



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARCELLO XAVIER FAÇANHA

PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DA MATRIZ CERÂMICA $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$
(BBN) TRI-DOPADA COM $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

FORTALEZA

2019

MARCELLO XAVIER FAÇANHA

PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DA MATRIZ CERÂMICA $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$
(BBN) TRI-DOPADA COM $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.
Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- F123p Façanha, Marcello Xavier.
 Propriedades fotoluminescentes da matriz cerâmica BaBi₂Nb₂O₉ (BBN) tri-dopada com
Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ / Marcello Xavier Façanha. – 2019.
 161 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Programa
de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Fortaleza, 2019.
 Orientação: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra.
1. Cerâmicas. Up-conversion. Propriedades ópticas. Fósforos UC. I. Título.

CDD 333.7

MARCELLO XAVIER FAÇANHA

PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DA MATRIZ CERÂMICA $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$
(BBN) TRI-DOPADA COM $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.
Área de concentração: Química

Aprovada em: ____ / ____ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais Maria Zila e Raimundo Edson,
minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

À Universidade Federal do Ceará pelo suporte fornecido para minha formação nos cursos de graduação, mestrado e doutorado.

Ao professor Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra pelo suporte, orientação, e incentivo na realização desse trabalho.

Ao laboratório de Difração de Raios-X da UFC pelas medidas realizadas.

A todos os integrantes da Central Analítica – UFC pelas análises de MEV.

As parcerias do LOCEM ((*United States Air Force, Air Force Office of Scientific Research*, Centro Técnico Aeroespacial, Orbisat, Orbinova e Celestica) pelo apoio financeiro dado ao laboratório.

Aos professores da banca examinadora, Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra, Dr. Pedro de Lima Neto, Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine, Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire e Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento pela disponibilidade para a avaliação desse trabalho.

Aos professores das disciplinas pelo aprendizado.

Aos integrantes da oficina mecânica do Departamento de Física da UFC.

Aos colegas do LOCEM pela ajuda e companheirismo.

Aos meus amigos João Paulo, Felipe Félix, Jéferson e Eduardo pela ajuda, parceria, atenção e paciência.

“ Não se sinta tão pequeno.
Escura é a noite para todos...”
(Pål Waaktaar – *a-ha*)

RESUMO

Neste trabalho, amostras policristalinas dos sistemas tetragonais $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN), BBN co-dopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e BBN tri-dopado com $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram sintetizadas com sucesso pelo método de estado sólido de alta temperatura. Difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e fotoluminescência à temperatura ambiente foram utilizadas para analisar as propriedades estruturais, morfológicas e óticas dos sistemas luminescentes. Os resultados indicam que todas as composições cristalizam no grupo espacial $I4/mmm$ à temperatura ambiente e exibem emissões *up-conversion* sob excitação em 980nm por laser infravermelho. A série $\text{BBN:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ apresentou emissões *up-conversion* verdes (centradas em 528nm e 548nm) e emissão *up-conversion* vermelha (em torno de 664nm) provenientes das transições $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente. O aumento da concentração de Yb^{3+} nos fósforos co-dopados levou a um aumento considerável de intensidade de emissão devido à eficiência do mecanismo de transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Todos os fósforos da série emitem luz verde-amarelada com alto percentual de saturação, cujas coordenadas de cromaticidade são pouco sensíveis à variação da potência de bombeamento. Os fósforos tri-dopados $\text{BBN:Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ apresentaram emissões UC azuis (463nm, 484nm), verdes (528nm, 548nm) e vermelhas (648nm, 664nm, 696nm) relacionadas às transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}), $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}) e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}). Dinâmicas de decaimento dos níveis $^4\text{F}_{9/2}$ em fósforos $\text{BBN:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{BBN:Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram analisadas para estudar o mecanismo de transferência de energia entre íons Er^{3+} e Tm^{3+} . A introdução de íons Li^+ no $\text{BBN:0,5\%Tm}^{3+}\text{0,05\%Er}^{3+}\text{8\%Yb}^{3+}$ induziu um ajuste dos valores triestímulos deslocando as coordenadas de cromaticidade do fósforo para a região do branco ideal ($x = 0,31$ e $y = 0,34$). Luz branca de alta pureza de cor proveniente da composição BBN2LTEY foi obtida sob densidade de potência moderada (320mW/cm^2). Estes resultados estabelecem a fase BBN como uma matriz hospedeira alternativa para a obtenção de materiais luminescentes com alta estabilidade térmica e emissões *up-conversion* intensas.

Palavras-chave: Cerâmicas. *Up-conversion*. Propriedades ópticas. Fósforos UC.

ABSTRACT

In this work, polycrystalline samples of the tetragonal systems $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN), $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped and $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped BBN were successfully synthesized by the high-temperature solid-state method. X-ray diffraction, scanning electron microscopy and room temperature photoluminescence were used to analyze the structural, morphological and optical properties of the luminescent systems. The results indicate that all compositions crystallize in the $I4/mmm$ space group at room temperature and they show up-conversion emissions under 980nm IR laser excitation. The $\text{BBN}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ series showed green up-conversion emissions (centered at 528nm e 548nm) and red up-conversion emission (around 664nm) coming from $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transitions, respectively. Increasing of Yb^{3+} concentration in the co-doped phosphors led to a considerable increase in emission intensity due to the efficiency of the energy-transfer mechanism $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. All the phosphors of the series emit yellowish green lights with high saturation percentage whose chromaticity coordinates are not very sensitive to the pumping power variation. The tri-doped phosphors $\text{BBN}:\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ showed blue (463 and 484nm), green (528 and 548nm) and red (648, 664 and 696nm) UC emissions related to $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}), $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}) and $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}), $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}) transitions. Decay dynamics of the $^4\text{F}_{9/2}$ levels in $\text{BBN}:\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{BBN}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphors have been analyzed to study the energy-transfer mechanism between Er^{3+} and Tm^{3+} ions. The introduction of Li^+ ions into the $\text{BBN}:0.5\%\text{Tm}^{3+}0.05\%\text{Er}^{3+}8\%\text{Yb}^{3+}$ has induced an adjustment of tristimulus values shifting the chromaticity color coordinates of the phosphor towards to the ideal white region ($x = 0.31$ and $y = 0.34$). High color purity white-light coming from the BBN2LTEY composition was obtained under moderate power density. These results establish the BBN phase as an alternative host matrix to obtain luminescent materials with high thermal stability and intense up-conversion emissions.

Keywords: Ceramics. Up-conversion. Optical properties. UC phosphors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de materiais cerâmicos.....	23
Figura 2 – Materiais de alta tecnologia. (a) Corpos cerâmicos; (b) <i>Onlay</i> ; (c) Memória eletrônica ferroelétrica (d) Cerâmica especial para uso em detectores a gás de raios-X; (e) Capacitor; (f) LEDs para uso em displays de tela plana e fontes de luz.....	24
Figura 3 – (a) Célula unitária de uma perovskita ideal de simetria cúbica; (b) e (c) Vista de outra perspectiva - conjunto de octaedros do tipo BX_6 (X = oxigênio ou halogênio).....	25
Figura 4 – (a) e (b) Células unitárias de perovskitas distorcidas - ausência de simetria cúbica ideal; (c) Perovskita tetragonal distorcida vista da perspectiva do conjunto de octaedros BO_6	26
Figura 5 – Blocos fluorita e perovskita de uma estrutura do tipo <i>Aurivillius</i>	27
Figura 6 – Estrutura cristalina da fase <i>Aurivillius</i> $BaBi_2Nb_2O_9$ ortorrômbica.....	29
Figura 7 – Estrutura cristalina da fase <i>Aurivillius</i> $BaBi_2Nb_2O_9$ tetragonal ($n = 2$).....	30
Figura 8 – Configurações eletrônicas para (a) um estado fundamental singleto (S_0) (estado comum de spin emparelhado); (b) um estado excitado singleto (S_n); (c) um estado excitado tripleto (T_n) (aquele em que dois elétrons em orbitais diferentes possuem spins paralelos).....	32
Figura 9 – Diagrama de <i>Jablonski</i>	33
Figura 10 – Níveis de energia para íons terras-raras trivalentes dopados em um cristal LaF_3 de baixa simetria. Os níveis são obtidos pela incidência de radiação de frequência continuamente variada sobre o íon no estado fundamental.....	35
Figura 11 – Complexo $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$ e seu espectro de emissão ilustrando o desdobramento dos subníveis em $(2J + 1)$ estados em função do campo gerado pelos ligantes.....	38
Figura 12 – Parte de um moinho planetário de bolas. (a) Encaixe para o recipiente de	39

moagem que se encontra no interior do moinho; (b) Movimentos de rotação e translação do recipiente de moagem contendo o pó e as esferas de zircônia; (c) Impacto das esferas com uma pequena porção do pó.....	
Figura 13 – Efeito do método de mistura no estado de aglomeração das partículas.....	40
Figura 14 – Pressão uniaxial manual.....	42
Figura 15 – Etapas presentes na compactação por compressão. (I) Rearranjo das partículas de pó de forma a minimizar os vazios; (II) Deformação plástica das partículas; (III) Formação de fragmentos menores devido à quebra das partículas.....	43
Figura 16 – Estágios de ligação entre partículas durante o processo de sinterização promovendo a diminuição da área superficial.....	44
Figura 17 – Íon lantanídeo em um campo cristalino.....	49
Figura 18 – (a) Fenômeno normal de fotoluminescência (<i>Stokes</i>): $\lambda_{em} > \lambda_{exc}$, $E_{em} < E_{exc}$; (b) Processo <i>up-conversion</i> envolvendo absorção sequencial de dois fótons de bombeamento (<i>anti-Stokes</i>): $\lambda_{em} < \lambda_{exc (1)}, \lambda_{exc (2)}$, $E_{em} > E_{exc}$	53
Figura 19 – Transferência de energia não-radiativa de um íon doador em seu estado excitado E_x para um íon receptor em seu estado excitado metaestável E_y	55
Figura 20 – Processos de transferência de energia importantes para o <i>up-conversion</i>	56
Figura 21 – Processos UC na ausência (absorção direta pelo ativador) e na presença do sensibilizador (transferência de energia não-radiativa do sensibilizador para o ativador).....	59
Figura 22 – Fluxograma de síntese: método padrão do estado sólido.....	64
Figura 23 – Rampa de aquecimento utilizada no processo de calcinação para a obtenção do BBN puro e dos sistemas BBNs dopados com íons Ln^{3+} (taxa de aquecimento: 5°C/min).....	65

Figura 24 – Difractogramas: (a) ICSD (n° 88486); (b) BBN; (c) BBN4E; (d) BBN2Y; (e) BBN4Y; (f) BBN6Y; (g) BBN8Y; (h) BBN10Y.....	70
Figura 25 – Resultados do refinamento de Rietveld: (a) BBN; (b) BBN8Y.....	72
Figura 26 – Família de planos {105} e seu deslocamento como consequência da incorporação dos íons dopantes. (a) BBN; (b) BBN4E; (c) BBN2Y; (d) BBN4Y; (e) BBN6Y; (f) BBN8Y; (g) BBN10Y.....	73
Figura 27 – Imagens MEV dos sistemas BBN e BBN:4%Er ³⁺ xYb ³⁺ obtidas em ampliações de 5000x. (a) BBN; (b) BBN4E; (c) BBN2Y; (d) BBN4Y; (e) BBN6Y; (f) BBN8Y; (g) BBN10Y.....	75
Figura 28 – Razão r_c/r_o em função do raio do cátion, para a ocupação nos sítios (a) $2b$ com NC = 12 e (b) $4e$ com NC = 8 conforme a primeira regra de <i>Pauling</i>	77
Figura 29 – (a) Representação da estrutura cristalina do BBN tetragonal estendida aos sistemas BBN:4%Er ³⁺ xYb ³⁺ ; (b) Símbolos <i>Wyckoff</i> e posições dos sítios ou grupos locais.....	80
Figura 30 – Simetria do grupo de fator.....	81
Figura 31 – Simetria do sítio local $4d$	82
Figura 32 – Simetria do sítio local $4e$	83
Figura 33 – Simetria do sítio local $4e$	84
Figura 34 – Simetria do sítio local $4e$	85
Figura 35 – Simetria do sítio local $2b$	86
Figura 36 – Simetria do sítio local $2a$	87
Figura 37 – Simetria do sítio local $8e$	88
Figura 38 – Espectro Raman da fase BBN obtido sob excitação em 488nm a temperatura ambiente. A inserção mostra o espectro do fósforo BBN8Y registrado na linha de 633nm a temperatura ambiente.....	92
Figura 39 – Espectros Raman obtidos com linha de excitação em 488nm a temperatura ambiente. (a) BBN; (b) BBN4E; (c) BBN2Y; (d) BBN4Y; (e)	93

BBN6Y; (f) BBN8Y; (g) BBN10Y.....	
Figura 40 – Espectros de emissão UC dos fósforos BBN2E, BBN4E, BBN6E, BBN8E, BBN10E e BBN12E registrados sob excitação em 980nm e potência de 1,62mW (206,3mW/cm ²). Inserção: variação da intensidade fotoluminescente UC com a concentração de Er ³⁺	96
Figura 41 – Espectros de emissão UC dos fósforos BBN4E, BBN2Y, BBN4Y, BBN6Y, BBN8Y, BBN10Y registrados sob excitação em 980nm e potência de 1,62mW (206,3mW/cm ²). Inserção: variação da intensidade fotoluminescente UC com a concentração de Yb ³⁺	97
Figura 42 – Razões das intensidades das emissões UC dos sistemas BBN:4%Er ³⁺ xYb ³⁺ em função da concentração do sensibilizador. Potência de excitação: 1,62mW (206,3mW/cm ²).....	99
Figura 43 – Diagrama de cromaticidade CIE.....	101
Figura 44 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 com as coordenadas cromáticas calculadas para as emissões UC da série BBN:4%Er ³⁺ xYb ³⁺ sob excitação em 980nm. Potência de bombeamento: 1,62mW (206,3mW/cm ²).....	102
Figura 45 – Valores triestímulos normalizados ($Y = 1,000000$) como uma função da concentração de Yb ³⁺ na série BBN:4%Er ³⁺ xYb ³⁺ . Potência de excitação: 1,62mW (206,3mW/cm ²). Inserção: dependência da razão Y/X na concentração de Yb ³⁺	104
Figura 46 – Determinação do comprimento de onda dominante e suas coordenadas cromáticas para a amostra BBN2Y bombeada a 1,62mW (206,3mW/cm ²). Procedimento semelhante foi utilizado para a determinação de λ_d e (x_d, y_d) dos demais fósforos da série.....	106
Figura 47 – Diagramas de cromaticidade CIE 1931 com coordenadas cromáticas calculadas em várias condições de potência para as emissões UC dos fósforos: (a) BBN4E; (b) BBN2Y; (c) BBN4Y; (d) BBN6Y; (e) BBN8Y; (f) BBN10Y. Excitação em 980nm.....	107
Figura 48 – Valores triestímulos normalizados ($Y = 1,000000$) da série	108

BBN:4%Er ³⁺ xYb ³⁺ como uma função da potência de excitação.....	
Figura 49 – Dependência da intensidade de emissão UC na potência da fonte de excitação.....	110
Figura 50 – Diagrama de níveis de energia ilustrando o mecanismo UC dos íons Er ³⁺ e Yb ³⁺ sob excitação em 980nm na rede BBN. As setas coloridas representam as transições radiativas. As relaxações multifônon MR1, MR2, MR3, MR4 e MR5 são representadas pelas letras a, b, c, d, e, respectivamente.....	112
Figura 51 – Difratomogramas: (a) ICSD (nº 88486); (b) Fase BBN; (c) BBN05TEY; (d) BBN2LTEY; (e) BBN4LTEY; (f) BBN5LTEY.....	117
Figura 52 – Resultados do refinamento de Rietveld: (a) BBN05TEY; (b) BBN2LTEY.....	118
Figura 53 – Família de planos {105} e seu deslocamento como consequência da incorporação dos íons dopantes. (a) BBN; (b) BBN05TEY; (c) BBN2LTEY; (d) BBN4LTEY; (e) BBN5LTEY.....	119
Figura 54 – Imagens MEV do sistema BBN:xLi0,5%Tm ³⁺ 0,05%Er ³⁺ 8%Yb ³⁺ obtidas em ampliações de 5000x. (a) BBN05TEY; (b) BBN2LTEY; (c) BBN4LTEY; (d) BBN5LTEY.....	120
Figura 55 – Espectros Raman obtidos em 488nm a temperatura ambiente. (a) BBN; (b) BBN05TEY; (c) BBN2LTEY; (d) BBN4LTEY; BBN5LTEY.....	121
Figura 56 – Representação das cores primárias e secundárias do sistema aditivo (RGB). As interseções indicam a cor resultante da soma entre as cores dos círculos correspondentes.....	122
Figura 57 – Espectros de emissão UC registrados a temperatura ambiente e sob excitação em 980nm. (a) BBN:0,5%Tm ³⁺ 8%Yb ³⁺ ; (b) BBN:0,05%Er ³⁺ 8%Yb ³⁺ ; (c) BBN:0,5%Tm ³⁺ 0,05%Er ³⁺ 8%Yb ³⁺	123
Figura 58 – Diagrama de níveis de energia ilustrando o mecanismo UC dos íons Tm ³⁺ , Er ³⁺ e Yb ³⁺ sob excitação em 980nm na rede BBN. As setas coloridas representam as transições radiativas. As letras a, b, c, d, e, f, g representam as relaxações multifônon MR1, MR2, MR3, MR4, MR5, 124	

MR6 e MR7, respectivamente.....	
Figura 59 – Espectros de emissão UC dos fósforos BBN005TEY, BBN01TEY, BBN02TEY, BBN05TEY e BBN1TEY registrados em 2,51mW (320mW/cm ²). Inserção: intensidade de emissão como uma função da concentração de Tm ³⁺	127
Figura 60 – Dinâmicas de decaimento a temperatura ambiente da emissão vermelha do Er ³⁺ em 664nm (transição ⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}) nos fósforos BBN:0,05%Er ³⁺ 8%Yb ³⁺ e BBN:0,5%Tm ³⁺ 0,05%Er ³⁺ 8%Yb ³⁺ sob excitação em 454nm.....	129
Figura 61 – ln(I/C) versus ln(C) nos fósforos BBN:xTm ³⁺ 0,05%Er ³⁺ 8%Yb ³⁺ sob excitação em 980nm.....	133
Figura 62 – Espectros de emissão UC dos fósforos BBN05TEY, BBN2LTEY, BBN4LTEY e BBN5LTEY registrados em 2,51mW (320mW/cm ²). Inserção: dependência das emissões UC na concentração de Li ⁺	134
Figura 63 – Dependência das emissões UC do fósforo BBN2LTEY na potência de excitação. Condições de potência: 2,79 – 3,76mW (355,7 – 479,3mW/cm ²).....	136
Figura 64 – Dependência da: (a) Emissão verde em 528nm do fósforo 0,05%Er ³⁺ 8%Yb ³⁺ na potência de bombeamento; (b) Emissão azul em 484nm do fósforo BBN:0,5%Tm ³⁺ 8%Yb ³⁺ na potência de bombeamento. Condições de potência: 1,98 – 2,35mW (252,4 – 299,6mW/cm ²).....	137
Figura 65 – Valores triestímulos normalizados (Y = 1,000000) como uma função: (a) da concentração de Tm ³⁺ na série BBN:xTm ³⁺ 0,05%Er ³⁺ 8%Yb ³⁺ ; (b) da concentração de Li ⁺ na série BBN:xLi ⁺ 0,5%Tm ³⁺ 0,05%Er ³⁺ 8%Yb ³⁺ . Potência de excitação: 2,51mW (320mW/cm ²).....	139
Figura 66 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 e coordenadas cromáticas calculadas para as emissões UC dos fósforos: (a) BBN:0,05%Er ³⁺ 8%Yb ³⁺ ; (b) BBN:0,5%Tm ³⁺ 8%Yb ³⁺ ; (c) BBN005TEY; (d) BBN01TEY; (e) BBN02TEY; (f) BBN05TEY; (g) BBN1TEY; (h) BBN2LTEY; (i) BBN4LTEY; (j) BBN5LTEY. Potência de excitação: 140	

2,51mW (320mW/cm ²).....	
Figura 67 – Espectros de emissão UC do fósforo BBN2LTEY sob excitação em 980nm em diferentes condições de potência (2,21 – 3,76mW) (281,8 – 479,4mW/cm ²).....	141
Figura 68 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 e coordenadas cromáticas calculadas para as emissões UC do fósforo BBN2LTEY em diferentes condições de potência (2,21 – 3,76mW) (281,8 – 479,4mW/cm ²).....	141
Figura 69 – Valores triestímulos normalizados ($Y = 1,000000$) das emissões UC verdes, vermelha e azul como uma função da potência de excitação no fósforo BBN2LTEY. Inserção: dependência das razões Z/X e Z/Y na potência de excitação.....	142
Figura 70 – Determinação do comprimento de onda dominante e suas coordenadas cromáticas para a amostra BBN05TEY. Procedimento semelhante foi utilizado para a determinação de λ_d e (x_d, y_d) dos fósforos Li ⁺ -dopados.....	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação da luminescência conforme o tipo de fonte de excitação.....	31
Tabela 2 – Alguns óxidos e suas energias de fônon.....	62
Tabela 3 – Descrição das amostras.....	69
Tabela 4 – Raios iônicos e respectivos números de coordenação.....	74
Tabela 5 – Correlação para o grupo de fator D_{4h} e seus subgrupos locais.....	89
Tabela 6 – Resultados obtidos da análise do sítio local para os sistemas BBN e BBN:4%Er ³⁺ xYb ³⁺ em suas fases tetragonais $D_{4h}^{17} = I4/mmm$	90
Tabela 7 – Intensidades (u. a) das emissões UC verdes e da emissão UC vermelha da série BBN:4%Er ³⁺ xYb ³⁺ , e suas razões em função da concentração de Yb ³⁺ . Potência de excitação: 1,62mW (206,3mW/cm ²).....	98
Tabela 8 – Valores triestímulos da série BBN:4%Er ³⁺ xYb ³⁺ (x = 0, 2, 4, 6, 8 e 10mol%) obtidos em 1,62mW (206,3mW/cm ²).....	103
Tabela 9 – Coordenadas cromáticas, temperatura de cor correlata e pureza de cor obtidas dos sistemas BBN:4%Er ³⁺ xYb ³⁺ bombeados a 1,62mW (206,3mW/cm ²).....	104
Tabela 10 – Coordenadas cromáticas, temperatura de cor correlata e pureza de cor do fósforo BBN8Y bombeado em diferentes condições de potência (0,084–0,463mW) (10,7–59,0mW/cm ²).....	109
Tabela 11 – Número de fótons IR (n) envolvidos no processo UC dos sistemas BBN:4%Er ³⁺ xYb ³⁺ (x = 0, 2, 4, 6, 8 e 10mol%). Faixa de potência: 0,0353–2,84mW (4,50–359,1mW/cm ²).....	111
Tabela 12 – Emissões do íon Tm ³⁺ e suas intensidades relativas nos fósforos BBN:xTm ³⁺ 0,05%Er ³⁺ 8%Yb ³⁺ bombeados em 2,51mW (320mW/cm ²). 696nm: ³ F ₂ → ³ H ₆ , 484nm: ¹ G ₄ → ³ H ₆ e 648nm: ¹ G ₄ → ³ F ₄	128
Tabela 13 – Intensidades relativas das emissões vermelha (Er ³⁺) e azul (Tm ³⁺) nos fósforos BBN:xTm ³⁺ 0,05%Er ³⁺ 8%Yb ³⁺ bombeados em 2,51mW (320mW/cm ²).....	131

Tabela 14 – Valores triestímulos das séries BBN:xTm ³⁺ 0,05%Er ³⁺ 8%Yb ³⁺ (x = 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 e 1%) e BBN: xLi ⁺ 0,5%Tm ³⁺ 0,05%Er ³⁺ 8%Yb ³⁺ (x = 2, 4 e 5%) obtidos em 2,51mW (320mW/cm ²).....	138
Tabela 15 – Valores triestímulos do fósforo BBN2LTEY sob diferentes condições de excitação (2,21 – 3,76mW) (281,8 – 479,4mW/cm ²).....	143
Tabela 16 – Coordenadas cromáticas, temperatura de cor correlata e pureza de cor para o fósforo BBN05TEY e os fósforos Li ⁺ -dopados. Excitação em 2,51mW (320mW/cm ²).....	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CTO	CaTiO_3
BBN	$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$
BBN2E	$\text{BBN:2\%Er}^{3+}$
BBN4E	$\text{BBN:4\%Er}^{3+}$
BBN6E	$\text{BBN:6\%Er}^{3+}$
BBN8E	$\text{BBN:8\%Er}^{3+}$
BBN10E	$\text{BBN:10\%Er}^{3+}$
BBN12E	$\text{BBN:12\%Er}^{3+}$
BBN2Y	$\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{2\%Yb}^{3+}$
BBN4Y	$\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{4\%Yb}^{3+}$
BBN6Y	$\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{6\%Yb}^{3+}$
BBN8Y	$\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{8\%Yb}^{3+}$
BBN10Y	$\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{10\%Yb}^{3+}$
BBN005TEY	$\text{BBN:0,05\%Tm}^{3+}\text{0,05\%Er}^{3+}\text{8\%Yb}^{3+}$
BBN01TEY	$\text{BBN:0,1\%Tm}^{3+}\text{0,05\%Er}^{3+}\text{8\%Yb}^{3+}$
BBN02TEY	$\text{BBN:0,2\%Tm}^{3+}\text{0,05\%Er}^{3+}\text{8\%Yb}^{3+}$
BBN05TEY	$\text{BBN:0,5\%Tm}^{3+}\text{0,05\%Er}^{3+}\text{8\%Yb}^{3+}$
BBN1TEY	$\text{BBN:1\%Tm}^{3+}\text{0,05\%Er}^{3+}\text{8\%Yb}^{3+}$
BBN2LTEY	$\text{BBN:2\%Li}^+\text{0,5\%Tm}^{3+}\text{0,05\%Er}^{3+}\text{8\%Yb}^{3+}$
BBN4LTEY	$\text{BBN:4\%Li}^+\text{0,5\%Tm}^{3+}\text{0,05\%Er}^{3+}\text{8\%Yb}^{3+}$
BBN5LTEY	$\text{BBN:5\%Li}^+\text{0,5\%Tm}^{3+}\text{0,05\%Er}^{3+}\text{8\%Yb}^{3+}$
SBN	$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$
PZT	$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
LED	Diodo Emissor de Luz (<i>Light Emitting Diode</i>)
BLSF	Ferroelétrico de Estrutura Lamelar de Bismuto
NvRAM	Memória de acesso aleatório não-volátil
RV	Relaxação Vibracional
CI	Conversão Interna
CIS	Cruzamento Intersistema
TCC	Temperatura de cor correlata
PC	Pureza de cor

UC	<i>Up-conversion</i>
ET	Transferência de Energia não-Radiativa (<i>Energy-Transfer</i>)
GSA	Absorção do Estado Fundamental (<i>Ground-State Absorption</i>)
ESA	Absorção do Estado Excitado (<i>Excited-State Absorption</i>)
CR	Relaxação Cruzada não-Radiativa (<i>Cross-Relaxation</i>)
MR	Relaxação Multifônon não-Radiativa (<i>Multiphonon Relaxation</i>)
BET	Transferência de Energia de Retorno (<i>Back Energy-Transfer</i>)
IR	Infravermelho (<i>Infrared</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG/DTA	Análise Térmica Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial
DRX	Difração de Raios-X
DPSSL	Laser Diodo-Bombeado de Estado Sólido
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

S_0	Estado Fundamental Singleto
S_n	Estado Excitado Singleto
T_n	Estado Excitado Tripleto
S	Momento Angular Total de Spin
L	Momento Angular Total do Orbital
J	Acoplamento Spin-Órbita
k	Constante de Velocidade
k_{NR}	Constante de Velocidade não-Radiativa da Relaxação Multifônon
f	Força do Oscilador
R_{wp}	Erro Residual Ponderado
R_{exp}	Valor Esperado para o Erro Residual Ponderado
S	Qualidade de Ajuste
R_{Bragg}	Fator de Confiabilidade da Intensidade de <i>Bragg</i>
P_{dr}	Probabilidade de Transferência de Energia não-Radiativa
I_{UC}	Intensidade da Emissão UC Visível de Saída
P_{IR}	Potência da Fonte de Excitação do Infravermelho
n	Número de Fótons IR Absorvidos por Fóton Visível Emitido
t	Fator de Tolerância de <i>Goldschmidt</i>
$\bar{\nu}$	Frequência de Vibração
h	Constante de Planck
λ	Comprimento de Onda
p	Probabilidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	Materiais cerâmicos	22
1.2	Estruturas perovskitas	24
1.3	Família Aurivillius e a fase BaBi₂Nb₂O₉	26
1.4	Luminescência e íons lantanídeos (Ln³⁺)	30
1.4.1	<i>Luminescência</i>	30
1.4.2	<i>Íons lantanídeos (Ln³⁺)</i>	34
1.5	Processos de síntese – Método cerâmico ou da reação em estado sólido	38
2	OBJETIVOS	46
2.1	Objetivo geral	46
2.2	Objetivos específicos	46
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	47
3.1	Teoria das intensidades espectrais 4f-4f	47
3.2	Teoria do processo de conversão ascendente (<i>up-conversion</i>)	52
3.3	Fósforos <i>up-conversion</i>	60
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	64
4.1	Síntese do óxido cerâmico BaBi₂Nb₂O₉	64
4.2	Síntese dos sistemas Ln³⁺-dopados	66
4.3	Análise estrutural	68
4.4	Análise morfológica superficial	68
4.5	Análise vibracional	68
4.6	Medidas de fotoluminescência	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1	Sistemas BBN e BBN:4%Er³⁺xYb³⁺ (x = 0, 2, 4, 6, 8 e 10mol%)	70
5.1.1	<i>Análise estrutural – Difração de raios-X</i>	70
5.1.2	<i>Análise morfológica – Microscopia eletrônica de varredura</i>	75
5.1.3	<i>Estudo do sítio preferencial de ocupação</i>	76
5.1.4	<i>Análise vibracional – Espectroscopia Raman</i>	79
5.1.5	<i>Propriedades fotoluminescentes up-conversion</i>	95
5.1.5.1	<i>Fósforos BBN:xEr³⁺</i>	95

5.1.5.2	<i>Fósforos BBN:4%Er³⁺xYb³⁺</i>	97
5.2	Sistemas BBN:xLi⁺0,5%Tm³⁺0,05%Er³⁺8%Yb³⁺ (x = 0, 2, 4 e 5mol%)	116
5.2.1	<i>Análise estrutural – Difração de raios-X</i>	116
5.2.2	<i>Análise morfológica – Microscopia eletrônica de varredura</i>	119
5.2.3	<i>Análise vibracional – Espectroscopia Raman</i>	121
5.2.4	<i>Propriedades fotoluminescentes up-conversion</i>	122
5.2.4.1	<i>Efeito da concentração de Tm³⁺</i>	126
5.2.4.2	<i>Efeito da dopagem com Li⁺</i>	133
5.2.4.3	<i>Dependência das emissões UC na potência de excitação</i>	136
5.2.4.4	<i>Coordenadas cromáticas, temperatura de cor correlata e pureza de cor</i>	137
6	CONCLUSÃO	145
	REFERÊNCIAS	146
	APÊNDICE A – PROPOSTAS FUTURAS	159
	APÊNDICE B – PUBLICAÇÕES	160

1 INTRODUÇÃO

1.1 Materiais cerâmicos

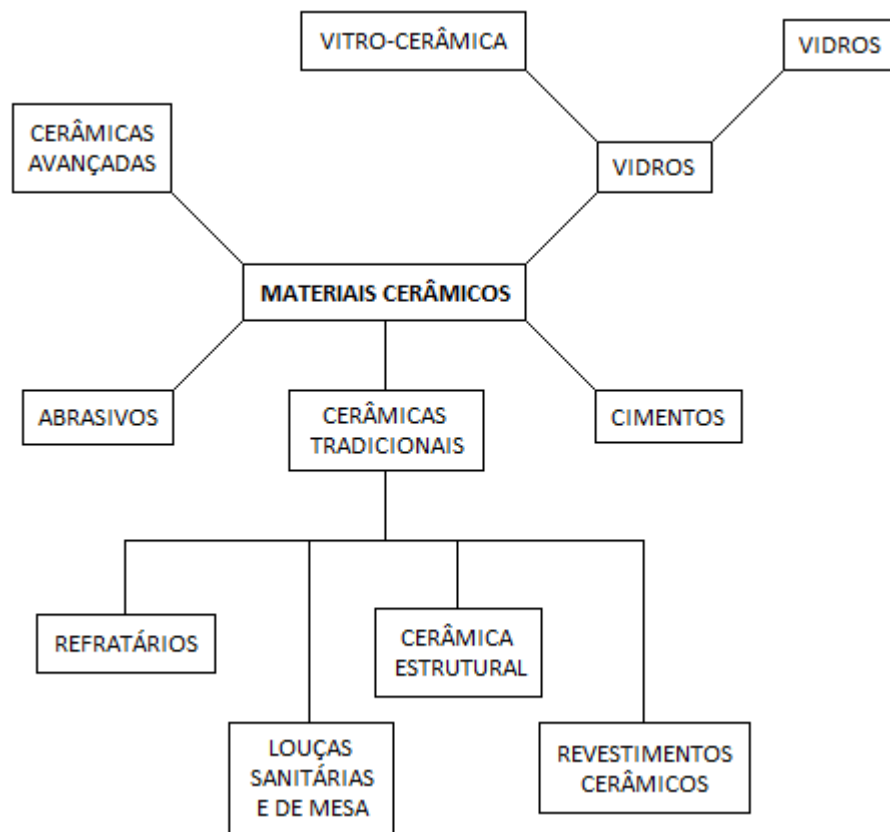
O desenvolvimento e o aperfeiçoamento de novos materiais com aplicações em diversas áreas como a medicina, o setor energético, as comunicações, o meio-ambiente, a indústria eletrônica, automotiva, aeronáutica e aeroespacial, etc, têm assumido um papel marcante nas transformações que a sociedade vem sofrendo nos últimos séculos. Atualmente, apesar da disponibilidade de uma ampla variedade de materiais que compõem o cenário industrial moderno, a Ciência e Engenharia de Materiais busca desenvolver novos materiais que, além de ainda mais sofisticados, tenham custo mais baixo. Tais materiais são classificados em cinco grandes grupos: metais, cerâmicas, polímeros, semicondutores e compósitos (CALLISTER, 2010; MOULSON; HERBERT, 2003).

A palavra cerâmica tem a sua origem no termo grego *keramos*, designado para os trabalhos feitos com argila. Na sua mistura com a água, as argilas formam uma pasta moldável e produzem artigos (tijolos, telhas, azulejos, porcelana, etc.) que mantêm a sua forma enquanto úmidos, na secagem e na queima (MOULSON; HERBERT, 2003). Entretanto, os avanços no conhecimento de suas estruturas e propriedades únicas promoveram o desenvolvimento de uma nova geração dessa classe de materiais, de forma tal que o termo “cerâmica” passou a assumir um significado mais amplo, referindo-se então aos materiais policristalinos, inorgânicos, não metálicos que adquirem a sua resistência mecânica por meio de um processo de queima ou sinterização (CALLISTER, 2010; MOULSON; HERBERT, 2003). No esquema da Figura 1 encontram-se os principais tipos de materiais cerâmicos.

Complementares a outros grupos de materiais, as cerâmicas avançadas ou de alta tecnologia (*high-tech*) são formadas geralmente por óxidos, carbonetos e nitretos puros, ou quase puros (BARSOUM, 2003). Essa classe promissora envolve vários tipos de cerâmicas dielétricas, magnéticas, semicondutoras e supercondutoras. É importante lembrar que, mesmo os materiais antigos e tradicionais que passam a ser fabricados com um conteúdo tecnológico superior ao utilizado anteriormente também são caracterizados como novos materiais, uma vez que isso possibilita a obtenção de propriedades melhoradas e controladas. Assim, embora um interesse crescente na busca de materiais novos tenha se instalado nos últimos anos, também foram intensificados os estudos dos materiais já então tradicionais, focando novas perspectivas de aplicações, como por exemplo, na microeletrônica (em sensores, resistores, capacitores, etc.) e nas telecomunicações (BRANKOVIĆ; BRANKOVIĆ; VARELA, 2005).

As cerâmicas avançadas apresentam propriedades que dependem de vários parâmetros, tais como: o grau de pureza dos materiais de partida, o método de preparo, a temperatura e o tempo de calcinação e a temperatura e o tempo de sinterização (SEBASTIAN, 2008). São materiais especializados, de composições bem definidas e propriedades específicas (elétrica, térmica, química, magnética, óptica e biológica), cujas sínteses envolvem condições controladas e suas aplicações são destinadas a dispositivos de alta tecnologia (WASER; SETTER, 2000).

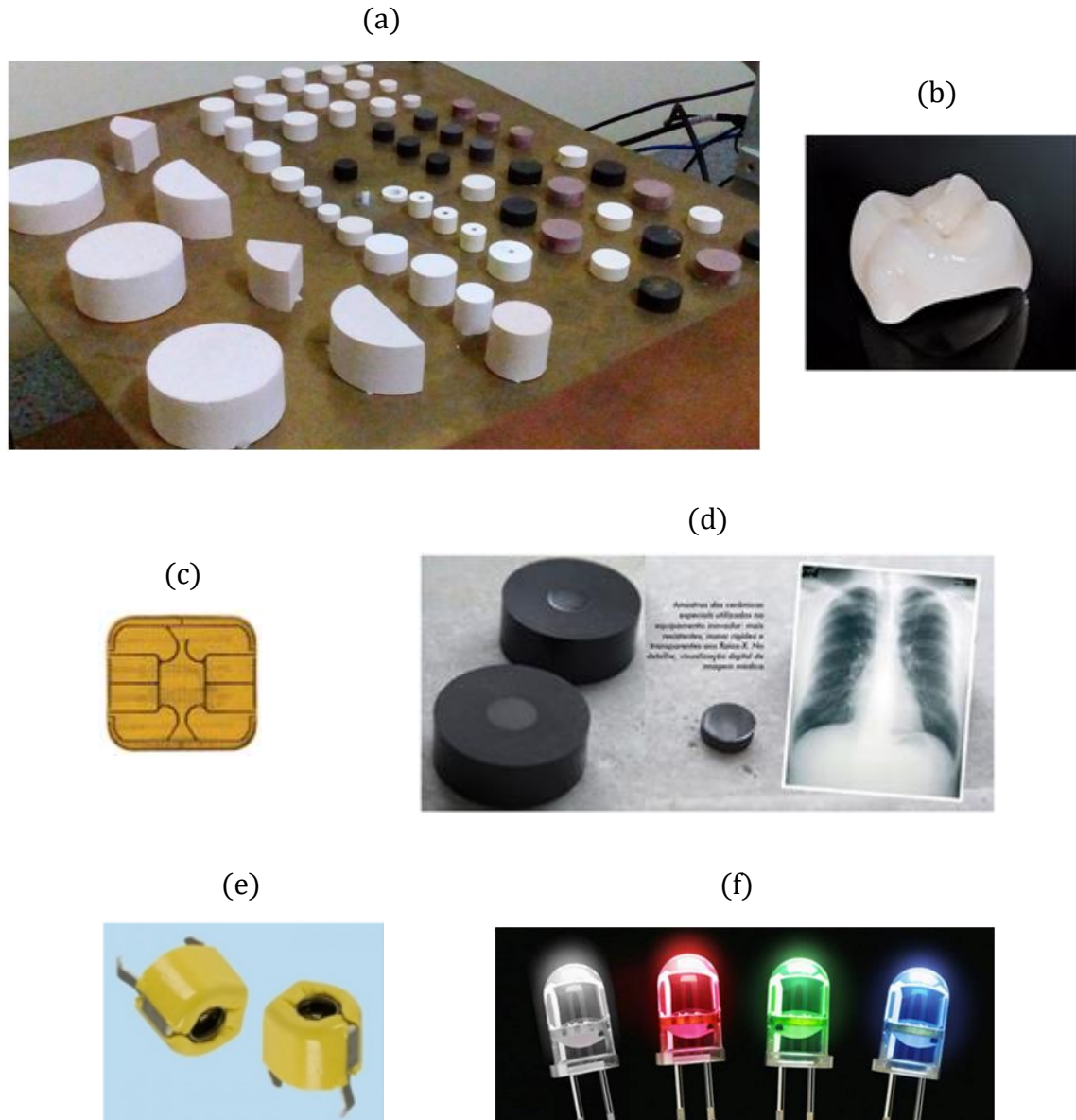
Figura 1 – Tipos de materiais cerâmicos



Fonte: Callister (2010, com adaptações).

Atualmente, o uso das cerâmicas *high-tec* nos vários tipos de indústria se deve aos avanços na Engenharia de Materiais e nas tecnologias de processamento. Propriedades específicas as tornam indispensáveis para inúmeras aplicações, as quais são exigidas por um mundo extremamente tecnológico como o de hoje. Na Figura 2 encontram-se alguns exemplos de materiais de alta tecnologia e suas aplicações.

Figura 2 – Materiais de alta tecnologia. (a) Corpos cerâmicos; (b) *Onlay* (coroa dentária); (c) Memória eletrônica ferroelétrica; (d) Cerâmica especial para detectores a gás de raios-X; (e) Capacitor; (f) LEDs para *displays* de tela plana e fontes de luz



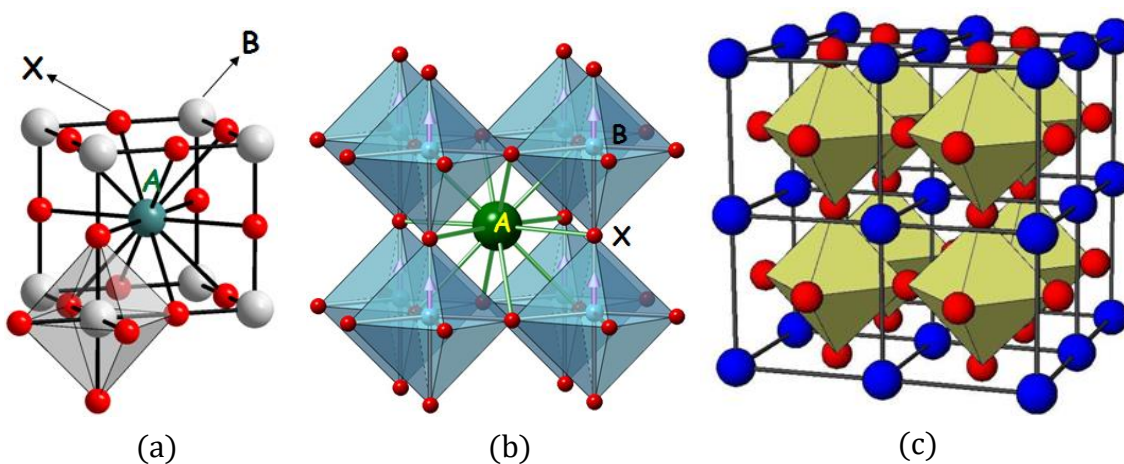
Fonte: (a) Radomec (2014); (b) Odontologia (2019); (c) Memórias de futuro (2019); (d) Imagens Médicas Avançam Com Inovações (2019); (e) Up teks co., LTD; (f) Portal Tailândia (2019).

1.2 Estruturas perovskitas

As perovskitas são compostos com fórmula geral ABX_3 , onde “A” e “B” são cátions e “X” representa um ânion. Na maioria das cerâmicas e nas perovskitas de ocorrência

natural o ânion “X” é o oxigênio, embora possa ser também um halogeneto no caso das perovskitas sintéticas. Nas estruturas ABO_3 , o cátion de menor raio ocupa o sítio “B” da estrutura e se arranja octaedricamente com os oxigênios em um número de coordenação 6 (seis), enquanto o cátion de maior raio tem número de coordenação 12 (doze) com os oxigênios e ocupa o sítio “A” (WANDERLEY et al., 2013). A simetria cúbica ideal desses óxidos (Figura 3) pode sofrer distorções devido alguns fatores, como as diferentes combinações de raios iônicos dos cátions “A” e “B” e as variações de temperatura sofrida pelo material, resultando em estruturas tetragonais, ortorrômbricas ou romboédricas com propriedades alteradas de grande interesse tecnológico.

Figura 3 – (a) Célula unitária de uma perovskita ideal de simetria cúbica; (b) e (c) Vista de outra perspectiva - conjunto de octaedros do tipo BX_6 (X = oxigênio ou halogênio)

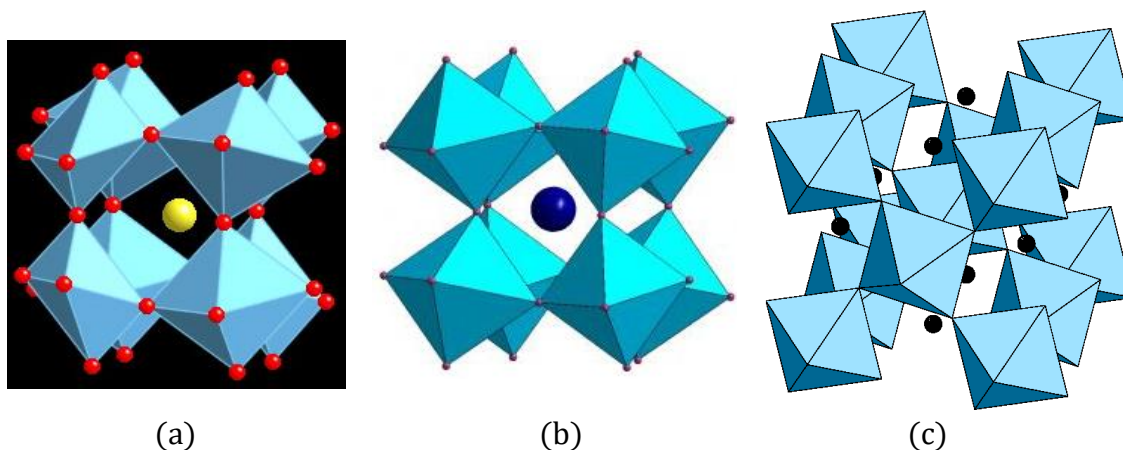


Fonte: (a) *Perowskit* (2019, com adaptações); (b) e (c) *La Ciencia de la Mula Francis* (2008, com adaptações).

Conforme ilustrado na Figura 4, as estruturas distorcidas podem ser produzidas de várias formas: *i* – pela rotação dos octaedros BO_6 quando o cátion A é grande ou pequeno demais; *ii* – pelo deslocamento do cátion B do centro do octaedro BO_6 devido ao fato do cátion ser pequeno demais para o sítio octaédrico; *iii* – pela distorção dos octaedros BO_6 devido à covalência pronunciada nas ligações B—O e/ou A—O ou ao efeito *Jahn-Teller* (JONES; WALL; WILLIAMS, 1995).

O nome perovskita foi empregado inicialmente para o mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$) e representa uma homenagem ao mineralogista russo *C. L. A. von Perovskite* (MELO et al., 2008).

Figura 4 – (a) e (b) Células unitárias de perovskitas distorcidas - ausência de simetria cúbica ideal; (c) Perovskita tetragonal distorcida vista da perspectiva do conjunto de octaedros BO_6



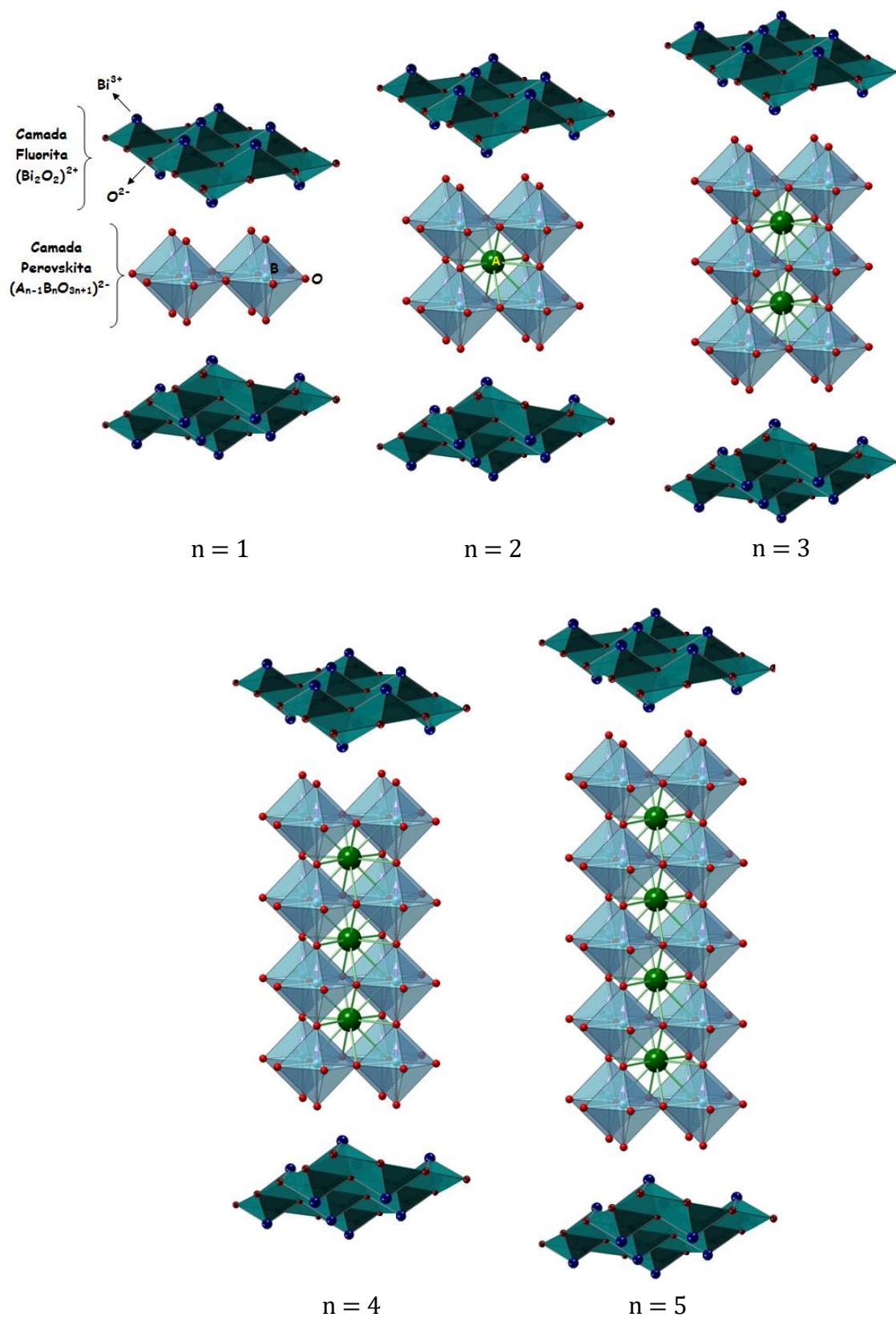
Fonte: (a) e (b) *Trinity College Dublin* (2019); (c) Rodionov; Zvereva (2016).

