^3\text{H}_6$ (700 nm) [36,37, 41-45].

Figura 13 – Diagrama esquemático dos níveis de energia para os íons Yb^{3+} e Tm^{3+} .

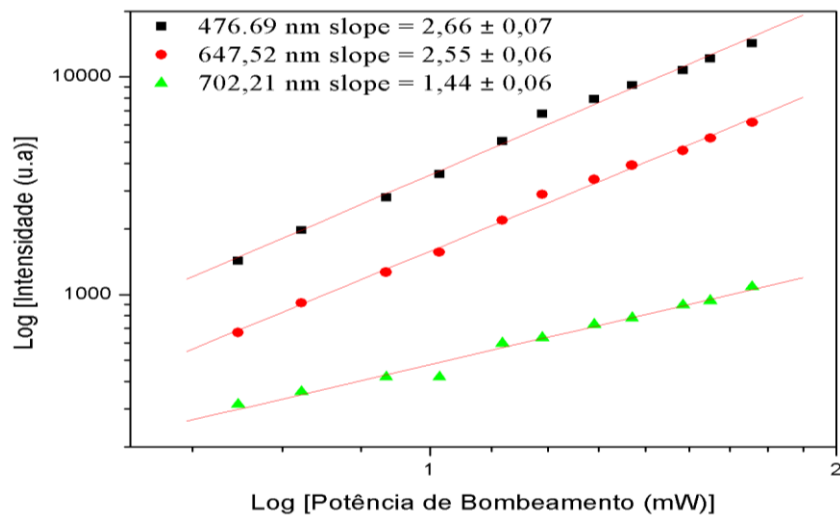


Fonte: Próprio autor.

O diagrama de energia apresentado na Figura 13 representa graficamente o fenômeno de fluorescência upconversion que ocorre no material co-dopado com os íons Yb^{3+} e Tm^{3+} . Como é possível observar no diagrama, a absorção de três fótons do íon Tm^{3+} faz com que seus elétrons sejam excitados ao nível $1G_4$, sendo possível a partir desse nível obter emissão azul pela transição do nível $1G_4$ ao nível fundamental $3H_6$ ou emissão vermelha (647 nm) pela transição $1G_4$ ao $3H_5$. Além disso, é possível notar que o vermelho 702 nm pode ser obtido pela absorção de dois fótons e é conseguido pela transição do nível $3F_3$ ao $3H_6$. Porém, também ocorrem vários processos de decaimento de elétrons, onde pode haver liberação de energia na forma de calor, vibração, além de existir outros processos de fluorescência atuando sobre o material.

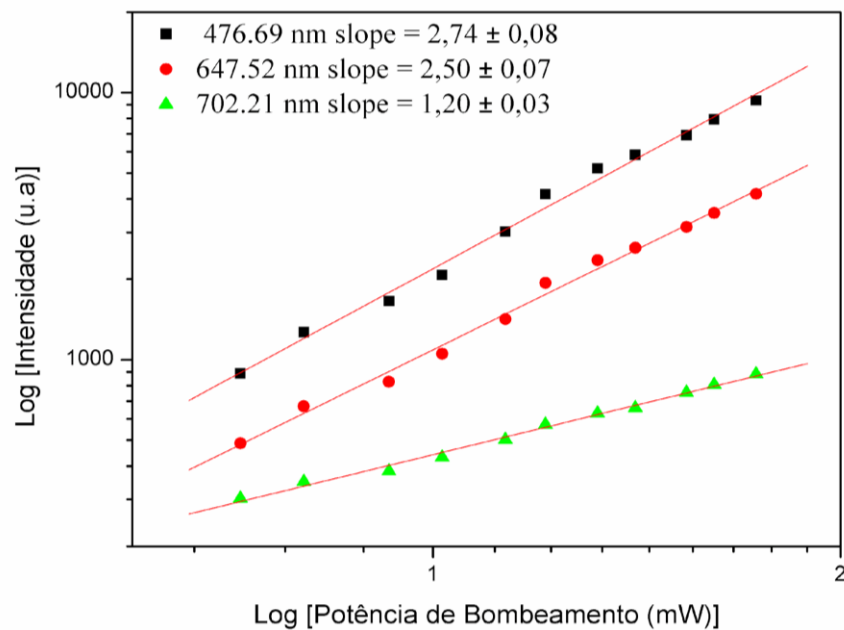
Com o intuito de determinar o número de fótons (n) que participam no processo *upconversion* das amostras sintetizadas, foi realizado um estudo relacionando a potência de bombeamento do laser de excitação (P) com a intensidade de fluorescência *upconversion* (I), de acordo com a equação (3): $n = \frac{\log P}{\log I}$. O estudo foi realizado para as amostras LTY8, LTY6, LTY4 e LTY2, respectivamente, e as Figuras 14a a 14d apresentam os resultados obtidos.

Figura 14a – Dependência da emissão *upconversion* como função da potência do laser para a amostra LTY8.



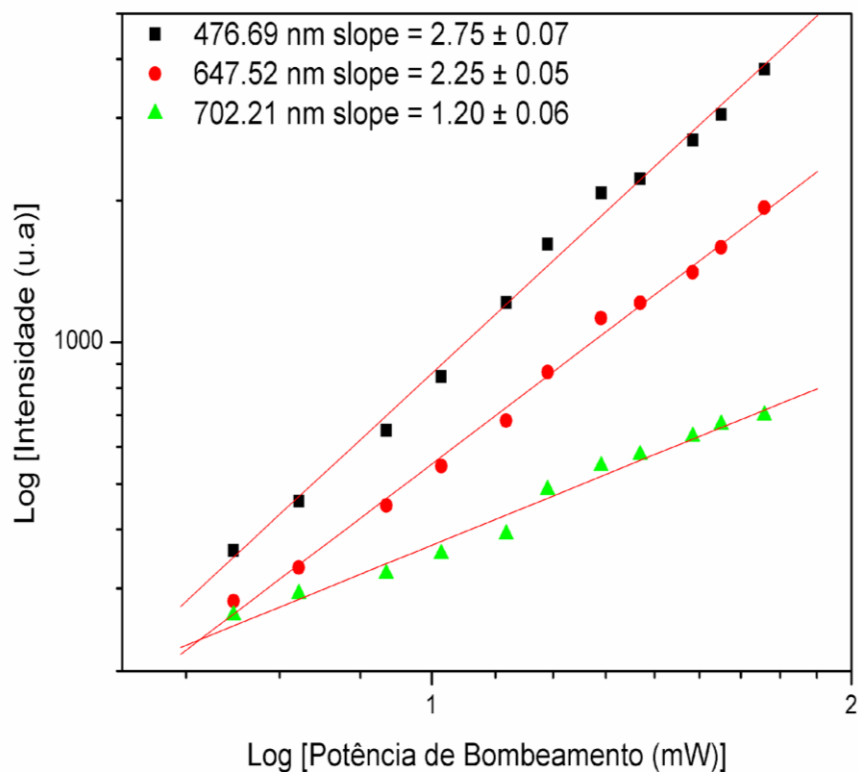
Fonte: Próprio autor.

Figura 14b – Dependência da emissão *upconversion* como função da potência do laser para a amostra LNY6.



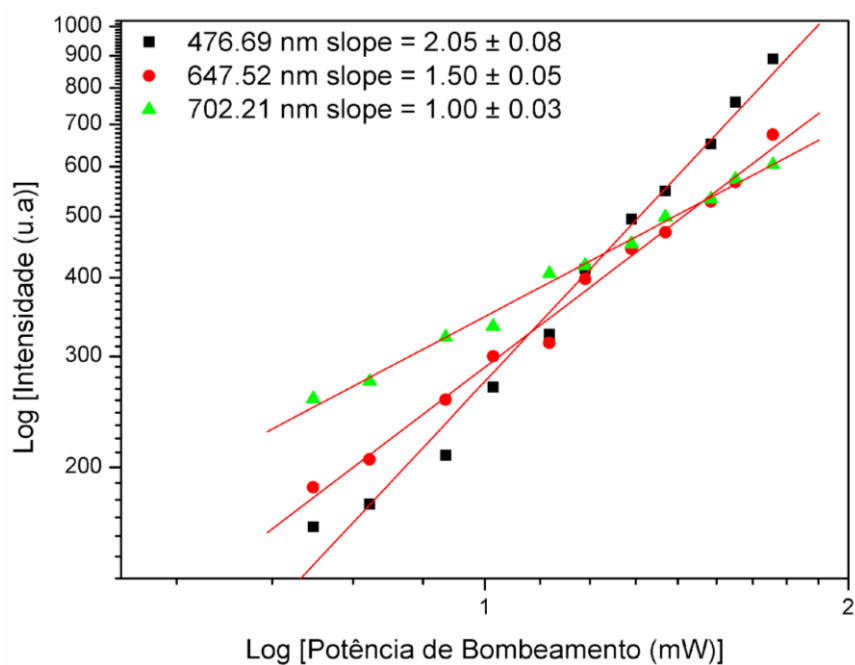
Fonte: Próprio autor.

Figura 14c – Dependência da emissão *upconversion* como função da potência do laser para a amostra LTY4.



Fonte: Próprio autor.

Figura 14d – Dependência da emissão *upconversion* como função da potência do laser para a amostra LTY2.



Fonte: Próprio autor.