Em virtude de suas aplicações tecnológicas decorrentes de propriedades físicas interessantes tais como ferroeletricidade, ferromagnetismo e supercondutividade, as perovskitas encontram-se entre os materiais mais estudados (GUARANY, 2004). Estudos envolvendo propriedades óticas de estruturas perovskitas atuando como hospedeiras para centros luminescentes também têm sido reportados na literatura (DEREÑ et al., 2008; PERRELLA et al., 2019).

1.3 Família *Aurivillius* e a fase $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

Na literatura científica, estudos reportando a dopagem de materiais Ferroelétricos de Estruturas Lamelares de Bismuto (BLSF) com íons terras-raras e as suas influências nas propriedades físicas desses materiais, como é o caso do $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) e do $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) (SUN et al., 2011), têm atraído atenção nas décadas recentes. Os BLSFs ou ferroelétricos de estrutura *Aurivillius* são pseudo-perovskitas de composição estequiométrica $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, em que “n” corresponde ao número de camadas octaédricas BO_6 ($n = 1, 2, 3, 4$ e 5) presentes no bloco perovskita $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, o qual se encontra intercalado por camadas de óxido de bismuto $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ do tipo fluorita (Figura 5). Nessa complexa estrutura, “A” é um cátion mono, di ou trivalente (ou uma combinação deles) em sítios de

Figura 5 – Blocos fluorita e perovskita de uma estrutura do tipo *Aurivillius*



Fonte: Nonato, Abreu (2012); Pirovano (2001); Trinity College Dublin (2019, com adaptações).

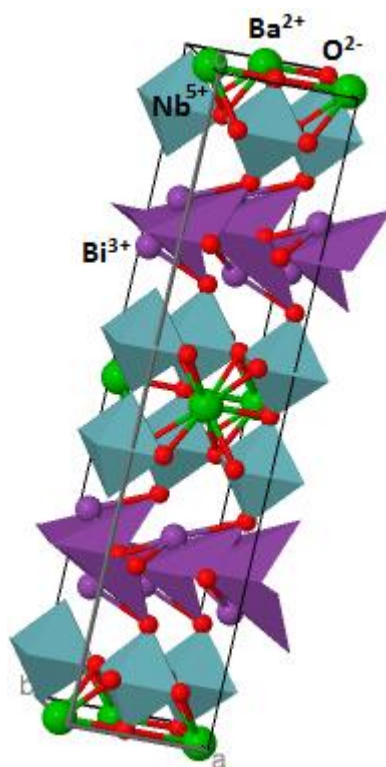
coordenação 12, e “B” é um íon de transição tetra, penta ou hexavalente adequado para coordenação octaédrica (RAMARAGHAVULU; BUDDHUDU, 2014).

A família *Aurivillius* apresenta uma grande variabilidade na sua estequiometria, de modo a permitir um controle sistemático de suas propriedades físicas, tais como a ferroeletricidade, altos valores de permissividade, altas temperaturas de Curie e fadiga ferroelétrica acima de 10^{12} ciclos de polarização/despolarização (ao contrário dos ferroelétricos comercialmente populares como o PZT, que perdem suas polarizações iniciais depois de 10^6 – 10^8 ciclos). Daí seus corpos cerâmicos serem bastante explorados em memórias ferroelétricas de acesso aleatório não-voláteis (NvRAM) (DEBASIS; TANMAY; PANCHANAN, 2007; KARTHIK; VARMA, 2006), assim como em telecomunicações, aplicações militares e outras, devido ao comportamento característico de relaxadores ferroelétricos (ADAMCZYK; PAWELCZYK, 2009).

As cerâmicas $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) pertencem à classe *Aurivillius* e apresentam um comportamento típico de relaxadores ferroelétricos. Entretanto, apesar de possuírem características únicas, esses materiais são acompanhados por alguns inconvenientes tais como altas temperaturas de processamento e baixas polarizações remanescentes quando comparadas com as de relaxadores convencionais. Uma das formas de superar tais limitações envolve o processo de substituição catiônica parcial, resultando em baixas temperaturas de processamento e altas densidades relativas (KARTHIK; VARMA, 2006). De fato, o comportamento de relaxador ferroelétrico tem atraído muita atenção nesses materiais, porém, as formas de como melhorar a polarização ferroelétrica, raramente têm sido mencionadas até então (WEI et al., 2014a). Além disso, acredita-se que materiais ferroelétricos atuando como hospedeiros para íons lantanídeos tenham grande potencial para o uso em dispositivos eletro-óticos devido à integração das propriedades luminescentes ao sistema ferroelétrico (ZOU et al., 2014).

Seguindo a composição estequiométrica $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ dos *Aurivillius*, o niobato de bismuto e bário ($\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) pode se apresentar tanto na forma cristalina ortorrômbica de grupo espacial $A2_1am$ e com quatro fórmulas por célula unitária ($Z = 4$) (KARTHIK; VARMA, 2008) (Figura 6), como com estrutura tetragonal de grupo espacial

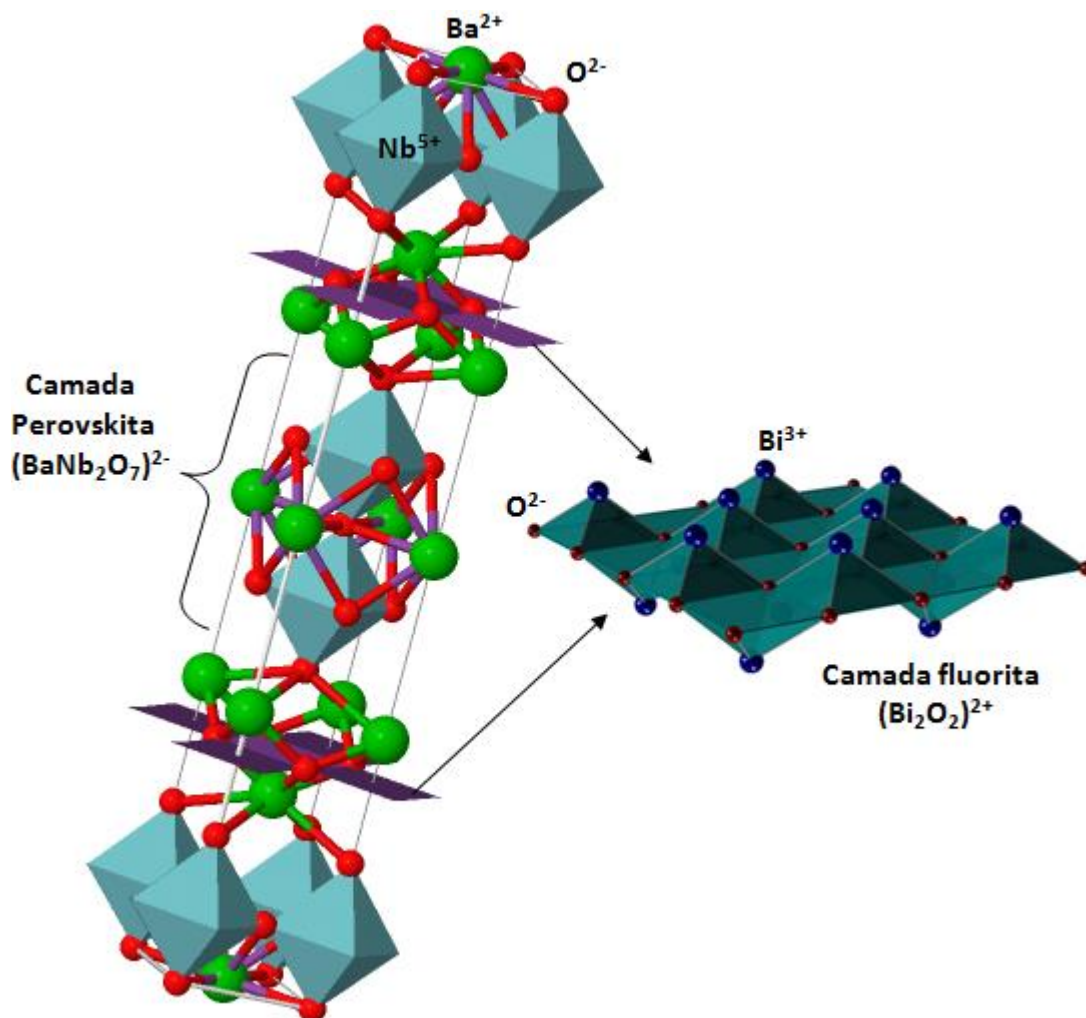
Figura 6 – Estrutura cristalina da fase *Aurivillius* $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ortorrômbica



Fonte: ICSD (2019, com adaptações).

$I4/mmm$ e com duas fórmulas por célula unitária ($Z = 2$) (KENNEDY; ISMUNANDAR, 1999) (Figura 7). Na estrutura tetragonal da Figura 7 tem-se $n = 2$ e o bloco perovskita se resume a $(\text{BaNb}_2\text{O}_7)^{2-}$, ficando intercalado pelas camadas fluorita $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Utilizando-se a perspectiva da Figura 3a referente à camada perovskita, nota-se que o cátion Ba^{2+} (sítio A) ocupa o centro de um cubo e encontra-se coordenado a oito cátions Nb^{5+} e a doze ânions O^{2-} . Tomando-se agora a perspectiva da Figura 3b, observa-se que os cátions Nb^{5+} (sítio B) se encontram nos centros de octaedros do tipo NbO_6 que estão interconectados por meio dos vértices. Finalmente, as camadas fluorita de óxido de bismuto exibem uma estrutura de pirâmides do tipo BiO_4 onde os cátions Bi^{3+} aparecem alternadamente acima e abaixo do plano.

Figura 7 – Estrutura cristalina da fase *Aurivillius* $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ tetragonal ($n = 2$)



Fonte: ICSD (2019, com adaptações).

1.4 Luminescência e íons lantanídeos (Ln^{3+})

1.4.1 Luminescência

O termo luminescência é utilizado como uma generalização do fenômeno que consiste da emissão de radiação eletromagnética quando um material é excitado por uma fonte de energia, promovendo elétrons do estado fundamental para um estado excitado. Quando os elétrons retornam ao seu estado fundamental, energia é liberada, em grande parte, sob a forma de luz visível. Dependendo da fonte de excitação, a luminescência pode ser classificada como (Tabela 1): fotoluminescência, quimioluminescência, eletroluminescência, bioluminescência, piezoluminescência, sonoluminescência, catodoluminescência, radioluminescência,

termoluminescência e cintilação (BRASLAVSKY, 2007). No caso da fotoluminescência, as espécies são excitadas pela absorção de fótons e emitem na região do ultravioleta próximo-visível ao retornarem para o seu estado fundamental. A excitação das espécies se dá pela promoção de elétrons de valência de um orbital menos energético para um orbital de maior energia (LUCENA; PONTES; PINHEIRO, 2004).

Tabela 1 – Classificação da luminescência conforme o tipo de fonte de excitação

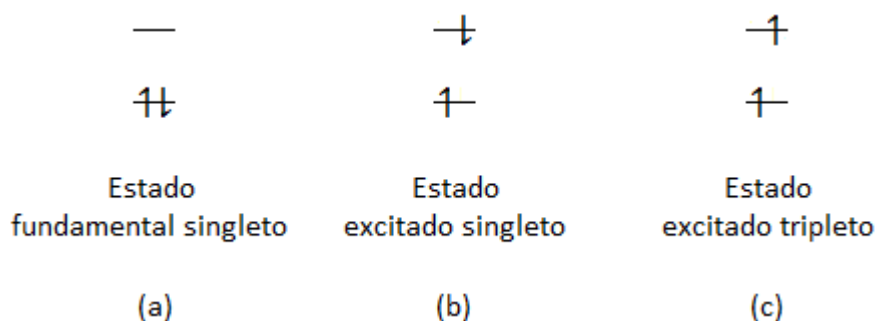
Tipo	Fonte de excitação
Fotoluminescência	Fótons
Catodoluminescência	Raios catódicos (feixe de elétrons)
Quimioluminescência	Reagente químico em um estado eletrônico excitado
Bioluminescência	Reagente químico presente no metabolismo de um ser vivo
Radioluminescência	Raios-X
Eletroluminescência	Corrente elétrica
Sonoluminescência	Ondas sonoras
Piezoluminescência	Pressão
Termoluminescência	Calor
Cintilação	Radiações ionizantes (Raios-X, raios- γ , feixe de partículas)

Fonte: Drummen (2012, com adaptações)

A fotoluminescência é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo, ou seja, as duas definições estão baseadas nas diferenças dos mecanismos envolvidos. Se o estado excitado envolvido for um singleto (S_n), ou seja, aquele em que o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação original, tem-se caracterizada a fluorescência, ou seja, a emissão de um fóton a partir de um estado excitado singleto para um estado fundamental singleto (S_0) (ou entre dois níveis de energia quaisquer com a mesma configuração de spin) (Figura 8b). Por outro lado,

se o spin do elétron que foi promovido ao estado excitado é invertido para um estado excitado tripleto (T_n) (Figura 8c), tem-se o processo de fosforescência, ou seja, a emissão de um fóton a partir de um estado excitado tripleto para um estado fundamental singlete (ou entre dois níveis de energia quaisquer que diferem em seus respectivos estados de spin) (LAKOWICZ, 2006; SHRIVER; ATKINS, 2003).

Figura 8 – Configurações eletrônicas para (a) um estado fundamental singlete (S_0) (estado comum de spin emparelhado); (b) um estado excitado singlete (S_n); (c) um estado excitado tripleto (T_n) (aquele em que dois elétrons em orbitais diferentes possuem spins paralelos)



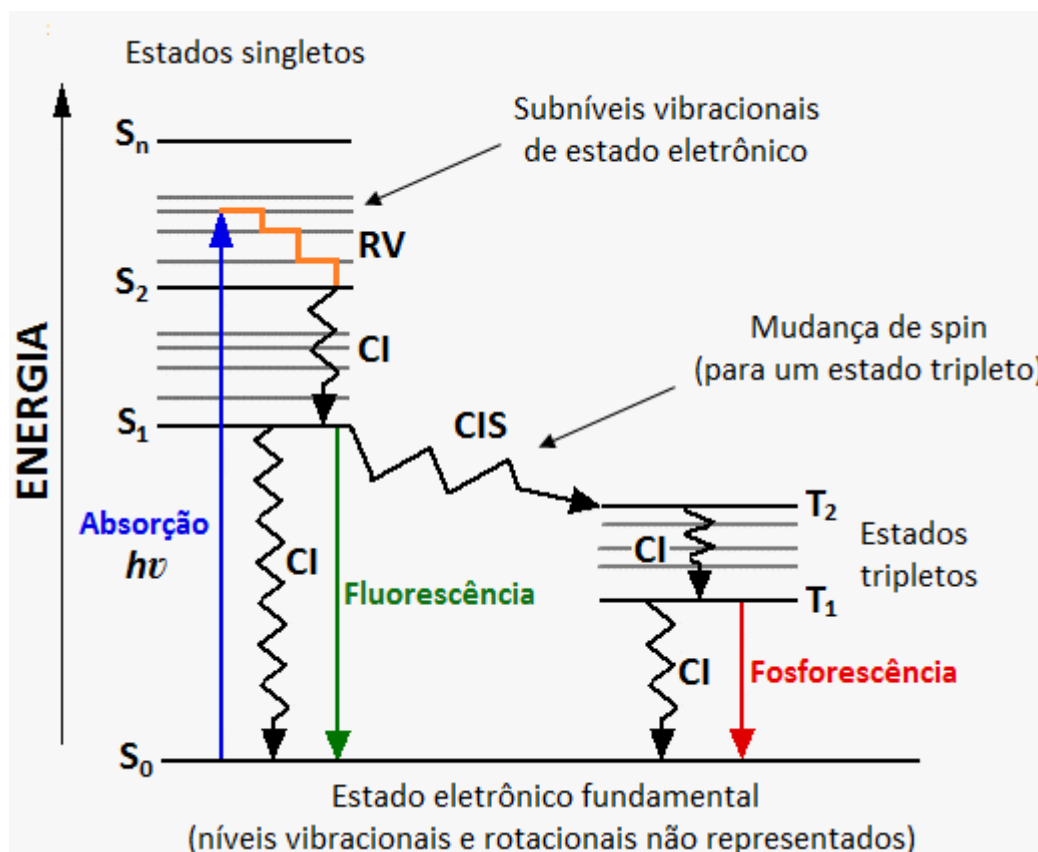
Fonte: Laboratórios de Águas (2019, com adaptações)

Pelo fato do tempo de vida médio da fosforescência variar entre 10^{-4} e 10^4 s, a emissão pode continuar por algum tempo após a remoção da fonte de excitação (por horas, mas normalmente segundos ou frações de segundo). Por outro lado, em consequência da retenção da orientação original do estado de spin no processo de fluorescência, o retorno de uma população que se encontra no estado excitado singlete para o estado fundamental singlete é permitido por spin e ocorre muito rapidamente (tempo de vida médio da ordem de 10^{-9} a 10^{-8} s). Assim, a fluorescência é uma conversão imediata da radiação absorvida em radiação emitida, sendo intrinsecamente um fenômeno luminescente mais comum do que a fosforescência (ATKINS; DE PAULA, 2010). Como consequência direta disso, é possível observar facilmente fluorescência na temperatura ambiente.

O termo fluorescência foi criado em 1852 por Sir *George G. Stokes*. Ele foi o primeiro a observar que esse fenômeno ótico consistia de um processo de emissão e propôs o princípio que hoje é conhecido como “Lei de *Stokes*”. A lei de *Stokes* é uma observação empírica e estabelece que o comprimento de onda de uma emissão fluorescente é sempre maior do que o comprimento de onda da luz de excitação, ou seja, a fluorescência ocorre

tipicamente em energias mais baixas (*down-conversion*) como ilustrado no diagrama de Jablonski da Figura 9 (LAKOWICZ, 2006).

Figura 9 – Diagrama de Jablonski



Fonte: *Phosphorescence* (2019, com adaptações).

Conforme o diagrama da Figura 9, após absorverem radiação ($h\nu$) em tempos da ordem de 10^{-15} s, as moléculas ou íons são promovidos do seu estado fundamental singlete (S_0) para um estado excitado singlete ($S_1, S_2, \dots, S_n$), assumindo uma nova configuração em níveis vibracionais de mais alta energia de um dado nível eletrônico. Iniciando o seu retorno ao estado fundamental, as espécies vão desativando (caindo em energia) por diferentes “caminhos” podendo ou não emitir radiação. Desativando por relaxação vibracional (RV), elas assumem um nível vibracional de mais baixa energia ainda no mesmo nível eletrônico. Continuando com o processo de relaxação, as espécies vão caindo em energia até atingir o primeiro nível vibracional de um estado excitado de menor energia (S_1 , por exemplo). Nesse caso, ocorre uma transição entre níveis eletrônicos excitados, a qual recebe o nome de conversão interna (CI). O CI é um processo de desativação na forma de calor e, portanto, ocorre sem emissão de radiação (não-radiativo). Como não há mudança de multiplicidade de

spin durante a transição (de singleto para singleto), a conversão interna é permitida por spin e, conseqüentemente, ocorre rapidamente. A partir de S_1 , caso a multiplicidade das espécies não mude, elas têm duas possibilidades para chegar ao estado fundamental S_0 :

Possibilidade 1: Não havendo uma grande diferença de energia entre os níveis eletrônicos S_1 e S_0 , as moléculas ou íons podem relaxar até o mais baixo nível vibracional de S_0 via processo não-radiativo CI ;

Possibilidade 2: Se a diferença de energia entre S_1 e S_0 for relativamente grande, então a desativação para S_0 se dá com emissão de radiação na forma de fluorescência.

No caso das espécies que possuem um estado tripleto excitado (T_2 , por exemplo) com energia próxima a de um estado singleto excitado (S_1 , por exemplo), este último pode ser convertido no primeiro pelo cruzamento inter-sistema (CIS). Em tal processo, S_1 converte seus spins anti-paralelos em spins paralelos e se torna T_2 . A partir de T_2 as espécies continuam desativando até atingir o nível vibracional de mais baixa energia do estado fundamental, ou por um processo CI , ou na forma de fosforescência. Portanto, a fosforescência tem sua origem em uma transição a partir de um estado tripleto excitado até o estado fundamental singleto (RONDA, 2008; SHRIVER; ATKINS, 2003).

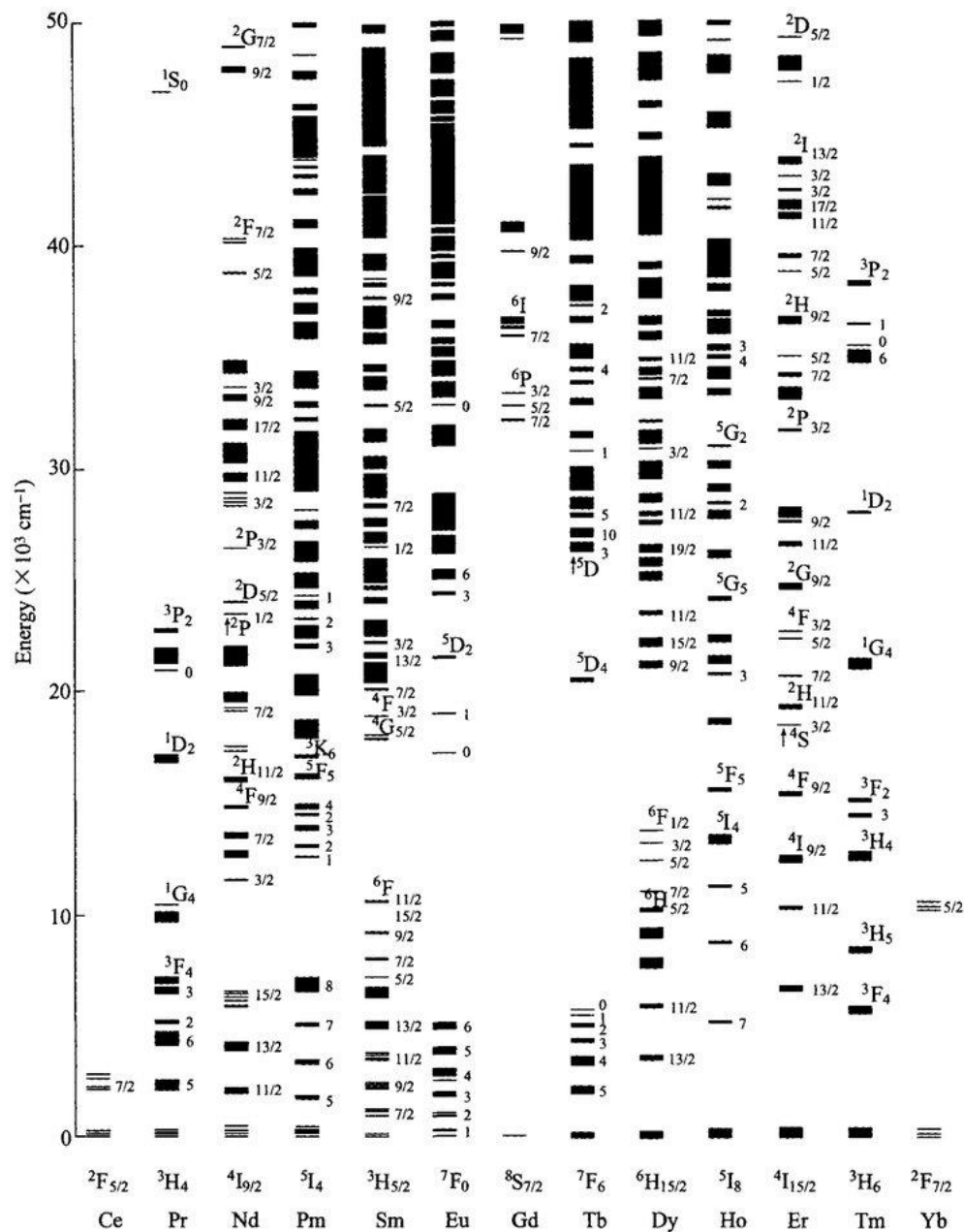
1.4.2 Íons lantanídeos (Ln^{3+})

Os íons lantanídeos ou terras-raras encontram-se preferencialmente no estado de oxidação trivalente (Ln^{3+}) e possuem a configuração eletrônica base do xenônio seguida do preenchimento sequencial da camada 4f (exceção para Sc e Y cujas configurações derivam daquelas do Ar e Kr, respectivamente). Os elétrons 4f, que são os opticamente ativos, estão mais próximos do núcleo do que os elétrons 5s e 5p, o que resulta em uma fraca interação dos elétrons 4f com o meio devido a blindagem eletrostática pelos elétrons mais externos. Dessa forma, as suas propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico (BLASSE, 1979; BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990; SHIONOYA; YEN; YAMAMOTO, 2018; YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2006).

Os íons Ln^{3+} apresentam um grande número de níveis de energia, como mostrado no diagrama da Figura 10. Esses níveis podem gerar emissões na faixa do infravermelho até o ultravioleta por meio de transições eletrônicas radiativas entre os seus estados 4f, as quais

originam bandas finas no espectro eletrônico de absorção e de emissão. As transições 4f-4f podem ser explicadas tanto qualitativamente como quantitativamente por meio da teoria de *Judd-Ofelt* (JUDD, 1962a), entretanto, a observação dos processos de absorção e emissão

Figura 10 – Níveis de energia para íons terras-raras trivalentes dopados em um cristal LaF_3 de baixa simetria. Os níveis são obtidos pela incidência de radiação de frequência continuamente variada sobre o íon no estado fundamental



Fonte: Chen, Liu e Tu (2014); Dieke e Crosswhite (1968); Liu e Jacquier (2006) (com adaptações).

dessas espécies já permite uma boa compreensão das suas propriedades espectroscópicas. Além das transições intraconfiguracionais 4f-4f, as quais são, em geral, responsáveis pela propriedade de luminescência observada nos compostos dos íons Ln^{3+} , também são possíveis as transições 4f-5d que geram bandas mais intensas e comumente largas ($4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$), além daquelas que resultam em bandas de transferência de carga onde elétrons de ligantes vizinhos são transferidos para o íon Ln^{3+} (BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990).

Para a elaboração do diagrama da Figura 10, foram levadas em consideração as energias do campo cristalino para cada um dos íons Ln^{3+} dopados na matriz de LaF_3 (LIU; JACQUIER, 2006). Conforme o diagrama, a faixa dos desdobramentos dentro de cada componente J é indicada pela espessura de cada nível. Cada íon Ln^{3+} é caracterizado por um estado fundamental com valores únicos para o momento angular total do orbital (L) e para o momento angular total de spin (S), e por um primeiro estado excitado despreenchido de elétrons (exceto em temperaturas bastante elevadas) pelo fato de sua energia se encontrar bem acima daquela do estado fundamental (essa diferença de energia é mais acentuada nos íons Gd^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+}). Os íons Sm^{3+} e Eu^{3+} são duas exceções – devido à grande proximidade entre os seus primeiros estados excitados e seus estados fundamentais, esses níveis se encontram preenchidos ainda em temperatura ambiente. Essa considerável separação de energia entre os níveis individuais J se deve aos altos valores das constantes de acoplamento spin-órbita (BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990). Por exemplo, da configuração $4f^{11}$ do íon Er^{3+} : $[\text{Xe}]4f^{11}6s^0$, são obtidos os seus quatro primeiros termos símbolo ($^{2S+1}L_J$) de mais baixa energia (Figura 10):

$$4f^{11}: \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|} \hline 1\downarrow & 1\downarrow & 1\downarrow & 1\downarrow & 1 & 1 & 1 \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} +3 & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 & -3 \end{array}$$

$$\text{Valores de } L \text{ e termos correspondentes:} \quad \begin{array}{cccccccc} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ S & P & D & F & G & H & I \dots \end{array}$$

$$L = \sum ml = +3 + 3 + 2 + 2 + 1 + 1 + 0 + 0 - 1 - 2 - 3 = 6 \text{ (termo } I \text{)}$$

$$S = \sum ms = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 3/2$$

$$\text{Multiplicidade de spin: } (2S + 1) = 2 \times \frac{3}{2} + 1 = 4 \text{ (quadrupletto)}$$

Então, 4I é o termo símbolo parcialmente especificado do estado fundamental (o de mais baixa energia). Os níveis de energia associados a esse termo símbolo são encontrados pela determinação dos possíveis valores de J :

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$$

(Acoplamento spin – órbita)

$$J = \left(6 + \frac{3}{2}\right) = \frac{15}{2}; \left(6 + \frac{3}{2} - 1\right) = \frac{13}{2}; \left(6 + \frac{3}{2} - 2\right) = \frac{11}{2}; \left(6 + \frac{3}{2} - 3\right) = \frac{9}{2}$$

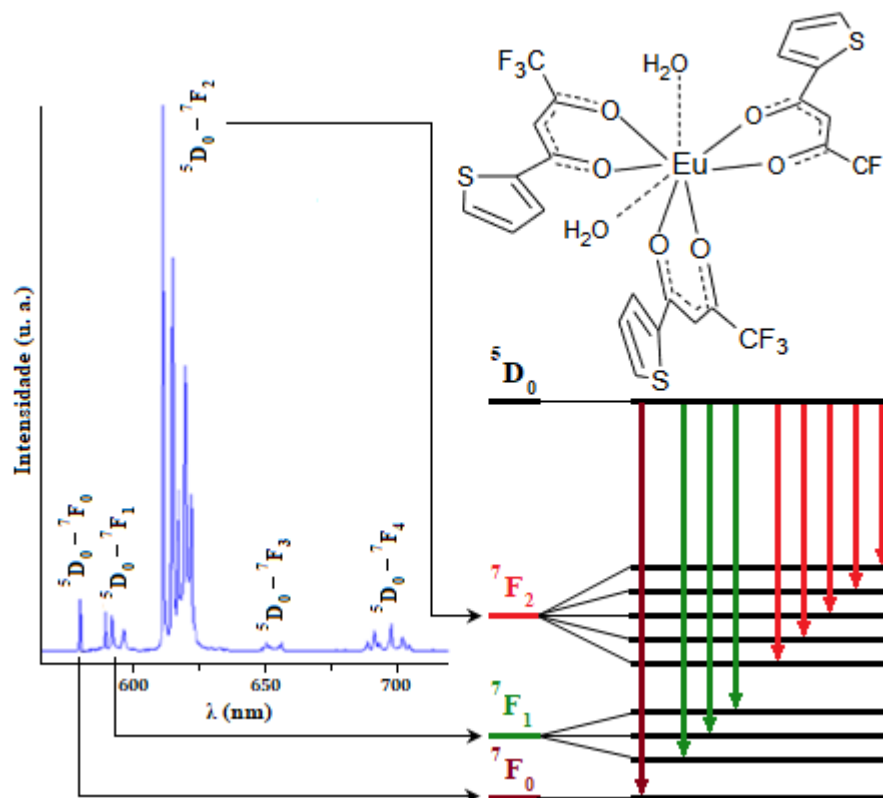
Assim, os estados eletrônicos associados à configuração $4f^{11}$ do íon Er^{3+} são:

$$^4I_{9/2} + ^4I_{11/2} + ^4I_{13/2} + ^4I_{15/2}$$

Embora a energia associada a cada termo acima possa ser calculada (permitindo ordená-los energeticamente), na prática são utilizadas três regras empíricas formuladas pelo espectroscopista alemão *Friederich Hund* para a determinação do termo do estado fundamental. De acordo com as regras de *Hund*, o termo de mais baixa energia é aquele com os maiores valores de S e L . No caso dos termos que apresentam os mesmos valores de S e L , o de mais baixa energia é aquele com o menor valor de J quando o subnível estiver menos da metade preenchido com elétrons. Por outro lado, para um subnível que se encontra mais da metade preenchido, o termo mais estável é aquele com o maior valor de J (MCQUARRIE et al., 1997). Assim, dentre os termos que compõem o termo símbolo fundamental 4I do íon Er^{3+} , o do estado fundamental é o $^4I_{15/2}$.

A inserção dos íons lantanídeos em uma estrutura cristalina hospedeira resulta em um desdobramento dos seus níveis espectroscópicos devido à influência do campo cristalino. Nesse caso, a degenerescência contida no número quântico J é quebrada e os níveis de energia são desdobrados conforme a simetria da vizinhança ao redor do íon. Resumidamente, os níveis de energia se desdobram em no máximo $(2J + 1)$ componentes para valores inteiros de J ou em no máximo $(J + 1/2)$ componentes para valores não inteiros de J , dependendo do ambiente químico (este é o chamado efeito *Stark*). No espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ reportado por (ARAÚJO et al., 2002) (Figura 11), por exemplo, é possível visualizar o efeito *Stark* referente as transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} .

Figura 11 – Complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e seu espectro de emissão ilustrando o desdobramento dos subníveis em $(2J + 1)$ estados em função do campo gerado pelos ligantes



Fonte: Borges (2013, com adaptações).

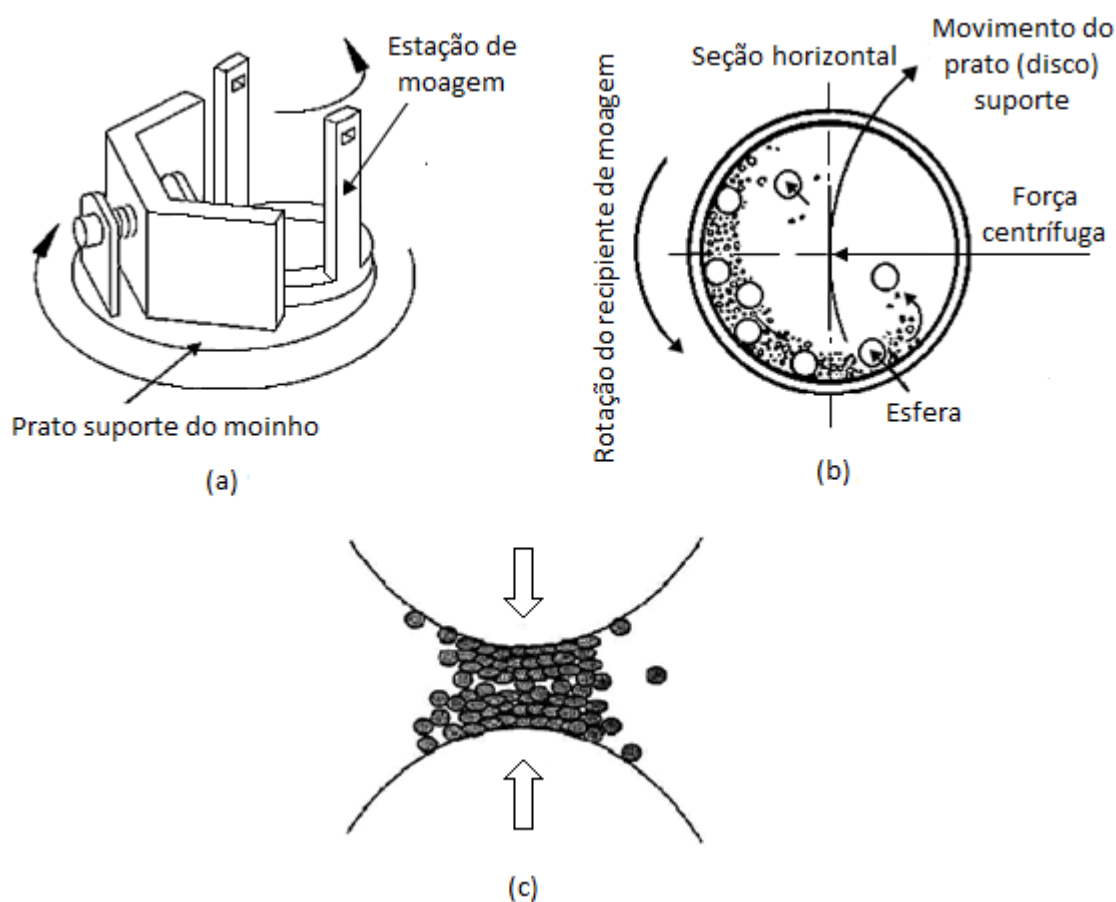
1.5 Processos de síntese – Método cerâmico ou da reação em estado sólido

Os métodos de preparo das cerâmicas de alta tecnologia podem diferir bastante dos métodos empregados para obtenção das cerâmicas tradicionais. Tais processos de síntese podem ocorrer em solução ou estado sólido, são rigorosamente controlados e influenciam consideravelmente nas características finais dos materiais. A escolha de um deles deve ser justificada em função da obtenção das propriedades desejadas, da sua viabilidade e do seu rendimento. Algumas das técnicas mais utilizadas são: coprecipitação, sol-gel, decomposição do precursor, secagem por nebulização (*spray-drying*) e método cerâmico ou da reação em estado sólido (MOREIRA et al., 2009; RIBEIRO; VENTURA; LABINCHA, 2001; ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2006; SONG et al., 2004).

A etapa inicial do método da reação em estado sólido consiste na mistura mecânica dos óxidos e/ou carbonatos de partida, utilizando-se vários tipos de moinhos como o

de bolas, de atrito, vibratório, etc. No caso do moinho planetário de bolas (Figura 12), os pós dos reagentes são colocados dentro de recipientes poliméricos contendo esferas de zircônia de elevada dureza (esferas de moagem).

Figura 12 – Parte de um moinho planetário de bolas. (a) Encaixe para o recipiente de moagem que se encontra no interior do moinho; (b) Movimentos de rotação e translação do recipiente de moagem contendo o pó e as esferas de zircônia; (c) Impacto das esferas com uma pequena porção do pó

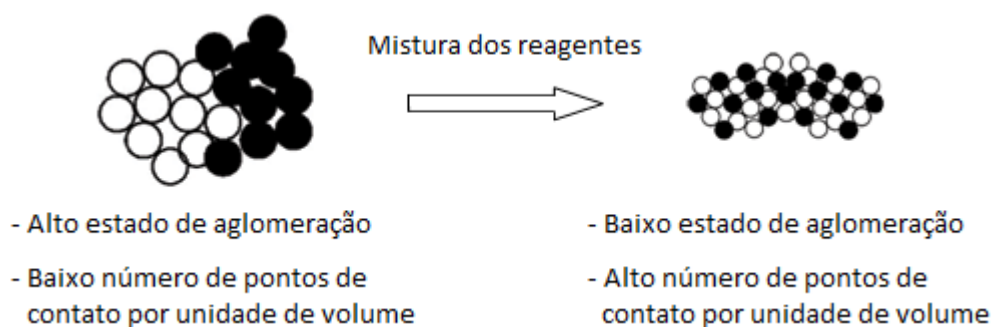


Fonte: Suryanarayana (2007, com adaptações).

Esses recipientes executam movimentos de translação e de rotação em torno do próprio eixo, quando fixados em um disco de suporte que fica girando. Dentro dos vasos, as esferas “decolam” livremente e colidem umas com as outras e contra as paredes internas, causando um efeito de fricção no material a cada impacto. Nesse processo repetitivo de colisões não elásticas, parte da energia oriunda desses choques é transferida para o material, promovendo

tanto uma redução no tamanho das partículas como um abaixamento no estado de aglomeração do sistema. Isso aumenta o número de pontos de contato por unidade de volume (área ativa) entre os reagentes (esquema da Figura 13).

Figura 13 – Efeito do método de mistura no estado de aglomeração das partículas



Fonte: Cabrelon, Zauberas e Boschi (2007, com adaptações).

O resultado final do processo de mistura dos reagentes está condicionado ao tempo e a velocidade de moagem (relacionada com a energia cinética aplicada). O ajuste dessas duas variáveis depende do sistema reacional em questão e leva em consideração a proporção entre a sua massa e a massa das esferas de moagem. Essa proporção é estimada com base no volume do vaso polimérico do moinho e na quantidade de pó reacional presente. Para moagens de pequenas quantidades, em vasos de aproximadamente 193cm^3 , por exemplo, costuma-se utilizar uma proporção pó-esfera de aproximadamente 1:10 em massa (JESUS, 2016). A determinação do tempo e da velocidade de moagem adequados é de fundamental importância já que, além da temperatura, vários fatores como a distribuição de tamanho de partícula dos reagentes, as suas características físicas superficiais (imperfeições) e a efetividade das misturas utilizadas determinam a reatividade de amostras em estado sólido, podendo modificar consideravelmente a cinética da reação (CABRELON; ZAUBERAS; BOSCHI, 2007).

De modo geral, a grande maioria das reações em estado sólido deve ser induzida mediante aplicação de alguma forma de energia. Como as partículas em um sólido se tornam mais móveis e passíveis de sofrer rearranjos quando aquecidas, tais processos são conduzidos, frequentemente, com o fornecimento de grandes quantidades de calor ou com absorção de radiação eletromagnética (HOUSE, 2007). Assim, após a moagem de alta energia, a mistura

dos pós é submetida a um tratamento térmico em temperaturas elevadas (calcinação) para promover a formação de novas fases ou de soluções sólidas.

Em termos cinéticos, a interpretação da velocidade específica das reações em fase líquida ou gasosa é baseada na idéia de que um estado de transição é preenchido de acordo com a distribuição de *Boltzmann*, em que a fração de moléculas ativas (aquelas com energia suficiente para reagir) de um dado sistema aumenta rapidamente quando a sua temperatura é aumentada resultando num aumento da velocidade da reação. A velocidade específica (k) segue a descrição de *Arrhenius* conforme a equação 1 e a energia de ativação (E_a), a qual é obtida pela relação entre a velocidade específica e a temperatura Kelvin (T), é interpretada em termos da quebra e da formação de ligações químicas no caso dos sistemas reacionais líquido e gasoso.

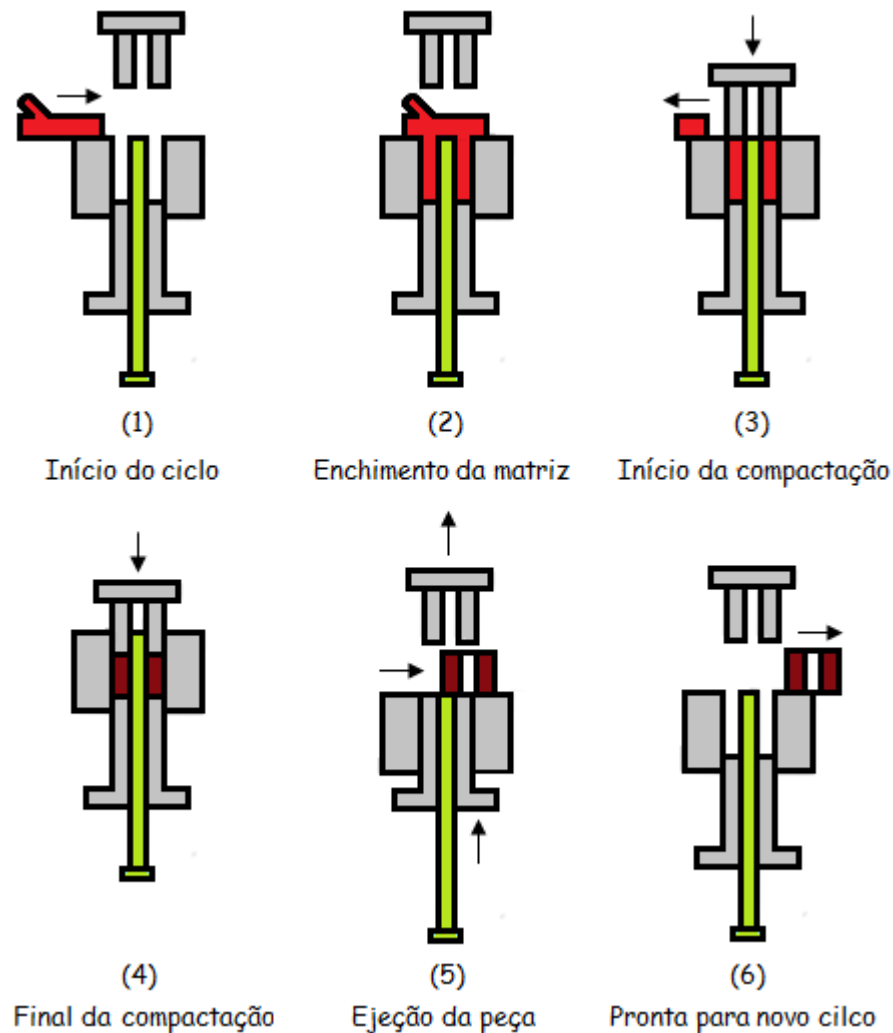
$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

Entretanto, além da quebra e da formação de ligações, um processo de natureza física importante a ser considerado para as reações em estado sólido é a difusão (BARSOU, 2003). De fato, durante o aquecimento de uma mistura reacional sólida a interação entre os seus constituintes se dá por meio da interdifusão de suas unidades estruturais (usualmente os íons). Várias reações em sistemas cerâmicos apresentam uma interface entre as fases reagentes onde devem ocorrer processos de transporte de massa para a interface, reação no contorno de fase e, em alguns casos, transporte do produto final para fora da interface (MATERIAIS CERÂMICOS, 2019). Em síntese, as etapas de moagem de alta energia e de calcinação em altas temperaturas no método cerâmico otimizam a cinética em estado sólido devido, respectivamente, ao aumento da área ativa do sistema (redução do tamanho das partículas) e ao favorecimento da interdifusão dos íons (aumento da energia média das partículas segundo a distribuição de *Boltzmann*).

Subsequentemente à etapa de calcinação, o produto é compactado via pressão uniaxial em uma matriz rígida (Figura 14). A compactação do produto tem como finalidades:

- Conformação do pó na geometria projetada e com as dimensões especificadas, já se considerando as possíveis variações que possam ocorrer durante o processo de sinterização;
- Obtenção de resistência mecânica adequada para o seu manuseio;
- Contato necessário entre as partículas de pó para otimizar o processo de sinterização.

Figura 14 – Pressão uniaxial manual

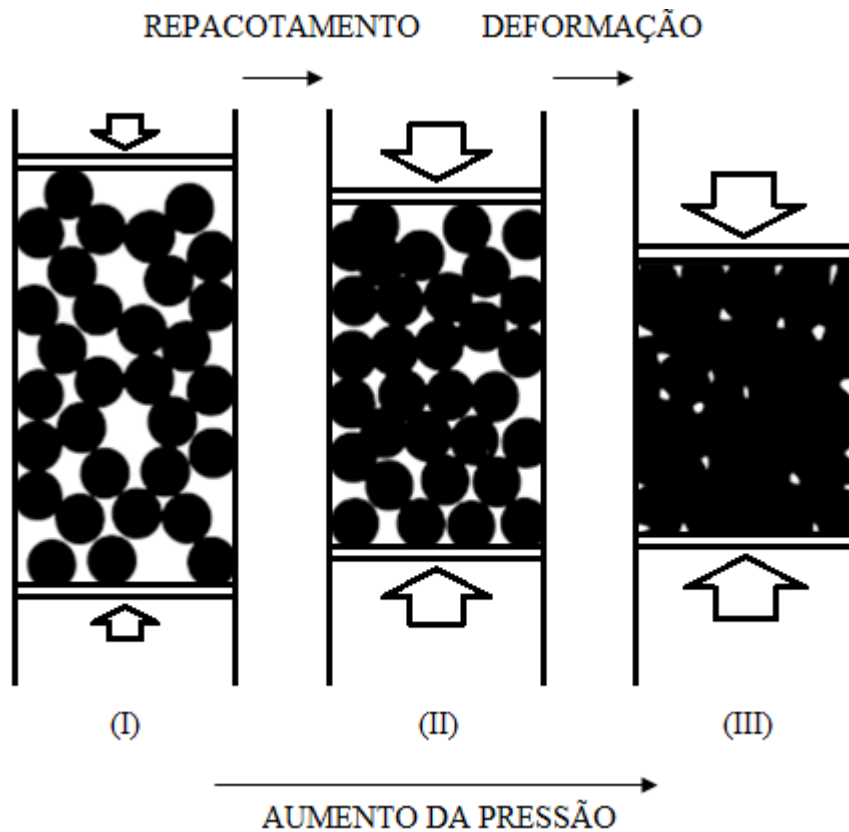


Fonte: de Carvalho Ferreira (2002, com adaptações).

A Figura 15 apresenta um esquema com as etapas envolvidas na compactação de pós por compressão.

Finalmente, com o material já compactado e conformado na geometria desejada, segue-se com a quarta e última etapa – a sinterização. O processo de sinterização consiste de um tratamento térmico que envolve a difusão no estado sólido e permite a aglutinação das partículas compactadas do pó, sem que se atinja o estado de fusão completo (BARSOUM, 2003). Portanto, um conjunto de partículas em contato mútuo de um dado sistema torna-se um corpo íntegro mediante um aumento de temperatura, conferindo-lhe uma melhor resistência mecânica além de um possível aumento de sua densidade.

Figura 15 – Etapas presentes na compactação por compressão. (I) Rearranjo das partículas de pó de forma a minimizar os vazios; (II) Deformação plástica das partículas; (III) Formação de fragmentos menores devido à quebra das partículas

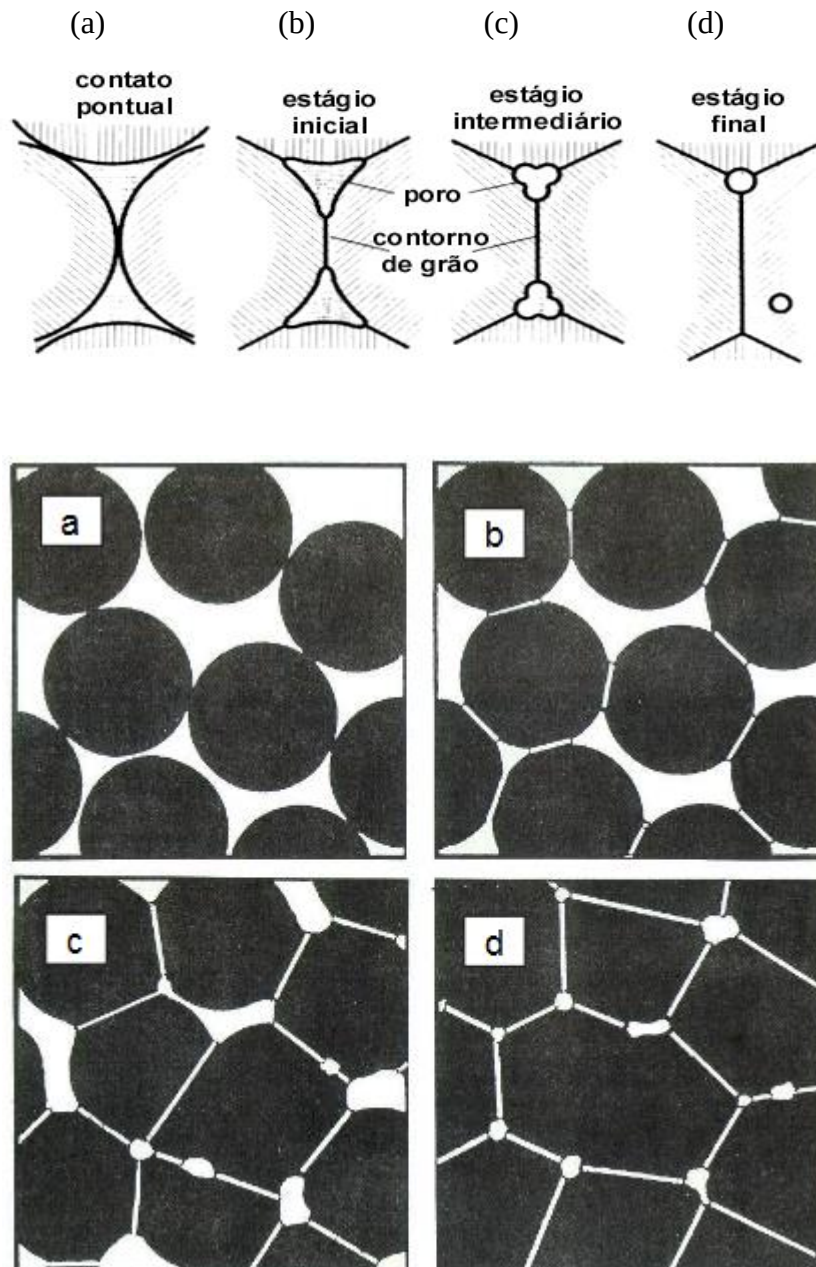


Fonte: Metalurgia do pó (2019, com adaptações).

Durante o processo de sinterização ocorrem mudanças nas propriedades (mecânicas, elétricas e magnéticas) e na estrutura do corpo sinterizante (dimensões, densidade e aspecto estrutural). A formação de novas fases pode ocorrer assim como o crescimento de grãos e o fechamento e a mudança na distribuição de tamanho de poros. Isso pode implicar na redução ou eliminação dos poros no interior do corpo sinterizante, resultando na sua contração e na sua densificação (BARSOUM, 2003). Uma ilustração do processo de redução dos poros presente nos estágios da sinterização encontra-se representada na Figura 16: (a) Etapa inicial – contato pontual; (b) Início da formação do *neck* (pescoço) ocorrendo uma pequena retração de volume; (c) Etapa de maior retração de volume devido a redução do volume dos poros – densificação e crescimento de grãos; (d) Fechamento dos poros e

aumento da densidade (gases confinados no interior dos poros dificultam o aumento da densidade).

Figura 16 – Estágios de ligação entre partículas durante o processo de sinterização promovendo a diminuição da área superficial



Fonte: German (1996).

Embora a sinterização tenha sempre como resultado uma estrutura com área superficial total menor do que a área superficial total inicial, os materiais sinterizam de formas

distintas. No caso dos sólidos cristalinos, por exemplo, a sinterização ocorre inteiramente com todos os componentes do sistema em estado sólido (sinterização em fase sólida). Durante esse processo, o movimento de átomos e poros (entendidos como um conjunto de vacâncias) ocorre via mecanismos de transporte de massa como a difusão e o fluxo viscoso, que são ativados e sustentados pelo calor. A migração atômica por difusão ocorre tanto pelo interior da rede cristalina como pela superfície externa. Além da temperatura (principal fator), a difusão também é influenciada por outros fatores como a natureza das espécies difusoras e a matriz hospedeira. Já o fluxo viscoso (dominante em temperaturas mais elevadas) é controlado pela concentração de defeitos na rede, mais especificamente pelas discordâncias (defeitos extrínsecos unidimensionais ao redor de alguns átomos desalinhados que resultam em uma distorção da rede) (CALLISTER, 2010).

Apesar da quantidade de energia requerida pela síntese em estado sólido ser bem superior àquela envolvida nas sínteses em solução, a primeira é bastante utilizada por se mostrar relativamente simples, não exigir o controle de muitos parâmetros e possibilitar a obtenção de quantidades consideráveis do produto final.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar matrizes cerâmicas $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) dopadas com íons lantanídeos para investigar as suas propriedades fotoluminescentes.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar a fase BBN e fósforos BBN:Er^{3+} , $\text{BBN:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{BBN:Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ via método reacional do estado sólido;
- Caracterizar os materiais preparados por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman;
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos fósforos a temperatura ambiente sob excitação no infravermelho (980nm);
- Sintetizar um novo fósforo *up-conversion* emissor de luz verde a partir da fase BBN co-dopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$;
- Sintetizar um novo fósforo *up-conversion* emissor de luz branca a partir da fase BBN tri-dopada com $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Teoria das intensidades espectrais 4f-4f

Os íons lantanídeos trivalentes podem apresentar transições com caráter de dipolo magnético e/ou de dipolo elétrico cujas probabilidades de ocorrência são governadas pelas regras de seleção. Transições intraconfiguracionais 4f-4f proibidas por simetria, por exemplo, apresentam baixas probabilidades de ocorrência e estados excitados de longa duração (até 0,1s) (AUZEL, 2004; BÜNZLI; PIGUET, 2005; FORSBERG, 1973). Embora permitidas por simetria, as transições dipolo magnético são, geralmente, menos intensas do que as transições dipolo elétrico que, por sua vez, são proibidas. A verdade é que as transições entre os níveis de energia dos íons Ln^{3+} não obedecem rigorosamente às regras de seleção estabelecidas para transições dipolo magnético e dipolo elétrico devido a uma mistura de estados eletrônicos de diferentes paridades nas funções de onda 4f, como resultado de interações com o campo ligante e estados vibracionais (MA; WANG, 2010; MALTA; CARLOS, 2003). Isso possibilita, por exemplo, a ocorrência das transições dipolo elétrico forçado em virtude de um relaxamento da restrição por simetria. De acordo com *Broer, Groter e Hoogschagem*, as transições 4f-4f são predominantemente do tipo dipolo elétrico forçado, segundo cálculos semi-quantitativos (HÜFNER, 1978).

Com base nas considerações acima, um tratamento teórico que permite calcular a contribuição do mecanismo de dipolo elétrico forçado para as intensidades espectrais 4f-4f estabelecendo regras de seleção para uma dada transição eletrônica, foi apresentado, independentemente, em 1962 por *B. R. Judd* e *G. S. Ofelt*. A teoria das intensidades 4f-4f também inclui o mecanismo conhecido atualmente como acoplamento dinâmico, introduzido por *Jørgensen* e *Judd* em 1964 (JØRGENSEN; JUDD, 1964), segundo o qual a hipersensibilidade de certas transições é atribuída às perturbações de natureza elétrica e magnética sobre o íon Ln^{3+} causadas pelo ambiente químico.

A teoria de *Judd-Ofelt* é extremamente útil no cálculo da força de absorção (f) das transições 4f-4f nos íons terras-raras. Ela é um método teórico-experimental que consiste em igualar a força do oscilador experimental (proveniente do espectro de absorção do íon terra-rara) com a força do oscilador obtida teoricamente, permitindo a obtenção de informações importantes na caracterização de materiais com possíveis aplicações em dispositivos ópticos (SANTOS, 2010). Segundo essa teoria, a força do oscilador teórica (f_{cal}) para uma transição de dipolo elétrico forçado pode ser escrita como:

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 m c v \chi}{3h(2J+1)} \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left| \langle f^N \Psi_J \| U^k \| f^N \Psi'_{J'} \rangle \right|^2 \quad (2)$$

onde Ψ_J e $\Psi'_{J'}$ são, respectivamente, os estados inicial e final de uma transição de absorção, J e J' são, respectivamente, os números quânticos dos estados fundamental e excitado, m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz no vácuo. O termo $\chi = (n^2 + 2)^2/9n$ é o fator de correção de Lorentz em que n é o índice de refração da amostra para diferentes energias de excitação, h é a constante de Planck, $(2J+1)$ é a degenerescência do estado fundamental, Ω_k ($k = 2, 4, 6$) representa os parâmetros de intensidade de *Judd-Ofelt*, v é a energia da transição ($\Psi_J \rightarrow \Psi'_{J'}$) em cm^{-1} , e U^k é o operador de tensor, o qual é usado no cálculo dos elementos da matriz reduzida que descreve as interações eletrostáticas e spin-orbital. De outra forma, a força do oscilador experimental (f_{exp}) de uma banda de absorção pode ser expressa como:

$$f_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(v) dv \quad (3)$$

onde e é a carga do elétron e N é o número de íons por cm^3 de amostra. O fator $\int \alpha(v) dv$ é a área sob a banda de absorção, em que α e v são, respectivamente, a frequência da transição (s^{-1}) e o coeficiente de absorção (cm^{-1}). Um método de ajuste de mínimos quadrados é então utilizado para as equações 2 e 3 para se obter um bom ajuste entre as forças do oscilador experimental e calculada. Assim, são obtidos os parâmetros de intensidade de *Judd-Ofelt* (Ω_k) que contêm implicitamente os termos de simetria ímpar do campo cristalino e são úteis para o cálculo de vários parâmetros espectroscópicos como o tempo de vida radiativo, a probabilidade de transição radiativa, a eficiência quântica, as seções de choque de absorção e de emissão, etc (CAO et al., 2011; JUDD, 1962b; RONDA, 2008; SURESH KUMAR et al., 2010a; TRIPATHI; RAI; RAI, 2007; ZHOU et al., 2009).

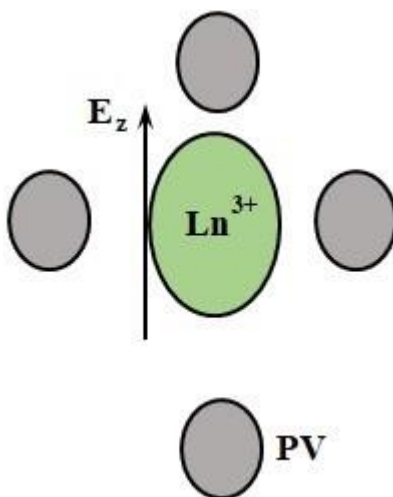
A razão para as transições intraconfiguracionais 4f-4f serem proibidas por paridade ou simetria do orbital (regra de *Laporte*) reside nas propriedades do momento de transição de dipolo entre os estados eletrônicos final e inicial (M_{if}). M_{if} é definido conforme a integral da equação 4, sendo considerado uma medida da força do acoplamento quando um elétron faz uma transição de um estado com função de onda Ψ_i para outro com função de onda Ψ_f , ou seja, uma medida do impulso que uma transição sofre com o campo eletromagnético (WELLER et al., 2017):

$$M_{if} = \int \Psi_i \mu_{(x,y,z)} \Psi_f d\tau \quad (4)$$

Sabe-se que, a função de onda dos orbitais f tem paridade ímpar (paridade u), ou seja, os sinais das fases mudam sob operação de inversão (i). Na equação 4, o operador momento de dipolo elétrico (μ_e) é um vetor de translação que também possui características de simetria ímpar. Como os estados inicial e final (Ψ_i e Ψ_f) nas transições $4f-4f$ apresentam a mesma paridade ($u \rightarrow u$), a integral do momento de transição de dipolo mudará de sinal sob inversão pois o produto das representações para as funções de onda no estado inicial e no estado final também é ímpar: $u \cdot u \cdot u = u$ (obs.: $g \cdot g = g$; $g \cdot u = u$; $u \cdot g = u$; $u \cdot u = g$). Como resultado, a integral desaparece caracterizando-se uma transição proibida por dipolo elétrico. Já no caso das transições de natureza dipolo magnético, o operador momento de dipolo magnético (μ_m) é par (paridade g) e, sendo assim, a integral na equação 4 não desaparece pois: $u \cdot g \cdot u = g$. Logo, a transição se torna permitida por dipolo magnético.

Para uma melhor compreensão do relaxamento da regra de *Laporte* para transições dipolo elétrico, vejamos uma breve abordagem das interações dos íons Ln^{3+} com o meio.

Figura 17 – Íon lantanídeo em um campo cristalino



Fonte: Souza (2012, com adaptações).

Consideremos, por exemplo, o simples modelo eletrostático de cargas pontuais para o campo cristalino (CC) em que a espécie Ln^{3+} ocupa o centro de um sítio local e os primeiros íons vizinhos (PV) ao seu redor são cargas eletrostáticas (Figura 17). Nesse ambiente químico

ocorre uma distorção da simetria esférica do íon livre, ou seja, a nuvem eletrônica 4f do íon Ln^{3+} sofre uma deformação devido a ação do campo elétrico E_z do campo cristalino, cuja simetria irá determinar a direção do campo e da deformação da nuvem. Desse modelo, obtém-se o hamiltoniano do campo cristalino (H_{CC}) conforme a equação 5 (SRIVASTAVA, 2009):

$$H_{CC} = \sum_{lm} A_m^l \sum_i r_i^l C_m^l(\theta_i, \phi_i) \quad (5)$$

onde a grandeza A_m^l contém as informações da simetria do sítio do Ln^{3+} e r_i , θ_i , ϕ_i são as coordenadas esféricas dos elétrons 4f. O H_{CC} da interação dos elétrons 4f com todos os elétrons dos *PV* é dividido em uma parte par, H_{CC}^{par} ($l = k = 2, 4, 6; k$ par), uma parte ímpar, H_{CC}^{imp} ($l = t = 1, 3, 5, 7; t$ ímpar), e uma parte esférica, H_{CC}^{esf} ($l = 0$), que possui a simetria do íon livre (simetria esférica) (SOUZA, 2012; WYBOURNE, 1965):

$$H_{CC} = H_{CC}^{par} + H_{CC}^{imp} + H_{CC}^{esf} \quad (6)$$

Segundo a teoria de *Judd-Ofelt* (JUDD, 1962b; S. OFELT, 1962), é a parte ímpar ($H_{CC}^{imp} = \sum_{t,p} A_p^t D_p^t$) que mistura a configuração 4f com outras configurações excitadas de paridades opostas do íon Ln^{3+} . Dessa forma, a regra de *Laporte*, que proíbe transições por dipolo elétrico entre estados de mesma paridade, é então relaxada, pois a integral do momento de transição não desaparece. Assim, as transições de natureza dipolo elétrico passam a ser parcialmente permitidas, sendo chamadas, portanto, de transições de dipolo elétrico forçado (ou de dipolo elétrico induzido). Entretanto, as transições DE forçado só podem ocorrer em sítios não-centrossimétricos uma vez que a parte ímpar H_{CC}^{imp} é zero em simetrias com centro de inversão (*i*). De fato, em campos ligantes centrossimétricos os estados resultantes permanecem com paridades bem definidas (pois não há mistura de configurações) embora a distorção da simetria esférica do íon Ln^{3+} livre também ocorra. Consequentemente, a regra de *Laporte* não é relaxada e, nesse caso, as transições 4f-4f permanecem estritamente proibidas por dipolo elétrico. Em síntese, as únicas transições permitidas no caso de espécies centrossimétricas serão, além das transições 4f-4f de dipolo magnético, aquelas acompanhadas da troca de paridade (ATKINS et al., 2006), como é o caso das transições f-d, ou quando houver misturas de níveis com diferentes valores de *J* e com iguais *L* e *S* (*J-mixing*).

Um exemplo é a mistura dos termos 7F_0 e 7F_2 que possibilita a ocorrência da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ no íon Eu^{3+} (BORGES, 2013).

Algumas matrizes cristalinas dopadas com íons lantanídeos são caracterizadas por exibirem transições 4f-4f com valores de força do oscilador relativamente altos (as grandes mudanças para a força do oscilador podem ser esperadas apenas para transições com $\Delta J \leq 2$) (REISFELD; JØRGENSEN, 1977). O fato é que, algumas transições de dipolo elétrico forçado são altamente sensíveis a pequenas mudanças nas vizinhanças do íon Ln^{3+} permitindo que elas apresentem uma notável variação de força do oscilador e de intensidade. Tais transições são chamadas de transições hipersensíveis (BUNZLI; ELISEEVA, 2011; PING et al., 2010). Essa peculiaridade do ambiente químico ao redor do íon lantanídeo é uma das várias causas discutidas na literatura científica para explicar o comportamento hipersensível dessas transições. Alguns autores relatam que a simetria local afeta a magnitude do parâmetro de intensidade de *Judd-Ofelt* Ω_2 e, conseqüentemente, da intensidade das transições 4f-4f hipersensíveis dos íons Ln^{3+} em alguns sistemas cristalinos. As equações para a parte estática dos parâmetros de intensidade são descritas como (JUDD, 1962b):

$$\Omega_2 = (5/3) \sum |A_{10}|^2 \Xi^2(3,2) + (5/7) \sum_p |A_{3p}|^2 \Xi^2(3,2) \quad (7)$$

$$\Omega_4 = (9/7) \sum |A_{3p}|^2 \Xi^2(3,4) + (9/11) \sum_p |A_{5p}|^2 \Xi^2(5,4) \quad (8)$$

$$\Omega_6 = (13/11) \sum |A_{5p}|^2 \Xi^2(5,6) + (13/15) \sum_p |A_{7p}|^2 \Xi^2(7,6) \quad (9)$$

em que os termos estáticos A_{tp} são os termos ímpares na expansão do potencial do campo cristalino em harmônicos esféricos, os quais induzem transições eletrônicas puras. A parte estática é responsável pela principal contribuição para a probabilidade de transições radiativas de íons lantanídeos trivalentes em qualquer meio (REISFELD; JØRGENSEN, 1977). De acordo com (BALAJI et al., 2011; RYABOCHKINA et al. 2012), se a simetria local do íon Ln^{3+} for tal que, o termo $|A_{10}|$ na equação 7 seja diferente de zero, os valores de Ω_2 são relativamente maiores e as transições hipersensíveis ao meio se tornam mais intensas do que o esperado devido aos grandes aumentos de força do oscilador (equação 2). Por outro lado, as intensidades dessas transições serão relativamente menores quando o termo $|A_{10}|$ for igual a

zero. Os sítios para os quais $|A_{10}| \neq 0$ são aqueles com os seguintes grupos pontuais: C_s , C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 , C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} e C_{6v} .

Admitindo que os aspectos de simetria por si só não poderiam explicar a grande variação nas intensidades das transições hipersensíveis, *Jørgensen* e *Judd* levaram em consideração os efeitos de polarização dos vizinhos mais próximos (*PV*), introduzindo então, o mecanismo conhecido como acoplamento dinâmico. Segundo o acoplamento dinâmico, um momento de dipolo induzido oscilante (μ) nos primeiros vizinhos (*PV*) é produzido pelo campo elétrico da radiação incidente (E). A polarização induzida é $P^i_L = \alpha E$, onde α é a polarizabilidade dos *PV*. O campo elétrico dos dipolos induzidos (P^i_L) na posição R_L age sobre os elétrons 4f na posição r_i . Dessa interação, surge uma energia adicional $-eV$ que corresponde ao hamiltoniano do acoplamento dinâmico: $H_{AD} = -eV$. H_{AD} é descrito como (SOUZA, 2012):

$$H_{AD} = \sum_{i,L} \vec{P}^i_L \cdot \frac{(\vec{r}_i - \vec{R}_L)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_L|^3} \quad (10)$$

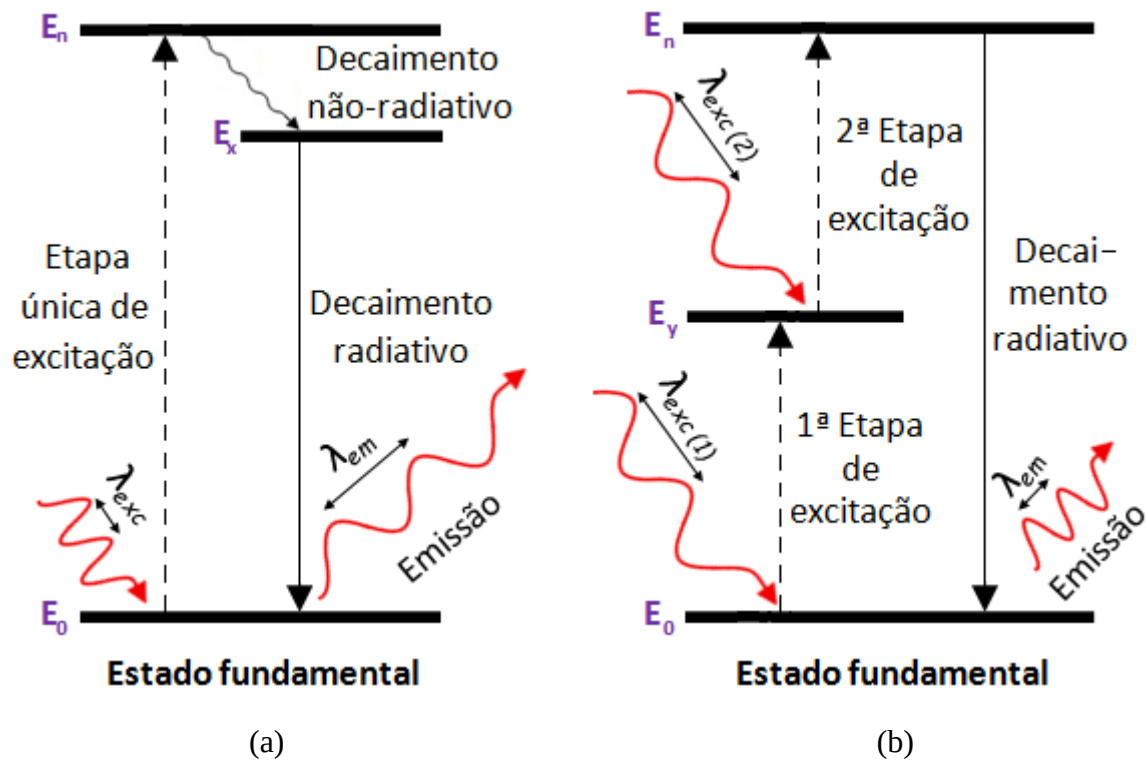
V é o potencial elétrico que interage com os elétrons 4f na posição r_i , contribuindo então com a transição intraconfiguracional 4f-4f.

3.2 Teoria do processo de conversão ascendente (*up-conversion*)

Dentre outros mecanismos, a conversão ascendente de energia ou *up-conversion* é um processo vantajoso e comumente utilizado para a geração de luz nas regiões do visível e do ultravioleta, por meio da conversão de radiação infravermelha e visível, respectivamente, empregando-se lasers de diodo de alta potência e baixo custo como fontes de excitação, os quais são comercialmente disponíveis (CAMARGO, 2003). Portanto, o fenômeno *up-conversion* se caracteriza pela absorção de fótons de excitação de baixa energia seguida da emissão de um fóton de mais alta energia, gerada pela interação da radiação eletromagnética e a matéria. Conforme esquematizado na Figura 18b, a radiação final emitida deve possuir uma energia maior do que a da radiação de bombeamento para que a lei da conservação da energia seja obedecida, já que o *up-conversion* é um processo anti-Stokes e ocorre em duas ou mais etapas de excitação (envolve a absorção sequencial de dois ou mais fótons). Na primeira etapa, um fóton de bombeamento $\lambda_{exc(1)}$ popula um estado metaestável E_y , enquanto na

segunda, outro fóton $\lambda_{exc(2)}$ popula um estado emissor E_n (os estados metaestáveis são intermediários em energia entre o estado fundamental e o estado emissor do íon absorvedor).

Figura 18 – (a) Fenômeno normal de fotoluminescência (*Stokes*): $\lambda_{em} > \lambda_{exc}$, $E_{em} < E_{exc}$; (b) Processo *up-conversion* envolvendo absorção sequencial de dois fótons de bombeamento (anti-*Stokes*): $\lambda_{em} < \lambda_{exc(1)}$, $\lambda_{exc(2)}$, $E_{em} > E_{exc}$



Fonte: elaborado pelo autor.

A emissão do estado E_n ocorre então em um comprimento de onda λ_{em} menor do que os comprimentos de onda dos fótons de bombeamento. Ao contrário, no fenômeno normal de fotoluminescência (*Stokes*), o qual envolve apenas uma única etapa de excitação por meio da absorção simultânea de fótons, a energia da radiação emitida é menor do que a da radiação incidente (processo *down-conversion* (DC)) devido à perda de parte dessa energia na forma de calor (emissão não-radiativa), conforme ilustrado na Figura 18a.

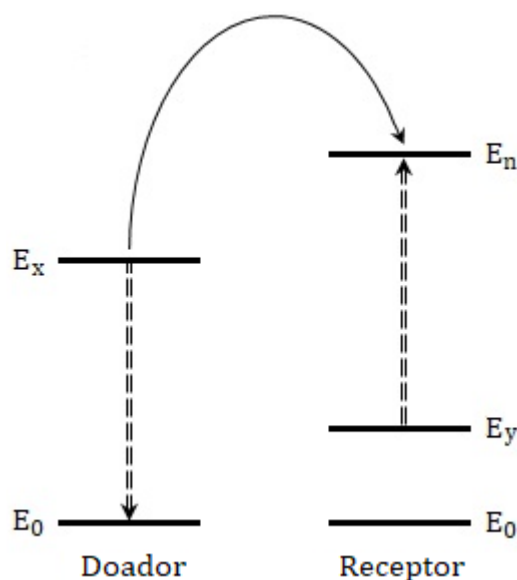
Para quase todo mecanismo UC, a intensidade da emissão UC visível de saída (I_{UC}) será proporcional a potência da fonte de excitação do infravermelho (P_{IR}) como mostrado na equação 11: (ANANTHAKUMAR et al., 2016; POLLNAU et al., 2000; VETRONE et al., 2004):

$$I_{UC} \sim P_{IR}^n \quad (11)$$

onde n é o número de fótons IR absorvidos por fóton visível emitido (os fótons absorvidos contribuirão para o preenchimento dos níveis excitados). O valor aproximado de n pode ser calculado a partir da inclinação da reta de um gráfico de $\log(I_{UC})$ versus $\log(P_{IR})$. Experimentalmente, têm sido observados processos UC envolvendo $n = 1, 2, 3, 4$, e até 5 fótons como é o caso do fósforo $YF_3: Er^{3+}$ (RONDA, 2008). Entretanto, em sistemas realísticos, nos quais o mecanismo de preenchimento dos níveis envolvidos é mais complexo do que o modelo básico que geralmente é apresentado, há de se esperar frequentemente desvios da equação 11 (GRZYB; TYMIŃSKI, 2016). Por exemplo, a competição entre o processo UC e processos de relaxação multifônon, relaxação cruzada, transferência de energia de impurezas ou outros processos adicionais para o despreenchimento dos estados excitados intermediários dos íons Ln^{3+} , pode causar uma diminuição do valor de n (LEI et al., 2005; POLLNAU et al., 2000). Este "efeito de saturação" é especialmente visível para energias mais altas do laser de bombeamento ou para sistemas onde as taxas *up-conversion* são altas. Segundo BAI *et al* (BAI et al., 2007), quando a densidade de excitação é suficientemente alta, a absorção forte conduz a um aumento da temperatura da amostra na região irradiada, induzindo um efeito térmico que conduz à uma supressão do processo UC. Como consequência desse efeito térmico, tem-se a diminuição da inclinação da reta. Além disso, a redução ou aumento nos valores de n também podem estar associados à uma mistura de processos de diferentes números de fótons, com a dominância de um ou outro (CHEN et al., 2012).

Até a metade da década de 60, também eram considerados os processos de transferência de energia entre os íons Ln^{3+} onde um íon doador em um de seus estados excitados transfere energia para um íon receptor no seu estado fundamental. Tais transferências de energia convencionais explicam a fluorescência sensibilizada e envolvem processos não-radiativos, ou seja, o doador absorve um fóton e transfere sua energia acumulada para o receptor. Entretanto, a partir de 1966, outros processos de transferência de energia não-radiativos em que, tanto o íon receptor como o íon doador se encontram em seus estados excitados antes da transferência de energia, foram reportados por (DI BARTOLO; GOLDBERG, 1980) como ilustrado na Figura 19:

Figura 19 – Transferência de energia não-radiativa de um íon doador em seu estado excitado E_x para um íon receptor em seu estado excitado metaestável E_y

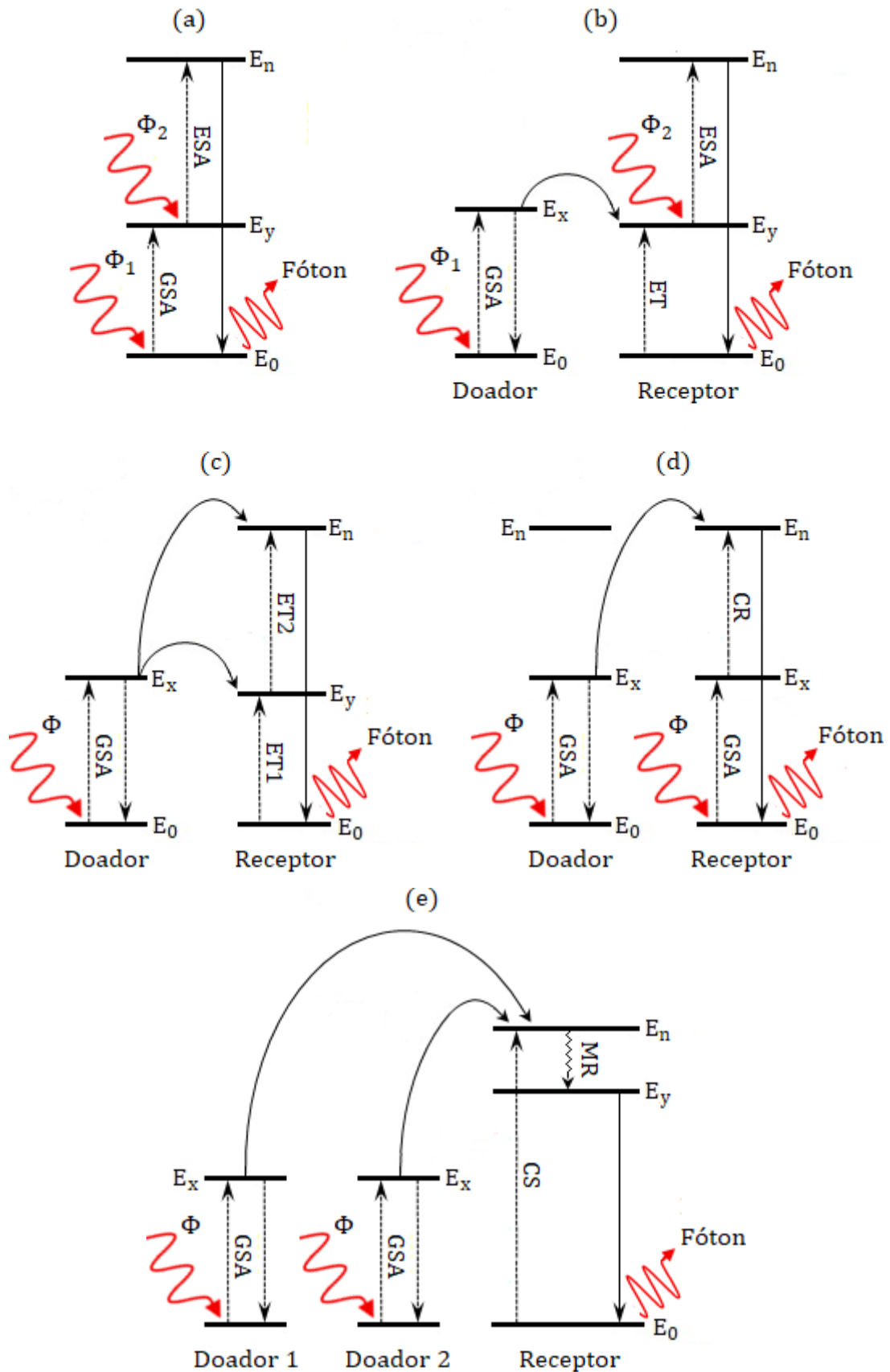


Fonte: Di Bartolo e Goldberg (1980, com adaptações).

A partir de então, mais processos de transferência de energia foram envolvidos no fenômeno *up-conversion*. Em síntese, os de maior relevância se encontram esquematizados na Figura 20. São eles: Absorção do Estado Fundamental (*Ground-State Absorption* – GSA), Absorção do Estado Excitado (*Excited-State Absorption* – ESA), Transferência de Energia (*Energy Transfer* – ET), Sensitização Cooperativa (*Cooperative Sensitization* – CS), Relaxação Cruzada (*Cross-Relaxation* – CR) e Relaxação Multifônon (*Multiphonon Relaxation* – MR). Esses processos apresentam muitas semelhanças e podem estar presentes simultaneamente em um dado sistema para uma dada excitação (DI BARTOLO; GOLDBERG, 1980; JOUBERT, 1999; RONDA, 2008).

Conforme ilustrado na Fig. 20a, se um fóton da radiação incidente Φ_1 possuir energia ressonante com a transição do estado fundamental E_0 para o estado excitado E_y ele será absorvido. Então, o íon será excitado de E_0 até E_y pelo processo chamado de absorção do estado fundamental (GSA). Entretanto, o íon pode ser promovido para um estado excitado de energia mais alta que E_y mediante a absorção de um segundo fóton da radiação incidente Φ_2 que tenha energia ressonante com a transição $E_y \rightarrow E_n$. Nesse caso, tem-se caracterizado o processo de absorção do estado excitado (ESA) que conduz ao aumento da população no

Figura 20 – Processos de transferência de energia importantes para o *up-conversion*



Fonte: Ronda (2008) e Auzel (2003) (com adaptações).

estado excitado E_n . O ESA independe da concentração de íons absorvedores na rede hospedeira uma vez que ele é um processo de um único íon.

A transferência de energia não-radiativa (ET) entre íons dopantes em sólidos é um processo de grande relevância no desenvolvimento de materiais para dispositivos óticos. Ele deve ocorrer quando dois íons vizinhos se encontram em seus estados excitados (ou pelo menos um deles) e um deles decai para um nível de mais baixa energia (mas não necessariamente para o estado fundamental), enquanto o outro é excitado para um nível mais elevado (WANG; LIU, 2009). Para que um processo ET ocorra, deve haver uma proximidade entre as espécies óticas dentro da rede cristalina hospedeira, para que a probabilidade de transferência seja apreciável. Na Fig. 20b está ilustrado um processo ET convencional entre um íon doador em seu estado excitado E_x e um íon receptor em seu estado fundamental E_0 , o qual é promovido para seu estado excitado E_y . Na sequência, ocorre um processo ESA a partir do nível E_y do receptor promovendo-o para o nível excitado E_n mais alto. No exemplo da Fig. 20c, os processos e ET1 e ET2 são responsáveis pela promoção do íon receptor para os estados excitados E_y e E_n , respectivamente. Nesse caso, apenas o doador absorve fótons da radiação incidente Φ e realiza o processo chamado transferências de energia sucessivas.

O processo denominado relaxação cruzada (CR) é semelhante ao processo ET e se refere, usualmente, a todo tipo de transferência de energia ocorrendo entre íons idênticos. Na Figura 20d, os fótons da radiação incidente Φ são absorvidos por ambos os íons idênticos (doador e receptor) conduzindo-os aos seus estados excitados E_x por GSA. Em seguida, um processo CR promove a espécie receptora para o seu nível E_n enquanto a espécie doadora sofre decaimento não-radiativo para um nível de energia mais baixo. Na verdade, etapas adicionais de transferências de energia do doador para o receptor podem acontecer nos mecanismos b, c e d da Figura 20 para preencher níveis de energia mais elevados do receptor. Nos processos CR e ET, em que pares de íons estão envolvidos, é verificado experimentalmente que as constantes de velocidade que os governam são fortemente dependentes da concentração. Sendo assim, pela dependência da emissão UC visível na concentração dos dopantes é possível fazer a distinção entre esses dois mecanismos de transferência de energia e o processo ESA, uma vez que nos processos CR e ET a eficiência da luminescência do íon doador diminui com o aumento da concentração de íons doadores (ou receptores) (DI BARTOLO; CHEN, 1991). Em 1953, *Dexter* propôs um modelo para descrever as probabilidades de ocorrência das transferências de energia não-radiativa (P_{dr}) em situações ressonantes e não-ressonantes. No caso ressonante, a probabilidade P_{dr} é dada por (DEXTER, 1953):

$$P_{dr} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A}{4\pi n^4 R^6 \tau_D} \int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^4} dE \quad (12)$$

em que, Q_A é a secção transversal de absorção total do íon aceitador, n é o índice de refração do material hospedeiro, R é a distância entre o doador e o receptor, τ_D é o tempo de vida do íon doador na ausência do íon receptor, $f_D(\Delta E)$ e $f_A(\Delta E)$ são as funções forma de linha de emissão e de absorção, respectivamente. Portanto, conforme a equação 12 a probabilidade de ocorrer transferência de energia entre uma espécie doadora e outra receptora é inversamente proporcional a distância entre elas e diretamente proporcional à superposição dos espectros normalizados de emissão do doador $f_D(\Delta E)$ e de absorção do receptor $f_A(\Delta E)$. No caso não-ressonante, a probabilidade de transferência assume outra descrição segundo *Miyakawa e Dexter* (MIYAKAWA; DEXTER, 1970).

Na Figura 20e está representado o caso em que mais de uma espécie doadora atua no processo elementar de luminescência. Nesse mecanismo chamado de sensitização cooperativa (CS), um íon recebe, em uma única transferência, a energia acumulada por dois doadores excitados e é promovido para um nível de energia mais elevado. Um outro fator importante que governa a população tanto de estados intermediários como de estados emissores e determina a eficiência do mecanismo UC também está ilustrado na Figura 20e – a relaxação multifônon não-radiativa (MR) entre os níveis de energia. A constante de velocidade não-radiativa da relaxação multifônon (k_{NR}) para os níveis 4f dos íons Ln^{3+} é descrita pela lei do *gap* de energia (WANG; LIU, 2009):

$$k_{NR} \propto e^{-\beta g} \quad (13)$$

Onde β é uma constante específica do material, e g é o *gap* de energia reduzido dado por:

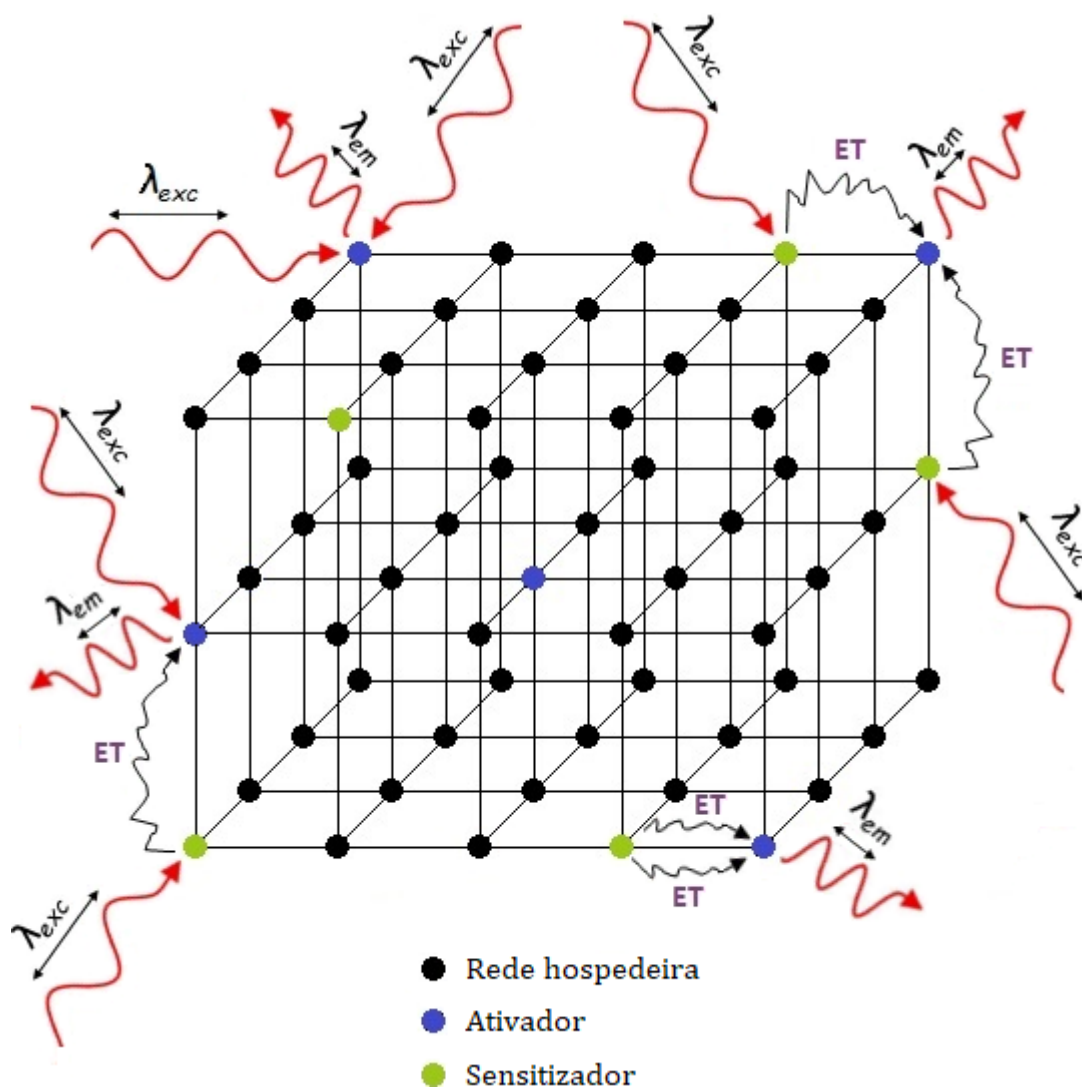
$$g = \frac{\Delta E}{\hbar \omega_{\text{máx}}} \quad (14)$$

Na equação 16, ΔE é o *gap* de energia total, ou seja, é o *gap* entre o nível preenchido e o próximo nível de energia mais baixo do íon, e $\hbar \omega_{\text{máx}}$ é o modo vibracional de mais alta energia da rede hospedeira. Conforme a equação 13, a constante de velocidade do processo MR decresce esponencialmente com o aumento do *gap* de energia reduzido. Caso contrário, para menores valores de g o processo MR passa a ser o mecanismo de despreenchimento

dominante. No diagrama da Figura 10, percebe-se que os íons Er^{3+} e Tm^{3+} , por exemplo, possuem *gaps* de energia total relativamente grandes. Portanto, estas espécies apresentam baixas probabilidades de transições não-radiativas entre os seus vários níveis excitados.

De modo geral, a eficiência UC para matrizes dopadas unicamente com íons ativadores Ln^{3+} (receptores) é relativamente baixa pelo fato da maioria deles exibirem seções transversais de baixa absorção. Entretanto, o processo de co-dopagem com um íon sensitizador (doador) pode aumentar consideravelmente a eficiência da luminescência UC, já que ele consegue absorver a maior parte dos fótons de excitação, ou seja, apresenta uma taxa de absorção superior àquela dos íons ativadores. Com isso, os sensitizadores são capazes de transferir sua energia de excitação aos ativadores vizinhos na rede hospedeira (Figura 21),

Figura 21 – Processos UC na ausência (absorção direta pelo ativador) e na presença do sensitizador (transferência de energia não-radiativa do sensitizador para o ativador)



Fonte: elaborado pelo autor.

resultando em emissões mais intensas.

O Yb^{3+} é frequentemente utilizado como íon sensibilizador em processos UC pelo fato da sua banda de absorção (localizada em torno de 980nm e referente à transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) possuir uma seção transversal de absorção superior as seções transversais de absorção de outros íons Ln^{3+} . Além disso, a transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do íon Yb^{3+} é bem ressonante com várias transições 4f de ativadores típicos, o que facilita o processo de transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow$ ativadores (WANG; LIU, 2009). Em sistemas $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, por exemplo, embora o *up-conversion* tenha uma pequena contribuição da absorção direta por parte dos íons Er^{3+} , ele ocorre principalmente devido a transferência de energia não-radiativa do Yb^{3+} para o Er^{3+} . Tal mecanismo ET ocorre mediante a sobreposição entre a larga banda de absorção da transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} (850-1080nm) e a fraca banda de absorção da transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} (DESIRENA et al., 2008; KASSAB et al., 2009; SONG et al., 2001).

3.3 Fósforos *up-conversion*

Fósforos *up-conversion* ou fósforos anti-Stokes são materiais luminescentes constituídos de estruturas hospedeiras (*hosts*) tais como cristais, fibras óticas ou vidros, nas quais impurezas (dopantes) são inseridas para atuarem como sítios ativos. Além dos metais de transição, os íons lantanídeos são dopantes bastante explorados como centros luminescentes para a ocorrência do processo *up-conversion*. Os íons Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} , por exemplo, podem produzir as luzes vermelha, verde e azul quando são incorporados em matrizes inertes e se tornam espécies ativadoras (AUZEL, 2004; RONDA, 2008).

Embora tenha sido o primeiro íon a exibir propriedades *up-conversion*, o Er^{3+} ainda é considerado o elemento mais investigado nos últimos tempos, como é o caso das aplicações dos sistemas sensibilizados $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, por exemplo (AUZEL, 2004). Em geral, um considerado número de fósforos baseados em terras-raras tem sido reportado como materiais UC emergentes devido a várias aplicações de interesse tais como 3D-displays, iluminação de última geração, lasers de estado sólido, fotônicos, sensores de temperatura, células solares, biomarcadores fluorescentes, terapia fotodinâmica, ciência forense, imagem de ressonância magnética, armazenamento de dados ópticos, diodos emissores de luz (LEDs), LEDs convertidos por fósforo (pcLEDs), etc, justificando assim a considerável atenção científica recebida recentemente (ATABAEV et al., 2013; CHATTERJEE; RUFAIHAH; ZHANG, 2008; DO NASCIMENTO et al., 2016; SONI; RAI, 2016; SUN; XUE; DU, 2013; WEI; LI; GUO, 2014; WOLSKA et al., 2014).

Além das diferentes combinações de íons Ln^{3+} , a eficiência do mecanismo de fluorescência também é fortemente dependente dos materiais hospedeiros empregados no preparo dos fósforos UC. Materiais com baixa energia de fônon reduzem as relaxações multifônon não-radiativas dos íons Ln^{3+} excitados, melhorando então, as emissões radiativas. Os haletos, por exemplo, se apresentam como *hosts* de baixas energias de fônon ($< 400\text{cm}^{-1}$; $\hbar\omega[\text{NaYF}_4] = 360\text{cm}^{-1}$), conferindo a eles, portanto, baixas perdas de energia por MR e alta eficiência UC (AUZEL, 2004; AZAM; RAI, 2018). Entretanto, devido a desvantagens como a baixa estabilidade térmica e química desses materiais, pesquisas envolvendo materiais cerâmicos como *hosts* têm sido realizadas em função da sua alta estabilidade, moderada energia de fônon, baixo custo e simplicidade de preparo (HU; BAI, 2012; POKHREL; GANGADHARAN; SARDAR, 2013; XUE; SUN, 2014).