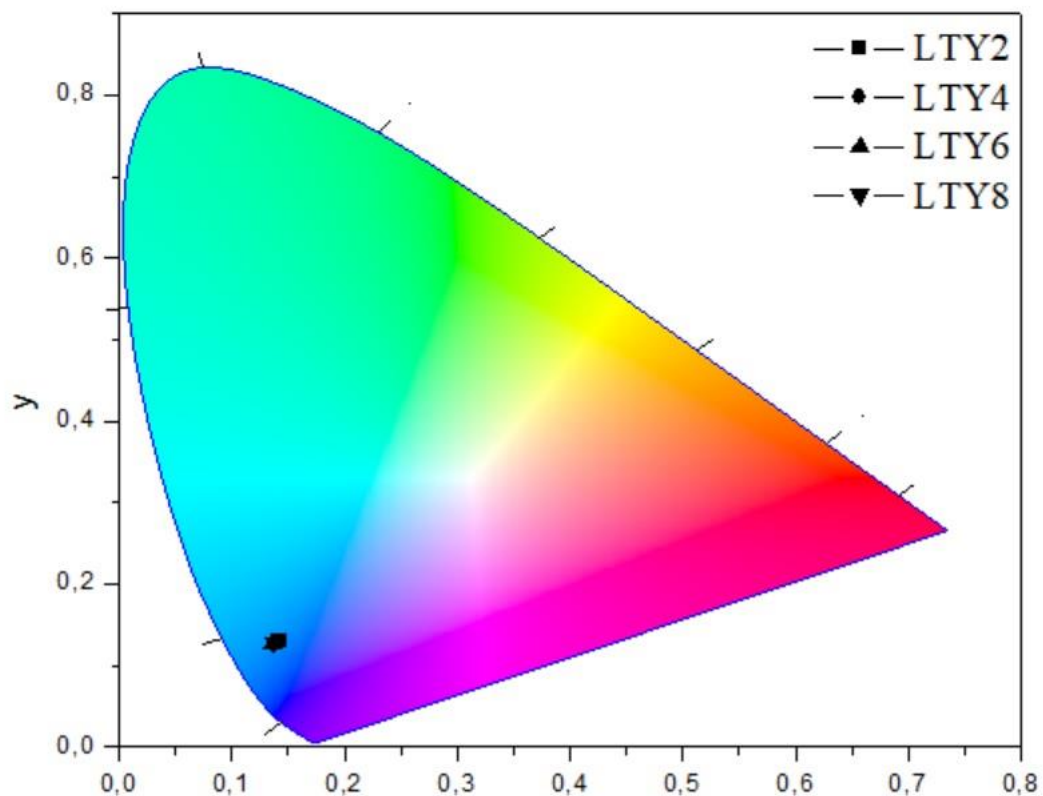
Para as amostras LTY8, LTY6 e LTY4, foi observado que os valores de *slope* obtidos para o processo *upconversion* na banda do azul (476,69 nm), foram superiores a 2,66 o que aponta para a participação de 3 fótons no processo de fluorescência *upconversion* dessa emissão. Os resultados obtidos são coerentes com a literatura [34,36,41-45]. Ainda para as mesmas amostras foi observado que os valores de *slope* para as duas regiões do vermelho (702,21 e 647,52 nm) apontam para a presença de 1 e 2 fótons, respectivamente. Este resultado é compatível com a literatura, e destaca-se que os materiais trabalhados favorecem a emissão da banda de 650 nm em relação a de 702 nm [22, 34, 36, 40-45].

Os resultados obtidos na figura 15d para a amostra LNY2 são justificados por processos fluorescentes concorrentes que acabam por causar o esgotamento dos estados excitados intermediários afetando diretamente a fluorescência da amostra [25,46,47,50].

O diagrama de cromaticidade CIE 1931 usando o D65 como iluminante obtido para as amostras de LNO co-dopadas com os íons Tm^{3+} e Yb^{3+} nas diversas concentrações é apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Diagrama de cromaticidade das amostras co-dopadas.

CIE 1931



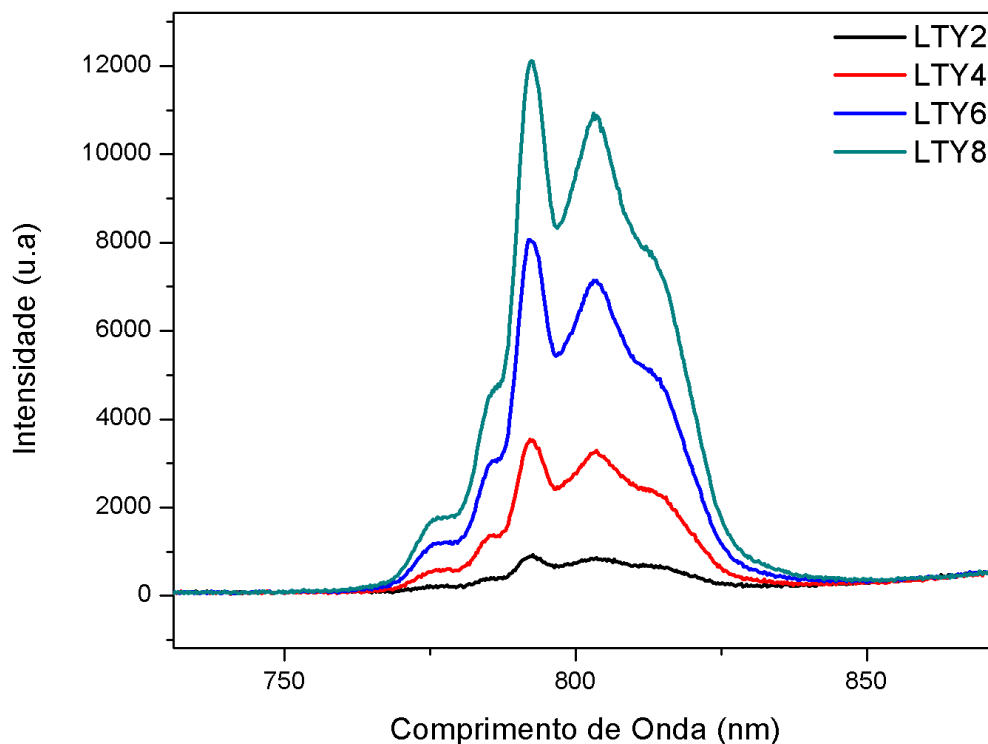
Fonte: Próprio autor.