Com relação às aplicações em iluminação de estado sólido, os LEDs são exemplos de bons concorrentes para as tecnologias convencionais de iluminação. Os LEDs brancos convertidos por fósforo (pc-WLEDs), os quais são preparados pela deposição de uma fina camada de fósforos no chip de LED a fim de se obter emissão branca (RONDA, 2008), despertam muito interesse devido a sua alta eficiência luminosa, renderização de cores aceitável, longa vida útil, baixo custo e economia de energia (CHEN et al., 2016; SUN et al., 2014; XIA et al., 2010). Além dessa classe dominante de materiais que são utilizados como fontes de luz em diversos dispositivos óticos, outros sistemas emissores de luz branca de interesse atual que empregam combinações de íons lantanídeos tais como $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ e outras mais, inseridas em vários *hosts*, têm sido frequentemente investigados e desenvolvidos (HARI BABU; RAVI KANTH KUMAR, 2014; MEZA-ROCHA et al., 2016; REN; ZENG; HAO, 2011; YU et al., 2013). Muitos desses sistemas luminescentes apresentaram suas emissões Stokes e anti-Stokes estrategicamente melhoradas pela introdução de íons de ajuste (íons não-luminescentes) em suas estruturas, uma vez que as transições 4f-4f de dipolo elétrico forçado dos íons Ln^{3+} são bastante dependentes da simetria local e do campo cristalino. Este procedimento promove uma distorção de simetria ao redor dos íons ativadores, ajustando o campo cristalino da rede hospedeira (ATABAEV et al., 2013; LV et al., 2013; MEZA-ROCHA et al., 2015; NIU et al., 2012). Em geral, as transições intra-4f são favorecidas pela geração de sítios de íons oxigênios octaédricos com simetria mais baixa do que a simetria O_h , assim como, pelo aumento da força do campo cristalino devido ao decréscimo do tamanho do cátion (ou do volume de célula unitária) (ISHII et al., 2001; WANG; LIU, 2009; ZHOU et al., 2005).

Já foi demonstrado que o efeito de ajuste do campo cristalino promovido pela

introdução de íons relativamente pequenos como o Li^+ , por exemplo, pode alterar a intensidade de emissão UC por meio da distorção da simetria local dos íons Er^{3+} . Variações na intensidade de emissão UC de sistemas contendo íons Tm^{3+} também já foram observadas após processo de dopagem com Li^+ (LV et al., 2013; MEZA-ROCHA et al., 2014; SUN; XUE; DU, 2013).

Com foco no desenvolvimento de novos fósforos anti-Stokes, este trabalho utilizou os cátions lantanídeos trivalentes Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} como funcionais ativos, o cátion Li^+ como íon de ajuste, e a fase *Aurivillius* $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) como *host* alternativo devido à sua facilidade de síntese, alta estabilidade química e térmica (ADAMCZYK et al., 2016), além de sua moderada energia máxima de fônon a qual é compatível com as de outros materiais óxidos hospedeiros já descritos na literatura (Tabela 2).

Tabela 2 – Alguns óxidos e suas energias de fônon

Matriz hospedeira	Energia de fônon (cm^{-1})
$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	882
Bi_2MoO_6	851
YVO_4	887
CaWO_4	913
YNbO_4	800
$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	888

Fonte: Adhikari et al. (2014), do Carmo et al. (2018), Qi et al. (2014), Vieira et al. (2013) e Zverev (2007).

Em virtude de um coeficiente de absorção bem superior (cerca de dez vezes maior) ao do íon ativador Er^{3+} sob excitação em 980nm (DE CAMARGO et al., 2007), o íon Yb^{3+} foi utilizado para atuar como um sensitizador de alta eficiência por meio de processos de transferência de energia que envolvem perda energética mínima ou praticamente nenhuma (WEST, 1987). Em síntese, materiais luminescentes $\text{Ba}_{(1-1,5[0,04+x])}\text{Er}_{0,04}\text{Yb}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN:4% Er^{3+} x Yb^{3+}) e $\text{Ba}_{0,87925-1,5x}\text{Tm}_x\text{Er}_{0,0005}\text{Yb}_{0,08}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN:x Tm^{3+} 0,05% Er^{3+} 8% Yb^{3+}) foram preparados no presente estudo para atuar como fósforos UC emissores de luz verde e de luz branca,

respectivamente. No caso do sistema tri-dopado $\text{BBN:Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, a geração de luz branca foi obtida por meio do ajuste da proporção dos íons lantanídeos e da inserção de íons de ajuste Li^+ .

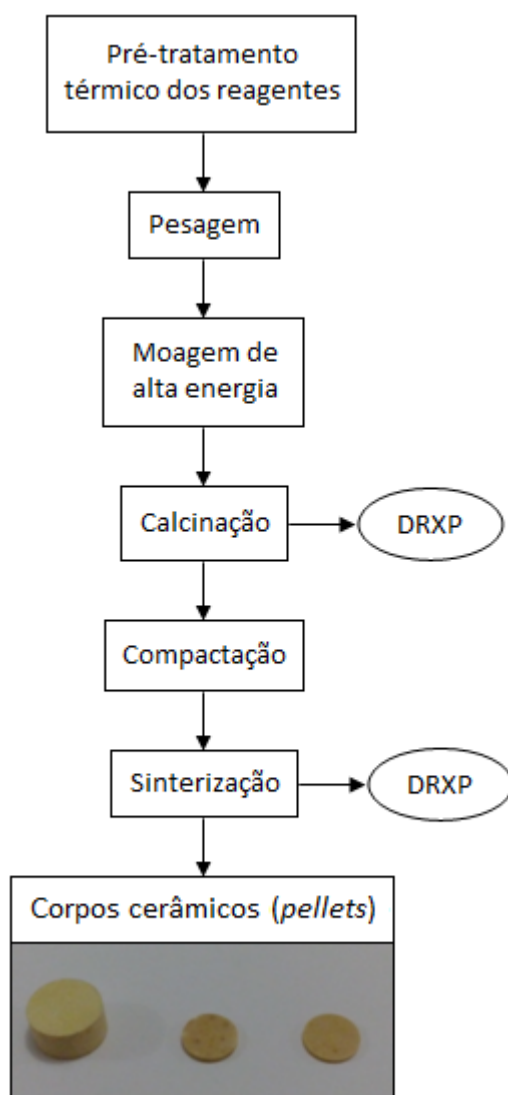
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Síntese do óxido cerâmico $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

O pó da fase $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ foi obtido pelo método da reação em estado sólido utilizando-se quantidades estequiométricas dos seguintes reagentes: BaCO_3 (99,99% de pureza – Vetec), Bi_2O_3 (99,99% de pureza – Vetec) e Nb_2O_5 (99,99% de pureza – Aldrich).

Conforme o esquema da Figura 22, os reagentes BaCO_3 , Bi_2O_3 e Nb_2O_5 foram

Figura 22 – Fluxograma de síntese: método padrão do estado sólido

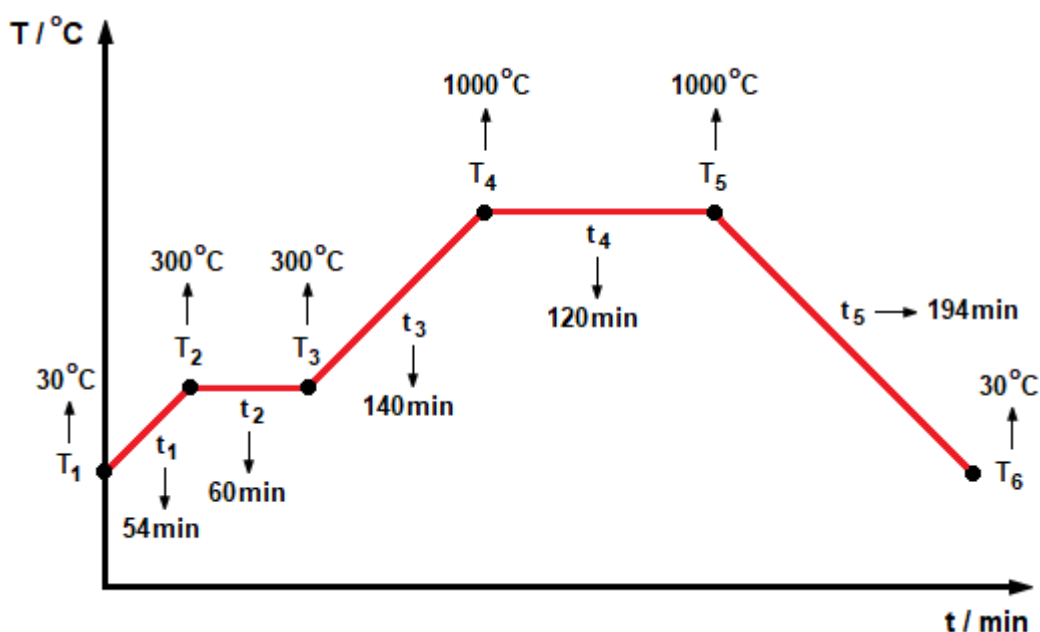


Fonte: elaborado pelo autor.

inicialmente submetidos a um pré-tratamento térmico a 200°C por 3 horas (com exceção dos óxidos dos terras-raras) para a remoção de resquícios de umidade e, então, foram pesados estequiometricamente em uma balança analítica. Em seguida, foram moídos em um moinho planetário Fritsch Pulverisette 5 de alta energia por um período de 10 horas sob rotação de 360rpm, dentro de recipientes de poliacetal contendo esferas de zircônia de aproximadamente 2,4mm de diâmetro (proporção de 98,7g de esferas para cada 10 gramas de material).

Na sequência, as misturas resultantes foram calcinadas a 1000°C por 2 horas em um forno resistivo operando a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, conforme programação ilustrada na Figura 23.

Figura 23 – Rampa de aquecimento utilizada no processo de calcinação para a obtenção do BBN puro e dos sistemas BBNs dopados com íons Ln^{3+} (taxa de aquecimento: 5°C/min)

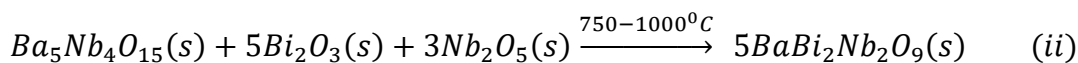
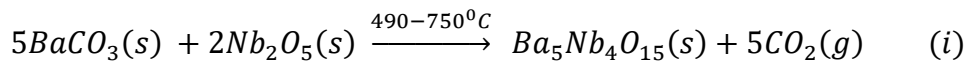


Fonte: elaborado pelo autor.

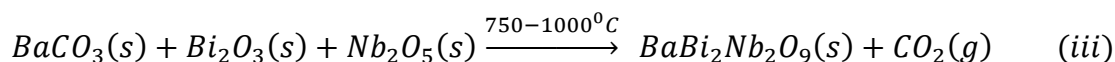
Após o processo de calcinação, o produto BBN foi prensado uniaxialmente (compactação) em um recipiente cilíndrico de aço inox com 13,06mm de diâmetro e sob pressão de aproximadamente 220 MPa durante 5 minutos. Finalmente, os corpos cerâmicos cilíndricos (*pellets*) foram obtidos por sinterização a uma temperatura de 1050°C durante 4 horas, seguindo uma programação semelhante à da Figura 23.

Baseando-se em resultados de termogravimetria (TG/DTA), as etapas envolvidas na reação em estado sólido para obtenção da fase BBN sugerem a formação da fase

intermediária $Ba_5Nb_4O_{15}$ e são representadas pelas as equações (i) e (ii) (RAMARAGHAVULU; BUDDHUDU, 2014):



A reação global para o processo é:

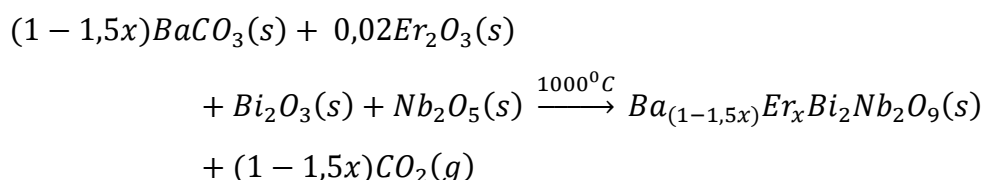


4.2 Síntese dos sistemas Ln^{3+} -dopados

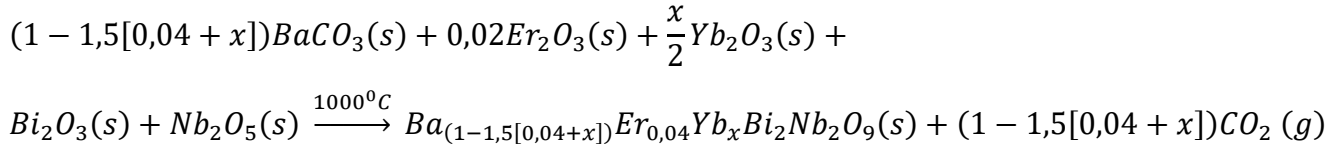
As diferentes dopagens da matriz BBN com íons lantanídeos também foram realizadas via método reacional do estado sólido, utilizando-se quantidades estequiométricas dos seguintes reagentes: $BaCO_3$ (99,99% de pureza – Vetec), Bi_2O_3 (99,99% de pureza – Vetec), Nb_2O_5 (99,99% de pureza – Aldrich), Er_2O_3 (99,99% Aldrich), Tm_2O_3 (99,99% Aldrich), Yb_2O_3 (99,99% Aldrich) e Li_2CO_3 (99% Aldrich). As mesmas condições de síntese da fase BBN pura foram empregadas para a obtenção dos materiais co-dopados.

Levando-se em consideração a permuta entre íons hospedeiros divalentes (Ba^{2+}) e íons dopantes trivalentes (Ln^{3+}) e monovalentes (Li^+), as reações globais referentes às sínteses dos fósforos podem ser representadas da seguinte forma geral:

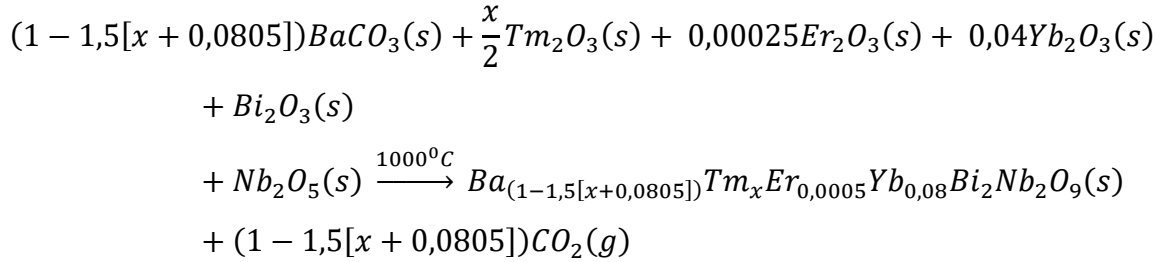
- **$BBN:xEr^{3+}$ ($x = 2, 4, 6, 8, 10$ e $12mol\%$)**



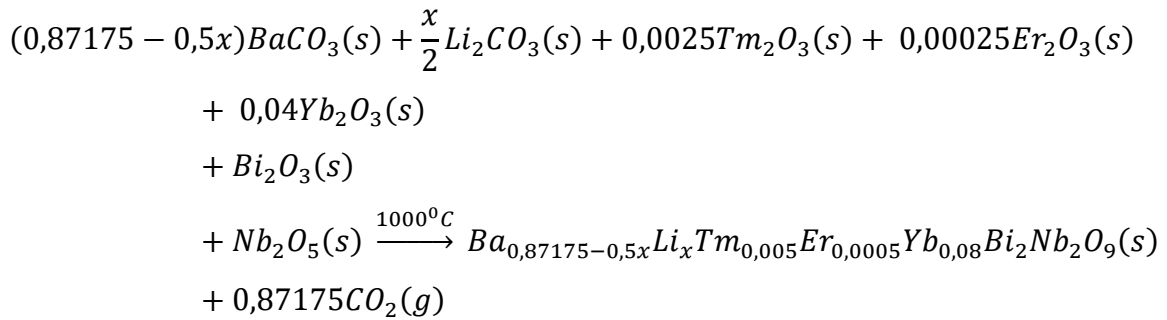
- **$BBN:4\%Er^{3+}xYb^{3+}$ ($x = 2, 4, 6, 8$ e $10mol\%$)**



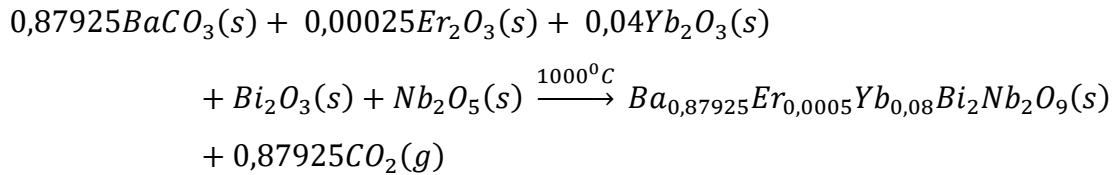
- **BBN:xTm³⁺0,05%Er³⁺8%Yb³⁺ (x = 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 e 1mol%)**



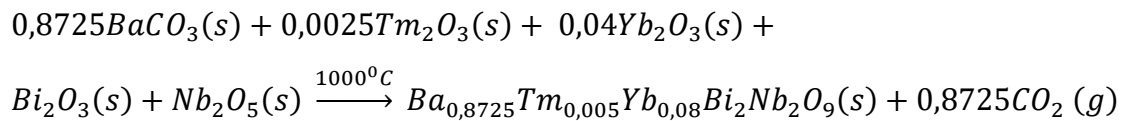
- **BBN:xLi⁺0,5%Tm³⁺0,05%Er³⁺8%Yb³⁺ (x = 2, 4 e 5mol%)**



- **BBN:0,05%Er³⁺8%Yb³⁺**



- **BBN:0,5%Tm³⁺8%Yb³⁺**



4.3 Análise estrutural

A análise estrutural dos materiais foi realizada por difração de raios-X de pó (DRXP) dos produtos obtidos após o processo de calcinação. Para tais medidas, utilizou-se um difratômetro modelo XPert Pro MPD-Panalytical com tubo de radiação de cobalto operando a 40kV e 40mA, e um comprimento de onda incidente ($K\alpha I$) igual a 1,788901Å. Todos os difratogramas foram registrados em intervalos angulares em (2θ) entre 30 e 80° a uma velocidade de 0,013°/min. Para a identificação das fases presentes nas amostras e os seus refinamentos pelo método de Rietveld (1969) para estruturas cristalinas, foram empregados o banco de dados ICSD e o conjunto de programas DBWS9807a e DBWStools 2.4, respectivamente.

4.4 Análise morfológica superficial

A morfologia superficial dos materiais sinterizados foi observada por um microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG-FEI (FE-SEM), utilizando-se ampliações entre 5000–30000 vezes.

4.5 Análise vibracional

O estudo dos modos vibracionais dos sistemas foi realizado por espectroscopia Raman a temperatura ambiente, na faixa espectral de 65–925cm⁻¹. Os espectros Raman das amostras na forma de *pellets* foram registrados em um espectrômetro LabRAM HR HORIBA, tendo como fonte de excitação um laser de He/Ne nas linhas de 488nm e 633nm.

4.6 Medidas de fotoluminescência

O estudo de fotoluminescência das amostras (*pellets*) foi realizado com uma fonte de excitação no infravermelho próximo (NIR) de um laser diodo-bombeado de estado sólido (DPSSL), modelo LD-WL206, operando em 980nm com potência máxima de saída de 500mW. O sinal de fotoluminescência foi recolhido e dirigido para um espectrógrafo de fibra integrada UV VIS-NIR- (Ocean Optics HR4000) com uma resolução de funcionamento de 1,0 nm. Os espectros apresentados neste trabalho foram tratados utilizando-se o software Ocean

Optics-Spectra Suite do espectrômetro. Todas as amostras (Tabela 3) possuem a mesma massa e foram submetidas às mesmas condições de preparo e medidas UC.

Tabela 3 – Descrição das amostras

Amostra	Descrição
BBN	BaBi ₂ Nb ₂ O ₉
BBN2E	BBN:2%Er ³⁺
BBN4E	BBN:4%Er ³⁺
BBN6E	BBN:6%Er ³⁺
BBN8E	BBN:8%Er ³⁺
BBN10E	BBN:10%Er ³⁺
BBN12E	BBN:12%Er ³⁺
BBN2Y	BBN:4%Er ³⁺ +2%Yb ³⁺
BBN4Y	BBN:4%Er ³⁺ +4%Yb ³⁺
BBN6Y	BBN:4%Er ³⁺ +6%Yb ³⁺
BBN8Y	BBN:4%Er ³⁺ +8%Yb ³⁺
BBN10Y	BBN:4%Er ³⁺ +10%Yb ³⁺
BBN005TEY	BBN:0,05%Tm ³⁺ +0,05%Er ³⁺ +8%Yb ³⁺
BBN01TEY	BBN:0,1%Tm ³⁺ +0,05%Er ³⁺ +8%Yb ³⁺
BBN02TEY	BBN:0,2%Tm ³⁺ +0,05%Er ³⁺ +8%Yb ³⁺
BBN05TEY	BBN:0,5%Tm ³⁺ +0,05%Er ³⁺ +8%Yb ³⁺
BBN1TEY	BBN:1%Tm ³⁺ +0,05%Er ³⁺ +8%Yb ³⁺
BBN2LTEY	BBN:2%Li ⁺ +0,5%Tm ³⁺ +0,05%Er ³⁺ +8%Yb ³⁺
BBN4LTEY	BBN:4%Li ⁺ +0,5%Tm ³⁺ +0,05%Er ³⁺ +8%Yb ³⁺
BBN5LTEY	BBN:5%Li ⁺ +0,5%Tm ³⁺ +0,05%Er ³⁺ +8%Yb ³⁺

Fonte: elaborado pelo autor.

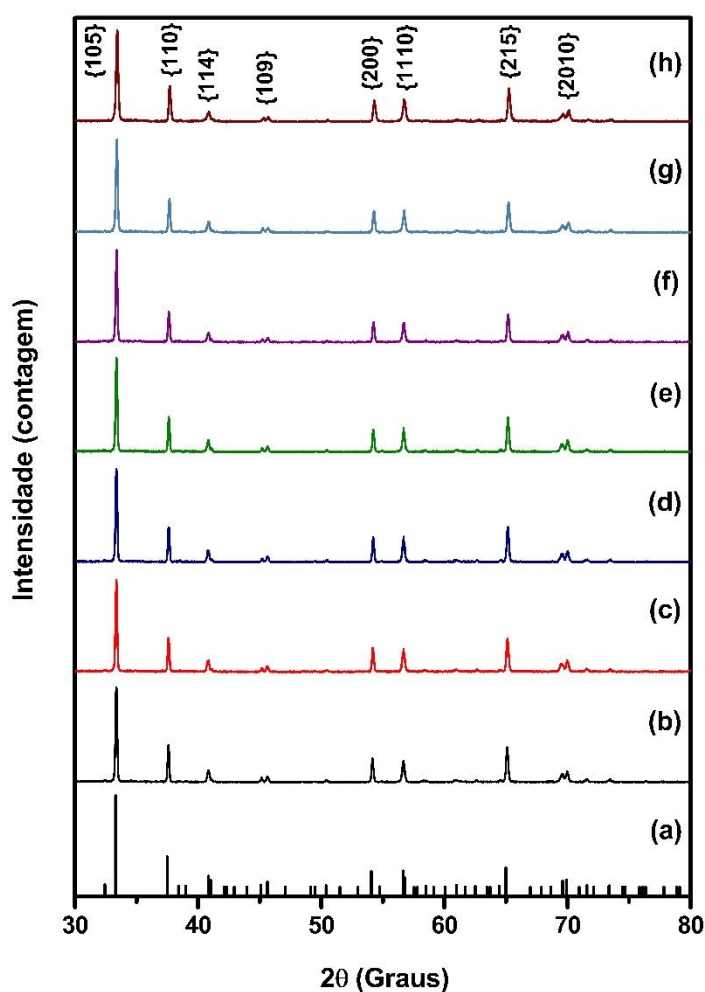
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Sistemas BBN e BBN:4%Er³⁺xYb³⁺ (x = 0, 2, 4, 6, 8 e 10mol%)

5.1.1 Análise estrutural – Difração de raios-X

Na Figura 24 se encontram os padrões de difração de raios-X obtidos dos pós da fase BBN pura, dos fósforos BBN:4%Er³⁺ (BBN4E), BBN:4%Er³⁺2%Yb³⁺ (BBN2Y), BBN:4%Er³⁺4%Yb³⁺ (BBN4Y), BBN:4%Er³⁺6%Yb³⁺ (BBN6Y), BBN:4%Er³⁺8%Yb³⁺ (BBN8Y), BBN:4%Er³⁺10%Yb³⁺ (BBN10Y) e da referência cristalográfica ICSD nº 88486.

Figura 24 – Difrátogramas: (a) ICSD (nº 88486); (b) BBN; (c) BBN4E; (d) BBN2Y; (e) BBN4Y; (f) BBN6Y; (g) BBN8Y; (h) BBN10Y



Fonte: elaborado pelo autor.

A análise qualitativa dos difratogramas revela uma boa concordância entre os padrões de difração experimentais e o padrão de difração da estrutura ICSD sugerida ($\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$), com relação às distâncias interplanares (d) e às intensidades relativas (I/I_0). Isso indica que todas as composições podem ser indexadas com base em uma estrutura cristalina tetragonal de grupo espacial $I4/mmm$ e com duas fórmulas por célula unitária ($Z = 2$) (KENNEDY; ISMUNANDAR, 1999). Nenhum pico de difração adicional referente a fases espúrias ou outras impurezas foi identificado no processo de dopagem com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} , o que sugere a completa incorporação dos íons dopantes Ln^{3+} na rede hospedeira BBN.

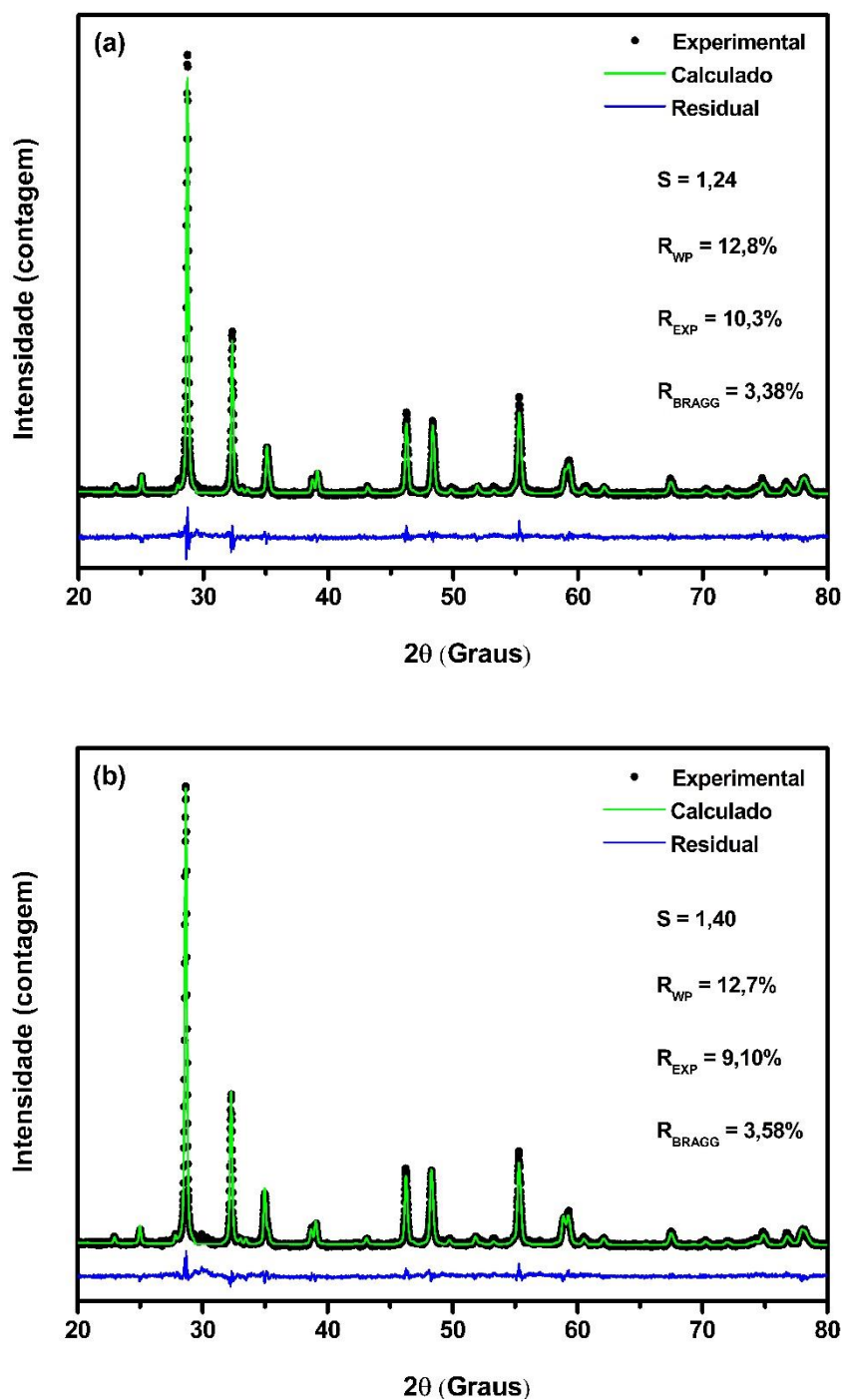
Os padrões de difração da matriz pura e dos sistemas dopados foram refinados pelo método Rietveld. Os refinamentos foram feitos com as informações contidas no padrão BBN do arquivo ICSD nº 88486 e com o programa DBWS em conjunto com uma interface gráfica DBWtools do Laboratório de Difração de Raios-X da UFC.

O processo de refinamento tem como objetivo a minimização das diferenças entre os pontos experimentais e os pontos calculados, ou seja, busca a máxima aproximação da curva teórica que é gerada a partir dos dados cristalográficos da estrutura de referência com o padrão de difração obtido experimentalmente. A qualidade do refinamento é medida pelos indicadores residuais R_{wp} (erro residual ponderado), R_{exp} (valor esperado para R_{wp}), S (qualidade de ajuste (*goodness of fit* – GOF)) e R_{Bragg} (fator de confiabilidade da intensidade de Bragg), os quais estimam a precisão, a exatidão e a aceitação dos resultados finais após o ajuste da curva calculada à curva experimental. O R_{wp} reflete o progresso do refinamento onde valores típicos utilizando-se a difração de raios-X encontram-se entre 10 e 20%. O valor estatisticamente esperado para o R_{wp} é representado pelo R_{exp} . O indicador residual S e o seu quadrado medem a diferença entre os pontos experimentais e a curva teórica (a qualidade de ajuste). Quando o refinamento está completo o valor mínimo esperado para S é 1 (em um refinamento perfeito), de forma que, valores aceitáveis encontram-se entre 1 e 1,5. A faixa entre 1,5 e 1,7 indica problemas no refinamento ou a presença de muitas fases em baixas concentrações. Já os valores acima de 1,7 são indicativos de uma estratégia de refinamento provavelmente inadequada, embora valores mais altos de S possam ser considerados para amostras mais complexas com a presença de fases minoritárias e fases não totalmente cristalinas. Finalmente, em análises de Rietveld via difração de raios-X, embora valores ótimos (próximos a 3%) para o indicador residual R_{Bragg} sejam facilmente alcançados para fases majoritárias de perfis simples, os valores aceitáveis chegam aos 9%. Como este indicador é muito mais influenciado por parâmetros estruturais (*lattice parameters, atomic coordinates*) do que instrumentais (*scale factor, flat background, more background, W*), ele

avalia a qualidade do modelo estrutural cristalino que é refinado, ou seja, revela uma boa proposta estrutural ou não.

Os valores dos indicadores residuais S , R_{wp} , R_{exp} e R_{Bragg} para a fase BBN e para o fósforo representante da série co-dopada são apresentados nas Figuras 25a e 25b,

Figura 25 – Resultados do refinamento de Rietveld: (a) BBN; (b) BBN8Y

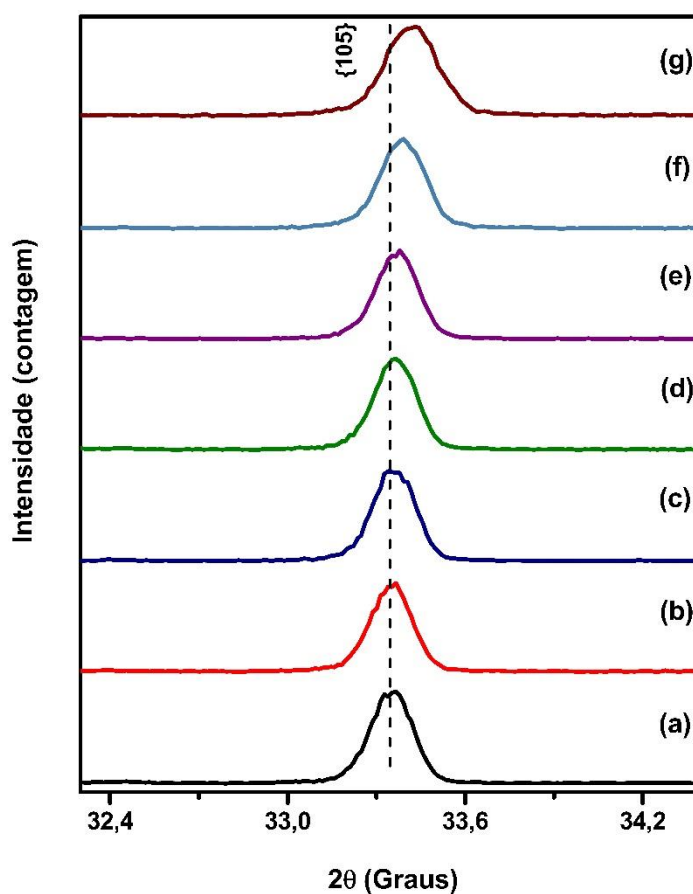


Fonte: elaborado pelo autor.

respectivamente, juntamente com os perfis dos resíduos finais de refinamento. Todos os indicadores apontam para um refinamento de boa confiabilidade, uma vez que se encontram nas faixas aceitáveis propostas na literatura (CAVALCANTE et al., 2012; PASCOAL; MACHADO; PANDOLFELLI, 2002; SANTOS, 2009).

No intuito de se manter a neutralidade de cargas, a dopagem de estruturas cristalinas hospedeiras com íons lantanídeos é geralmente acompanhada pela formação de defeitos cristalinos tais como ânions intersticiais e vacâncias catiônicas (WANG; LIU, 2009). Na Figura 26, os pequenos deslocamentos observados nos picos de difração da principal família de planos dos sistemas investigados indicam a presença de uma discreta distorção de rede.

Figura 26 – Família de planos {105} e seu deslocamento como consequência da incorporação dos íons dopantes. (a) BBN; (b) BBN4E; (c) BBN2Y; (d) BBN4Y; (e) BBN6Y; (f) BBN8Y; (g) BBN10Y



Fonte: elaborado pelo autor.

Portanto, tal distorção é causada pela introdução de defeitos, o que reforça a eficiência da inclusão dos dopantes. Os deslocamentos ocorrem gradativamente para maiores ângulos (de aproximadamente 33,35° até 33,42°) conforme vai aumentando o teor dos dopantes, sugerindo a ocorrência de pequenas variações nos parâmetros de rede (a, b, c).

De acordo com os dados na Tabela 4, os raios iônicos das espécies Er^{3+} e Yb^{3+} na rede cristalina são consideravelmente menores do que o do íon Ba^{2+} em ambos os números de coordenação, 8 e 12 (aqui estão sendo considerados os raios iônicos das espécies pois o efeito covalente das ligações químicas entre os íons na rede é muito pequeno, ou seja, tais ligações são de natureza predominantemente iônica). Portanto, a substituição de Ba^{2+} por íons menores deve causar uma diminuição da distância interplanar (d), fato esse que, de acordo com a lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin 2\theta/2$), justifica os deslocamentos de pico para maiores valores de 2θ (CULLITY; STOCK, 2001; HUANG et al., 2010).

Tabela 4 – Raios iônicos e respectivos números de coordenação

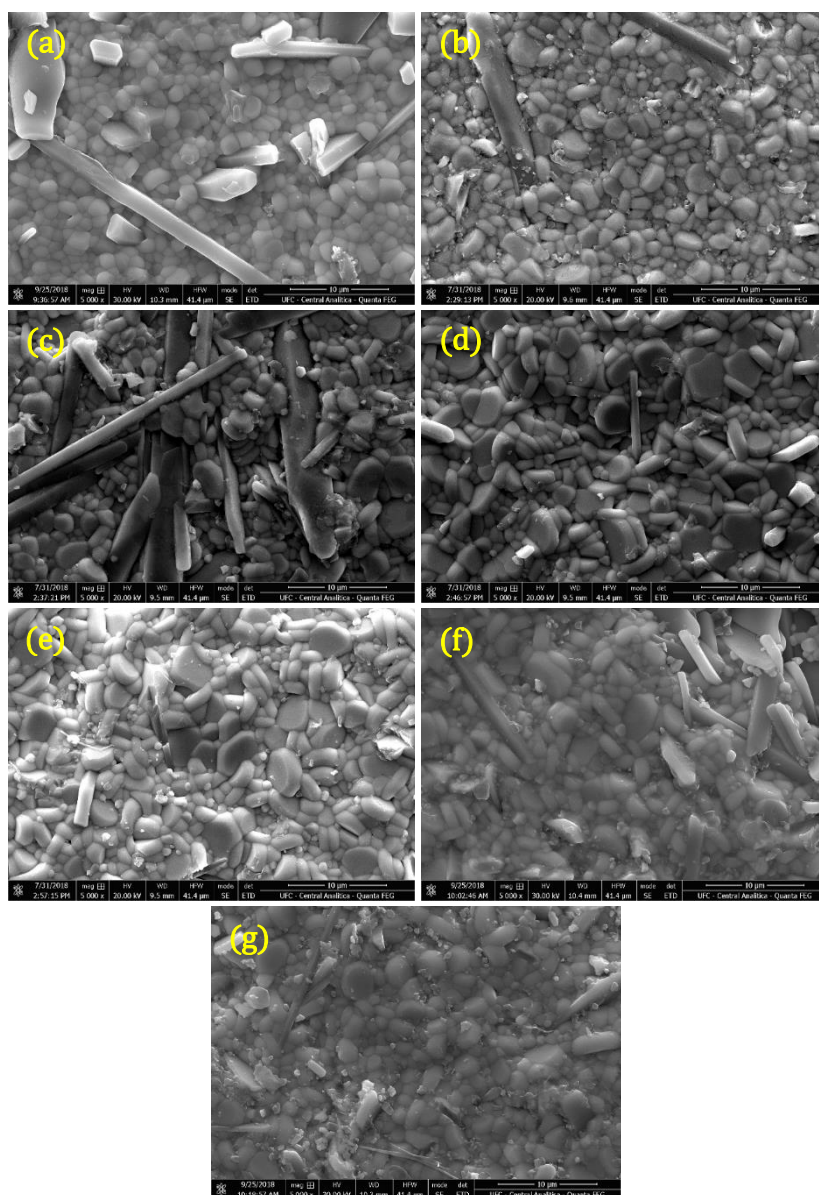
Íon / N° de coordenação	Raio iônico (Å)
Ba^{2+} / NC = 8	1,42
Ba^{2+} / NC = 12	1,61
Er^{3+} / NC = 8	1,004
Er^{3+} / NC = 12	1,22
Yb^{3+} / NC = 8	0,985
Yb^{3+} / NC = 12	1,20
Tm^{3+} / NC = 8	0,994
Tm^{3+} / NC = 12	1,21
Bi^{3+} / NC = 8	1,17
Bi^{3+} / NC = 12	1,314

Fonte: Goaz et al. (2012), Haynes (2012) e Sebastian (2008).

5.1.2 Análise Morfológica – Microscopia eletrônica de varredura

O estudo morfológico superficial dos materiais fornece informações sobre os arranjos dos cristalitos de suas estruturas. A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi então realizada para a matriz BBN e os sistemas co-dopados BBN:4%Er³⁺xYb³⁺. Na Figura 27, as micrografias revelam que todas as amostras consistem de partículas

Figura 27 – Imagens MEV dos sistemas BBN e BBN:4%Er³⁺xYb³⁺ obtidas em ampliações de 5000x. (a) BBN; (b) BBN4E; (c) BBN2Y; (d) BBN4Y; (e) BBN6Y; (f) BBN8Y; (g) BBN10Y



Fonte: elaborado pelo autor.

compactadas e de escala micrométrica, com formas variadas. Segundo (DU et al., 2016), essa compactação ajuda a diminuir a dispersão de luz melhorando as propriedades luminescentes. Além disso, a introdução dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} parece não influenciar nas características morfológicas dos fósforos uma vez que, a forma e o tamanho das partículas não sofrem mudanças significativas ao longo do processo de dopagem.

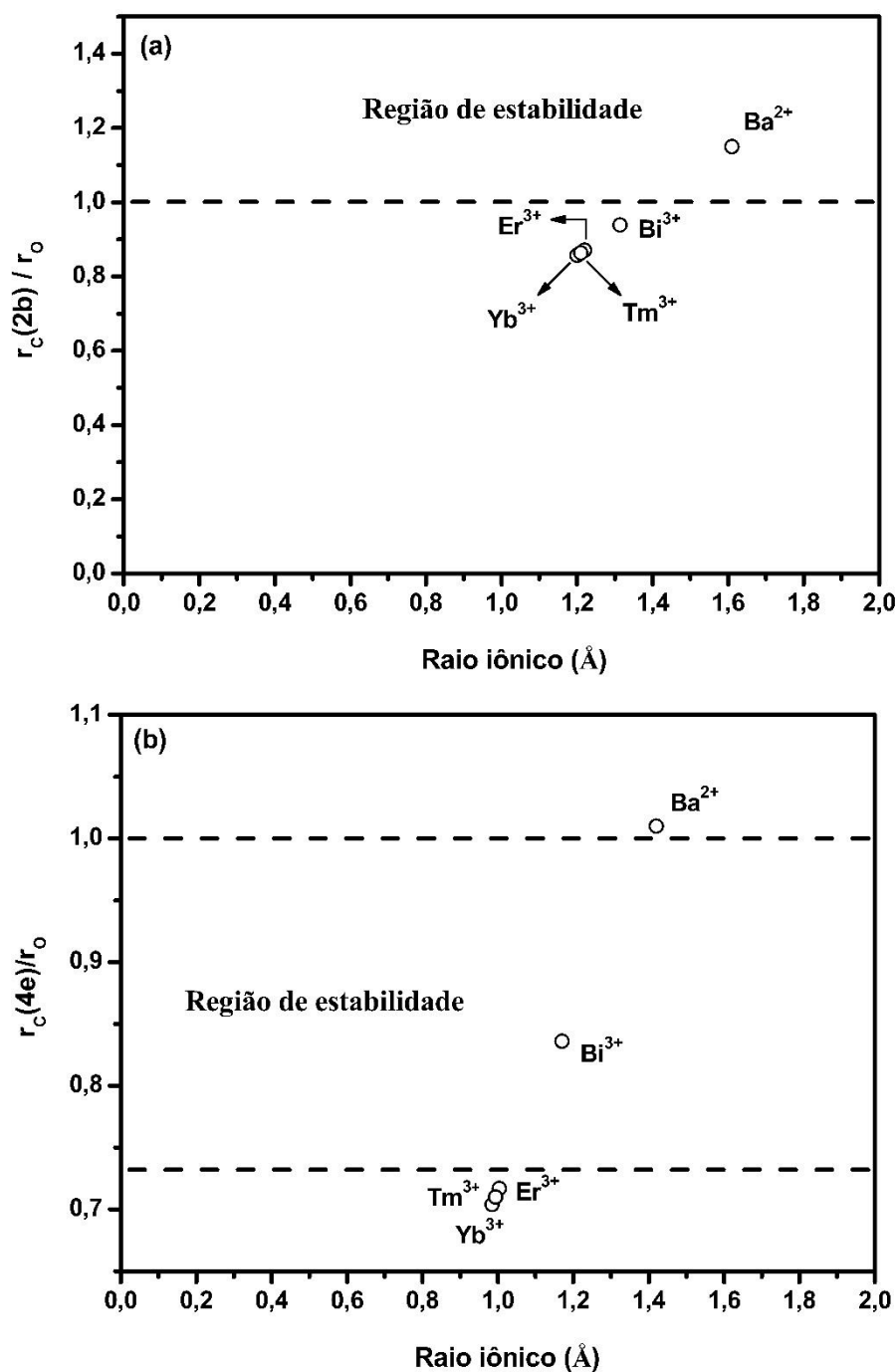
5.1.3 Estudo do sítio preferencial de ocupação

Segundo Ismunandar (KENNEDY; ISMUNANDAR, 1999), na fase $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ obtida a 1000°C os cátions $\text{Ba}^{2+}(1)$ e $\text{Bi}^{3+}(1)$ ocupam, respectivamente, 85% e 15% dos sítios *2b* da camada perovskita, enquanto os cátions $\text{Ba}^{2+}(2)$ e $\text{Bi}^{3+}(2)$ ocupam, respectivamente, 8% e 92% dos sítios *4e* da camada fluorita (ver Figura 29). Assim, em uma substituição isoeletrica e de raios iônicos similares, ou seja, na troca de cátions Bi^{3+} por centros luminescentes Er^{3+} , pode-se afirmar que existirão mais centros luminescentes na camada fluorita devido a maior quantidade de íons Bi^{3+} nessa camada. Por outro lado, se a substituição envolver os cátions divalentes Ba^{2+} e, conseqüentemente, a formação de vacâncias catiônicas ao longo da rede cristalina devido a substituição não isoeletrica, deve-se observar uma maior quantidade dos centros luminescentes na camada perovskita onde os íons Ba^{2+} se encontram em maior concentração.

Com relação à estabilidade estrutural dos materiais co-dopados, uma análise qualitativa da ocupação dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} nos sítios Ba^{2+} permite fazer uma estimativa dos sítios preferenciais (*2b* ou *4e*). Para isso, são tomadas como base as regras de *Pauling* (PAULING, 1929) que relacionam a eficiência do empacotamento dos íons com fatores geométricos. A ocupação preferencial pode ser investigada, portanto, por meio de um gráfico da razão entre os raios dos cátions Ba^{2+} , Er^{3+} , Yb^{3+} e Bi^{3+} (r_c) (em seus respectivos números de coordenação) e o raio do ânion O^{2-} (r_o) em função do raio do cátion (Figura 28). Em ambos os sítios, o ânion oxigênio assume um NC = 6 e raio iônico igual a $1,4\text{\AA}$. A região de estabilidade para cada número de coordenação está delimitada pelas linhas tracejadas e foi obtida por meio dos valores críticos para a estabilidade estrutural. Os resultados fornecidos pelos gráficos das Figuras 28a e 28b indicam que os íons dopantes Ln^{3+} se encontram fora da região de estabilidade, tanto para os sítios locais *2b* (NC = 12) como para os sítios locais *4e* (NC = 8). Portanto, verifica-se uma redução da estabilidade estrutural da matriz BBN quando dopada com os íons de impureza. Isso deve ocorrer, principalmente, quando esses íons ocupam os sítios *2b*, uma vez que, nesses sítios, eles se encontram mais afastados ainda da

região de estabilidade, oferecendo uma condição estrutural um pouco mais instável.

Figura 28 – Razão r_c/r_o em função do raio do cátion, para a ocupação nos sítios (a) $2b$ com NC = 12 e (b) $4e$ com NC = 8 conforme a primeira regra de *Pauling* (BOTERO, 2009; PAULING, 1929; SMALLMAN; BISHOP, 1999)



Fonte: elaborado pelo autor.

Consequentemente, os sítios *4e* da camada fluorita são apontados como os sítios preferenciais para a incorporação dos íons Ln^{3+} . Na verdade, já foi reportado na literatura que as camadas fluoritas $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ dos compostos BLSFs não podem acomodar nenhuma substituição devido à presença de uma assimetria de coordenação dos íons Bi^{3+} (ambiente distorcido) causado pela atividade estereoquímica do par de elétrons isolados $6s^2$ (ARMSTRONG; NEWNHAM, 1972; NEWNHAM; WOLFE; DORRIAN, 1971). Entretanto, também há trabalhos que relatam o contrário, ou seja, a possibilidade de acomodação de íons dopantes na camada fluorita (ZHU et al., 2005). Assim, o fato de haver uma distribuição de íons Ba^{2+} e Bi^{3+} nas camadas fluorita e perovskita da estrutura BBN, a substituição tanto de Ba^{2+} como de Bi^{3+} deve ocorrer em ambas as camadas, porém, preferencialmente em uma camada do que em outra como foi discutido anteriormente. No sistema $\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{xYb}^{3+}$ investigado, a substituição de íons Bi^{3+} poderia até ocorrer eventualmente, porém, em baixíssimos percentuais uma vez que a substituição majoritária de íons Ba^{2+} é suportada pela ausência de fases secundárias de bismuto nos padrões de difração de raios-X. De fato, as quantidades estequiométricas de Ba^{2+} e dos dopantes Ln^{3+} utilizados no preparo dos fósforos foram calculadas para substituir Ba^{2+} e não Bi^{3+} . Em síntese, a ocupação preferencial estimada nos sítios *4e* não deve excluir a possibilidade de uma ocupação simultânea de Er^{3+} e Yb^{3+} em ambos os sítios *4e* e *2b* de íons Ba^{2+} já que estes ocupam predominantemente os sítios *2b*.

Outra forma de demonstrar que a incorporação dos íons dopantes em sítios *2b* não preferenciais também deve ocorrer, é analisando a estabilidade de uma estrutura perovskita por meio do fator de tolerância de *Goldschmidt* (*t*) (RIEDEL; CHEN, 2011), o qual é definido conforme a equação 15:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad (15)$$

onde R_A , R_B e R_O são, respectivamente, os raios do cátion no sítio A, do cátion no sítio B e do ânion oxigênio, os quais compõem o bloco perovskita. Uma perovskita ideal de simetria cúbica deve apresentar um fator de tolerância igual ou bem próximo a um (por exemplo, SrTiO_3 com $t = 1,002$). Entretanto, como qualquer estrutura cristalina pode acomodar distorções, as estruturas perovskitas podem apresentar pequenas variações no valor de t resultando em uma mudança de simetria e estabilidade. Valores de t entre 0,7 e 1,0 implicam na formação de uma estrutura perovskita estável (JONES; WALL; WILLIAMS, 1995). Com a incorporação dos cátions Er^{3+} e Yb^{3+} nos sítios A do bloco perovskita $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ do

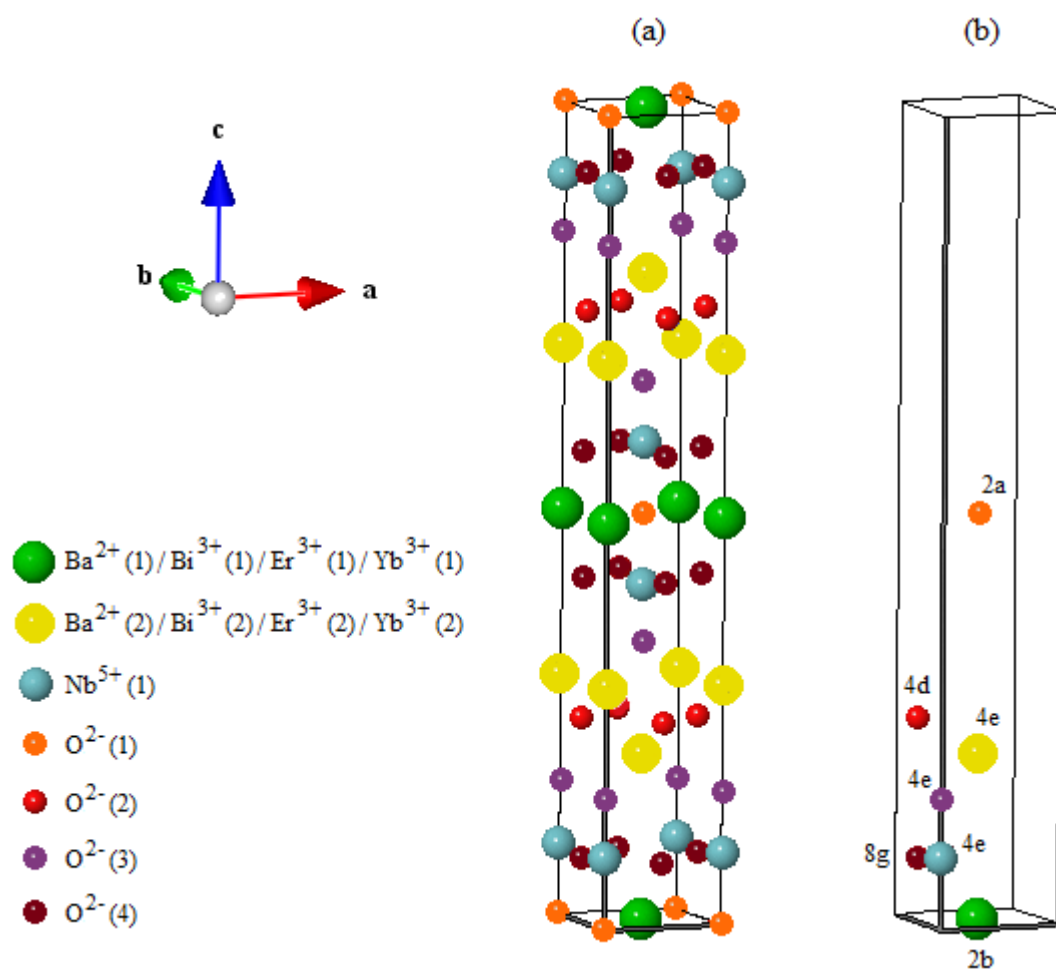
sistema BBN, são alcançados, respectivamente, valores de 0,853 e 0,842 para o fator de tolerância (para o BBN puro $t = 1,04$). Esses resultados também apontam para a possibilidade de ocupação dos sítios $2b$ (especificamente aqueles que fazem parte dos sítios A da camada perovskita) por meio da substituição dos cátions $Ba^{2+}(1)$, embora essa ocupação faça com que as camadas perovskitas dos sistemas co-dopados assumam valores de t um pouco mais afastados de 1, e, portanto, resulte em desvios mais expressivos de uma estrutura perovskita ideal. De fato, a limitação de estabilidade do Er^{3+} na rede BBN se deve a uma diferença substancial entre o seu raio e o raio do íon bário a ser substituído, a qual chega a 29% nos sítios $4e$ (NC = 8) e 34% nos sítios $2b$ (NC = 12). Analogamente, tem-se para o Yb^{3+} diferenças de 31% e 36% nos sítios $4e$ e $2b$, respectivamente.

5.1.4 Análise vibracional – Espectroscopia Raman

A teoria de grupos foi aplicada para a identificação dos modos vibracionais presentes na rede cristalina dos materiais, que são ativos no Raman e no infravermelho. As simetrias locais dos cátions $Ba^{2+}(1)$, $Bi^{3+}(1)$, $Ba^{2+}(2)$ e $Bi^{3+}(2)$, que constituem a estrutura cristalina da fase BBN tetragonal representada na Figura 29, são: D_{4h} para $Ba^{2+}(1)$ e $Bi^{3+}(1)$, e C_{4v} para $Ba^{2+}(2)$ e $Bi^{3+}(2)$. O cátion Nb^{5+} ocupa o sítio $4e$ de simetria local C_{4v} , enquanto que os ânions O^{2-} ocupam os sítios $2a$, $4d$, $4e$ e $8g$ de simetrias locais D_{4h} , D_{2d} , C_{4v} e C_{2v} , respectivamente. Considerando-se a ocorrência do processo de substituição nos sistemas $BBN:4\%Er^{3+}xYb^{3+}$ e a análise de suas estabilidades estruturais realizadas anteriormente, os íons Ln^{3+} deverão ser incorporados tanto nos sítios $4e$ dos cátions $Ba^{2+}(2)$ como nos sítios $2b$ dos cátions $Ba^{2+}(1)$ da rede BBN (Figura 29). Assim, utilizando-se o *site group method* de Rousseau *et al.* (ROUSSEAU; BAUMAN; PORTO, 1981), as representações de simetria para os sete sítios locais podem ser obtidas das seguintes etapas:

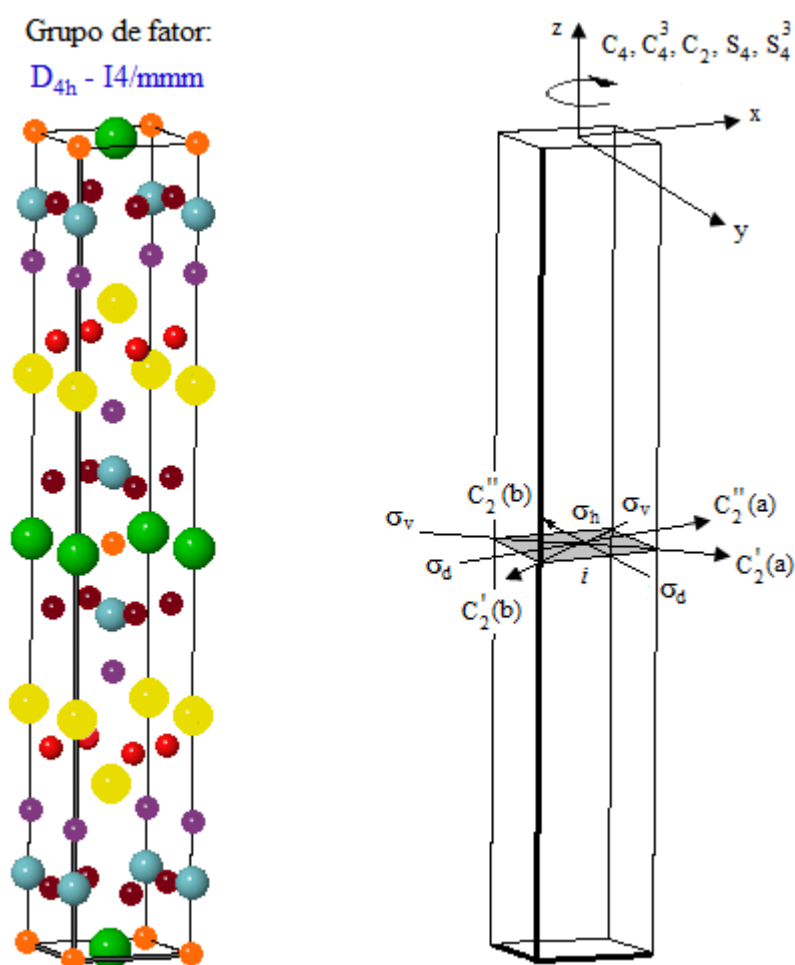
- i* – Determinação da simetria do grupo de fator (célula unitária) (Figura 30);
- ii* – Determinação da simetria de cada sítio local do grupo de fator (Figuras 31-37);
- iii* – Redução das representações redutíveis para as coordenadas atômicas x , y , z (Γ_n) de cada sítio local, utilizando-se as tabelas de caracteres irreduzíveis correspondentes (Figuras 31-37);
- iv* – Correlações para o grupo de fator e seus subgrupos locais, utilizando-se a Tabela 5 (Tabela 6).

Figura 29 – (a) Representação da estrutura cristalina do BBN tetragonal estendida aos sistemas $\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{xYb}^{3+}$; (b) Símbolos *Wyckoff* e posições dos sítios ou grupos locais



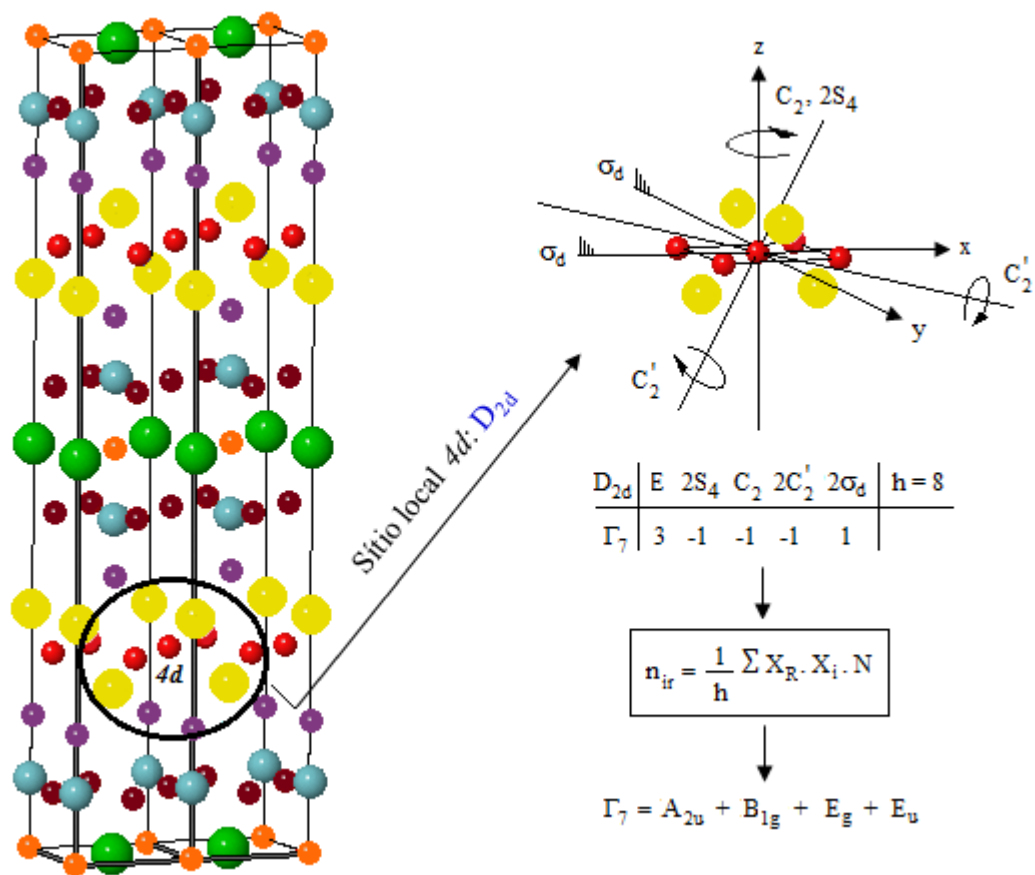
Fonte: ICSD (2019, com adaptações).

Figura 30 – Simetria do grupo de fator



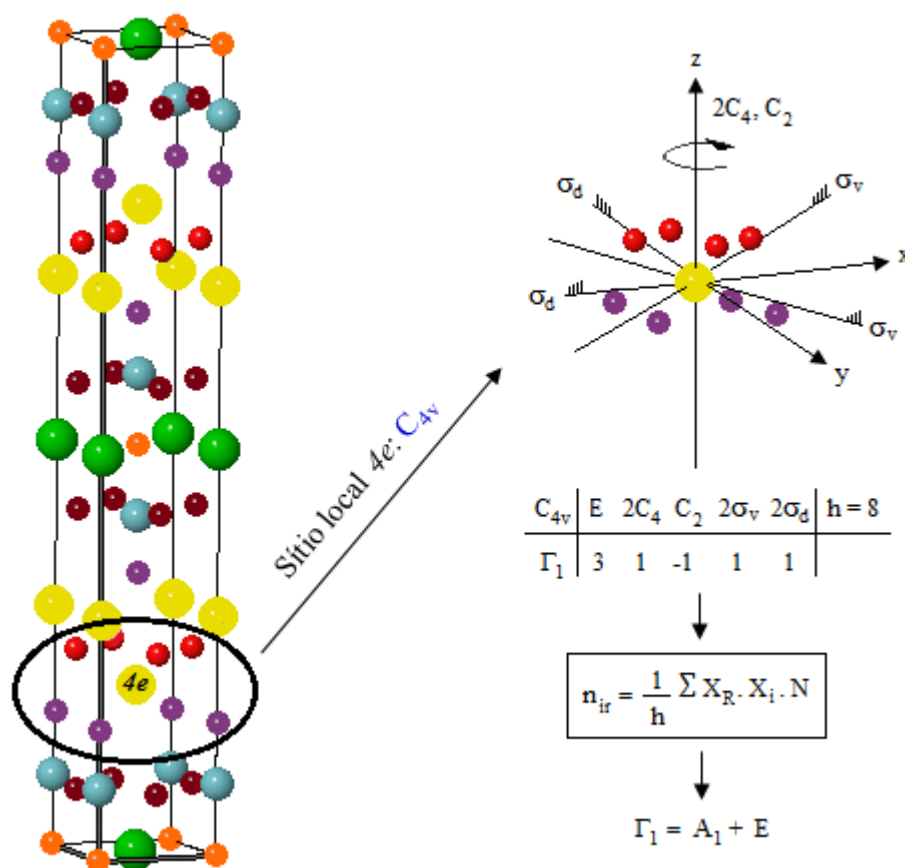
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 31 – Simetria do sítio local $4d$



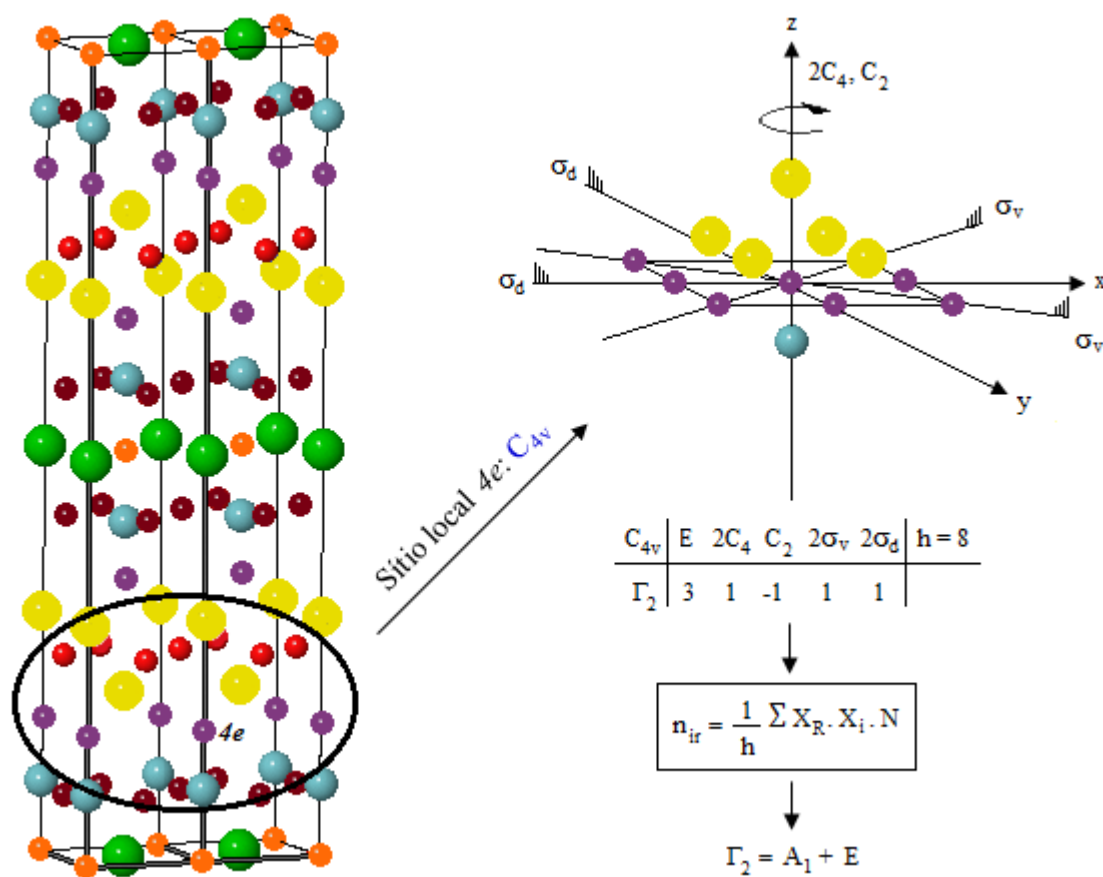
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 32 – Simetria do sítio local $4e$



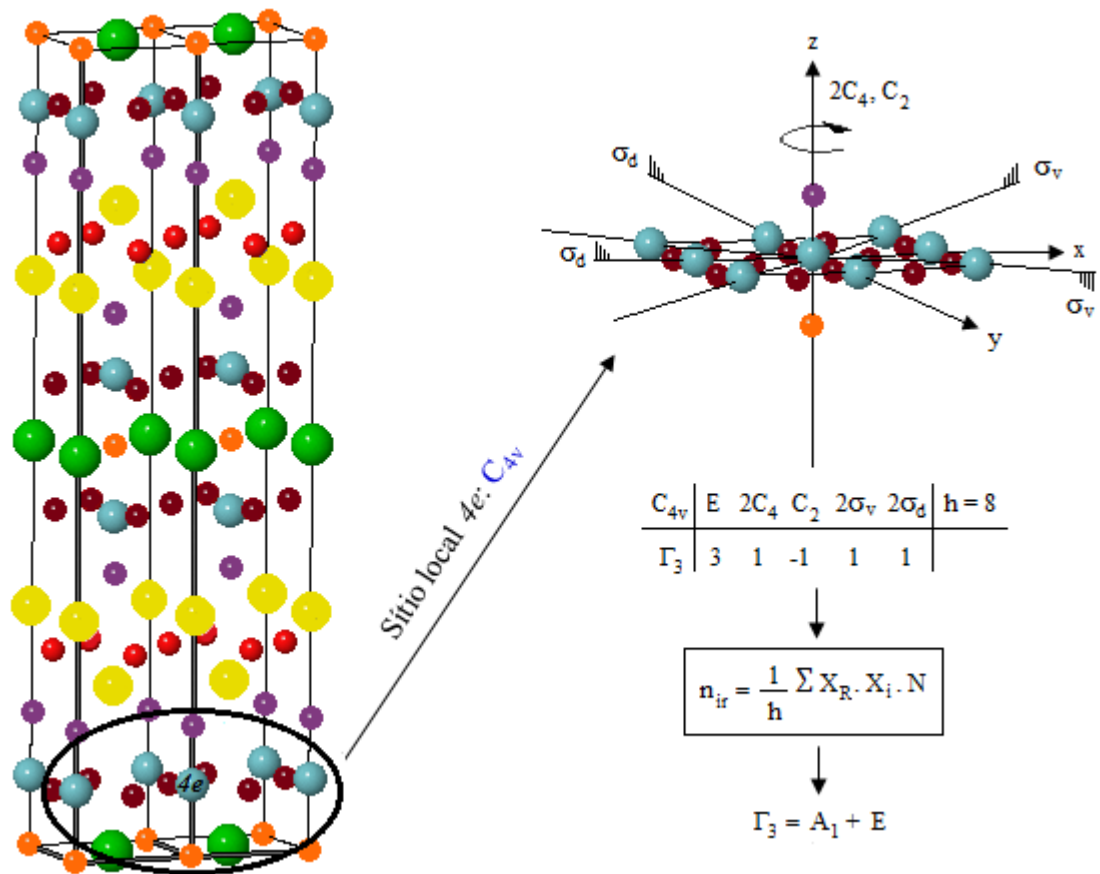
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 33 – Simetria do sítio local $4e$



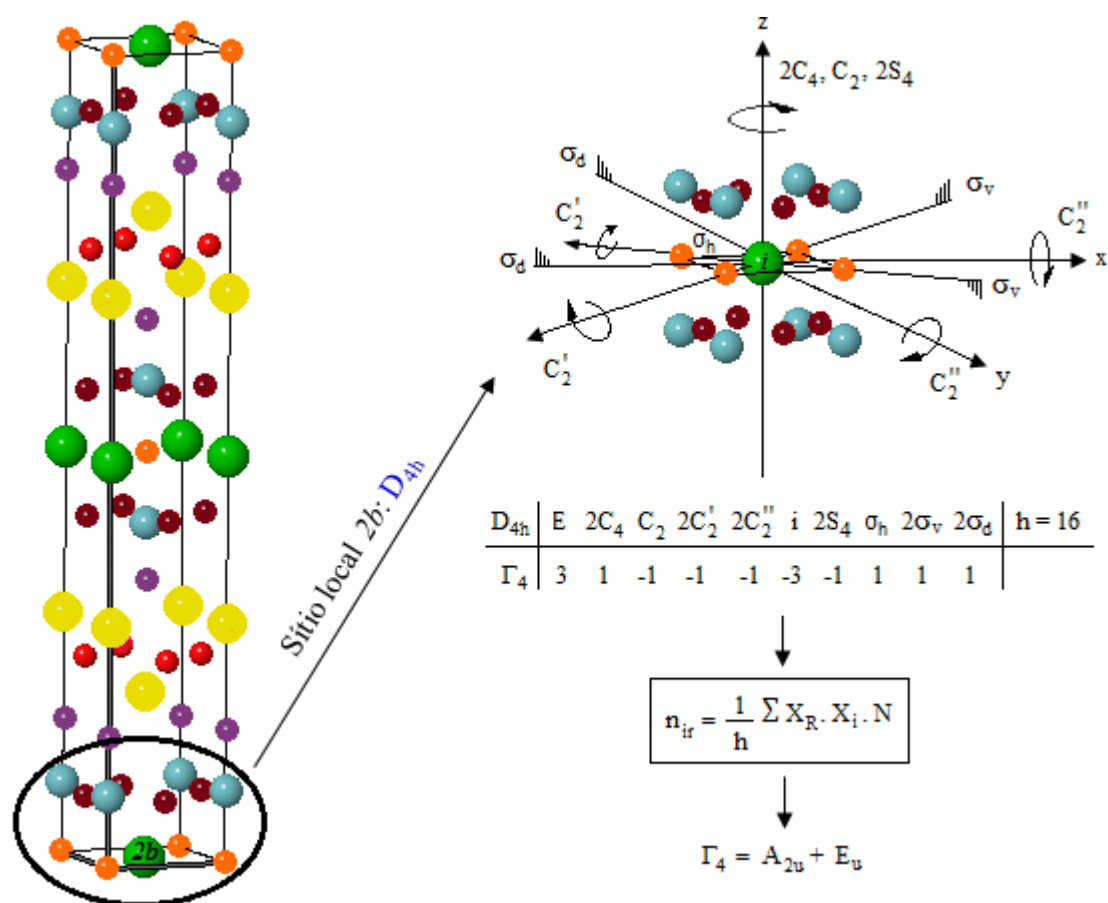
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 34 – Simetria do sítio local 4e



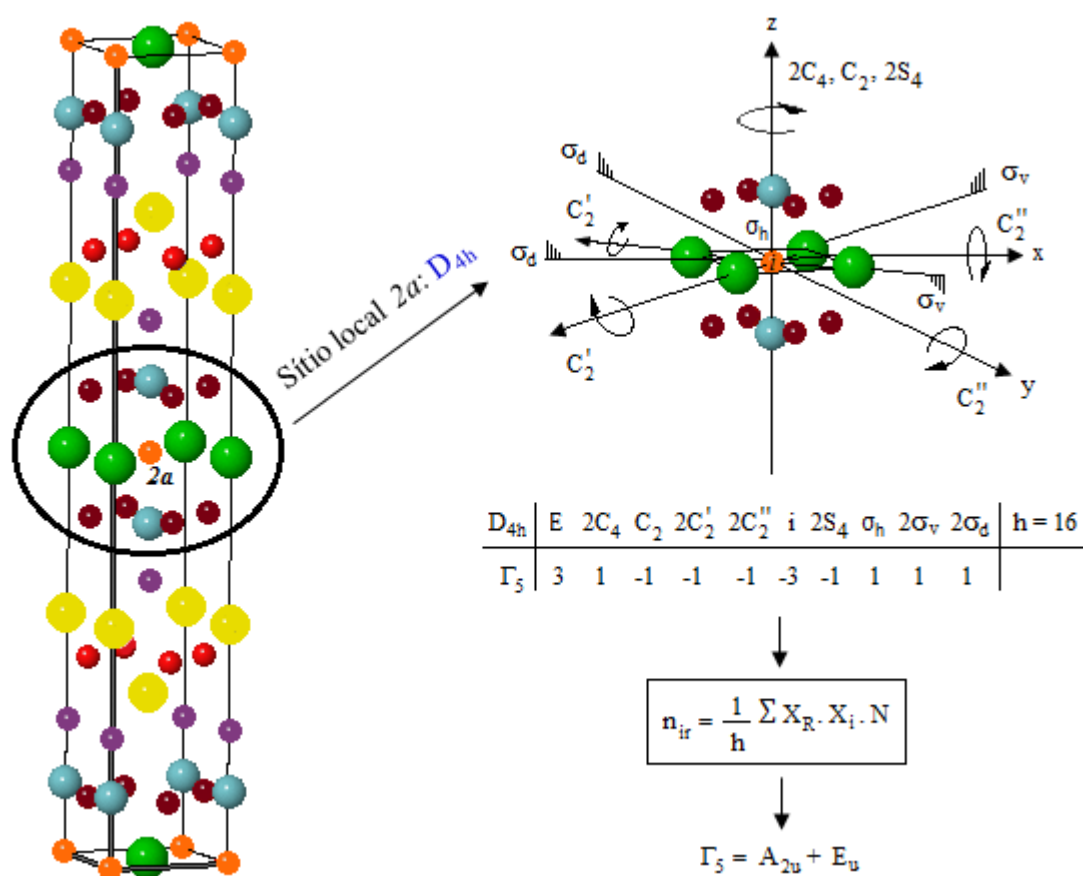
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 35 – Simetria do sítio local 2b



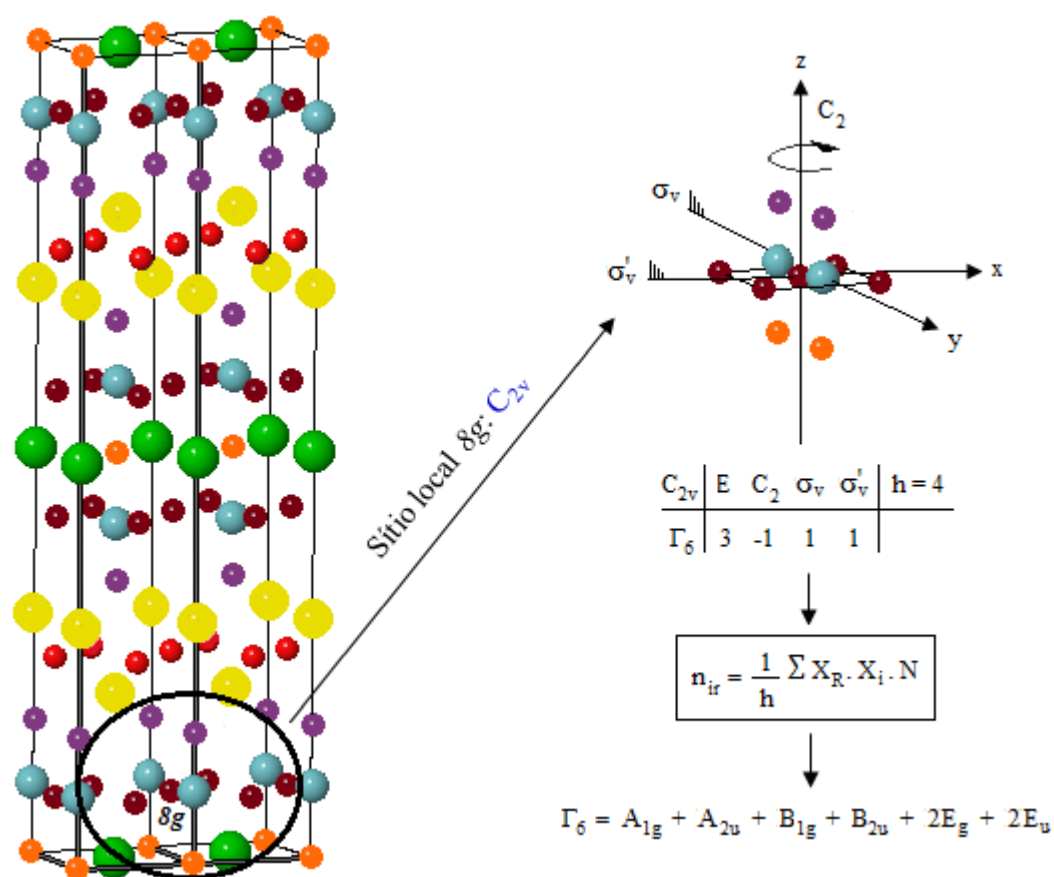
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 36 – Simetria do sítio local 2a



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 37 – Simetria do sítio local $8g$



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5 – Correlação para o grupo de fator D_{4h} e seus subgrupos locais

D _{4h}	D ₂ (C ₂ ^z +2C ₂)	D ₂ ['] (C ₂ ^z +2C ₂ ['])	C _{2v} ^v (C ₂ ^z +2σ _v)	C _{2v} ^d (C ₂ ^z +2σ _d)	C _{2v} (C ₂ +σ _h +σ _d)	C _{2v} ['] (C ₂ ['] +σ _h +σ _d)	D _{2h} (C ₂ ^z +2C ₂)	D _{2h} ['] (C ₂ ^z +2C ₂ ['])
A _{1g}	A	A	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A _g	A _g
A _{1u}	A	A	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	A _u	A _u
A _{2g}	B ₁	B ₁	A ₂	A ₂	B ₁	B ₁	B _{1g}	B _{1g}
A _{2u}	B ₁	B ₁	A ₁	A ₁	B ₂	B ₂	B _{1u}	B _{1u}
B _{1g}	A	B ₁	A ₁	A ₂	A ₁	B ₁	A _g	B _{1g}
B _{1u}	A	B ₁	A ₂	A ₁	A ₂	B ₂	A _u	B _{1u}
B _{2g}	B ₁	A	A ₂	A ₁	B ₁	A ₁	B _{1g}	A _g
B _{2u}	B ₁	A	A ₁	A ₂	B ₂	A ₂	B _{1u}	A _u
E _g	B ₂ + B ₃	B ₂ + B ₃	B ₁ + B ₂	B ₁ + B ₂	A ₂ + B ₂	A ₂ + B ₂	B _{2g} + B _{3g}	B _{2g} + B _{3g}
E _u	B ₂ + B ₃	B ₂ + B ₃	B ₁ + B ₂	B ₁ + B ₂	A ₁ + B ₁	A ₁ + B ₁	B _{2u} + B _{3u}	B _{2u} + B _{3u}
1	4	4	4	4	4	4	2	2
D _{4h}	C ₄	S ₄	C _{4h}	D ₄	C _{4v}	D _{2d} ['] (C ₂ ^z +2C ₂ ['] +σ _v)	D _{2d} (C ₂ ^z +2C ₂ +σ _d)	
A _{1g}	A	A	A _g	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	
A _{1u}	A	B	A _u	A ₁	A ₂	B ₁	B ₁	
A _{2g}	A	A	A _g	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	
A _{2u}	A	B	A _u	A ₂	A ₁	B ₂	B ₂	
B _{1g}	B	B	B _g	B ₁	B ₁	B ₁	B ₂	
B _{1u}	B	A	B _u	B ₂	B ₂	A ₁	A ₂	
B _{2g}	B	B	B _g	B ₂	B ₂	B ₂	B ₁	
B _{2u}	B	A	B _u	B ₂	B ₁	A ₂	A ₁	
E _g	E	E	E _g	E	E	E	E	
E _u	E	E	E _u	E	E	E	E	
1	4	4	2	2	2	2	2	

Fonte: Rousseau, Bauman e Porto (1981).

Tabela 6 – Resultados obtidos da análise do sítio local para os sistemas BBN e BBN:4%Er³⁺_xYb³⁺ em suas fases tetragonais $D_{4h}^{17} = I4/mmm$

Simetria local	Representação redutível para as coordenadas atômicas	Representação de simetria	Correlação para a representação de simetria (Γ_n)
D _{4h} [Ba(1)]	E 2C ₄ C ₂ 2C ₂ ' 2C ₂ '' i 2S ₄ σ _h 2σ _v 2σ _d 3 1 -1 -1 -1 -3 -1 1 1 1	A _{2u} ⊕ E _u	A _{2u} ⊕ E _u
D _{4h} [O(1)]	E 2C ₄ C ₂ 2C ₂ ' 2C ₂ '' i 2S ₄ σ _h 2σ _v 2σ _d 3 1 -1 -1 -1 -3 -1 1 1 1	A _{2u} ⊕ E _u	A _{2u} ⊕ E _u
C _{4v} [Ba(2)]	E 2C ₄ C ₂ 2σ _v 2σ _d 3 1 -1 1 1	A ₁ ⊕ E	A _{1g} ⊕ A _{2u} ⊕ E _g ⊕ E _u
C _{4v} [Nb(1)]	E 2C ₄ C ₂ 2σ _v 2σ _d 3 1 -1 1 1	A ₁ ⊕ E	A _{1g} ⊕ A _{2u} ⊕ E _g ⊕ E _u
C _{4v} [O(3)]	E 2C ₄ C ₂ 2σ _v 2σ _d 3 1 -1 1 1	A ₁ ⊕ E	A _{1g} ⊕ A _{2u} ⊕ E _g ⊕ E _u
D _{2d} [O(2)]	E 2S ₄ C ₂ 2C ₂ ' 2σ _d 3 -1 -1 -1 1	B ₂ ⊕ E	A _{2u} ⊕ B _{1g} ⊕ E _g ⊕ E _u
C _{2v} [O(4)]	E C ₂ σ _v σ' _v 3 -1 1 1	A ₁ ⊕ B ₁ ⊕ B ₂	A _{1g} ⊕ A _{2u} ⊕ B _{1g} ⊕ B _{2u} ⊕ 2E _g ⊕ 2E _u

Fonte: elaborado pelo autor.

Somando-se todas as representações de simetria dos grupos locais, teremos o total de modos do centro da zona de *Brillouin* (*Brillouin zone center modes*) do grupo pontual D_{4h} :

Γ_1 [Ba(1)]	=			A_{2u}	$\oplus$					E_u		
Γ_2 [O(1)]	=			A_{2u}	$\oplus$					E_u		
Γ_3 [Ba(2)]	=	A_{1g}	$\oplus$	A_{2u}	$\oplus$			E_g	$\oplus$	E_u		
Γ_4 [Nb(1)]	=	A_{1g}	$\oplus$	A_{2u}	$\oplus$			E_g	$\oplus$	E_u		
Γ_5 [O(3)]	=	A_{1g}	$\oplus$	A_{2u}	$\oplus$			E_g	$\oplus$	E_u		
Γ_6 [O(2)]	=			A_{2u}	$\oplus$	B_{1g}	$\oplus$		E_g	$\oplus$	E_u	
Γ_7 [O(4)]	=	A_{1g}	$\oplus$	A_{2u}	$\oplus$	B_{1g}	$\oplus$	B_{2u}	$\oplus$	$2E_g$	$\oplus$	$2E_u$
Γ_{Total}	=	$4A_{1g}$	$\oplus$	$7A_{2u}$	$\oplus$	$2B_{1g}$	$\oplus$	B_{2u}	$\oplus$	$6E_g$	$\oplus$	$8E_u$

Os modos acústicos correspondem às translações do cristal como um todo nas direções x, y e z. Conforme a tabela de caracteres irreduzíveis do grupo pontual D_{4h} (grupo de fator do BBN e dos sistemas co-dopados), os modos acústicos obtidos das representações das translações (x, y, z) serão:

$$\Gamma_{acústicos} = A_{2u} \oplus E_u$$

Na análise vibracional de sólidos cristalinos, os modos vibracionais em que os átomos se movem uns contra os outros, como num sistema massa-mola, são mais significativos do que os modos acústicos. Portanto, esses últimos devem ser excluídos ao final da análise, restando os seguintes modos óticos ativos (SALA, 2008):

$$\Gamma_{óticos} = 4A_{1g} \oplus 6A_{2u} \oplus 2B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus 6E_g \oplus 7E_u$$

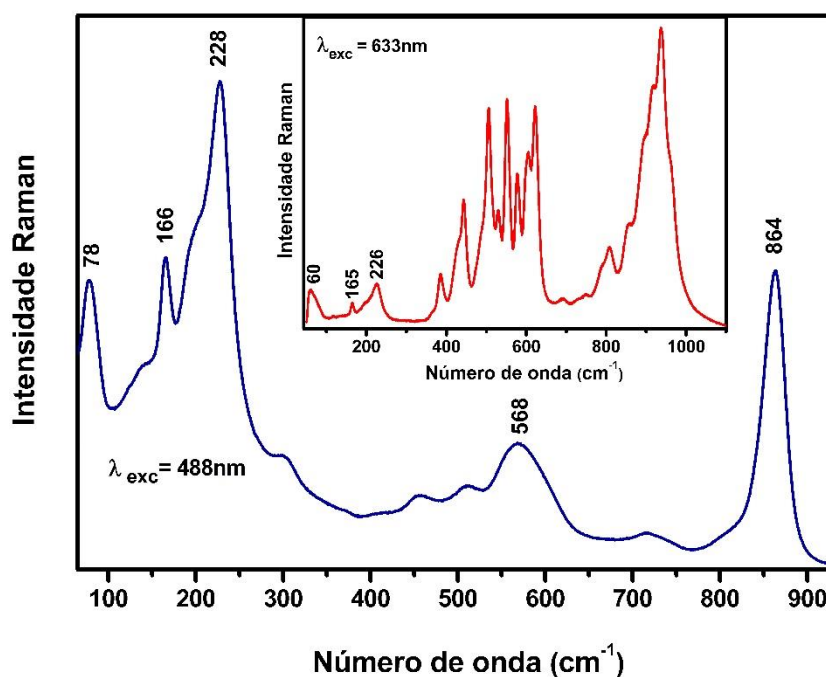
Desses 26 modos, B_{2u} é silencioso, ou seja, inativo nas espectroscopias Raman e Infravermelho. Portanto, são previstos:

12 modos ativos no Raman: $4A_{1g} \oplus 2B_{1g} \oplus 6E_g$

13 modos ativos no infravermelho: $6A_{2u} \oplus 7E_u$

O espectro Raman da fase BBN se encontra na Figura 38. Ele foi registrado a temperatura ambiente e sob excitação em 488nm, pois o uso da fonte de excitação em 633nm ativa o processo de fotoluminescência dos íons Ln^{3+} nos sistemas co-dopados. Na inserção da Figura 26 pode-se observar que os modos Raman em 60, 165 e 226 cm^{-1} da composição BBN8Y, sob excitação em 633nm, por exemplo, se tornam mais fracos, porém, ainda possível de serem observados. Entretanto, a partir de 300 cm^{-1} os demais modos Raman dessa amostra ou se encontram sobrepostos ou são bastante fracos a ponto de não serem mais visualizados, devido à presença das intensas bandas de emissão fotoluminescente do íon Er^{3+} (CUI; HOPE, 2015).

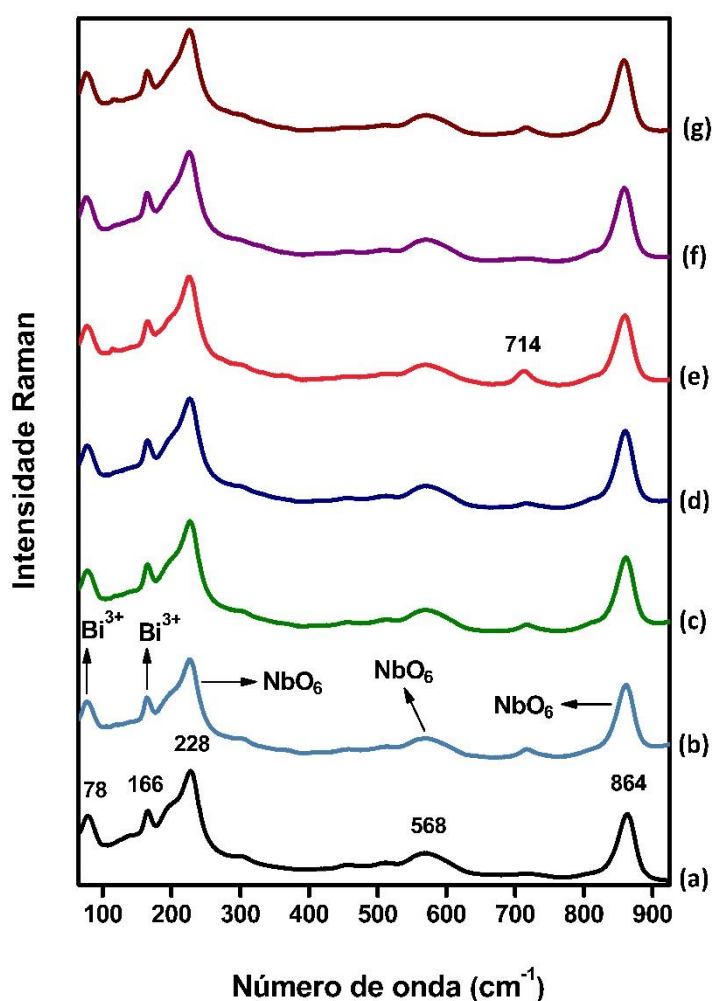
Figura 38 – Espectro Raman da fase BBN obtido sob excitação em 488nm a temperatura ambiente. A inserção mostra o espectro do fósforo BBN8Y registrado na linha de 633nm a temperatura ambiente



Fonte: elaborado pelo autor.

Para evitar a luminescência observada em 633nm, os espectros Raman do BBN puro e dos sistemas co-dopados foram registrados a temperatura ambiente e com a linha de excitação em 488nm. Na Figura 39, observa-se que os perfis de todos os espectros são semelhantes entre si e consistentes com os de outros ferroelétricos lamelares de bismuto. Além disso, dos 12 modos previstos teoricamente, apenas os cinco mais intensos e bem definidos em 78, 166, 228, 568 e 864 cm^{-1} podem ser facilmente identificados. Em parte, isso se deve às sobreposições de vibrações simétricas iguais (ou próximas), assim como às fracas intensidades de alguns modos fônons, como é o caso dos que ocorrem em 195, 305, 456, 510 e 714 cm^{-1} .

Figura 39 – Espectros Raman obtidos com linha de excitação em 488nm a temperatura ambiente. (a) BBN; (b) BBN4E; (c) BBN2Y; (d) BBN4Y; (e) BBN6Y; (f) BBN8Y; (g) BBN10Y



Fonte: elaborado pelo autor.

Contudo, levando-se em conta estas sobreposições, há uma boa aproximação entre o número de modos experimentais e aqueles previstos teoricamente.

O modo em 228cm^{-1} pode estar associado às vibrações internas dos grupos NbO_6 , refletindo provavelmente flexões de torção dessas estruturas (O—Nb—O). O modo em aproximadamente 568cm^{-1} está relacionado com as vibrações de flexões simétricas dos octaedros NbO_6 , enquanto que aquele em torno de 864cm^{-1} diz respeito aos estiramentos simétricos Nb—O desse grupo (GONZÁLEZ-ABREU et al., 2015; NAZAROV et al., 2010). Considerando-se que os modos situados abaixo de 200cm^{-1} estão associados aos elementos mais pesados da estrutura cristalina, o modo de camada rígida em 78cm^{-1} e o modo em 166cm^{-1} podem ser atribuídos, respectivamente, às vibrações dos cátions Bi^{3+} na camada fluorita (Bi_2O_2)²⁺ (LIU et al., 2007; MUNESWARAN; GIRIDHARAN, 2014) e às vibrações dos cátions Bi^{3+} nos sítios A (MAO et al., 2012).

Quanto aos modos de mais baixa intensidade, como é o caso daquele em 305cm^{-1} por exemplo, é possível que estejam relacionados com o grau de desordem estrutural conforme já reportado para materiais pertencentes à mesma família (GONZÁLEZ-ABREU et al., 2015).

A espectroscopia Raman apresenta uma considerável sensibilidade com relação às vibrações de rede e a quaisquer modificações estruturais sofridas pelo material (NAZAROV et al., 2010). Portanto, ela pode fornecer informações valiosas diante de eventuais variações nos modos vibracionais, como é o caso dos sítios de ocupação de íons de impureza após um processo de substituição catiônica (LIU et al., 2007). Em concordância com os resultados da difração de raios-X de pó dos sistemas investigados, pode-se concluir, pelos perfis dos espectros Raman da Figura 39, que todas as amostras co-dopadas mantêm o mesmo sistema cristalino da fase BBN pura, evidenciando a ausência de mudança estrutural significativa. Apenas um aumento acentuado na intensidade do modo fraco em 714cm^{-1} da amostra “e” ($\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{6\%Yb}^{3+}$) pode ser observado.

Sabe-se que, nos cristais as vibrações de rede envolvem tanto os modos internos (vibrações atômicas dentro de um agrupamento molecular) como os modos externos (movimentos de translação ou rotação de íons ou de agrupamentos moleculares) (SALA, 2008). Os modos internos no BBN podem ser representados pelas vibrações internas nas unidades NbO_6 do bloco perovskita, onde se encontram os átomos mais leves (O e Nb) e devem surgir em regiões de números de onda mais altos. Distorções de rede podem ocasionar o aparecimento de novos modos Raman devido a uma quebra de simetria local. No trabalho de HAN (HAN; ZOU; ZHAO, 1999), por exemplo, um modo que surge em 670cm^{-1} no

espectro Raman do BBN tetragonal I4/mmm pode estar relacionado com a ocorrência de uma distorção octaédrica NbO₆, a qual resulta em uma redução de simetria O_h para D_{3d}. As distorções de rede são causadas pela presença de impurezas naturais ou impostas (processos de dopagem e adição) e pela variação de temperatura sofrida pelo material. Isso causa um efeito similar ao efeito *Jahn-Teller*, onde uma distorção ao longo do eixo z e/ou no plano x-y se faz necessária para atingir uma maior estabilidade estrutural. Portanto, o próprio processo de síntese dos materiais em altas temperaturas, assim como a substituição de íons Ba²⁺ por íons Er³⁺ e Yb³⁺ relativamente menores tende a gerar distorções nas unidades NbO₆ com pequenas quebras de simetria local.