Como pode ser verificado pelo diagrama de cromaticidade todas as amostras se encontram na região do azul. Esse resultado é coerente com o espectro de luminescência apresentado na figura 13 em que a emissão no azul é bem mais intensa do que a vermelha. Além disso, pode ser notado que as amostras apresentam coordenadas bastante próximas entre si, o que demonstra que a dopagem realizada, praticamente, não causa influência nas coordenadas de cromaticidade CIE [36].

5.3 Estudo de Luminescência *Upconversion* no espectro infravermelho (IV)

A Figura 16 apresenta o perfil de fluorescência *upconversion* para as amostras co-dopadas sintetizadas, onde é possível verificar uma banda na região do infravermelho centralizada em 792,13 nm. Essa banda aumenta de intensidade com o aumento da concentração de itérbio, assim como foi notado nas emissões observadas na região do visível (Figura 13).

Figura 16 – Medidas de fluorescência das amostras de LNO co-dopadas com Tm^{+3} e Yb^{+3} na região do infravermelho.



Fonte: Próprio autor.

É importante ressaltar que devido a limitação do nosso espectrômetro o estudo no espectro do infravermelho foi realizado com a potência de 0,217 mW (menor que é do que a utilizada no do espectro do visível). Logo, fica evidenciado a alta eficiência da emissão *upconversion* na banda do infravermelho para o material fluorescente usado neste trabalho.

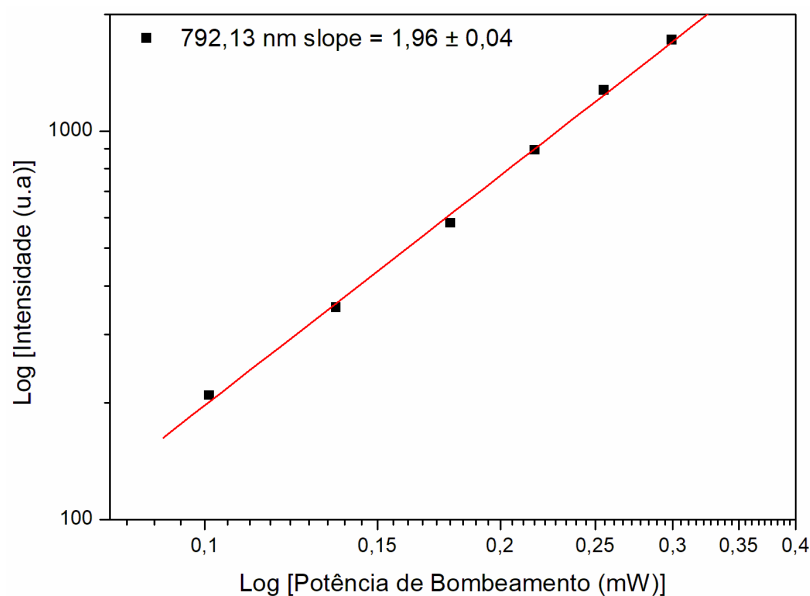
A bandas referente ao infravermelho é relacionada à transição do nível eletrônico 3H_4 para 3H_6 que ocorrem entre os orbitais 4f do íon Tm^{3+} , conforme apresentado na Figura 14.

De acordo com a bibliografia e com os resultados obtidos durante o ensaio de luminescência no espectro do visível, foi observado que a dopagem com Tm^{3+} e Yb^{3+} favorece além das emissões nas bandas azul e vermelho como demonstrado anteriormente, emissão de radiação infravermelha com alta eficiência *upconversion* [24,41,47,48].

Georgeuscu et al (2014) aponta emissões *upconversion* nas bandas do ultravioleta (365 nm), azul (480 nm), vermelho (650 - 660 nm) e infravermelho (800 nm) para sua matriz cerâmica dopada com Tm^{3+} e Yb^{3+} .

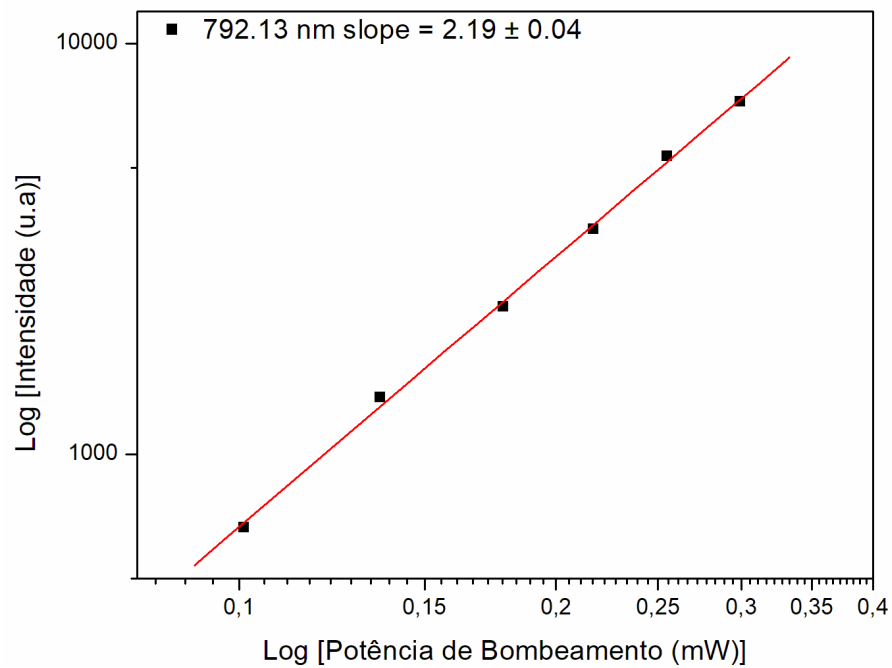
De modo análogo ao estudo no espectro visível, também foi realizado um estudo visando determinar o número de fótons participantes no processo *upconversion* a partir da relação entre a intensidade de fluorescência e a potência de bombeamento do laser de excitação, conforme apresentado na equação (3). As Figuras 17a a 17d apresentam os gráficos obtidos para as amostras LTY2, LTY4, LTY6 e LTY8, respectivamente.

Figura 17a – Dependência da emissão *upconversion* como função da potência de excitação do laser para a amostra LTY2 - IR.



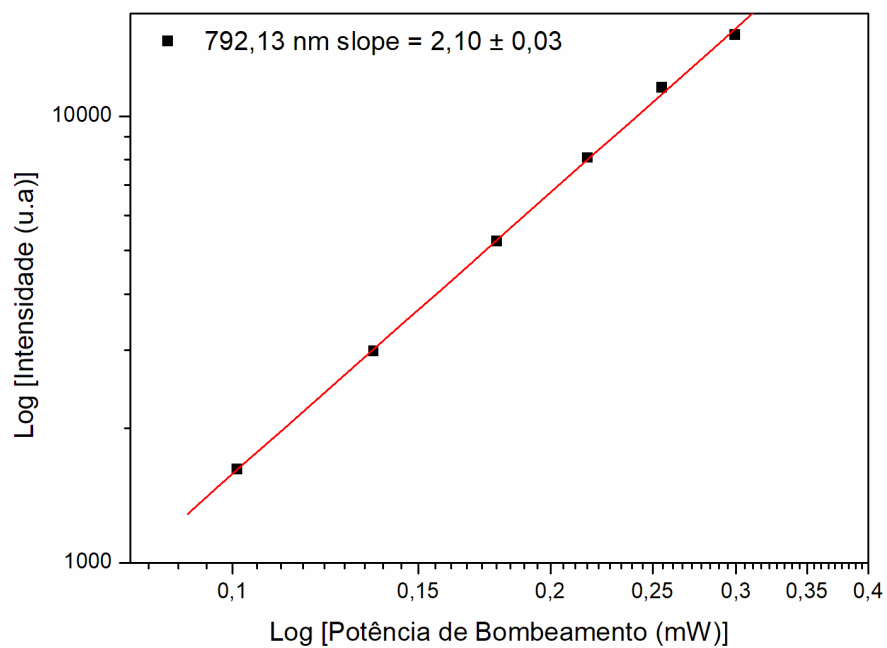
Fonte: Próprio autor.

Figura 17b – Dependência da emissão *upconversion* como função da potência de excitação do laser para a amostra LTY4 - IR.