5.1.5 Propriedades fotoluminescentes up-conversion

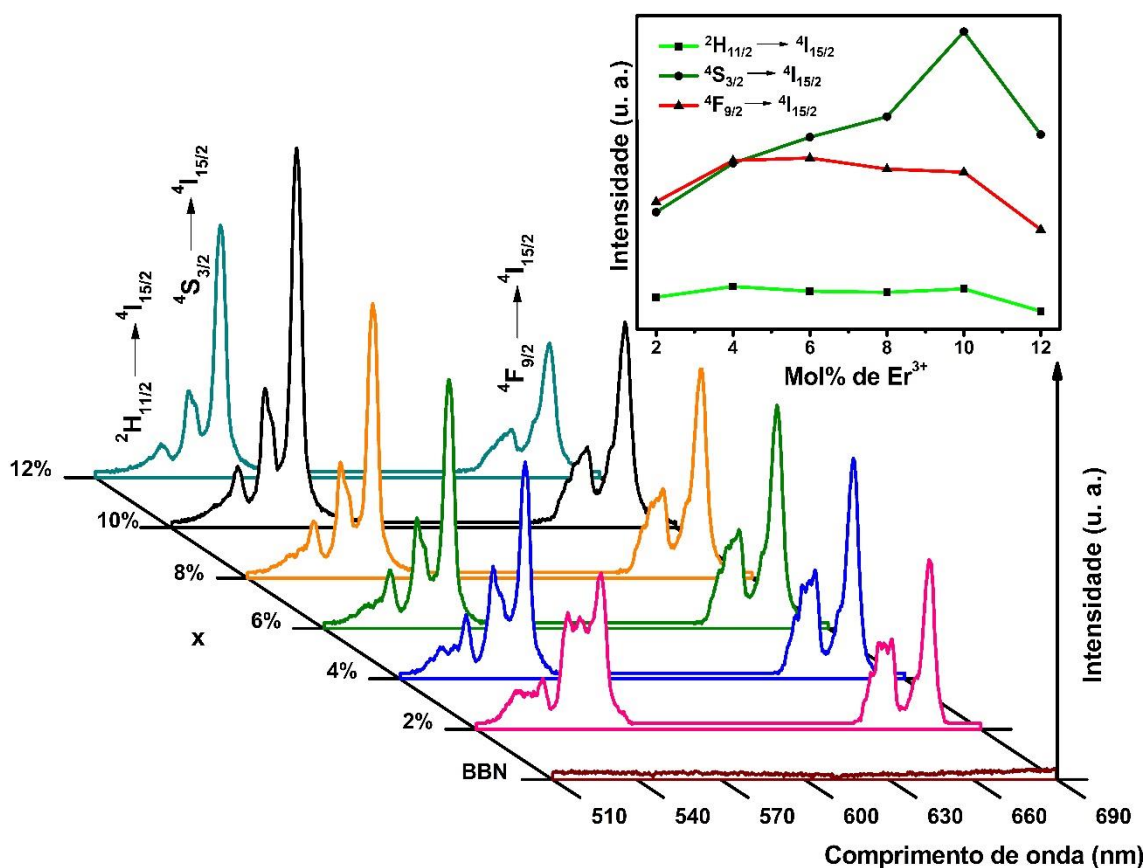
5.1.5.1 Fósforos BBN:xEr³⁺

O estudo das propriedades fotoluminescentes UC dos fósforos BBN:Er³⁺/Yb³⁺ se inicia com a investigação de uma série dopada unicamente com Er³⁺ – BBN:xEr³⁺ (x = 2, 4, 6, 8, 10 e 12mol%). Os espectros de emissão UC dos fósforos BBN:2%Er³⁺ (BBN2E), BBN:4%Er³⁺ (BBN4E), BBN:6%Er³⁺ (BBN6E), BBN:8%Er³⁺ (BBN8E), BBN:10%Er³⁺ (BBN10E) e BBN:12%Er³⁺ (BBN12E) se encontram na Figura 40. Eles foram registrados à temperatura ambiente e sob excitação de um laser de estado sólido com $\lambda = 980\text{nm}$ ajustado na potência de 1,62mW (206,3mW/cm²). Como esperado, nenhum processo fotoluminescente é observado para a fase BBN pura. Por outro lado, os espectros das amostras dopadas revelam três conjuntos de bandas de emissão UC distintos no intervalo entre 515–686nm aproximadamente, as quais têm sua origem nas transições eletrônicas internas 4f-4f dos íons Er³⁺. As bandas centradas em 528nm (1º conjunto) e 548nm (2º conjunto) correspondem à emissão de luz verde e são atribuídas às transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente. A terceira banda, em torno de 664nm (3º conjunto), corresponde à emissão de luz vermelha e é atribuída à transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Cada conjunto de bandas decorre do efeito *Stark*, ou seja, do desdobramento do nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ em mais componentes (neste caso, em no máximo $J + 1/2 = 8$ componentes) devido à influência do campo cristalino. O número total de componentes está vinculado ao ambiente químico dos íons Er³⁺.

O comportamento das intensidades das emissões UC em função da concentração de Er³⁺ está ilustrado na inserção da Figura 40. De acordo com o gráfico, o efeito de saturação do íon ativador Er³⁺ na rede hospedeira BBN (*quenching effect*) ocorre na concentração de

10mol%, a partir da qual, as emissões em 528nm ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), 548nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e 660nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) diminuem de intensidade. O fato é que, nas altas concentrações de Er^{3+} as distâncias interatômicas $Er^{3+}-Er^{3+}$ diminuem e isso dá condições para o aumento da probabilidade de relaxações cruzadas não-radiativas (CR) ocorrendo entre íons Er^{3+} mais próximos na rede cristalina, conforme descrito pelas teorias de *Dexter* e *Miyakawa* (DEXTER, 1953; MIYAKAWA; DEXTER, 1970).

Figura 40 – Espectros de emissão UC dos fósforos BBN2E, BBN4E, BBN6E, BBN8E, BBN10E e BBN12E registrados sob excitação em 980nm e potência de 1,62mW (206,3mW/cm²). Inserção: variação da intensidade fotoluminescente UC com a concentração de Er^{3+}



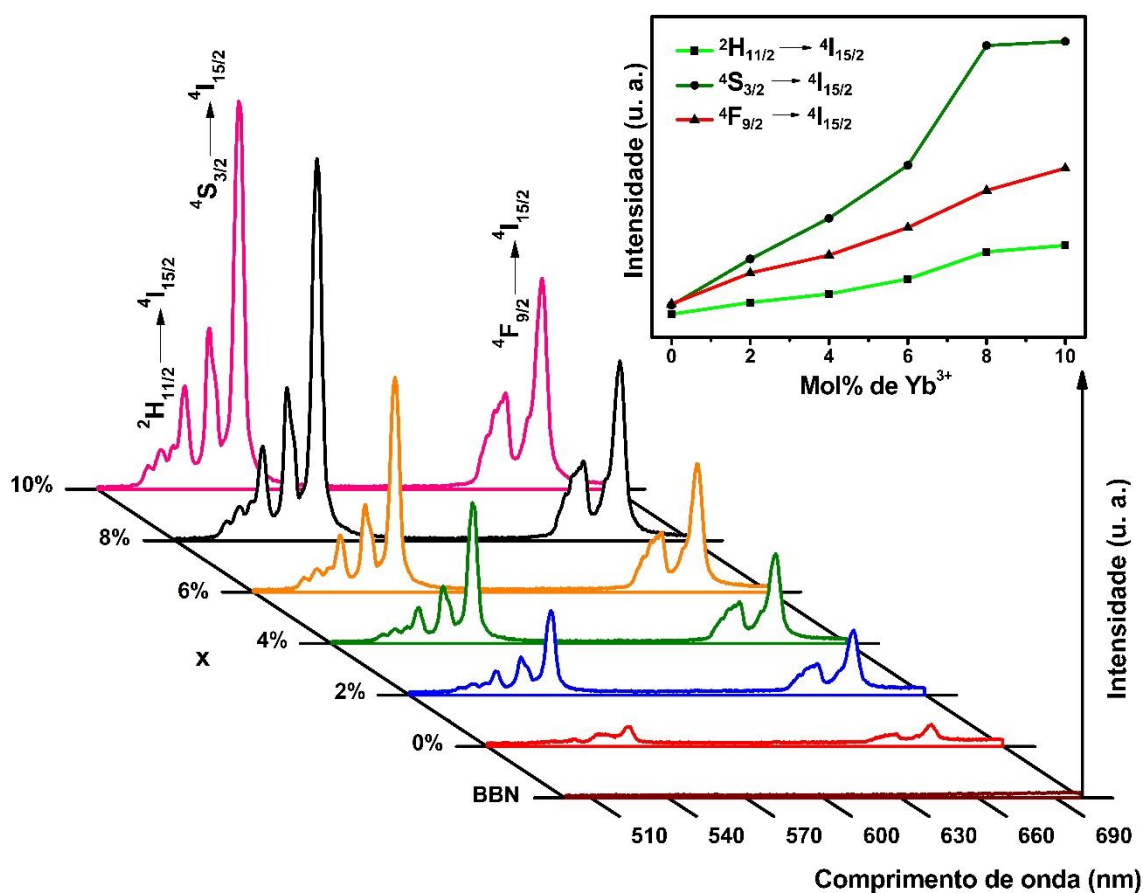
Fonte: elaborado pelo autor.

A escolha da composição BBN4E para o estudo com o íon sensibilizador Yb^{3+} (seção seguinte) se deve a uma boa relação custo-benefício, uma vez que contém a segunda menor concentração de Er^{3+} da série e apresenta um espectro de emissão UC com intensidades fotoluminescentes razoáveis e adequadamente definido para o cálculo das coordenadas cromáticas.

5.1.5.2 Fósforos BBN:4%Er³⁺xYb³⁺

Os espectros de emissão UC da série sensitzada BBN:4%Er³⁺xYb³⁺ (x = 0, 2, 4, 6, 8 e 10mol%) foram registrados nas mesmas condições experimentais da série BBN:xEr³⁺ e estão dispostos na Figura 41.

Figura 41 – Espectros de emissão UC dos fósforos BBN4E, BBN2Y, BBN4Y, BBN6Y, BBN8Y, BBN10Y registrados sob excitação em 980nm e potência de 1,62mW (206,3mW/cm²). Inserção: variação da intensidade fotoluminescente UC com a concentração de Yb³⁺



Fonte: elaborado pelo autor.

Comparando-se o perfil espectral das amostras, percebe-se claramente que, aquelas que foram co-dopadas com Yb³⁺ apresentam bandas de emissão UC com intensidades consideravelmente maiores do que as das bandas correspondentes da amostra dopada unicamente com Er³⁺ (BBN4E). A inserção da Figura 30 apresenta as variações das

intensidades das emissões UC em função da concentração de Yb^{3+} . O gráfico revela que um aumento da concentração do íon sensitizador promove um aumento contínuo e significativo nas intensidades de todas as bandas de emissão UC, especialmente na intensidade da banda referente a emissão verde dominante ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) no intervalo entre 6 e 8mol%. Isso se deve à alta eficiência do mecanismo de transferência de energia não-radiativa (ET): $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ e à ausência do efeito de saturação do íon Yb^{3+} na rede BBN. Portanto, não há indícios da presença de processos de relaxação cruzada (CR) entre íons Yb^{3+} vizinhos que afetem o mecanismo ET de forma significativa, a ponto de causar uma diminuição na intensidade das bandas de emissão com o aumento da concentração. De fato, apesar da eficiência do processo de luminescência geralmente decrescer em concentrações mais altas de impureza (RONDA, 2008), o *quenching* do íon sensitizador não foi observado no sistema investigado (mesmo em valores testados acima de 20mol% de Yb^{3+} a concentração de saturação não foi atingida). Assim, a composição BBN10Y detém as bandas UC mais intensas da série, apresentando aumentos de aproximadamente 14, 20 e 10 vezes nas emissões em 528, 548 e 664nm, respectivamente, em relação a composição sem Yb^{3+} (BBN4E). Isso indica que as emissões verdes em 528 e 548nm são as mais favorecidas com a co-dopagem e, conforme o aumento contínuo das razões das intensidades $I_{528\text{nm}}/I_{664\text{nm}}$ e $I_{548\text{nm}}/I_{664\text{nm}}$ observado até 8mol% (Tabela 7 e Figura 42), elas se tornam relativamente mais intensas que a emissão vermelha à medida que o teor de Yb^{3+} aumenta na rede hospedeira.

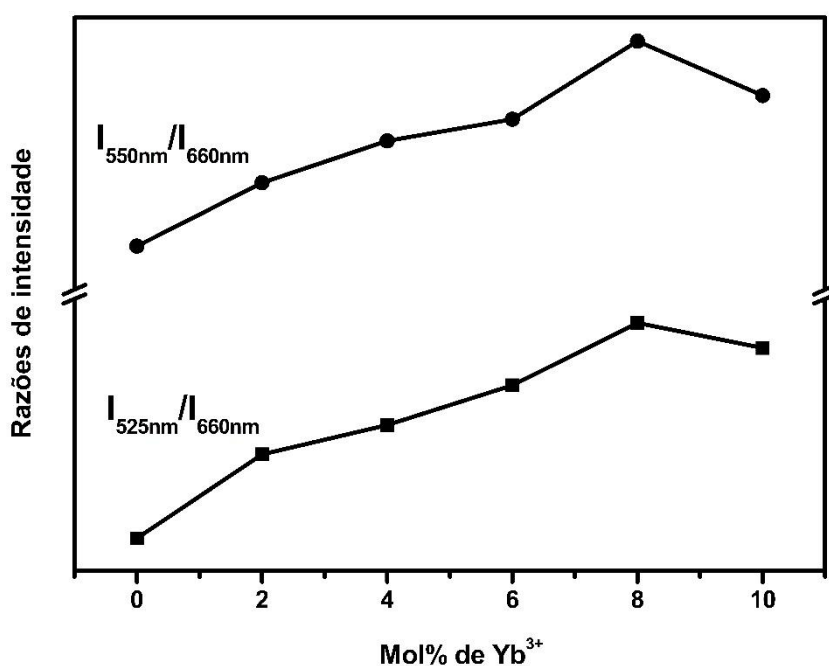
Tabela 7 – Intensidades (u. a) das emissões UC verdes e da emissão UC vermelha da série BBN:4% Er^{3+} x Yb^{3+} , e suas razões em função da concentração de Yb^{3+} . Potência de excitação: 1,62mW (206,3mW/cm²)

Fósforo	I_{528nm}	I_{548nm}	I_{664nm}	I_{528nm}/I_{664nm}	I_{548nm}/I_{664nm}
BBN4E	151	649	625	0,242	1,04
BBN2Y	807	3205	2306	0,350	1,39
BBN4Y	1324	5532	3415	0,388	1,62
BBN6Y	2142	8490	4876	0,439	1,74
BBN6Y	3611	15124	6959	0,519	2,17
BBN10Y	4021	15418	8265	0,487	1,87

Fonte: elaborado pelo autor.

Com relação a maior concentração de Yb^{3+} da série (amostra BBN10Y), as razões $I_{\text{verde}}/I_{\text{vermelho}}$ sofrem uma redução e atingem valores logo abaixo daqueles da composição BBN8Y. Isso indica que a emissão vermelha em 664nm aumenta mais em intensidade do que as emissões verdes quando 10mol% de Yb^{3+} estão presentes. Tal comportamento está relacionado com a presença de processos de transferência de energia não-radiativa (ET) do tipo $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ que afetam o preenchimento/despreenchimento de certos níveis emissores, como uma consequência da diminuição nas distâncias interatômicas $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ em mais altas concentrações do sensibilizador (DEXTER, 1953; MIYAKAWA; DEXTER, 1970). Isso será mostrado na discussão do mecanismo fotoluminescente proposto para o sistema co-dopado $\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{xYb}^{3+}$.

Figura 42 – Razões das intensidades das emissões UC dos sistemas $\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{xYb}^{3+}$ em função da concentração do sensibilizador. Potência de excitação: 1,62mW (206,3mW/cm²)



Fonte: elaborado pelo autor.

Devido a uma mistura de emissões verdes e vermelha presentes nas amostras investigadas, todas elas emitem uma cor resultante verde-amarelada com pequenas variações de tonalidade em função das pequenas diferenças nas razões $I_{\text{verde}}/I_{\text{vermelho}}$. De acordo com a teoria colorimétrica, a cor de qualquer objeto pode ser convenientemente especificada pelas

coordenadas de cromaticidade (x, y) da Comissão Internacional de *L' Eclairage* (CIE) marcadas em um diagrama de cromaticidade (DUTTA; SOM; SHARMA, 2013). Como a cor dos objetos depende tanto do observador padrão (elemento que representa a sensibilidade do olho humano com relação a mistura das três cores primárias: vermelho, verde e azul) como da iluminação presente (diferentes fontes luminosas causam mudanças significativas na aparência da cor), o sistema CIE padronizou alguns observadores e iluminantes no intuito de reduzir essa complexidade. Em 1931, ele criou o observador padrão 2º e os iluminantes A, B, C. Em 1964, foi criado o observador padrão 10º, e os iluminantes padrões de luz do dia série D definidos com base em medições que levam em consideração a localização geográfica, os horários de medição e as condições atmosféricas e climáticas. Dentre os iluminantes D, o D65 é o padrão recomendado pela CIE. Ele possui uma temperatura de cor correlata de 6504K e é utilizado para representar a média da luz do dia nas regiões espectrais do visível e UV até 300nm (FUNDAMENTOS DA COLORIMETRIA, 2019).

Em 1931, o sistema CIE também desenvolveu as fórmulas para o cálculo das coordenadas de cromaticidade (x, y) e dos valores triestímulos (X, Y, Z):

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (16)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (17)$$

$$X = \int_{400}^{720} P(\lambda)x'(\lambda)d\lambda \quad (18)$$

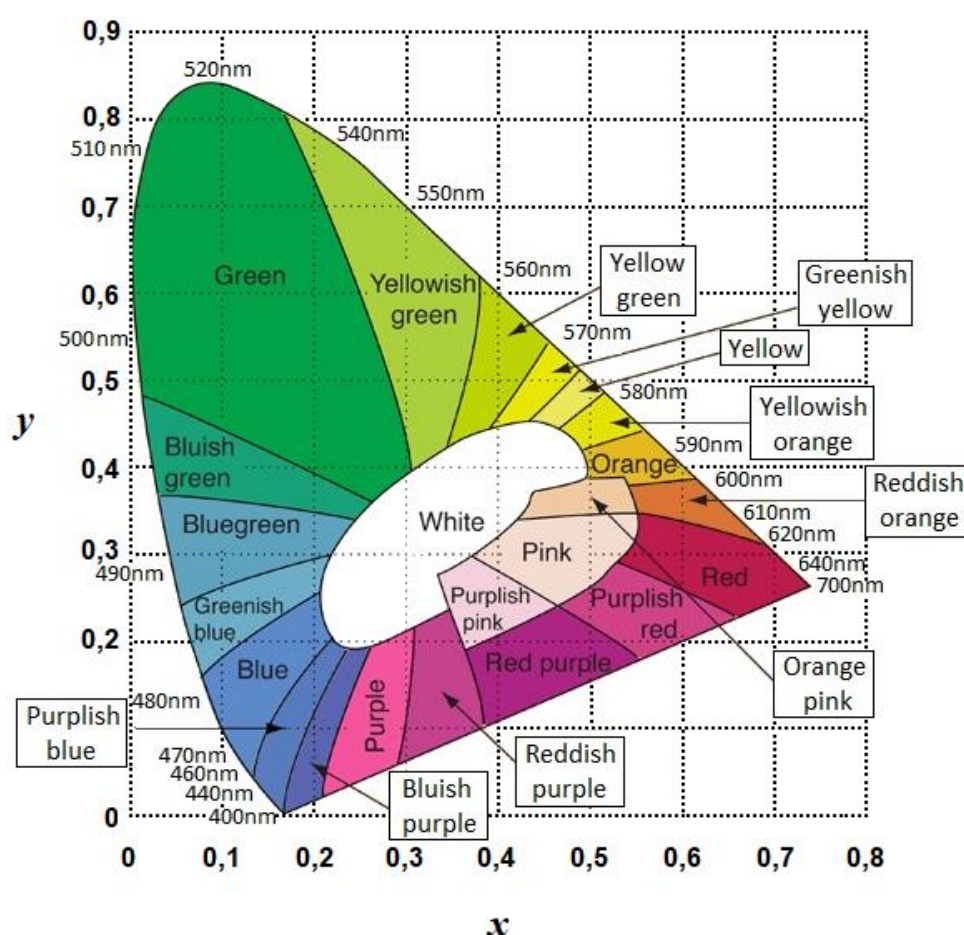
$$Y = \int_{400}^{720} P(\lambda)y'(\lambda)d\lambda \quad (19)$$

$$Z = \int_{400}^{720} P(\lambda)z'(\lambda)d\lambda \quad (20)$$

em que λ é o comprimento de onda da luz monocromática equivalente, $P(\lambda)$ é a densidade espectral de potência, e $x'(\lambda), y'(\lambda), z'(\lambda)$ são quantidades adimensionais definidas no CIE 1931, denominadas funções de correspondência de cores (GUO et al., 2004). As equações 18, 19 e 20 representam o grau de estimulação necessário para corresponder à cor de $P(\lambda)$. Assim, $X,$

Y e Z fornecem valores de estimulação (ou seja, de energia) para cada uma das três cores primárias para combinar com a cor de $P(\lambda)$. Os valores triestímulos são armazenados na proporção das cores primárias e não nas quantidades específicas de cada cor primária individual. Isso foi feito para o espaço CIE 1931 XYZ, e o diagrama de cromaticidade CIE 1931 x - y resultante é a ferramenta mais comumente usada para descrever a cor na espectroscopia atual (VISHWAKARMA et al., 2015). Em síntese, a teoria triestímulo consiste em reproduzir todas as cores visíveis com combinações lineares monoespectrais das cores primárias – vermelho, verde e azul.

Figura 43 – Diagrama de cromaticidade CIE



Fonte: Sistema de Cor C.I.E (2019).

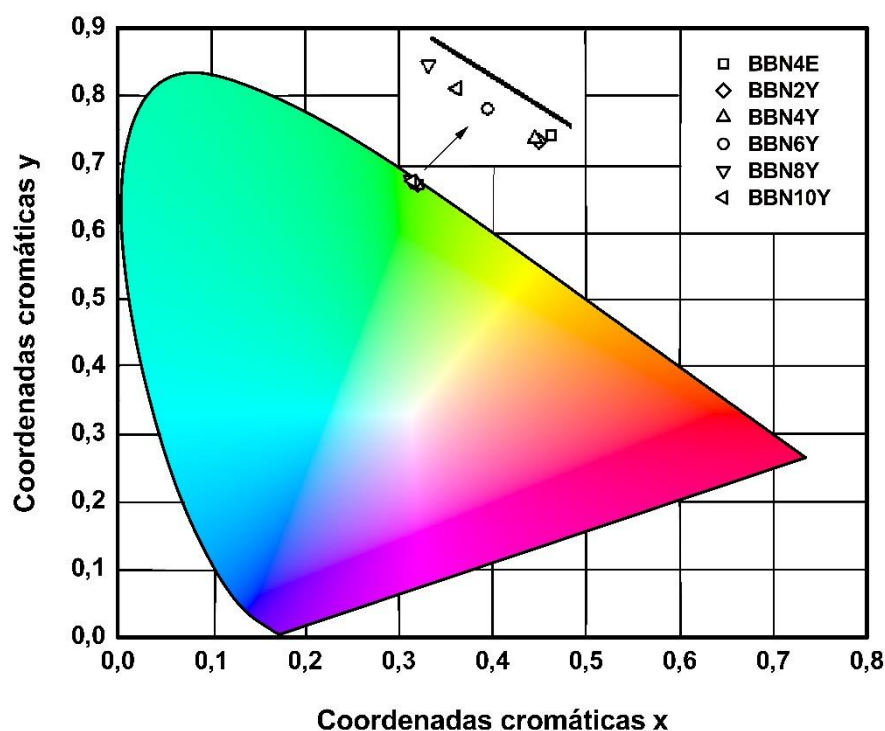
O diagrama de cromaticidade é a projeção do plano $(X + Y + Z) = 1$ no plano (X, Y) e mostra x e y para todos os valores de cromaticidade visível. Assim, todas as cores, seja na forma de

pigmento ou de luz, assumem uma posição correspondente em alguma região do diagrama podendo ser descritas por coordenadas gráficas (REPRESENTAÇÕES DE CORES, 2019).

Na Figura 43, encontra-se representado um diagrama de cromaticidade CIE 1931 com regiões de cores aproximadas. No diagrama, a cor branca assume a região central. Qualquer ponto situado exatamente na borda espectral corresponde a uma cor completamente saturada, ou seja, a uma cor pura espectralmente (pureza 100%). Por outro lado, qualquer ponto que não esteja localizado nas bordas do diagrama representa uma mistura colorida e, nesse caso, a cor se torna menos saturada (pureza de cor abaixo de 100%) (SENSORIAMENTO REMOTO, 2019; SISTEMA DE COR C.I.E, 2019).

O diagrama CIE 1931 da Figura 44 pertence a série BBN:4%Er³⁺xYb³⁺ (x = 0, 2, 4, 6, 8 e 10mol%) sob as condições especificadas de excitação.

Figura 44 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 com as coordenadas cromáticas calculadas para as emissões UC da série BBN:4%Er³⁺xYb³⁺ sob excitação em 980nm. Potência de bombeamento: 1,62mW (206,3mW/cm²)



Fonte: elaborado pelo autor.

Nele, as coordenadas de cromaticidade (x, y) de cada membro da série foram calculadas a partir das equações 16 e 17 que envolvem os valores triestímulos X, Y e Z obtidos a partir dos

respectivos espectros de emissão UC experimentais (LEI et al., 2005). Todas as coordenadas estão localizadas na região do verde-amarelado (*yellowish green*, conforme Figura 43), como esperado para sistemas que envolvem uma mistura de emissões predominantemente verde e vermelha com razões de intensidade $I_{\text{verde}}/I_{\text{vermelho}}$ variando em uma dada faixa. Os pequenos deslocamentos de x e y observados nos sistemas são resultado da variação da concentração de Yb^{3+} , e estão associados a alterações na proporção dos valores triestímulos.

Os valores de X , Y e Z para as emissões dos fósforos da série $\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{xYb}^{3+}$ são apresentados na Tabela 8.

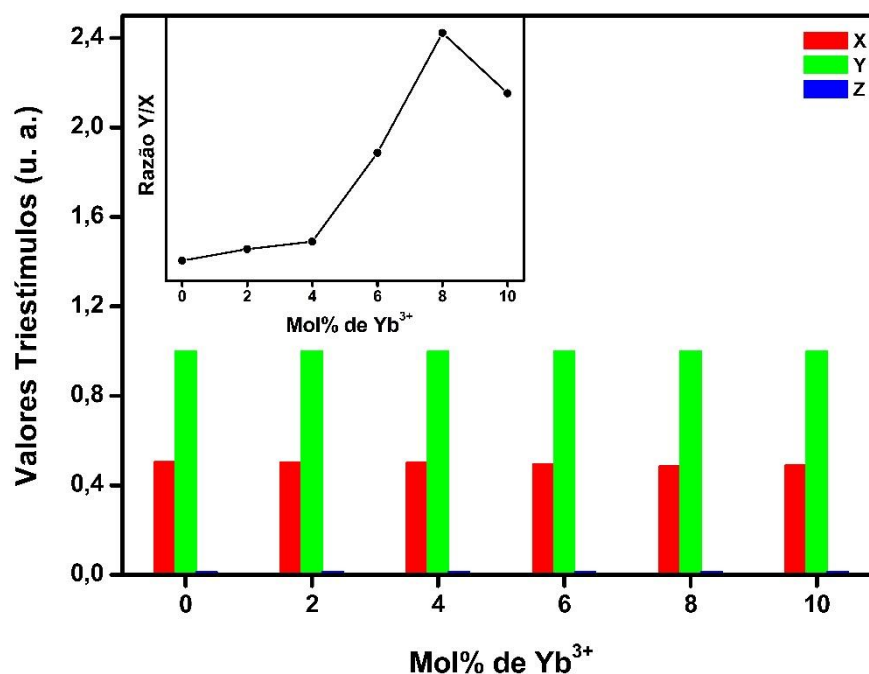
Tabela 8 – Valores triestímulos da série $\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{xYb}^{3+}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$ e $10\text{mol\%}$) obtidos em $1,62\text{mW}$ ($206,3\text{mW/cm}^2$)

Fósforo	X	Y	Z
BBN4E	4075,738	8058,662	111,3962
BBN2Y	15338,11	30389,46	482,7861
BBN4Y	25771,14	51128,95	806,2627
BBN6Y	38809,48	78232,30	1248,697
BBN8Y	66121,09	136127,3	2089,791
BBN10Y	71500,98	145664,3	2350,741

Fonte: elaborado pelo autor.

Como a contribuição de Z na proporção das cores primárias é muito pequena em comparação a de X e Y nos sistemas investigados, pode-se afirmar que as mudanças mais significativas na proporção $X:Y:Z$ ocorrem entre X e Y e se encontram no fósforo com $8\text{mol\%}$ de Yb^{3+} . Nessa composição, a razão Y/X aumenta razoavelmente (Figura 45 e sua inserção). Isso se traduz em um aumento da intensidade relativa das emissões UC verdes desse fósforo em 528 e 548nm , causando o maior deslocamento de coordenadas cromáticas da série tomando-se como referência a amostra não sensibilizada (BBN4E) (inserção da Figura 44).

Figura 45 – Valores triestímulos normalizados ($Y = 1,000000$) como uma função da concentração de Yb^{3+} na série $\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{xYb}^{3+}$. Potência de excitação: 1,62mW ($206,3\text{mW/cm}^2$). Inserção: dependência da razão Y/X na concentração de Yb^{3+}



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 9 se encontram os valores das coordenadas cromáticas dos fósforos co-dopados que estão localizadas na região do verde-amarelado.

Tabela 9 – Coordenadas cromáticas, temperatura de cor correlata e pureza de cor obtidas dos sistemas $\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{xYb}^{3+}$ bombeados a 1,62mW ($206,3\text{mW/cm}^2$)

Fósforo	(x, y)	λ_d	TCC	PC
BBN4E	(0,3214; 0,6686)	552,8nm	5686K	98,5%
BBN2Y	(0,3205; 0,6680)	552,7nm	5662K	98,1%
BBN4Y	(0,3202; 0,6683)	552,6nm	5702K	98,1%
BBN6Y	(0,3167; 0,6716)	552,1nm	5750K	98,1%
BBN8Y	(0,3123; 0,6764)	551,5nm	5808K	98,3%
BBN10Y	(0,3144; 0,6738)	551,8nm	5781K	98,1%

Fonte: elaborado pelo autor.

Além das coordenadas, também são apresentados outros parâmetros relevantes como os valores de temperatura de cor correlata (*TCC*) e de pureza de cor (*PC*).

A temperatura de cor correlata (expressa em Kelvins) é definida como a temperatura de um radiador perfeito ou Planckiano (corpo negro) quando ele tem aparência de cor mais próxima da de uma fonte de luz não incandescente, sob condições específicas de observação (FUNDAMENTOS DE ESPECTRORADIOMETRIA, 2019). Portanto, ela fornece uma boa indicação da aparência geral da luz emitida pela fonte, ou melhor, da tonalidade de cor que ela apresenta ao ambiente. Quanto mais alta a temperatura de cor correlata, mais clara é a tonalidade de cor da luz. Segundo a indústria de iluminação, lâmpadas com temperatura de cor correlata entre 2700–4000K fornecem luzes “quentes”, ao passo que, aquelas com valores entre 4000–6500K fornecem luzes “frias” (AZAM; RAI, 2018). Os valores de *TCC* na Tabela 9 foram calculados utilizando-se a equação polinomial de *McCamy* (GUO et al., 2004; MARIYAPPAN; ARUNKUMAR; MARIMUTHU, 2018; MCCAMY, 1992; PISARSKA et al., 2018):

$$TCC = -449n^3 + 3525n^2 - 6823,3n + 5520,33 \quad (21)$$

em que $n = (x - x_e)/(y - y_e)$, (x, y) são as coordenadas cromáticas da luz emitida e $(x_e = 0,3320, y_e = 0,1858)$ são as coordenadas do epicentro das linhas de isotemperatura.

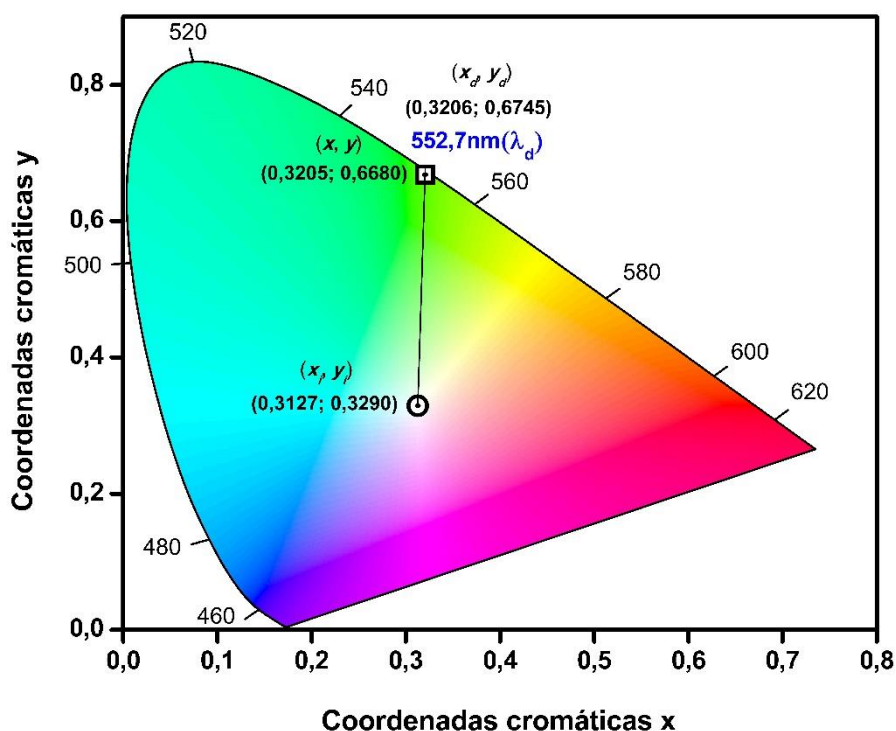
A pureza de cor da cor dominante ou saturação de cor também é um parâmetro relevante para a avaliação do desempenho de um fósforo. Ela indica a quantidade de luz branca misturada ao matiz. O matiz se relaciona com o comprimento de onda dominante entre todos os que compõem a percepção da cor, ou seja, a cor dominante, e está bem próximo do termo geral “cor” (GONZALEZ, 2009). *PC* é definido como:

$$PC/100\% = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2 + (y_d-y_i)^2}} \quad (22)$$

em que (x, y) e (x_i, y_i) são as coordenadas cromáticas da luz emitida e da luz branca padrão no iluminante utilizado, respectivamente, e (x_d, y_d) são as coordenadas cromáticas do comprimento de onda dominante (λ_d). λ_d é um ponto de interseção localizado no perímetro do diagrama CIE que pode ser definido como o comprimento de onda de luz monocromática que tem a mesma cor aparente da fonte de luz. Ele é estimado traçando-se uma linha reta de (x_i, y_i)

a (x, y) até interceptar a borda do diagrama CIE, como ilustrado no exemplo da Figura 46 (SURESH KUMAR et al., 2010b).

Figura 46 – Determinação do comprimento de onda dominante e suas coordenadas cromáticas para a amostra BBN2Y bombeada a 1,62mW (206,3mW/cm²). Procedimento semelhante foi utilizado para a determinação de λ_d e (x_d, y_d) dos demais fósforos da série

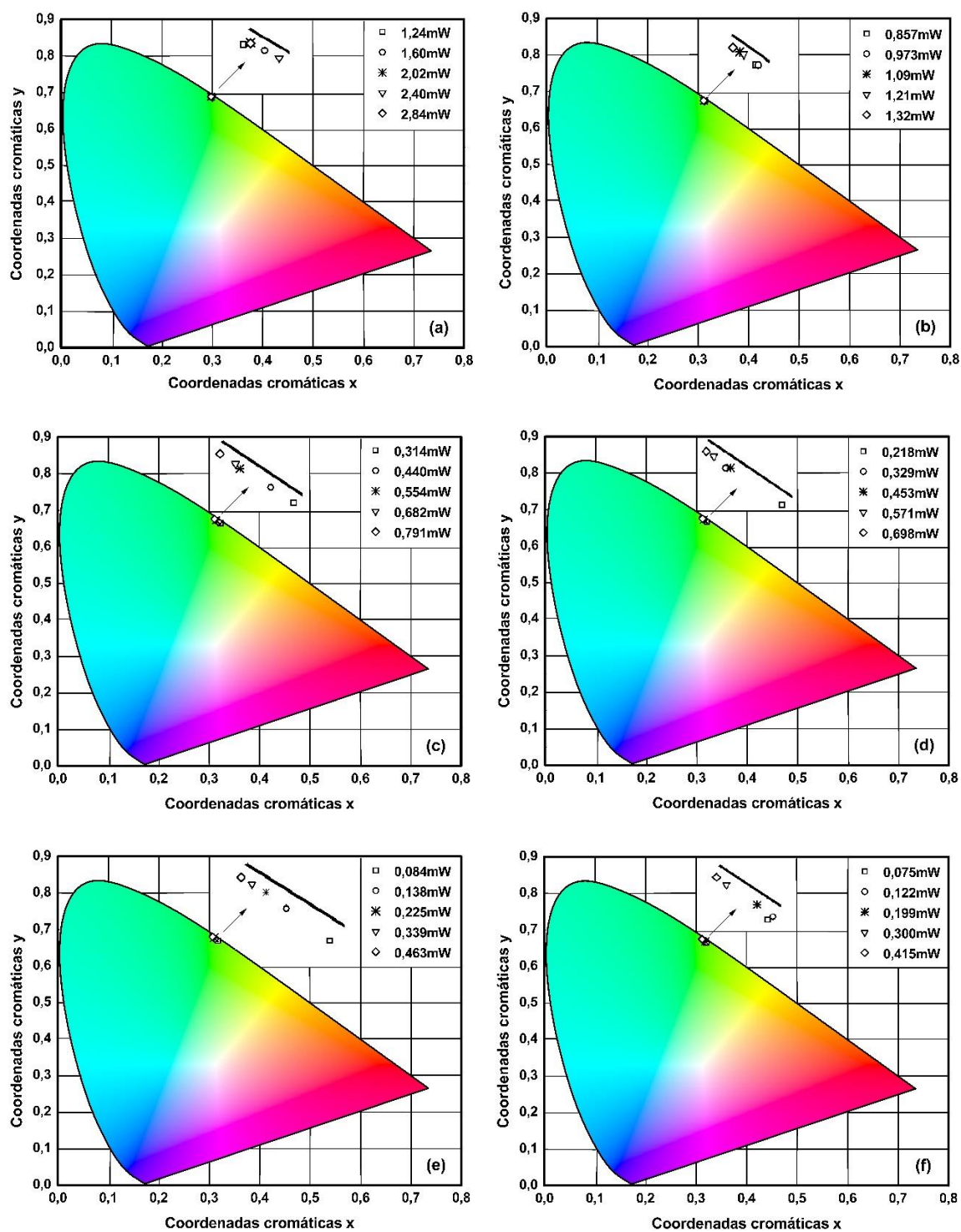


Fonte: elaborado pelo autor.

Com base nos valores de TCC (5686K–5781K) e nos altos percentuais de saturação de cor (média de 98,2%) nas condições especificadas de excitação, os fósforos cerâmicos $BBN:4\%Er^{3+}xYb^{3+}$ são caracterizados pelas luzes de altas tonalidades de cor e pouca luz branca misturada aos matizes, ou seja, cores de alta pureza. Portanto, eles se apresentam como possíveis candidatos para atuar como emissores de luz verde-amarelada fria em dispositivos óticos e iluminação de estado sólido.

Os parâmetros da Tabela 9 também foram investigados mediante a variação da potência de bombeamento das amostras. Conforme ilustrado nos diagramas CIE 1931 (Figura 47), são observadas apenas variações sutis nas coordenadas cromáticas de todos os fósforos com o aumento da potência, de forma que elas permanecem dentro da região do verde-

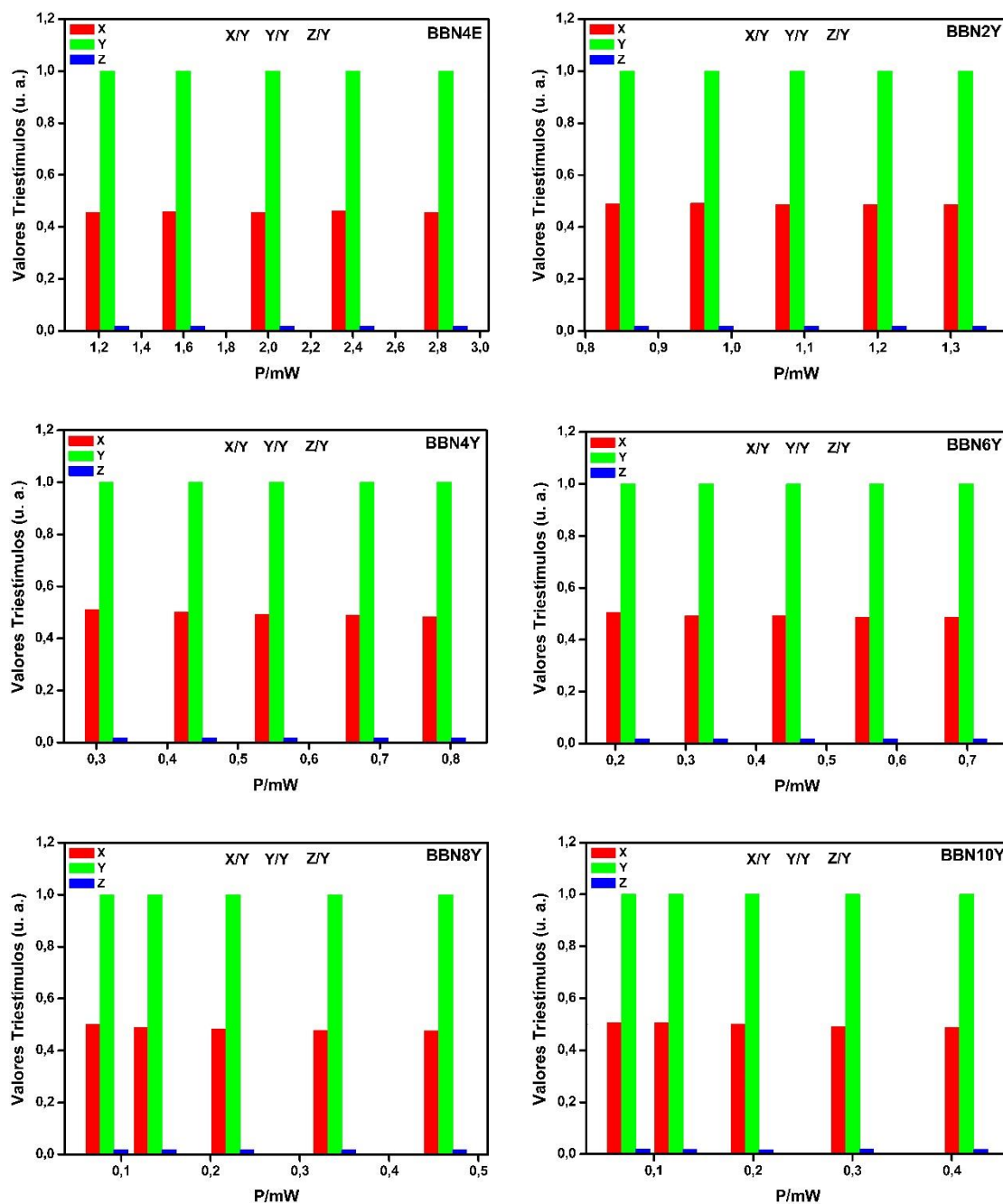
Figura 47 – Diagramas de cromaticidade CIE 1931 com coordenadas cromáticas calculadas em várias condições de potência para as emissões UC dos fósforos: (a) BBN4E; (b) BBN2Y; (c) BBN4Y; (d) BBN6Y; (e) BBN8Y; (f) BBN10Y. Excitação em 980nm



Fonte: elaborado pelo autor.

amarelado. Dessa forma, as diferentes condições de bombeamento utilizadas nas amostras investigadas parecem não modular substancialmente os valores triestímulos das luzes emitidas como mostram os gráficos da Figura 48.

Figura 48 – Valores triestímulos normalizados ($Y = 1,000000$) da série $\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{xYb}^{3+}$ como uma função da potência de excitação



Fonte: elaborado pelo autor.

Consequentemente, os valores de temperatura de cor correlata e de pureza de cor dos fósforos não devem variar significativamente nessas condições. Como exemplo, na Tabela 10 são apresentadas as pequenas variações dos parâmetros (x, y) , TCC e PC referentes a composição BBN8Y, a qual apresenta uma boa emissão UC e o maior valor de pureza de cor dentre os materiais co-dopados da série.

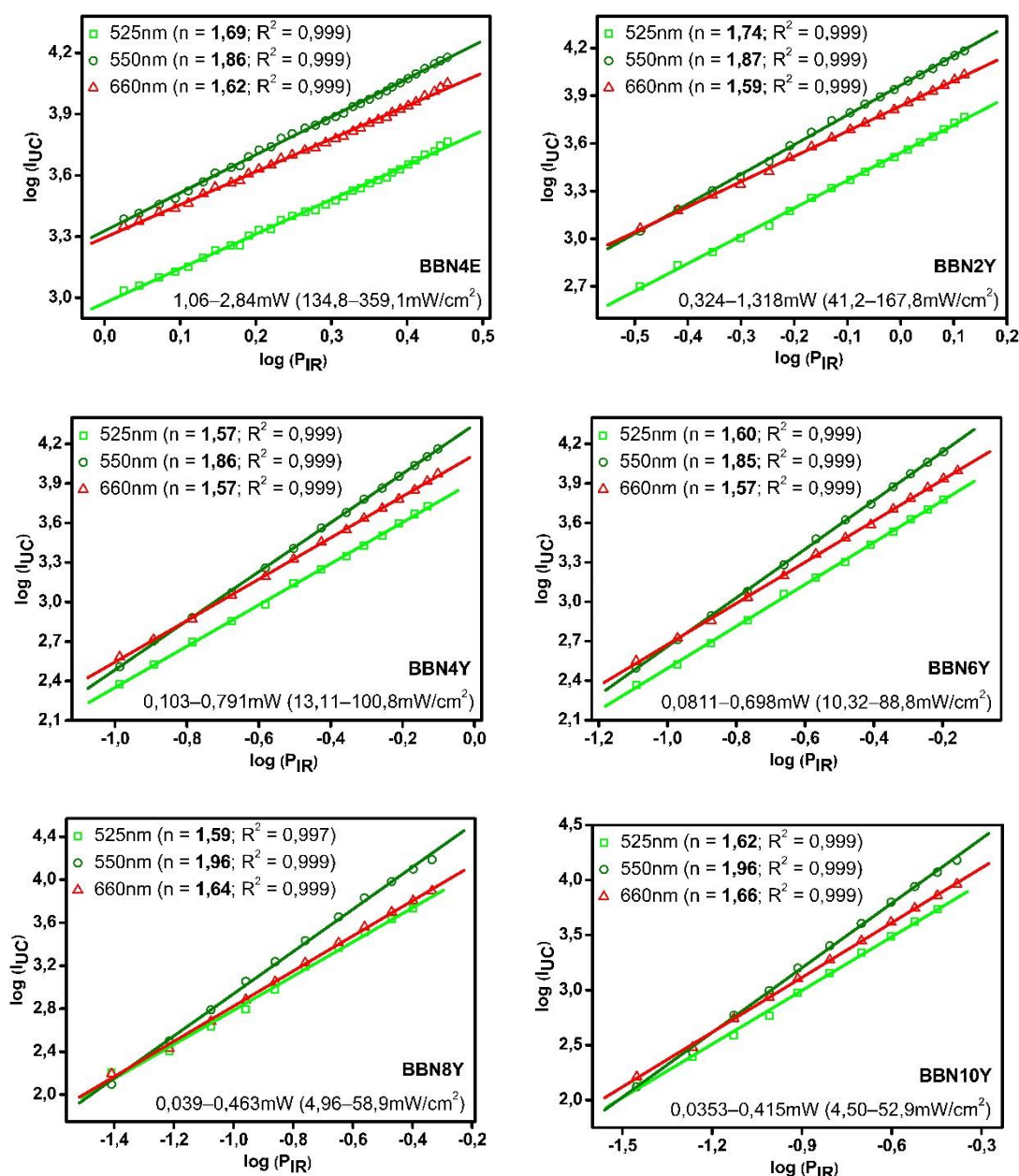
Tabela 10 – Coordenadas cromáticas, temperatura de cor correlata e pureza de cor do fósforo BBN8Y bombeado em diferentes condições de potência (0,084–0,463mW) (10,7–59,0mW/cm²)

Potência	(x, y)	λ_d	TCC	PC
0,084mW (10,7mW/cm ²)	(0,3174; 0,6687)	552,2nm	5741K	97,3%
0,138mW (17,6mW/cm ²)	(0,3122; 0,6743)	551,5nm	5810K	97,7%
0,225mW (28,7mW/cm ²)	(0,3098; 0,6771)	551,1nm	5841K	97,9%
0,339mW (43,2mW/cm ²)	(0,3082; 0,6785)	550,9nm	5863K	97,8%
0,463mW (59,0mW/cm ²)	(0,3069; 0,6797)	550,7nm	5879K	97,8%

Fonte: elaborado pelo autor.