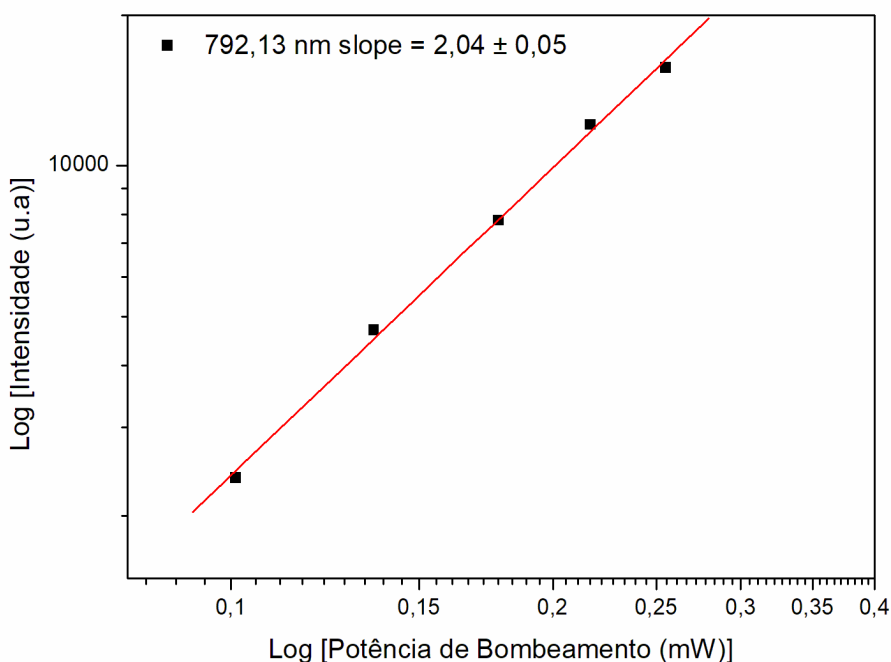
Fonte: Próprio autor.

Figura 17c – Dependência da emissão *upconversion* como função da potência de excitação do laser para a amostra LTY6 - IR.



Fonte: Próprio autor.

Figura 17d – Dependência da emissão *upconversion* como função da potência de excitação do laser para a amostra LTY8 - IR.



Fonte: Próprio autor.

É importante comentar que devido as limitações supracitadas do espectrômetro, o estudo de potência para amostra LTY8 foi prejudicada pela falta de um dos pontos de medida que extrapolou a intensidade máxima de luminescência suportada pelo equipamento. Porém, os resultados obtidos são válidos e se apresentam de modo coerente com a literatura e demais estudos observados, posto que estes apontam para a participação de 2 fótons na emissão na banda do infravermelho [36,39,40,44].

Pelos resultados de fluorescência obtidos, os materiais luminescentes apresentados neste trabalho seriam candidatos interessantes para aplicações na área de óptica. Devido às emissões nas bandas do azul, vermelho e infravermelho estes materiais poderiam figurar como opções para aplicações em lasers, amplificadores ópticos, LEDs, biomarcadores, tintas de segurança, processos forenses entre outras [23,36,41,49].

6. CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos no presente trabalho observou-se que a síntese da matriz cerâmica de LNO foi realizada com sucesso, visto que os resultados de difração de raios-X mostraram grande concordância com o padrão de difração do ICSD e pelo fato dos valores dos parâmetros obtidos através do refinamento de Rietveld terem sido adequados. As amostras co-dopadas com os íons Tm^{3+} e Yb^{3+} também foram sintetizadas de maneira adequada e o processo de dopagem não ocasionou a formação de fases secundárias segundo a análise qualitativa dos padrões de difração em comparação ao da amostra pura.

As amostras co-dopadas apresentaram emissões nas regiões do azul, vermelho e infravermelho referentes às transições eletrônicas que ocorrem entre os orbitais 4f do íon ativador Tm^{3+} . No espectro do visível, a banda de emissão do azul foi mais intensa do que a do vermelho em todas as concentrações estudadas. Sendo que o vermelho observado decorria de duas transições eletrônicas distintas. Além disso, foi observado que as intensidades de todas as emissões aumentaram com o aumento da concentração de íons Yb^{3+} , não sendo observado saturação (*quenching*) da fluorescência *upconversion*.

Com relação aos resultados do diagrama CIE, foi possível notar que todas as amostras se encontraram na região do azul e que praticamente não havia diferença nos valores de suas coordenadas de cromaticidade com o aumento da concentração de Yb^{3+} .

Os materiais também demonstram fluorescência na região do infravermelho, sendo que sua intensidade era tão alta que foi necessária estudá-la em separado da região do visível. Assim como as bandas no visível, essa emissão teve um aumento de intensidade com o aumento da concentração de Yb^{3+} , não sendo observado saturação (*quenching*) da fluorescência dessa banda.

O estudo de potência no espectro do visível, foi coerente com as referências bibliográficas e indicaram a participação de 3 fótons na emissão na banda do azul, 2 fótons no vermelho 647,52 nm e 1 fóton no vermelho 702,21 nm. Também foi observado coerência no estudo de potência realizado na região do infravermelho sendo apontado a participação de dois fótons no processo de emissão.

Os resultados obtidos no presente trabalho, em especial nas bandas do azul e do infravermelho, apontam que os materiais propostos são candidatos a serem aplicados em *LEDs*, lasers e outros sistemas ópticos.

7. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados obtidos pode ser citado como possibilidades de trabalhos futuros:

- Verificar aplicação do material como sensor de temperatura;
- Realizar estudo de fluorescência *upconversion* com potências de excitação mais elevadas, com o intuito de observar emissões em mais bandas como por exemplo o UV;
- Evidenciar a aplicabilidade destes materiais em LEDs, lasers e outros dispositivos ópticos;
- Estudar a aplicabilidade do mesmo em biomarcadores e tintas de segurança.

REFERÊNCIAS

1. RAHAMAN, M.N. Ceramic Processing and Sintering. 2ª ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
2. MOULSON, A.J; HERBERT, J.M. Eletroceramics, Materials, Properties, Applications. 2ª. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
3. BARSOUM, M.V. Fundamentals of Ceramics. IOP Publising Ltd., 2003.
4. PAMPUCH, Roman. An introduction to ceramics. Springer, 2014.
5. CALLISTER, J. H. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 7ª ed LTC, 2008.
6. SHACKELFORD, J. F. Ciência dos Materiais. 6a Edição, Editora Prentice Hall Brasil, 2008.
7. CALIL JÚNIOR, Marcos Antônio. Síntese e caracterização de matrizes inorgânicas baseadas NaYF₄ e ZnGa₂O₄: propriedades *upconversion*, *downconversion* e luminescência persistente. 2017.
8. GONÇALVES, Isabel Maria Campos. Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com lantanídeos. 2016. Dissertação de Mestrado.
9. CÂMARA, Sarita Silva. Propriedades luminescentes *Upconversion* do YVO₄: Er, Yb aplicadas ao estudo forense de resíduo de tiro. 2014.
10. ZANATTA, A. R.; SCOCA, D.; ALVAREZ, F. A suitable (wide-range+ linear) temperature sensor based on Tm 3+ ions. Scientific Reports, v. 7, p. 14113, 2017.
11. SANTOS, J. C. A. et al. Radioluminescence emission of YAG: RE laser-sintered ceramics. Materials Letters, v. 160, p. 456-458, 2015.sd
12. GUO, Xiaomin et al. Fabrication and *Upconversion* Luminescent Properties of Er³⁺-Doped and Er³⁺/Yb³⁺ Codoped La₂O₂CN₂ Nanofibers. Journal of the American Ceramic Society, v. 98, n. 4, p. 1215-1222, 2015.
13. ZHOU, H.; et al. Sintering behavior, phase evolution and microwave dielectric properties of thermally stable (1-x)Li₃NbO₄-xCaTiO₃ composite ceramic. Ceramics International, v. 40, p. 2103–2107, 2014.
14. CAO, Y.; CHI, B.; PU, J.; JIAN, L. Effect of Ce and Yb co-doping on conductivity of LaNbO₄. Journal of the European Ceramic Society, v. 34, p. 1981–1988, 2014.
15. BI, Z.; et al. Phase stability and electrical conductivity of Ca-doped LaNb_{1-x}Ta_xO_{4-δ} high temperature proton conductors. Journal of Power Sources, v. 196, p. 7395– 7403, 2011.
16. LIU, Qian et al. Multifunctional rare-earth self-assembled nanosystem for tri-modal *upconversion* luminescence/fluorescence/positron emission tomography imaging. Biomaterials, v. 32, n. 32, p. 8243-8253, 2011.
17. LIN, M. et al. Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped *upconversion* nanoparticles for medical applications. Biotechnology Advances, v. 30, p.1551-1562, 2012.