A investigação do número de fótons envolvidos em processos UC (n) (equação 13) pode fornecer informações acerca do mecanismo de preenchimento dos níveis emissores superiores. Sabe-se que n corresponde a inclinação da reta em um gráfico da intensidade de emissão UC (I_{UC}) versus a potência de excitação (P_{IR}) na representação logarítmica. Na Figura 49 são mostradas as relações $\log(I_{UC})$ versus $\log(P_{IR})$ para cada membro da série BBN:4%Er³⁺xYb³⁺ obtidas em suas respectivas condições de potência. Como previsto pela teoria, observa-se que as intensidades das emissões verdes e da emissão vermelha crescem proporcionalmente ao aumento da energia de bombeamento da fonte em 980nm, exibindo uma relação linear bem definida. A partir das inclinações das retas, o número de fótons IR absorvidos por fóton UC emitido (n) foi estimado para as três emissões em todas as composições: a emissão vermelha em 664nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), e as emissões verdes em 528nm ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e 548nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).

Figura 49 – Dependência da intensidade de emissão UC na potência da fonte de excitação



Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme os dados da Tabela 11, os valores de n se encontram próximos de 2 para todas as transições, indicando que dois fótons de excitação oriundos do laser incidente estão envolvidos no processo de preenchimento dos níveis $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$. Este resultado está consistente com os de outros sistemas de Er^{3+}/Yb^{3+} já descritos na literatura (CAO et al., 2014; LI; WEI; YIN, 2011; WEI et al., 2014a).

Tabela 11 – Número de fótons IR (n) envolvidos no processo UC dos sistemas BBN:4%Er³⁺xYb³⁺ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$ e 10mol%). Faixa de potência: 0,0353–2,84mW (4,50–359,1mW/cm²)

Fósforo	$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525nm)	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm)	$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (660nm)
BBN4E	1,69	1,86	1,62
BBN2Y	1,74	1,87	1,59
BBN4Y	1,57	1,86	1,57
BBN6Y	1,60	1,85	1,57
BBN8Y	1,59	1,96	1,64
BBN10Y	1,62	1,96	1,66

Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 50 apresenta um diagrama esquemático de níveis de energia dos íons dopantes Ln³⁺ juntamente com a proposta do mecanismo de fotoluminescência UC para os fósforos BBN4%Er³⁺xYb³⁺ investigados, considerando-se o que já se encontra reportado na literatura sobre processos UC envolvendo dois fótons em sistemas co-dopados Er³⁺/Yb³⁺ (ADHIKARI et al., 2014; AZAM; RAI, 2018; CAO et al., 2014; LI; GUO; LI, 2013; LI; WEI; YIN, 2011; WEI et al., 2014a, 2014b). O diagrama permite uma melhor compreensão dos mecanismos de preenchimento dos níveis excitados metaestáveis e níveis emissores que resultam nas transições radiativas responsáveis pelas emissões UC verdes e vermelha.

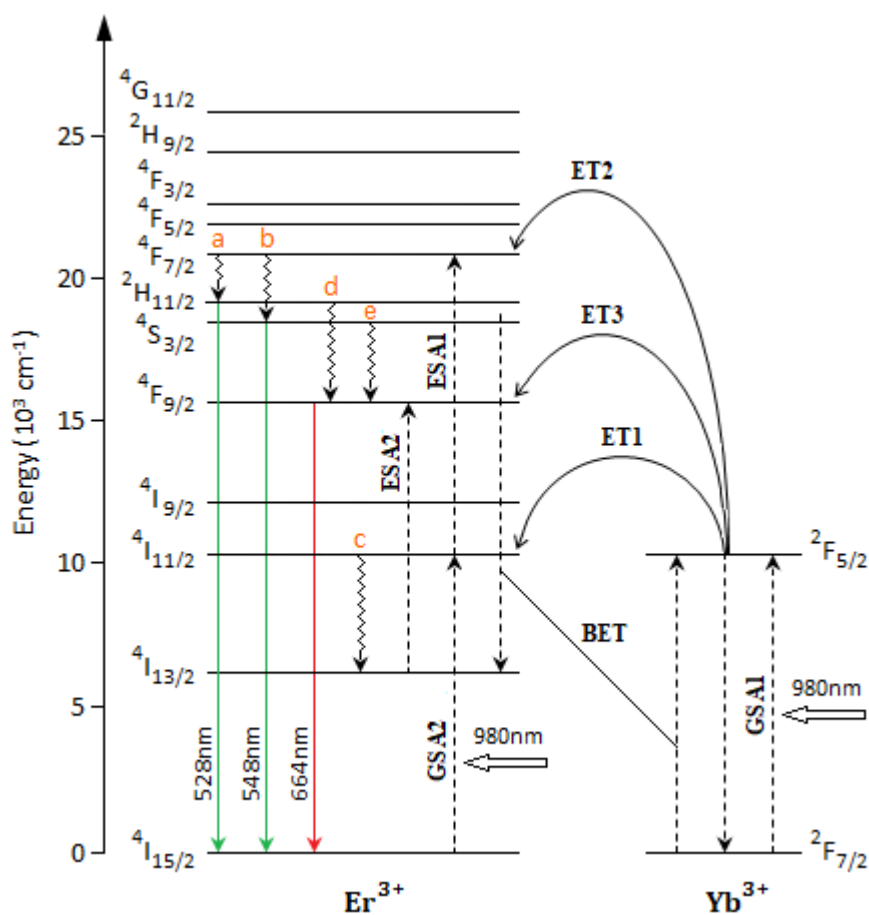
Na etapa inicial do processo UC, os íons Yb³⁺ são excitados do estado fundamental $^2F_{7/2}$ até o estado excitado $^2F_{5/2}$, enquanto os íons Er³⁺ que se encontram no estado fundamental $^4I_{15/2}$ são promovidos para o segundo estado excitado $^4I_{11/2}$. As possíveis rotas são:

GSA1: Absorção direta de um fóton em 980nm da fonte de excitação por um íon Yb³⁺ a partir do seu estado fundamental: $^2F_{7/2} (Yb^{3+}) + h\nu \rightarrow ^2F_{5/2} (Yb^{3+})$;

GSA2: Absorção direta de um fóton em 980nm da fonte de excitação por um íon Er³⁺ a partir do seu estado fundamental: $^4I_{15/2} (Er^{3+}) + h\nu \rightarrow ^4I_{11/2} (Er^{3+})$;

ET1: Transferência de energia não-radiativa do estado excitado $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} para o Er^{3+} no estado fundamental: $^2F_{5/2} (Yb^{3+}) + ^4I_{15/2} (Er^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2} (Yb^{3+}) + ^4I_{11/2} (Er^{3+})$. A probabilidade de ocorrência desse processo é dependente da concentração relativa dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} na rede hospedeira e do tempo de vida dos níveis envolvidos.

Figura 50 – Diagrama de níveis de energia ilustrando o mecanismo UC dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} sob excitação em 980nm na rede BBN. As setas coloridas representam as transições radiativas. As relaxações multifônon MR1, MR2, MR3, MR4 e MR5 são representadas pelas letras a, b, c, d, e, respectivamente



Fonte: elaborado pelo autor.

Os processos GSA1 e GSA2 devem ocorrer uma vez que a energia dos fótons em 980nm é ressonante com as energias das respectivas transições do estado fundamental para o estado excitado seguinte dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} . Entretanto, embora os fótons no infravermelho sejam absorvidos por ambos os íons nos processos GS1 e GS2, essas absorções ocorrem em

diferentes taxas pois o Yb^{3+} absorve muito mais energia do que o Er^{3+} (GSA1 é mais eficiente). Dentre as rotas GSA2 e ET1 para a excitação do íon Er^{3+} , GSA2 é o processo de mais baixa eficiência. Isso pode ser compreendido da seguinte forma: no fósforo dopado unicamente com Er^{3+} (BBN4E), o preenchimento dos níveis $^4\text{I}_{11/2}$ pode ocorrer somente via GSA2, ao passo que, nos fósforos sensibilizados com Yb^{3+} (série $\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{xYb}^{3+}$), esse preenchimento tem uma contribuição a mais do mecanismo ET1. Na Figura 41, observa-se um aumento demasiado das intensidades de emissão UC das amostras BBN2Y, BBN4Y, BBN6Y, BBN8Y e BBN10Y em relação a amostra não-sensibilizada BBN4E (a emissão verde em 548nm, por exemplo, sofre um aumento de aproximadamente 20 vezes no fósforo BBN10Y). Portanto, o processo ET1 assume um papel dominante nos fósforos sensibilizados $\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{xYb}^{3+}$, em virtude da maior seção transversal de absorção da transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do sensibilizador Yb^{3+} em 980nm quando comparada com a da transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ do ativador Er^{3+} em sistemas $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Além disso, a probabilidade da transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ representada por ET1 aumenta com o aumento da concentração de Yb^{3+} devido a uma diminuição da distância interatômica $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ (MIYAKAWA; DEXTER, 1970). Por essas razões, o preenchimento dos níveis $^4\text{I}_{11/2}$ ocorre principalmente por ET1, com uma pequena contribuição da absorção direta pelos íons Er^{3+} em GS2.

Na segunda etapa do mecanismo UC, os íons Er^{3+} no nível $^4\text{I}_{11/2}$ são promovidos para o nível $^4\text{F}_{7/2}$ por meio dos seguintes processos:

ESA1: Absorção do estado excitado do mesmo íon Er^{3+} a partir de um segundo fóton em 980nm da fonte de excitação: $^4\text{I}_{11/2} (\text{Er}^{3+}) + h\nu \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} (\text{Er}^{3+})$;

ET2: Transferência de energia não-radiativa do estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} para o Er^{3+} no estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$: $^2\text{F}_{5/2} (\text{Yb}^{3+}) + ^4\text{I}_{11/2} (\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+}) + ^4\text{F}_{7/2} (\text{Er}^{3+})$.

Nesta segunda etapa, o preenchimento dos níveis $^4\text{F}_{7/2}$ do íon Er^{3+} no fósforo BBN4E se dá unicamente pelo mecanismo ESA1. Como nos fósforos sensibilizados esse preenchimento também leva a contribuição do mecanismo ET2, este passa a ser o processo dominante nos sistemas $\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{x\%Yb}^{3+}$ de forma similar ao processo ET1.

Considerando-se que o decaimento de um íon Ln^{3+} a partir de um estado excitado também pode ocorrer via fônons ao invés de fótons (dando lugar as transições multifônon), os íons Er^{3+} que estão no estado excitado $^4\text{F}_{7/2}$ decaem rapidamente para os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ devido ao pequeno *gap* de energia que há entre o $^4\text{F}_{7/2}$ e estes últimos. Os processos são:

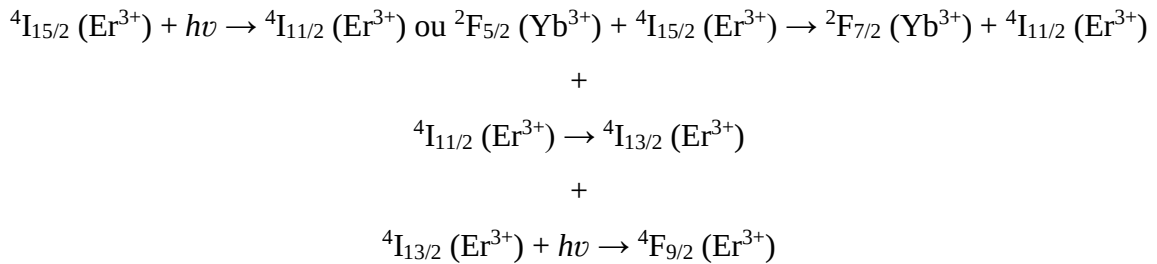
MR1: Decaimento por relaxação multifônon não-radiativa: ${}^4F_{7/2} (Er^{3+}) \rightarrow {}^2H_{11/2}$;

MR2: Decaimento por relaxação multifônon não-radiativa: ${}^4F_{7/2} (Er^{3+}) \rightarrow {}^4S_{3/2}$.

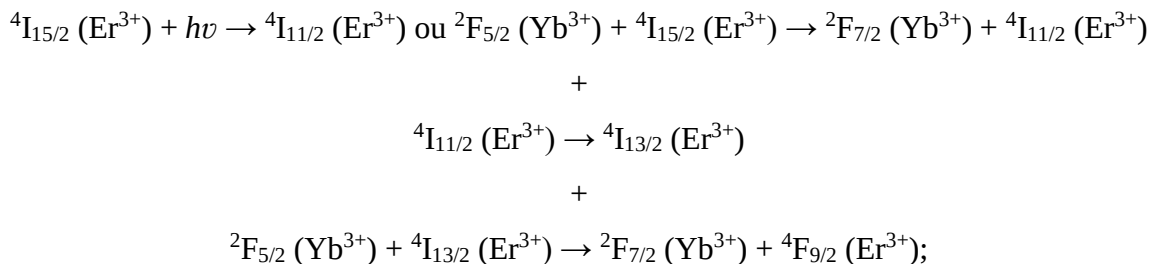
Finalmente, as populações nos níveis ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ decaem radiativamente para o estado fundamental conforme as transições ${}^2H_{11/2} (Er^{3+}) \rightarrow {}^4I_{15/2} (Er^{3+})$ e ${}^4S_{3/2} (Er^{3+}) \rightarrow {}^4I_{15/2} (Er^{3+})$, dando origem às emissões UC verdes em 528nm e 548nm, respectivamente.

O preenchimento do nível ${}^4F_{9/2}$ dos íons Er^{3+} , no qual se origina a emissão UC vermelha, pode envolver as seguintes rotas:

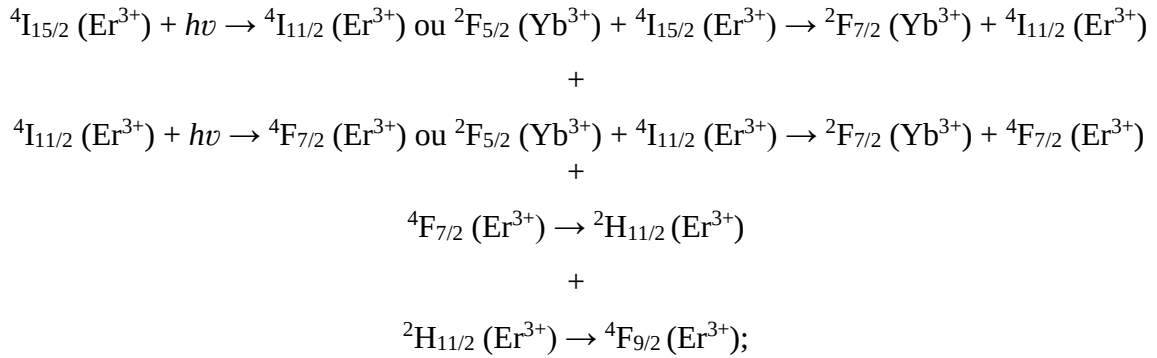
GSA2 ou **ET1** + **MR3** + **ESA2:** Absorção direta de um fóton em 980nm da fonte de excitação por um íon Er^{3+} a partir do seu estado fundamental ou transferência de energia não-radiativa do estado excitado ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} para o Er^{3+} no estado fundamental + decaimento por relaxação multifônon não-radiativa + absorção do primeiro estado excitado metaestável do Er^{3+} a partir de um fóton em 980nm da fonte de excitação:



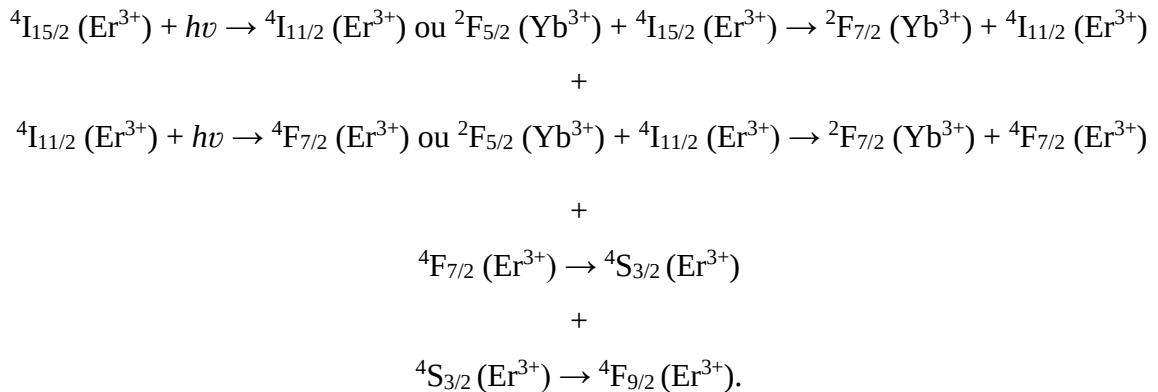
GSA2 ou **ET1** + **MR3** + **ET3:** Absorção direta de um fóton em 980nm da fonte de excitação por um íon Er^{3+} a partir do seu estado fundamental ou transferência de energia não-radiativa do estado excitado ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} para o Er^{3+} no estado fundamental + decaimento por relaxação multifônon não-radiativa + transferência de energia não-radiativa do estado excitado ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} para o Er^{3+} no estado excitado ${}^4I_{13/2}$:



GSA2 ou ET1 + ESA1 ou ET2 + MR1 + MR4: Absorção direta de um fóton em 980nm da fonte de excitação por um íon Er^{3+} a partir do seu estado fundamental ou transferência de energia não-radiativa do estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} para o Er^{3+} no estado fundamental + absorção do estado excitado do mesmo íon Er^{3+} a partir de um segundo fóton em 980nm da fonte de excitação ou transferência de energia não-radiativa do estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} para o Er^{3+} no estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ + decaimentos por relaxação multifônon não-radiativa:

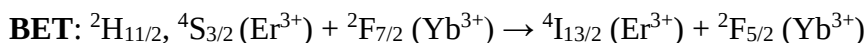


GSA2 ou ET1 + ESA1 ou ET2 + MR2 + MR5: Absorção direta de um fóton em 980nm da fonte de excitação por um íon Er^{3+} a partir do seu estado fundamental ou transferência de energia não-radiativa do estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} para o Er^{3+} no estado fundamental + absorção do estado excitado do mesmo íon Er^{3+} a partir de um segundo fóton em 980nm da fonte de excitação ou transferência de energia não-radiativa do estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} para o Er^{3+} no estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ + decaimentos por relaxação multifônon não-radiativa:



No fósforo BBN4E, o mecanismo ESA2 é o responsável pelo preenchimento do nível $^4\text{F}_{9/2}$ emissor do vermelho. Pelas mesmas razões já expostas, ET3 surge agora como o mecanismo mais importante para o preenchimento dos níveis $^4\text{F}_{9/2}$ dos sistemas co-dopados BBN:4% Er^{3+} x Yb^{3+} . Nessa série, verifica-se que, para concentrações do sensibilizador acima de

8mol% as emissões verdes se tornam relativamente menos intensas do que a emissão vermelha, ou seja, as razões de intensidade $I_{528\text{nm}}/I_{664\text{nm}}$ e $I_{548\text{nm}}/I_{664\text{nm}}$ diminuem (Figura 42). A princípio, um tipo de mecanismo de transferência de energia a ser pensado para explicar esse comportamento espectral seria a relaxação cruzada CR: ${}^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ entre íons Er^{3+} adjacentes. Entretanto, esse processo deveria ocorrer de forma significativa apenas em concentrações acima de 10mol% do íon ativador onde ocorre o *quenching effect* (ver inserção da Figura 40). Já que na série sensitizada o teor de Er^{3+} é fixado em 4mol%, o CR acima deve ser desconsiderado. Logo, um mecanismo razoável é a transferência de energia de retorno (*back energy-transfer* – BET) de íons Er^{3+} para íons Yb^{3+} , como resultado do encurtamento das distâncias interatômicas $\text{Yb}^{3+}\text{---}\text{Er}^{3+}$ em quantidades elevadas de Yb^{3+} (HASSAIRI et al., 2017; LI et al., 2011; YANG et al., 2009):



O mecanismo acima controla a população nos níveis emissores do verde, ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$, além de popular o nível ${}^4I_{13/2}$ que é precursor do nível ${}^4F_{9/2}$ emissor do vermelho, justificando assim a redução das razões $I_{\text{verde}}/I_{\text{vermelho}}$.

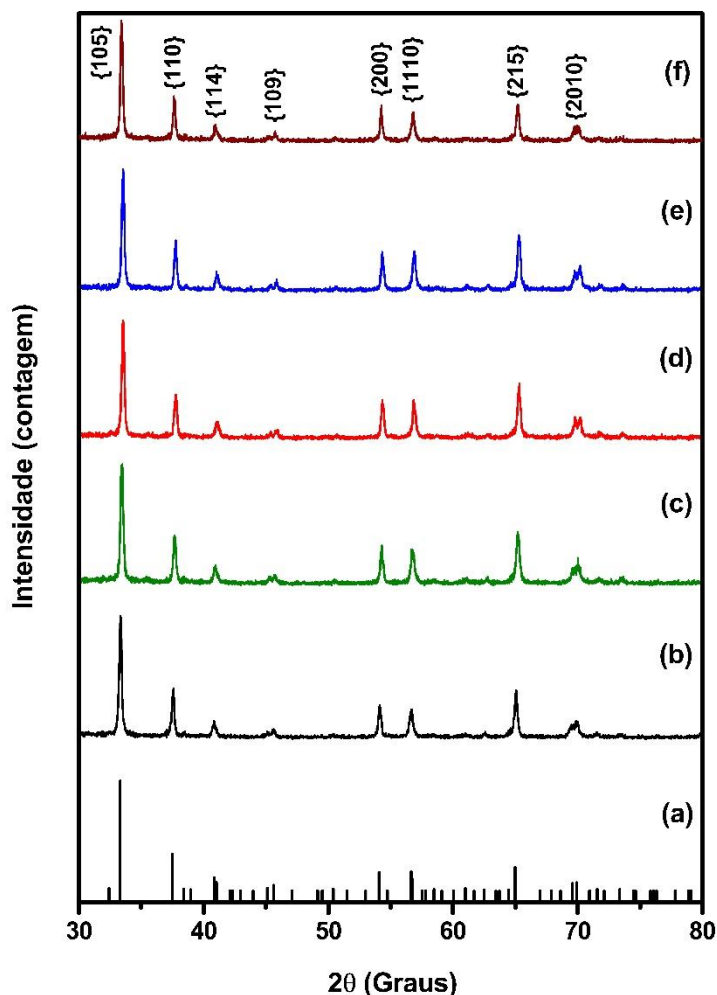
Como já mencionado previamente, um requisito para a minimização de perdas por processos não-radiativos e a maximização das emissões radiativas é a utilização de estruturas hospedeiras com baixas energias de fônon. A energia de fônon do *host* BBN é moderada à alta, o que aumenta a constante de velocidade das relaxações multifônon não-radiativas (MR) mesmo que discretamente (ver equações 2 e 3). Entretanto, os processos MR também podem auxiliar no preenchimento de estados emissores e estados excitados metaestáveis, como é o caso de MR1 e MR2 nos níveis emissores ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$, respectivamente, MR4 e MR5 no nível emissor ${}^4F_{9/2}$ e MR3 no nível excitado metaestável ${}^4I_{13/2}$. Portanto, as relaxações multifônon MR3, MR4 e MR5 também estão envolvidas na população do nível emissor do vermelho (${}^4F_{9/2}$), tanto no fósforo BBN4E como nos fósforos sensitizados. Finalmente, preenchido o nível ${}^4F_{9/2}$, este decai radiativamente para o estado fundamental ${}^4I_{15/2}$ e gera a banda de emissão vermelha em 664nm correspondente a transição ${}^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+})$.

5.2 Sistemas BBN:xLi⁺0,5%Tm³⁺0,05%Er³⁺8%Yb³⁺ (x = 0, 2, 4 e 5mol%)

5.2.1 Análise estrutural – Difração de raios-X

Os difratogramas do BBN e dos fósforos BBN05TEY ($x = 0$), BBN2LTEY ($x = 2\text{mol\%}$), BBN4LTEY ($x = 4\text{mol\%}$) e BBN5LTEY ($x = 5\text{mol\%}$) são mostrados na Figura 51.

Figura 51 – Difratogramas: (a) ICSD (nº 88486); (b) Fase BBN; (c) BBN05TEY; (d) BBN2LTEY; (e) BBN4LTEY; (f) BBN5LTEY



Fonte: elaborado pelo autor.

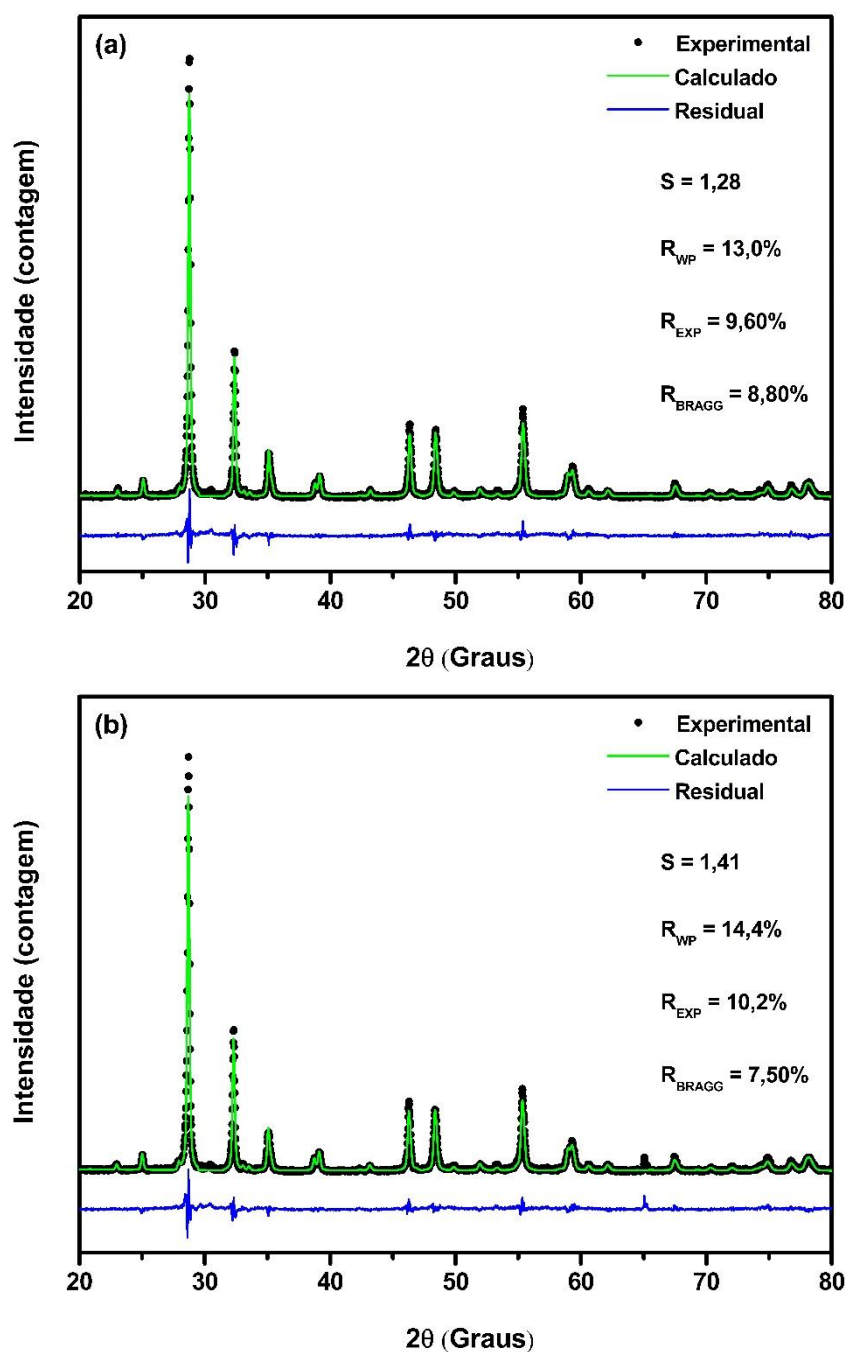
Todos os padrões DRX estão em boa concordância com o padrão do arquivo ICSD nº 88486 referente a estrutura cristalina tetragonal $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ com grupo espacial $I4/mmm$ (KENNEDY; ISMUNANDAR, 1999). Nenhuma fase secundária foi detectada, sugerindo então, que os íons Li^+ , Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} foram introduzidos eficientemente na rede hospedeira sem alterações estruturais significativas.

Os padrões de difração do fósforo BBN05TEY e do representante da série Li^+ -dopada (BBN2LTEY) foram refinados utilizando-se o método Rietveld. Os valores dos

indicadores residuais indicam refinamentos aceitáveis e são apresentados na Figura 52 juntamente com os perfis residuais finais.

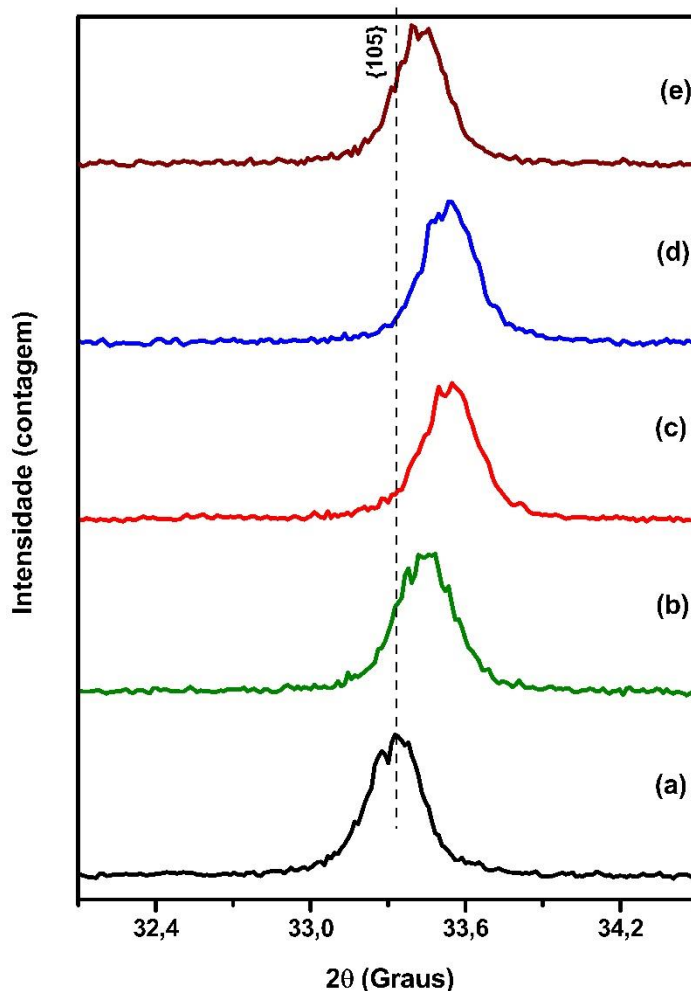
Semelhantemente aos sistemas $\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{xYb}^{3+}$, os pequenos deslocamentos de pico para maiores valores 2θ são atribuídos a uma suave distorção de rede corroborando a substituição de Ba^{2+} por íons dopantes com raios iônicos menores (Figura 53).

Figura 52 – Resultados do refinamento de Rietveld: (a) BBN05TEY; (b) BBN2LTEY



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 53 – Família de planos {105} e seu deslocamento como consequência da incorporação dos íons dopantes. (a) BBN; (b) BBN05TEY; (c) BBN2LTEY; (d) BBN4LTEY; (e) BBN5LTEY



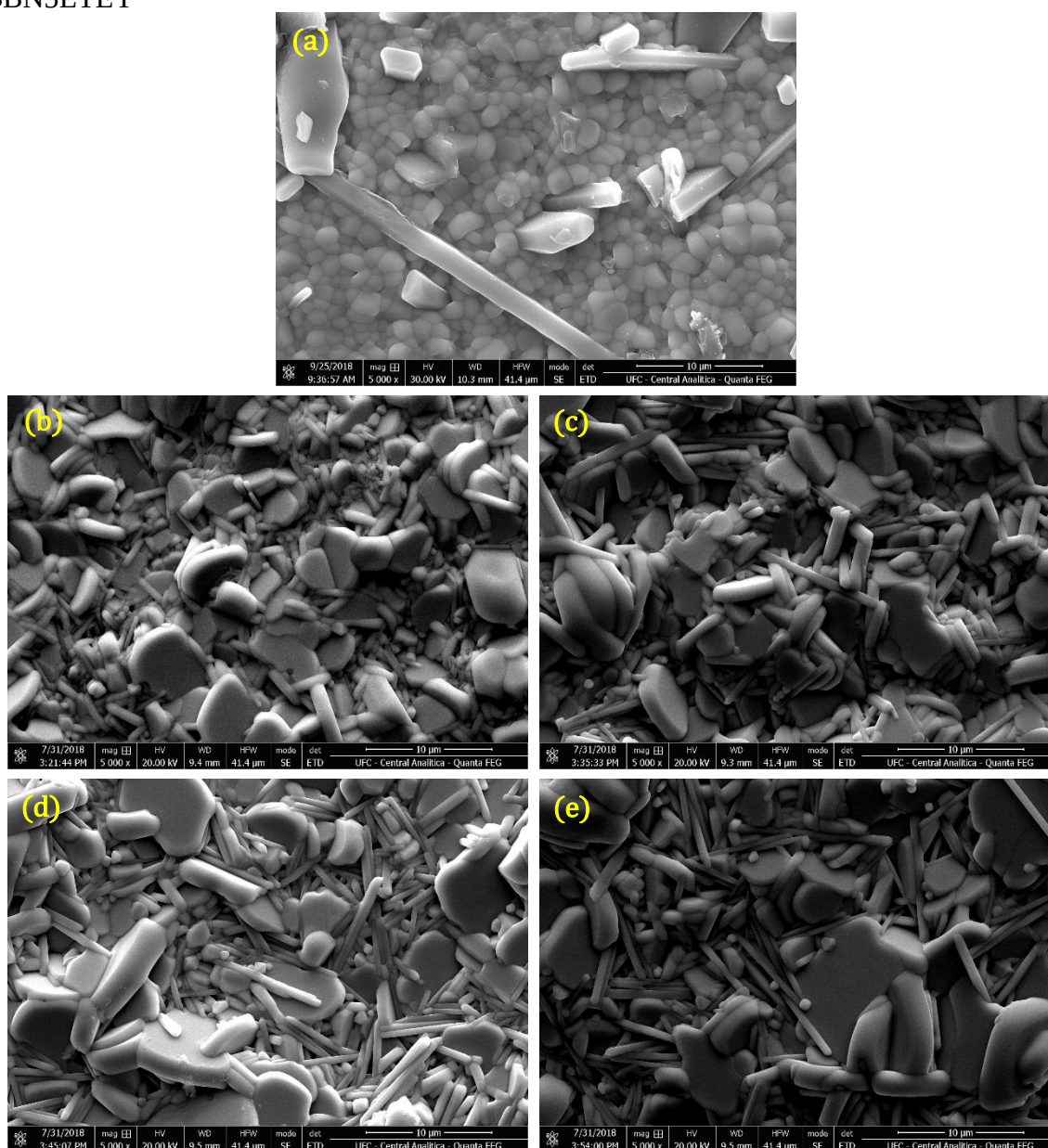
Fonte: elaborado pelo autor.

5.2.2 Análise morfológica – Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias da Figura 54 revelam uma similaridade de topografia superficial entre os membros da série $\text{BBN}:\text{Li}^+/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Por outro lado, comparando-as com as micrografias da matriz BBN pura e da série $\text{BBN}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (Figura 27) verifica-se que os grãos desses últimos sistemas dão lugar a uma morfologia mais irregular, além de um arranjo mais desordenado. Essa mudança parece estar associada à presença do Tm^{3+} nos materiais tri-dopados, onde os grãos micrométricos de formas variadas se encontram aglomerados e não sofrem mudanças significativas nem de tamanho e nem de geometria com o aumento da

concentração de Li^+ . Portanto, a incorporação de lítio não influencia nas características morfológicas dos fósforos da série $\text{BBN:xLi0,5\%Tm}^{3+}\text{0,05\%Er}^{3+}\text{8\%Yb}^{3+}$, os quais mantêm a cristalinidade e a baixa densidade de defeitos conforme sugerido pelos picos de difração afiados e bem definidos na Figura 51. Essa alta cristalinidade e compactação das partículas favorecem as suas emissões UC (ATABAEV; HWANG; KIM, 2012; ZHANG et al., 2011).

Figura 54 – Imagens MEV do sistema $\text{BBN:xLi0,5\%Tm}^{3+}\text{0,05\%Er}^{3+}\text{8\%Yb}^{3+}$ obtidas em ampliações de 5000x. (a) BBN; (b) BBN05TEY; (c) BBN2LTEY; (d) BBN4LTEY; (e) BBN5LTEY

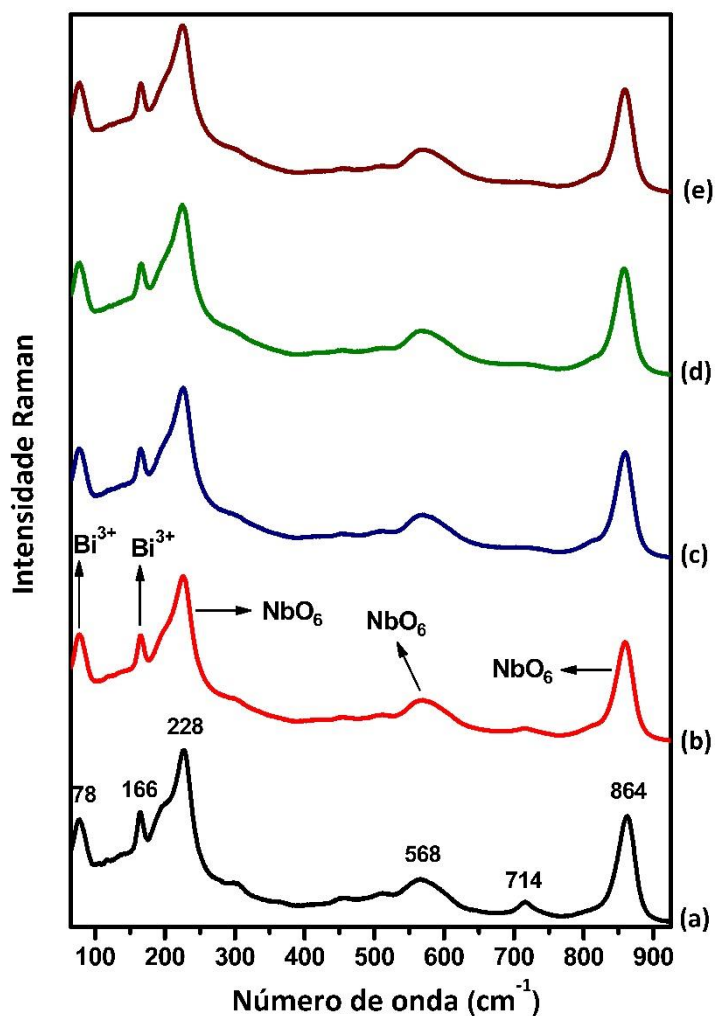


Fonte: elaborado pelo autor.

5.2.3 Análise vibracional – Espectroscopia Raman

Os espectros Raman da série $\text{BBN:xLi0,5\%Tm}^{3+}\text{0,05\%Er}^{3+}\text{8\%Yb}^{3+}$ se encontram na Figura 55. Apesar das substituições catiônicas realizadas envolverem mais dois tipos de íons (Tm^{3+} e Li^+), os perfis espectrais são semelhantes aos dos sistemas co-dopados $\text{BBN:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ onde os mesmos modos Raman associados à matriz BBN estão presentes. Portanto, não há variação em nenhum modo vibracional, indicando que houve uma preservação do sistema cristalino tetragonal do BBN puro sem maiores mudanças estruturais.

Figura 55 – Espectros Raman obtidos em 488nm a temperatura ambiente. (a) BBN; (b) BBN05TEY; (c) BBN2LTEY; (d) BBN4LTEY; BBN5LTEY



Fonte: elaborado pelo autor.

5.2.4 Propriedades fotoluminescentes up-conversion

A obtenção de emissões UC brancas depende de uma combinação balanceada das cores primárias aditivas, ou seja, as cores que não podem ser produzidas pela mistura de duas delas: vermelho, verde e azul (Figura 56). Assim, no intuito de se atingir o equilíbrio RGB (*red, green, blue*), o uso de sistemas $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e outras combinações de terras-raras em diversas matrizes hospedeiras têm sido reportadas na literatura.

Figura 56 – Representação das cores primárias e secundárias do sistema aditivo (RGB). As interseções indicam a cor resultante da soma entre as cores dos círculos correspondentes

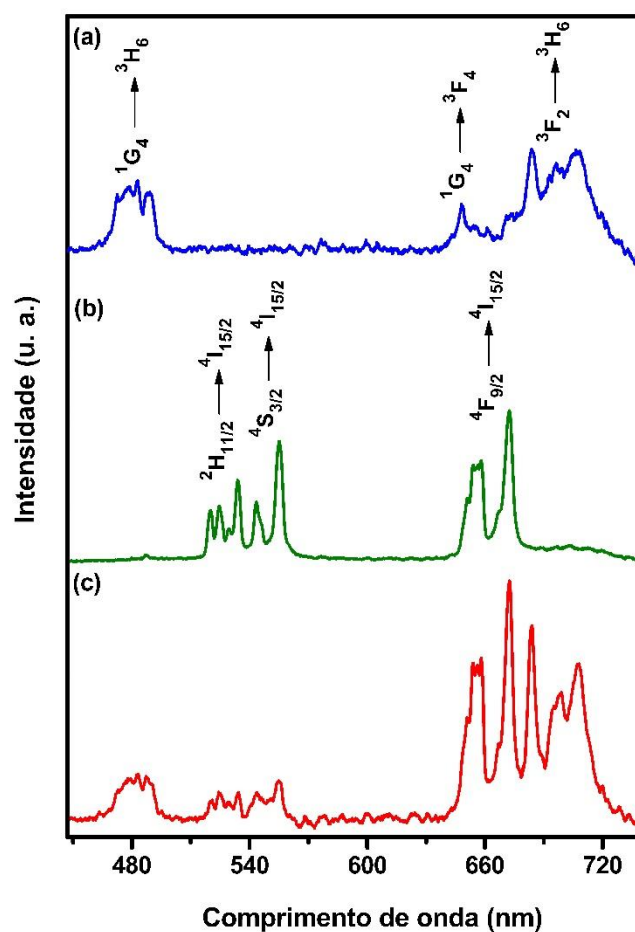


Fonte: Envi (2000).

Na Figura 57 são ilustrados os espectros de emissão UC de sistemas $\text{BBN:Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{BBN:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{BBN:Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ registrados a temperatura ambiente. Em cada um deles podem ser observadas as transições características dos correspondentes íons Ln^{3+} . A amostra tri-dopada (Figura 57c) apresenta todas as bandas de emissão UC pertencentes as amostras co-dopadas (Figuras 57a e 57b), exceto a banda em 648nm associada à transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ dos íons Tm^{3+} . Esta banda corresponde a uma das emissões vermelhas do Tm^{3+} e se torna muito fraca na combinação $0,5\%\text{Tm}^{3+}0,05\%\text{Er}^{3+}8\%\text{Yb}^{3+}$. Assim, ela é sobreposta pela banda de emissão vermelha centrada em 664nm a qual é atribuída a transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} . As outras duas transições do Tm^{3+} , $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, dão origem as bandas em torno de 484nm e 696nm que correspondem às emissões azul e vermelha, respectivamente. As duas bandas afiadas e centradas em 528nm e 548nm são atribuídas as transições $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} que dão origem as emissões verdes

(ADHIKARI et al., 2014; CAO et al., 2014; NIU et al., 2012; PANG et al., 2011; WEI et al., 2014a).

Figura 57 – Espectros de emissão UC registrados a temperatura ambiente e sob excitação em 980nm. (a) BBN:0,5%Tm³⁺8%Yb³⁺; (b) BBN:0,05%Er³⁺8%Yb³⁺; (c) BBN:0,5%Tm³⁺0,05%Er³⁺8%Yb³⁺



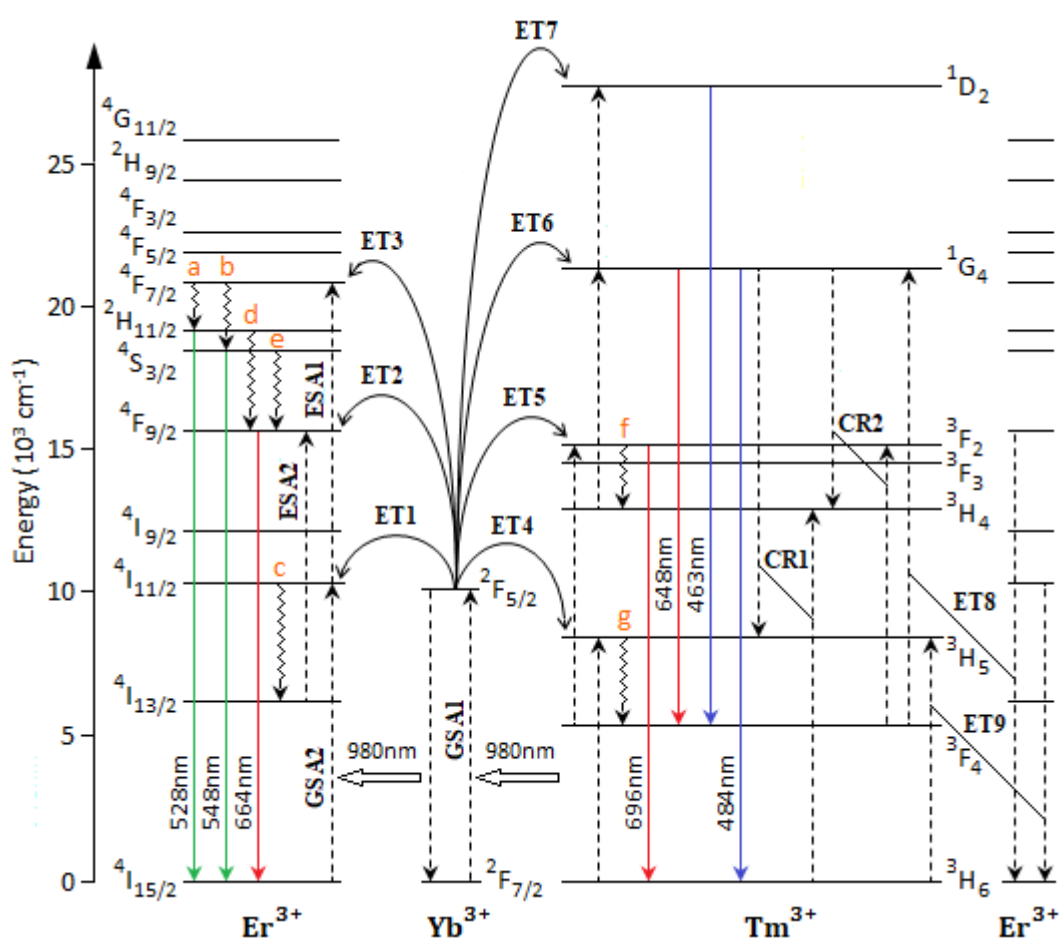
Fonte: elaborado pelo autor.

Na amostra tri-dopada, as emissões vermelhas são oriundas de ambos os sistemas Tm³⁺/Yb³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺.

O diagrama de níveis de energia da Figura 58 ilustra o mecanismo fotoluminescente proposto para os fósforos BBN:Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ investigados, o qual é baseado em sistemas similares já descritos na literatura. Conforme o diagrama, as etapas de excitação do íon Er³⁺ nos sistemas tri-dopados envolvem mecanismos semelhantes àqueles já discutidos para os sistemas co-dopados Er³⁺/Yb³⁺. Apenas novos processos de transferência

de energia não-radiativa (ET8 e ET9) entre o íon Er^{3+} e outro íon ativador, no caso o Tm^{3+} , também passam a assumir um papel importante no preenchimento e despreenchimento dos níveis de energia.

Figura 58 – Diagrama de níveis de energia ilustrando o mecanismo UC dos íons Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} sob excitação em 980nm na rede BBN. As setas coloridas representam as transições radiativas. As letras a, b, c, d, e, f, g representam as relaxações multifônon MR1, MR2, MR3, MR4, MR5, MR6 e MR7, respectivamente



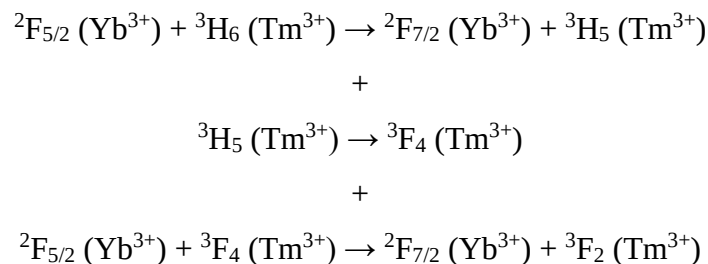
Fonte: elaborado pelo autor.