18. TERRA, Idelma Aparecida Alves. Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb³⁺ e Yb³⁺. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
19. HÄNNINEN, Pekka; HÄRMÄ, Harri (Ed.). Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects. Springer Science & Business Media, 2011.L
- LaNbO₄
20. BLASSE, George; GRABMAIER, B. C. Luminescent materials. Springer Science & Business Media, 2012.
21. KITAI, Adrian (Ed.). Luminescent materials and applications. John Wiley & Sons, 2008.
22. RONDA, Cees et al. Luminescent Materials, Biological Applications. Encyclopedia of Industrial Biotechnology, 2010.
23. ZHOU, Jing et al. Upconversion luminescent materials: advances and applications. Chemical reviews, v. 115, n. 1, p. 395-465, 2014.
24. DWIVEDI, Abhishek; MISHRA, Kavita; RAI, S. B. Tm³⁺, Yb³⁺ activated ANbO₄ (A= Y, Gd, La) phosphors: a comparative study of optical properties (downshifting and upconversion emission) and laser induced heating effect. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 50, n. 4, p. 045602, 2016.
25. DACOSTA, Matthew V. et al. Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: a review. Analytica chimica acta, v. 832, p. 1-33, 2014.
26. KORKMAZ, Esra; KALAYCIOGLU, Nilgun Ozpozan. Influence of Doping Different Rare Earth Ions on the Luminescence of CaTiO₃-based Phosphors. Journal of the Chinese Chemical Society, v. 59, n. 11, p. 1390-1393, 2012.
27. VELASCO, D. S. et al. Preparation, characterization, and spectroscopic properties of PC/PMMA doped blends: Study of the effect of rare-earth doping on luminescence, quenching rate, and lifetime enhancement. The Journal of Physical Chemistry B, v. 114, n. 17, p. 5657-5660, 2010.
28. NASCIMENTO, João Paulo Costa do. Estudo dos Efeitos da Adição de Zn²⁺ e de Íons Terras-Raras nas Propriedades Dielétricas e de Luminescência da Matriz Cerâmica Lanbo₄. 2014. Dissertação de Mestrado.
29. HU, Fangfang et al. Fabrication and Luminescence Properties of Transparent Glass-Ceramics Containing Eu³⁺-Doped TbPO₄ Nanocrystals. Journal of the American Ceramic Society, v. 98, n. 2, p. 464-468, 2015.
30. MRAZEK, Jan et al. Active optical fibers doped with ceramic nanocrystals. Advances in Electrical and Electronic Engineering, v. 12, n. 6, p. 567, 2014. MRAZEK, Jan et al. Active optical fibers doped with ceramic nanocrystals. Advances in Electrical and Electronic Engineering, v. 12, n. 6, p. 567, 2014.
31. LEE, Sang Hun et al. Eu²⁺/Eu³⁺-doped oxyfluoride glass ceramics with LaF₃ for white LED color conversion. Optical Materials, v. 41, p. 71-74, 2015.
32. SIQUEIRA, Kislá Prislen Félix. Processamento e estudo de ortoniobatos de terras raras e ortotungstos de metais alcalinos terrosos. 2010.
33. SARTHOU, Julia et al. Wet-Route Synthesis and Characterization of Yb: CaF₂ Optical Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, v. 99, n. 6, p. 1992-2000, 2016.

34. LI, Jing et al. Intense upconversion luminescence and origin study in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped calcium scandate. *Applied Physics Letters*, v. 101, n. 12, p. 121905, 2012.
35. GUAN, Ming et al. Preparation, Structure, and Up-Conversion Luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Codoped SrIn_2O_4 Phosphors. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 98, n. 4, p. 1182-1187, 2015.
36. HUANG, Huining et al. Enhanced anti-stokes luminescence in LaNbO_4 : Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) with abundant color. *RSC Advances*, v. 7, n. 27, p. 16777-16786, 2017.
37. LI, Kai et al. Host-sensitized luminescence in LaNbO_4 : Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$) with different emission colors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 6, p. 4283-4292, 2015.
38. DO NASCIMENTO, J. P. C. et al. Temperature-, power-, and concentration-dependent two and three photon upconversion in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lanthanum ortho-niobate phosphors. *RSC Advances*, v. 6, n. 72, p. 68160-68169, 2016.
39. KUMAR, Kagola Upendra et al. Three-and two-photon upconversion luminescence switching in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped sodium niobate nanophosphor. *Journal of Nanophotonics*, v. 8, n. 1, p. 083093-083093, 2014
40. LI, Li et al. Effect of Yb^{3+} concentration on upconversion luminescence in $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ co-doped Lu_2O_3 nanophosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 586, p. 555-560, 2014.
41. GIACOVAZZO, C; et al. *Fundamentals of Crystallography*, Oxford Science Publications, 1992.
42. CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. EUA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
43. ZHANG, Minghui et al. Increase of the blue upconversion emission in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped titanate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 378, p. 106-109, 2013.
44. SINGH, P. et al. Photoluminescence, upconversion and quantum-cutting emission in $\text{Tm}/\text{Tb}/\text{Pr}$ and Yb co-doped oxide phosphor: a comparative study. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 681, p. 477-485, 2016.
45. GUO, Yanyan et al. Novel fabrication, microstructure and upconversion photoluminescence properties of $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ co-doped Y_2O_3 translucent ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 688, p. 816-819, 2016.
46. POLLNAU, M.; GAMELIN, D.R.; LÜTHI, S.R.; GÜDEL, H.U.; HEHLEN; M.P. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Physical Review B*, v. 61, p. 3337-3346, 2000.
47. GÜELL, F. et al. Upconversion luminescence of Tm^{3+} sensitized by Yb^{3+} ions in monoclinic $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystals. *Optical Materials*, v. 30, n. 2, p. 222-226, 2007.
48. CHEN, X. et al. Intense infrared upconversion luminescence of NaGdF_4 : Yb/Tm with controlled intensity. *Journal of Applied Physics*, v. 121, n. 16, p. 163103, 2017.
49. CHEN, Daqin et al. Intense ultraviolet upconversion luminescence from $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: β - YF_3 nanocrystals embedded glass ceramic. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 5, p. 051920, 2007.

50. HARO-GONZÁLEZ, P. et al. Optical gain by upconversion in Tm–Yb oxyfluoride glass ceramic. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v. 104, n. 1, p. 237-240, 2011.