Devido ao alto coeficiente de absorção do sensibilizador e a sua presença em concentrações relativamente altas nos fósforos $\text{BBN:Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, os mecanismos de transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ simbolizados por ET1, ET2, ET3 e ET4, ET5, ET6, ET7, respectivamente, representam as principais vias de preenchimento dos níveis

excitados metaestáveis e dos níveis emissores de ambos os íons ativadores. Como já visto nos sistemas $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, o preenchimento dos níveis $^4\text{F}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ dos íons Er^{3+} envolve o processo *up-conversion* de dois fótons. No caso dos íons Tm^{3+} , mecanismos de dois, três e quatro fótons são responsáveis pela população dos níveis emissores $^3\text{F}_2$, $^1\text{G}_4$ e $^1\text{D}_2$, respectivamente. As relaxações multifônon “f” e “g”, assim como as relaxações cruzadas CR1 e CR2 entre íons Tm^{3+} também são processos relevantes para as suas emissões radiativas.

Após a absorção direta de um fóton IR do *laser* via GSA1: $^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + h\nu \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$, o Yb^{3+} transfere a sua energia acumulada para o Tm^{3+} dando início às etapas de excitação desse ativador. O preenchimento do nível $^3\text{F}_2$ emissor do vermelho em 696nm ocorre conforme as seguintes etapas sucessivas:

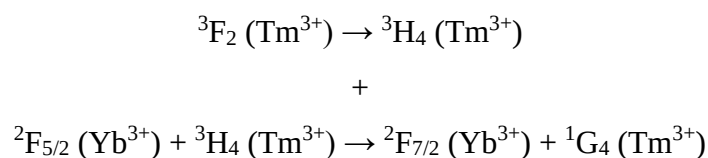
ET4 + MR7 + ET5: Transferência de energia não-radiativa do estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} para o Tm^{3+} no estado fundamental $^3\text{H}_6$ + decaimento por relaxação multifônon não-radiativa + transferência de energia não-radiativa do estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} para o Tm^{3+} no estado excitado $^3\text{F}_4$:



Após ET5, o nível $^3\text{F}_2$ decai radiativamente para o estado fundamental emitindo fóton em 696nm: $^3\text{F}_2(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow ^3\text{H}_6(\text{Tm}^{3+})$.

O preenchimento do nível $^1\text{G}_4$ envolve as mesmas três etapas sequenciais referentes à população do nível $^3\text{F}_2$ (ET4 + MR7 + ET5) acrescidas dos seguintes processos:

MR6 + ET6: Decaimento por relaxação multifônon não-radiativa seguido de transferência de energia não-radiativa do estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} para o Tm^{3+} no estado excitado $^3\text{H}_4$:



Então, os decaimentos radiativos $^1G_4 (Tm^{3+}) \rightarrow ^3H_6 (Tm^{3+})$ e $^1G_4 (Tm^{3+}) \rightarrow ^3F_4 (Tm^{3+})$ ocorrem dando origem às bandas de emissão UC em 484 e 648nm, respectivamente.

Finalmente, a população do nível 1D_2 via mecanismo de quatro fótons ocorre mediante todas as etapas descritas acima mais o processo ET7:

ET7: Transferência de energia não-radiativa do estado excitado $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} para o Tm^{3+} no estado excitado 1G_4 : $^2F_{5/2} (Yb^{3+}) + ^1G_4 (Tm^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2} (Yb^{3+}) + ^1D_2 (Tm^{3+})$.

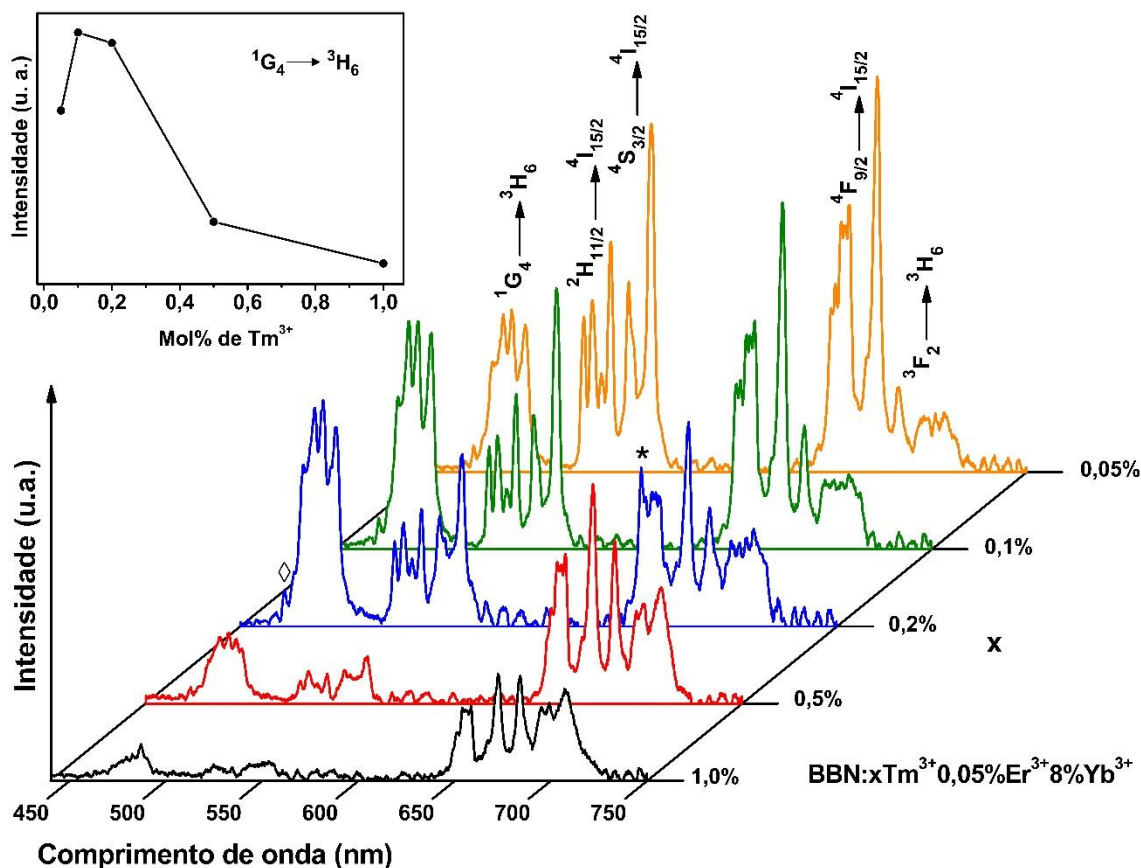
Apesar de bastante discreta e de difícil visualização (espectros das Figuras 57a e 57c), a banda de emissão UC em 463nm correspondente à transição $^1D_2 (Tm^{3+}) \rightarrow ^3F_4 (Tm^{3+})$ é reportada na literatura (BAI et al., 2012; QU et al., 2013) e entra no cálculo da área integrada para a estimativa dos valores triestímulos.

5.2.4.1 Efeito da concentração de Tm^{3+}

Para o estudo das propriedades fotoluminescentes UC dos sistemas tri-dopados BBN: $Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$, foi preparada inicialmente uma série variando-se a concentração de Tm^{3+} e fixando-se as concentrações de Er^{3+} e Yb^{3+} em 0,05 e 8mol%, respectivamente – BBN: $xTm^{3+}0,05\%Er^{3+}8\%Yb^{3+}$ ($x = 0,05, 0,1, 0,2, 0,5$ e 1mol%). Ilustrados na Figura 59, os espectros de emissão UC dos fósforos BBN005TEY, BBN01TEY, BBN02TEY, BBN05TEY e BBN1TEY foram registrados à temperatura ambiente e sob excitação em 980nm ajustada na potência de 2,51mW (320mW/cm²). Cada espectro consiste de cinco conjuntos de bandas de emissão UC no intervalo entre 460–726nm aproximadamente, as quais têm sua origem nas transições intraconfiguracionais 4f-4f dos íons Er^{3+} e Tm^{3+} . As bandas centradas em 484nm (1º conjunto) e 696nm (5º conjunto) correspondem às transições $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ do Tm^{3+} , respectivamente, e dão origem à emissão das luzes azul e vermelha. As transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (2º conjunto), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (3º conjunto) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (4º conjunto) do íon Er^{3+} geram as bandas centradas em 528, 548 e 664nm, respectivamente, referentes à emissão das luzes verdes e vermelha.

A análise qualitativa dos espectros dos fósforos da série BBN: $xTm^{3+}0,05\%Er^{3+}8\%Yb^{3+}$ revela uma semelhança de perfil entre eles. Apenas a intensidade de emissão varia em virtude das diferentes taxas de preenchimento dos níveis emissores à medida que a concentração de Tm^{3+} aumenta.

Figura 59 – Espectros de emissão UC dos fósforos BBN005TEY, BBN01TEY, BBN02TEY, BBN05TEY e BBN1TEY registrados em 2,51mW (320mW/cm²). Inserção: intensidade de emissão como uma função da concentração de Tm³⁺



Fonte: elaborado pelo autor.

As fracas bandas de emissão do Tm³⁺ em 463 e 648nm ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, respectivamente) se tornam mais perceptíveis quando as concentrações são 0,05, 0,1 e 0,2mol%. Em 0,1mol%, a sua emissão em 484nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) atinge o máximo de intensidade (ver inserção) e então decresce em concentrações mais elevadas devido ao efeito de auto-saturação (*self-quenching*) de íons Tm³⁺ que pode ser compreendido em termos das probabilidades das transferências de energia não-radiativa (P_{dr}) descritos por Dexter (DEXTER, 1953; MIYAKAWA; DEXTER, 1970). Com o aumento da concentração de Tm³⁺ nos fósforos tri-dopados, a razão Yb³⁺/Tm³⁺ decresce assim como a distância interatômica R entre os íons Tm³⁺. Conforme a equação 12, isso aumenta a probabilidade de transferência de energia não-radiativa ressonante do tipo Tm³⁺ $\rightarrow$ Tm³⁺, de forma que uma saturação de luminescência surge a partir de 0,1mol% de Tm³⁺ dificultando o preenchimento dos níveis

1G_4 . Essa supressão em 1G_4 e o decréscimo das razões I_{484nm}/I_{696nm} e I_{648nm}/I_{696nm} (Tabela 12) explicam a redução da emissão azul em 484nm por meio dos seguintes mecanismos de relaxação cruzada entre íons Tm^{3+} :

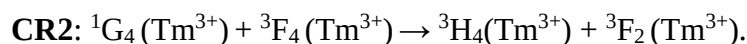
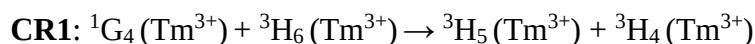
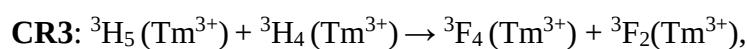


Tabela 12 – Emissões do íon Tm^{3+} e suas intensidades relativas nos fósforos $BBN:xTm^{3+}0,05\%Er^{3+}8\%Yb^{3+}$ bombeados em 2,51mW ($320mW/cm^2$). 696nm: $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$, 484nm: $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e 648nm: $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$

Fósforo	I_{484nm}/I_{696nm}	I_{648nm}/I_{696nm}
BBN01TEY	1,74	1,30
BBN02TEY	1,58	1,21
BBN05TEY	0,33	0,39
BBN1TEY	0,18	0,28

Fonte: elaborado pelo autor.

Além disso, tal supressão e decréscimo de razões também sugerem a existência de preenchimentos alternativos para o nível emissor 3F_2 além das etapas sequenciais ET4 + MR7 + ET5. Eles podem ocorrer tanto via mecanismo CR2 acima como pelo mecanismo CR3 abaixo (este não consta na Figura 58), o qual favorece a emissão vermelha em 696nm (MUKHOPADHYAY; RAI, 2017; QU et al., 2013).

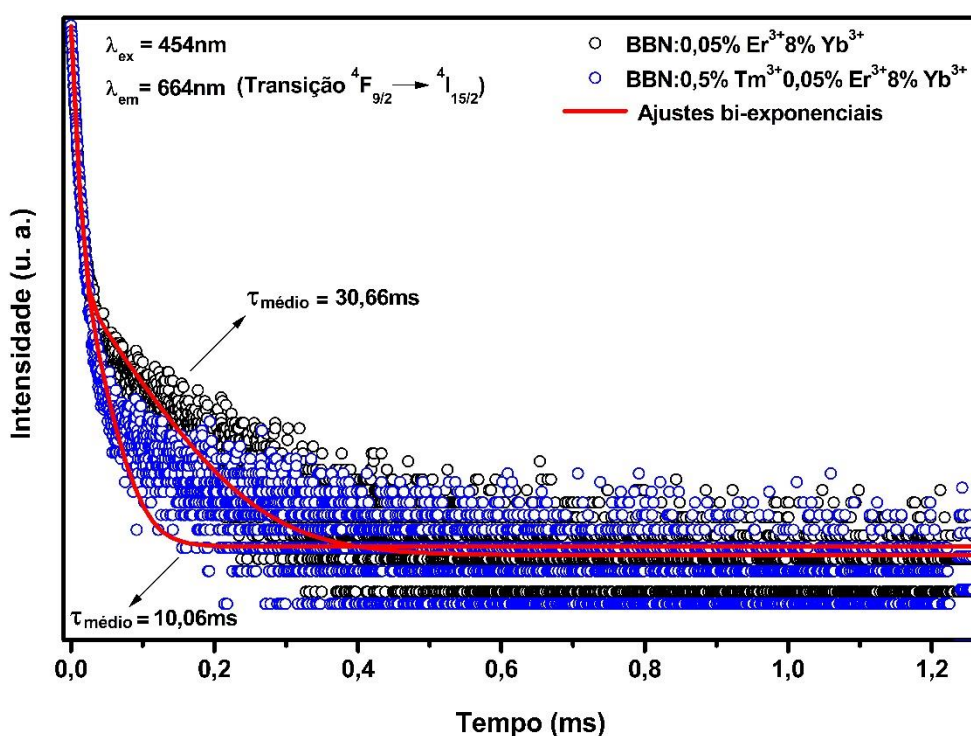


O processo CR1 é um caso de transferência de energia ressonante já que a diferença de energia entre os níveis 1G_4 e 3H_5 é equivalente àquela entre os níveis 3H_6 e 3H_4 . Por outro lado, o processo CR2 é uma situação não-ressonante pois a diferença de energia entre os níveis 1G_4 e 3H_4 é menor do que aquela entre os níveis 3F_4 e 3F_2 . Isso conduz à absorção de fônons da rede hospedeira, ou seja, energia é retirada da matriz para preencher essa diferença de energia entre os níveis do doador e do aceitador havendo a aniquilação de fônons (SOUSA, 2000). Já

no caso do mecanismo CR3, também não-ressonante, ocorre a geração de fônons na matriz pois a diferença de energia entre os níveis 3H_5 e 3F_4 é maior do que aquela entre os níveis 3H_4 e 3F_2 .

Quanto ao íon Er^{3+} , observa-se um decréscimo significativo de intensidade em todas as suas bandas de emissão UC com o aumento da concentração de Tm^{3+} . Sabe-se que, informações acerca da população dos estados excitados, bem como dos processos competitivos de decaimento radiativo (emissão de fótons) e não-radiativo (MR, ET, CR, etc.), podem ser obtidas a partir de medidas de tempo de vida de decaimento de estados excitados (τ) (BORGES, 2013). Dessa forma, foram registradas curvas de decaimento de luminescência (Figura 60) que monitoram a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (emissão vermelha) nos sistemas

Figura 60 – Dinâmicas de decaimento a temperatura ambiente da emissão vermelha do Er^{3+} em 664nm (transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) nos fósforos BBN:0,05% Er^{3+} 8% Yb^{3+} e BBN:0,5% Tm^{3+} 0,05% Er^{3+} 8% Yb^{3+} sob excitação em 454nm



Fonte: elaborado pelo autor.

dopado e tri-dopado (BBN: Er^{3+}/Yb^{3+} e BBN: $Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$), por exemplo, para investigar possíveis processos de transferência de energia de íons Er^{3+} para íons Tm^{3+} ($Er^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$).

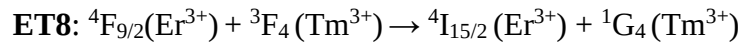
Após ajustes dos perfis de decaimento da Figura 60 realizados com diferentes equações, o melhor deles foi observado para a seguinte função bi-exponencial (VISHWAKARMA et al., 2015):

$$I(t) = I_0 + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (23)$$

onde $I(t)$ é a intensidade de luminescência no tempo t , I_0 é a intensidade de luminescência inicial, t é o tempo, τ_1 e τ_2 são os tempos de decaimento para o componente exponencial, A_1 e A_2 são constantes de parâmetros de ajuste. O cálculo dos tempos de vida médios ($\tau_{\text{médio}}$) no caso de ajustes bi-exponenciais pode ser realizado pelo uso da equação 24 (DUTTA; SOM; SHARMA, 2013):

$$\tau_{\text{médio}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (24)$$

O tempo de vida médio mais curto para os níveis $^4F_{9/2}$, quando os íons Tm^{3+} estão presentes no sistema tri-dopado (diminuição de aproximadamente 3 vezes) revelam a possibilidade de transferências de energia não-radiativa do tipo $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$. Portanto, a proposta do mecanismo ET8 (Figura 58) conduzindo ao despreenchimento de níveis $^4F_{9/2}$ do íon Er^{3+} é bem razoável (MUKHOPADHYAY; RAI, 2017; WANG et al., 2015):



Tomando-se o tempo de vida médio do doador (Er^{3+}) na presença e na ausência do receptor (Tm^{3+}) (τ_s e τ_{so} , respectivamente), a eficiência da transferência de energia (η) de Er^{3+} para Tm^{3+} foi estimada em 67% conforme a equação 25 (MEZA-ROCHA et al., 2016):

$$\eta = 1 - \frac{\tau_s}{\tau_{so}} \quad (25)$$

O alto valor de η justifica a considerável redução da intensidade da emissão vermelha do Er^{3+} (664nm) nos fósforos $\text{BBN:Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ à medida que a concentração de Tm^{3+} vai aumentando no sistema, enquanto que o decréscimo da razão $I_{664\text{nm}}/I_{484\text{nm}}$ está em boa concordância com o mecanismo ET8 proposto (Tabela 13). Entretanto, o seu aumento significativo em 0,5 e 1mol% de Tm^{3+} é um indício de que a taxa de preenchimento dos níveis 1G_4 via ET8 passa a ser bastante superada pela sua alta taxa de despreenchimento devido ao

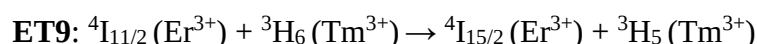
forte efeito de auto-saturação em altas concentrações de Tm^{3+} (relaxações cruzadas CR1 e CR2).

Tabela 13 – Intensidades relativas das emissões vermelha (Er^{3+}) e azul (Tm^{3+}) nos fósforos $\text{BBN:xTm}^{3+}0,05\%\text{Er}^{3+}8\%\text{Yb}^{3+}$ bombeados em 2,51mW (320mW/cm²)

Fósforo	I _{664nm}	I _{484nm}	I _{664nm} /I _{484nm}
BBN005TEY	10226,2	3841,24	2,66
BBN01TEY	8842,00	5568,95	1,59
BBN02TEY	5451,56	5337,31	1,02
BBN05TEY	5627,22	1380,77	4,08
BBN1TEY	2612,50	457,530	5,71

Fonte: elaborado pelo autor.

Finalmente, outras transferências de energia não-radiativa de alta eficiência $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ também devem estar envolvidas na supressão do nível $^4\text{F}_{9/2}$, assim como dos níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ causando a redução das emissões UC verdes do íon Er^{3+} . Uma possibilidade é o mecanismo representado por ET9 na Figura 58 (WANG et al., 2015):



Como já mencionado anteriormente, as transferências de energia não-radiativa que ocorrem entre os centros óticos nos processos UC dependem da distância interatômica, ou seja, da distância de transferência crítica (R_c) (menor distância média entre o doador e o receptor). R_c pode ser expresso como (BLASSE, 1969):

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3} \quad (26)$$

Na equação 5, N é o número de unidades de fórmula por célula unitária, x_c é a concentração crítica do íon ativador (a concentração ótima a partir da qual o efeito de saturação é observado (MUKHOPADHYAY; RAI, 2017) e V é o volume da célula unitária. De acordo com os dados experimentais do BBN tetragonal (ICSD No. 88486), os valores para N e V são 2 e 397,43Å³,

respectivamente. Com base na transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e na sua intensidade como uma função da concentração de Tm^{3+} (inserção da Figura 59), a concentração ótima desse ativador nos fósforos $BBN:xTm^{3+}0,05\%Er^{3+}8\%Yb^{3+}$ é de aproximadamente 0,1mol%. A partir desses valores, R_c é estimado em 15,6Å. Sabe-se que, em distâncias críticas em torno de 5Å, íons adjacentes podem trocar elétrons devido à sobreposição das funções de onda. Este mecanismo é chamado de interação de troca. Entretanto, o valor de 15,6Å aqui encontrado indica que os processos de transferência de energia dos níveis 1G_4 do Tm^{3+} envolvem um mecanismo de interação multipolar (HAN et al., 2014; KUMARI et al., 2017). O efeito de saturação e, portanto, o tipo de interação pode ser analisado por meio da teoria de *Dexter* e do modelo de *Van Uitert* (TIAN et al., 2015; VAN UITERT, 1967) que relaciona a intensidade de luminescência e a concentração dos centros luminescentes da seguinte forma:

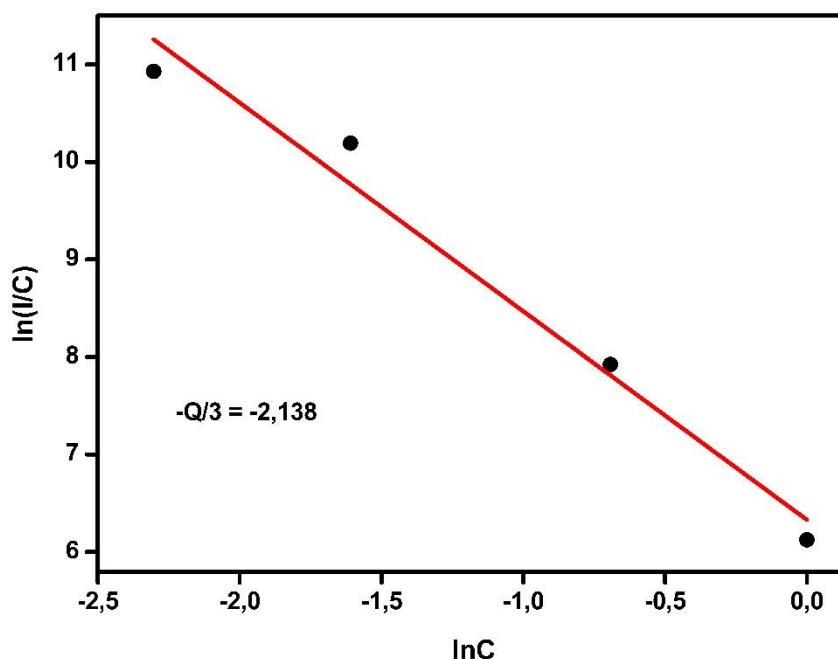
$$I(C) = \frac{C}{K(1 + \beta C^{Q/3})} \quad (27)$$

onde C é a concentração do íon ativador, $I(C)$ é a intensidade de emissão correspondente a cada concentração, K e β são constantes que dependem do sistema, e Q é o tipo de interação entre os centros luminescentes. Para interação de troca $Q = 3$, enquanto que, para as interações dipolo-dipolo elétrico, dipolo-quadrupolo elétrico e quadrupolo-quadrupolo elétrico, ele assume os valores 6, 8 e 10, respectivamente. Com base na equação 28 (onde A é uma constante), o valor de Q pode ser estimado a partir de um gráfico de $\log(I(C)/C)$ versus $\log C$ (Figura 61) (DEXTER, 1953; DEXTER; SCHULMAN, 1954; VISHWAKARMA et al., 2015):

$$\log \frac{I(C)}{C} = -\frac{Q}{3} \log C + A \quad (28)$$

A partir da inclinação da reta, $-Q/3 = -2,138$, o valor encontrado para Q é 6,42. Portanto, a interação do tipo dipolo-dipolo (D-D) deve ser o principal mecanismo responsável pela transferência de energia dos níveis 1G_4 dos íons Tm^{3+} nos fósforos $BBN:xTm^{3+}0,05\%Er^{3+}8\%Yb^{3+}$.

Figura 61 – $\ln(I/C)$ versus $\ln(C)$ nos fósforos $\text{BBN}:x\text{Tm}^{3+}0,05\%\text{Er}^{3+}8\%\text{Yb}^{3+}$ sob excitação em 980nm



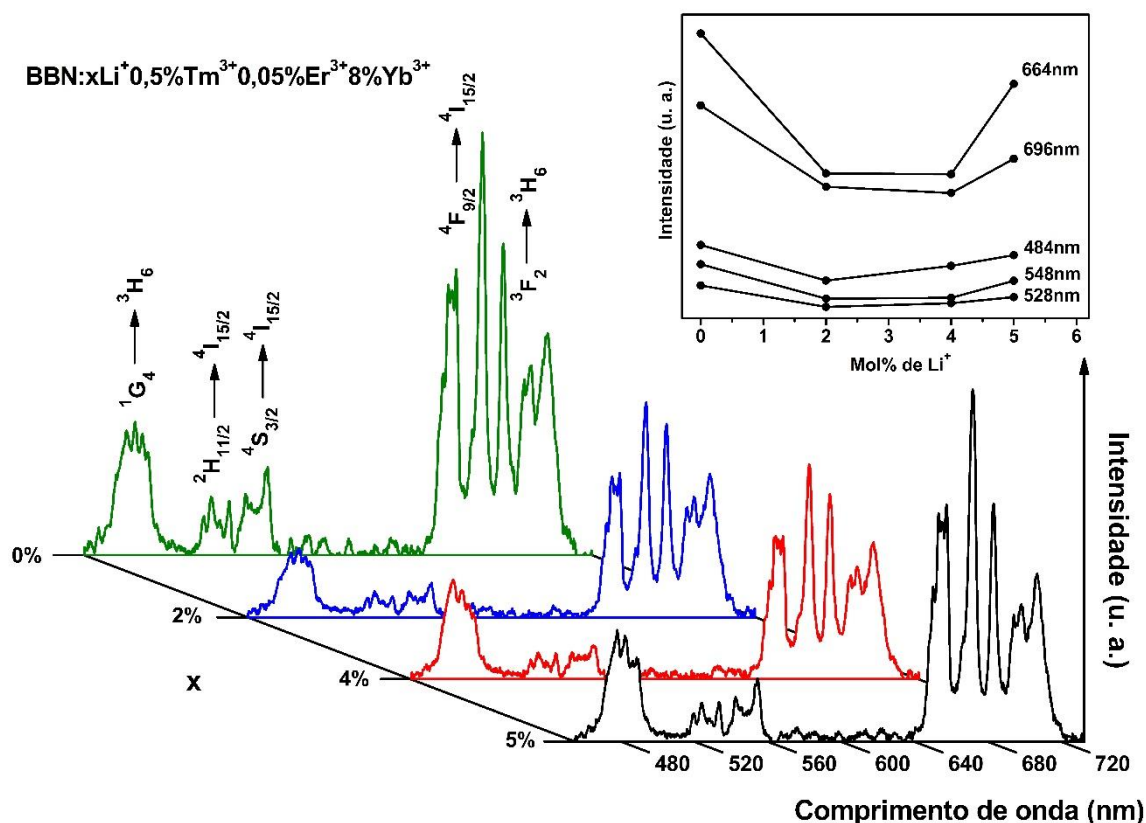
Fonte: elaborado pelo autor.

5.2.4.2 Efeito da dopagem com Li^+

Para investigar o efeito do dopante Li^+ nas propriedades óticas do fósforo otimizado (BBN05TEY), foi preparada uma série Li^+ -dopada fixando-se as concentrações de Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} em 0,5, 0,05 e 8mol%, respectivamente, e variando-se a concentração de Li^+ – $\text{BBN}:x\text{Li}^+0,5\%\text{Tm}^{3+}0,05\%\text{Er}^{3+}8\%\text{Yb}^{3+}$ ($x = 2, 4, \text{ e } 5\text{mol}\%$). Os espectros de emissão UC das amostras $\text{BBN}:2\%\text{Li}^+0,5\%\text{Tm}^{3+}0,05\%\text{Er}^{3+}8\%\text{Yb}^{3+}$ (BBN2LTEY), $\text{BBN}:4\%\text{Li}^+0,5\%\text{Tm}^{3+}0,05\%\text{Er}^{3+}8\%\text{Yb}^{3+}$ (BBN4LTEY) e $\text{BBN}:5\%\text{Li}^+0,5\%\text{Tm}^{3+}0,05\%\text{Er}^{3+}8\%\text{Yb}^{3+}$ (BBN5LTEY) são mostrados na Figura 62. De acordo com os espectros dessa série, a dopagem com o íon de ajuste Li^+ reduz a intensidade de todas as bandas de emissão UC. Tal comportamento pode ser compreendido da seguinte forma: na rede hospedeira, os íons Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} de raios semelhantes tendem a ser incorporados em sítios cristalográficos com simetrias locais D_{4h} (sítio 2b) e C_{4v} (sítio 4e) (FAÇANHA et al., 2017; KENNEDY; ISMUNANDAR, 1999; SMALLMAN; BISHOP, 1999; TIAN et al., 2015). Apesar de ambos os íons Ba^{2+} e Bi^{3+} estarem distribuídos entre esses dois sítios (ver Figura 29), a substituição de Bi^{3+} deveria ocorrer eventualmente em baixas porcentagens visto que a substituição majoritária nos sítios de Ba^{2+} é suportada pela

ausência de fases secundárias de bismuto nos padrões DRX (Figura 51). De fato, as quantidades estequiométricas de Ba^{2+} e de todos os íons dopantes utilizados nas sínteses foram calculadas para a substituição de Ba^{2+} e não de Bi^{3+} .

Figura 62 – Espectros de emissão UC dos fósforos BBN05TEY, BBN2LTEY, BBN4LTEY e BBN5LTEY registrados em 2,51mW ($320\text{mW}/\text{cm}^2$). Inserção: dependência das emissões UC na concentração de Li^+



Fonte: elaborado pelo autor.

Por ser um íon relativamente pequeno (raio iônico menor do que os dos íons Ln^{3+}), o cátion Li^+ pode se mover para vários locais intersticiais da rede BBN além de ocupar também os sítios 2b e 4e dos íons Ba^{2+} . Assim, os íons de ajuste Li^+ estão homogeneamente distribuídos ao redor dos centros opticamente ativos de forma a alterar as suas simetrias de campo cristalino local. Quando as distorções resultantes promovem um decréscimo na simetria local, ambientes químicos com componentes mais desiguais podem ser gerados. Isso melhora o acoplamento eletrônico entre os níveis 4f dos íons terras-raras, aumentando então a probabilidade de ocorrência das transições intra-configuracionais 4f (NIU et al., 2012; PAULING, 1929). No presente caso, um aumento de simetria nos sítios não-centrossimétricos

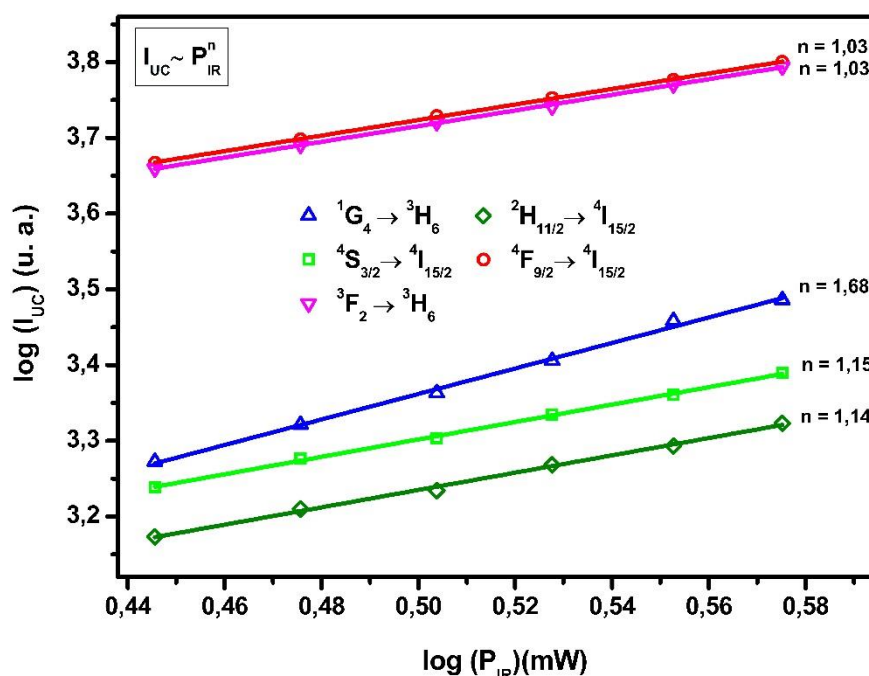
C_{4v} dos centros luminescentes parece ser a razão do decréscimo de todas as bandas de emissão UC das amostras. O fato é que a dopagem com impurezas selecionadas pode introduzir vacâncias na rede cristalina. Um exemplo é o da formação de uma vacância catiônica quando dois íons monovalentes são substituídos por um íon divalente (SMART; MOORE, 2005). No sistema tri-dopado BBN:xTm³⁺0,05%Er³⁺8%Yb³⁺, cada dois íons Ln³⁺ substituem três íons Ba²⁺ no intuito de preservar a eletroneutralidade do sistema, o que resulta na formação de vacâncias catiônicas. Entretanto, o número total dessas vacâncias é reduzido pela introdução de Li⁺ nos sítios Ba²⁺, pois cada dois íons Li⁺ substituem apenas um íon Ba²⁺. Dessa forma, é provável que distorções residuais resultantes promovam alterações nos comprimentos de algumas ligações, como por exemplo Er–O e Tm–O, causando, portanto, um aumento na simetria local dos íons ativadores e um consequente decréscimo da probabilidade das transições 4f-4f (ATABAEV et al., 2013; MUKHOPADHYAY; RAI, 2017).

De acordo com a inserção da Figura 62, o enfraquecimento das emissões UC é mais significativo nas amostras contendo 2 e 4mol% de Li⁺. É provável que os maiores deslocamentos de pico de difração observados nos padrões DRX da Figura 53 impliquem na presença de distorções de rede mais acentuadas nessas duas composições. Assim, é razoável sugerir que os aumentos mais relevantes de simetria local dos centros luminescentes devam ser encontrados nos fósforos BBN2LTEY e BBN4LTEY. No espectro de emissão do fósforo BBN2LTEY, por exemplo, as bandas referentes às transições de natureza hipersensível $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ que obedecem a regra espectral $\Delta J \leq 2$, $\Delta L \leq 2$ (e as vezes $\Delta S \leq 0$) (JAIN, 2009) apresentam decréscimos de intensidade de 2 e 3 vezes, respectivamente, com relação ao fósforo otimizado isento de Li⁺ (BBN05TEY). Dentre as várias causas que possam afetar a intensidade das transições 4f-4f hipersensíveis, a sensibilidade do parâmetro de intensidade de *Judd-Ofelt* Ω_2 no ambiente químico dos íons Ln³⁺ (discutida na seção 3.1) parece ser a mais conveniente para a explicação do notável decréscimo de intensidade das bandas em 484 e 528nm. De fato, como os centros óticos se encontram em sítios C_{4v} onde o termo ímpar $|A_{10}|$ da equação 9 é diferente de zero, as transições hipersensíveis $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ devem apresentar altas intensidades (além do esperado) no fósforo de referência (BBN05TEY). Entretanto, considerando-se a hipótese das alterações de simetria mais expressivas nos sítios C_{4v} dos íons Tm³⁺ e Er³⁺ nas composições BBN2LTEY e BBN4LTEY, é razoável admitir que decréscimos significativos de intensidade (além do esperado) também sejam observados em suas transições hipersensíveis. Esse comportamento deve estar associado à possíveis diminuições das magnitudes de $|A_{10}|$ e Ω_2 (equação 7), e, portanto, da força do oscilador (equação 2).

5.2.4.3 Dependência das emissões UC na potência de excitação

Na Figura 63 é mostrado o comportamento linear bem definido de $\log(I_{UC})$ versus $\log(P_{IR})$ referente ao fósforo BBN2LTEY, cujos *slopes* das emissões UC estão consideravelmente menores do que os previstos teoricamente (em média 50% menores) ($n = 3$ para $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$; $n = 2$ para $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$).

Figura 63 – Dependência das emissões UC do fósforo BBN2LTEY na potência de excitação. Condições de potência: 2,79 – 3,76mW (355,7 – 479,3mW/cm²)

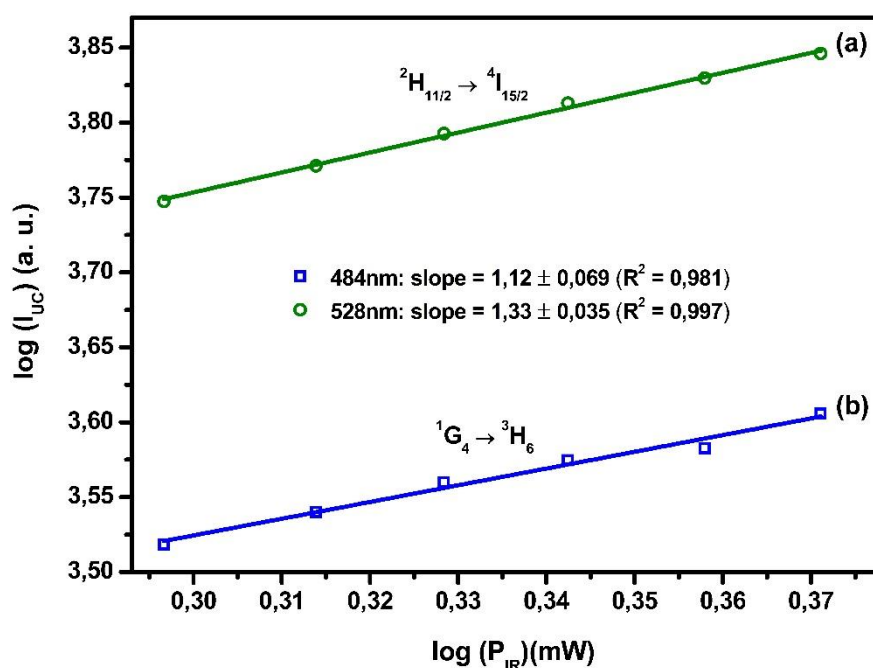


Fonte: elaborado pelo autor.

Visto que os valores de n estão relacionados com o número médio de fótons que governam o processo UC, tais desvios da relação mostrada na equação 13 podem ser atribuídos a uma competição entre o processo UC e outros mecanismos (ET, MR, CR, efeito térmico...) responsáveis pela depleção de níveis emissores e níveis excitados metaestáveis (BUNZLI; ELISEEVA, 2011; HANNINEN; HÄRMÄ, 2011). Nos fósforos desenvolvidos, por exemplo, os mecanismos MR têm participação reconhecida no processo UC devido a moderada energia de fônon da rede BBN ($\hbar\omega = 882\text{cm}^{-1}$). Além do mais, o decréscimo das distâncias interatômicas $\text{Tm}^{3+}\text{--Er}^{3+}$ em concentrações de Tm^{3+} mais elevadas pode aumentar a probabilidade de mecanismos ET entre Tm^{3+} e Er^{3+} , resultando em decréscimos ainda mais

acentuados de alguns *slopes*. Por exemplo, o *slope* calculado para a emissão UC azul do Tm^{3+} no fósforo tri-dopado BBN2LTEY que contém os dois ativadores Tm^{3+} e Er^{3+} ($n = 1,68$, Figura 63) é significativamente maior do que no fósforo co-dopado BBN:0,5% Tm^{3+} 8% Yb^{3+} que contém apenas Tm^{3+} como ativador ($n = 1,12$, Figura 64).

Figura 64 – Dependência da: (a) Emissão verde em 528nm do fósforo 0,05% Er^{3+} 8% Yb^{3+} na potência de bombeamento; (b) Emissão azul em 484nm do fósforo BBN:0,5% Tm^{3+} 8% Yb^{3+} na potência de bombeamento. Condições de potência: 1,98 – 2,35mW (252,4 – 299,6mW/cm²)



Fonte: elaborado pelo autor.

Já o *slope* obtido para a emissão UC verde do Er^{3+} em 528nm no fósforo tri-dopado ($n = 1,14$, Figura 63) é menor do que no fósforo co-dopado BBN:0,05% Er^{3+} 8% Yb^{3+} que contém apenas Er^{3+} como ativador ($n = 1,33$, Figura 64). Esses resultados estão em boa concordância com a possibilidade de mecanismos do tipo $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$.

5.2.4.4 Coordenadas cromáticas, temperatura de cor correlata e pureza de cor

Para a análise das emissões brancas resultantes, as coordenadas cromáticas (x , y) de cada sistema foram calculadas a partir dos respectivos espectros de emissão e pelo uso das

funções de correspondência de cores CIE 1931. Os valores correspondentes de X, Y e Z para as emissões vermelha, verde e azul dos fósforos BBN:Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ e BBN:Li⁺/Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ são mostrados na Tabela 14.

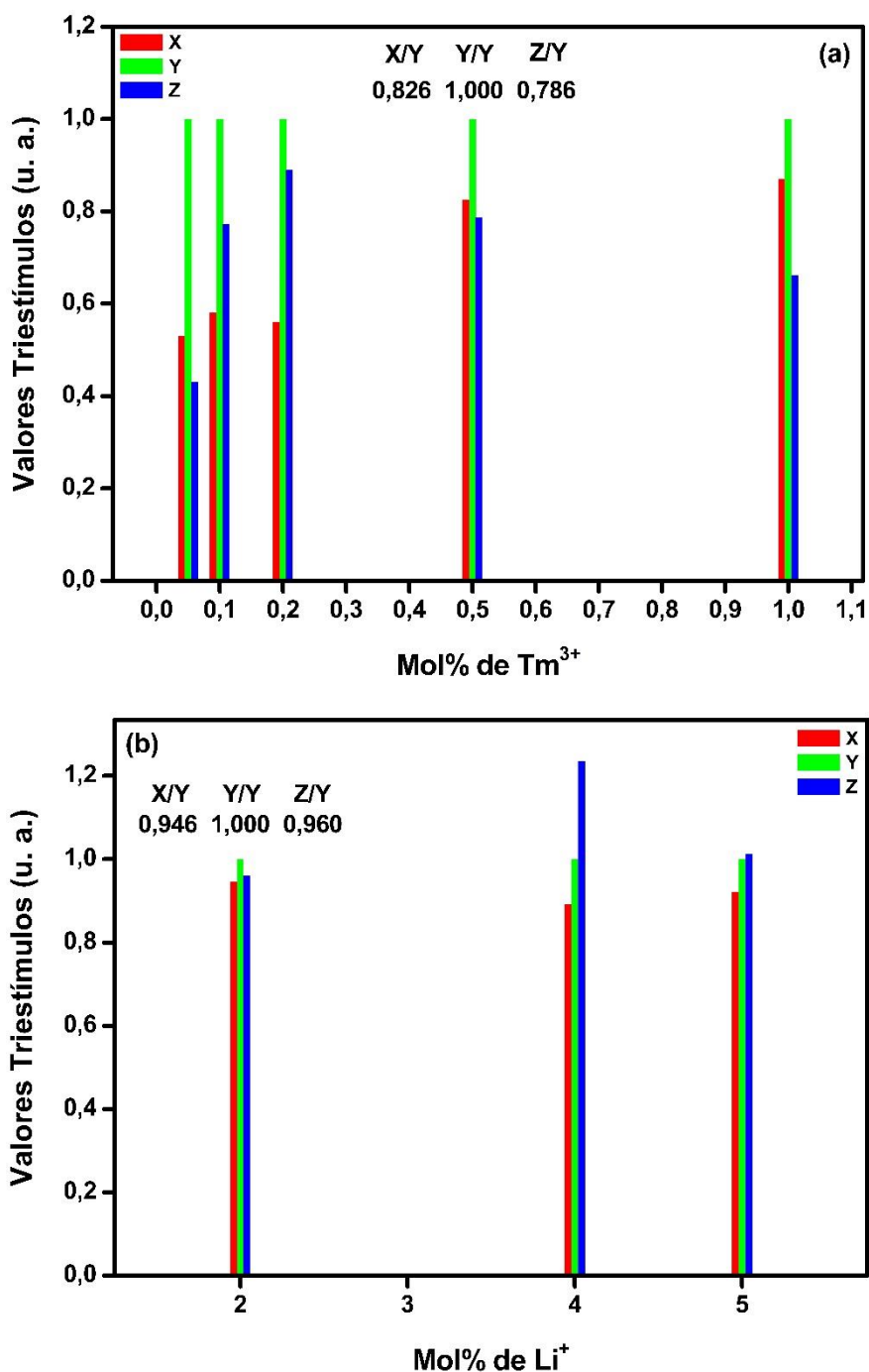
Tabela 14 – Valores triestímulos das séries BBN:xTm³⁺0,05%Er³⁺8%Yb³⁺ (x = 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 e 1%) e BBN: xLi⁺0,5%Tm³⁺0,05%Er³⁺8%Yb³⁺ (x = 2, 4 e 5%) obtidos em 2,51mW (320mW/cm²)

Fósforo	X	Y	Z
BBN005TEY	73232,42	138386,4	59539,61
BBN01TEY	59706,91	102954,9	79578,12
BBN02TEY	52510,66	93697,51	83365,03
BBN05TEY	21131,01	25596,54	20127,68
BBN1TEY	9848,130	11321,08	7487,083
BBN2LTEY	10013,84	10590,02	10169,03
BBN4LTEY	11344,24	12736,93	15746,09
BBN5LTEY	15989,10	17339,38	17558,37

Fonte: elaborado pelo autor.

Com relação aos sistemas isentos de Li⁺, a proporção das cores primárias é mais balanceada na amostra otimizada BBN05TEY como ilustrado na Figura 65a. Com a introdução de 2mol% de Li⁺, a intensidade das emissões vermelha, verde e azul diminui de aproximadamente 2,1, 2,4 e 2,0 vezes, respectivamente. Devido ao ajuste decorrente desses decréscimos desiguais de intensidade, o fósforo BBN2LTEY atinge uma proporção X:Y:Z de 0,946:1,000:0,960 (Figura 65b) que é muito próxima daquela da luz branca padrão no iluminante D65 (0,950:1,000:1,088) (DO CARMO et al., 2018).

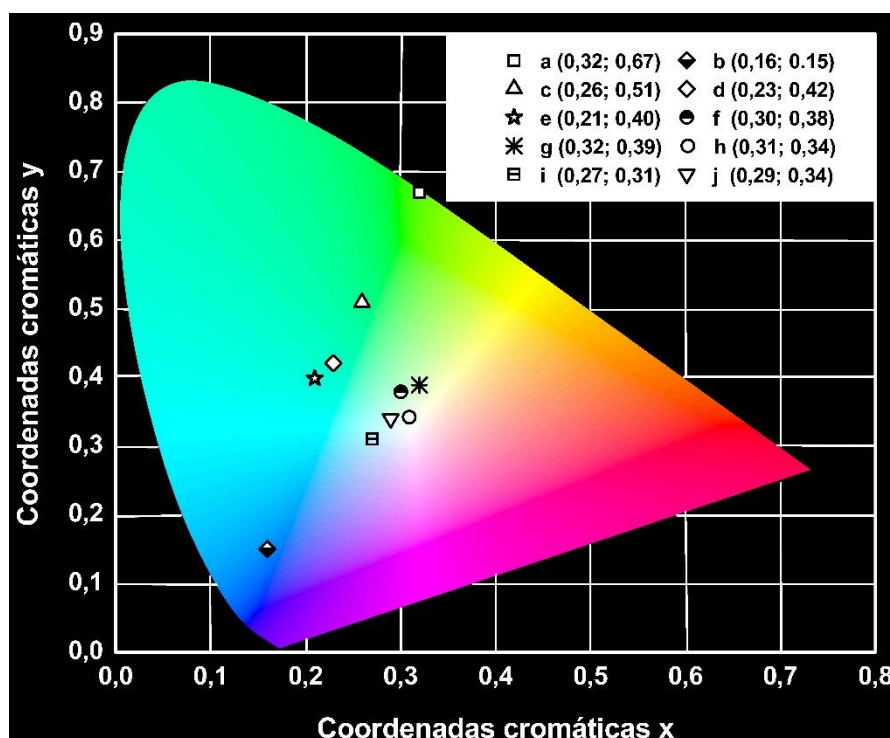
Figura 65 – Valores triestímulos normalizados ($Y = 1,000000$) como uma função: (a) da concentração de Tm^{3+} na série $BBN:xTm^{3+}0,05\%Er^{3+}8\%Yb^{3+}$; (b) da concentração de Li^+ na série $BBN:xLi^+0,5\%Tm^{3+}0,05\%Er^{3+}8\%Yb^{3+}$. Potência de excitação: 2,51mW ($320mW/cm^2$)



Fonte: elaborado pelo autor.

Com isso, as coordenadas cromáticas $x = 0,30$ e $y = 0,38$ da amostra BBN05TEY se deslocam para $x = 0,31$ e $y = 0,34$, como mostrado no diagrama de cromaticidade CIE da Figura 66.

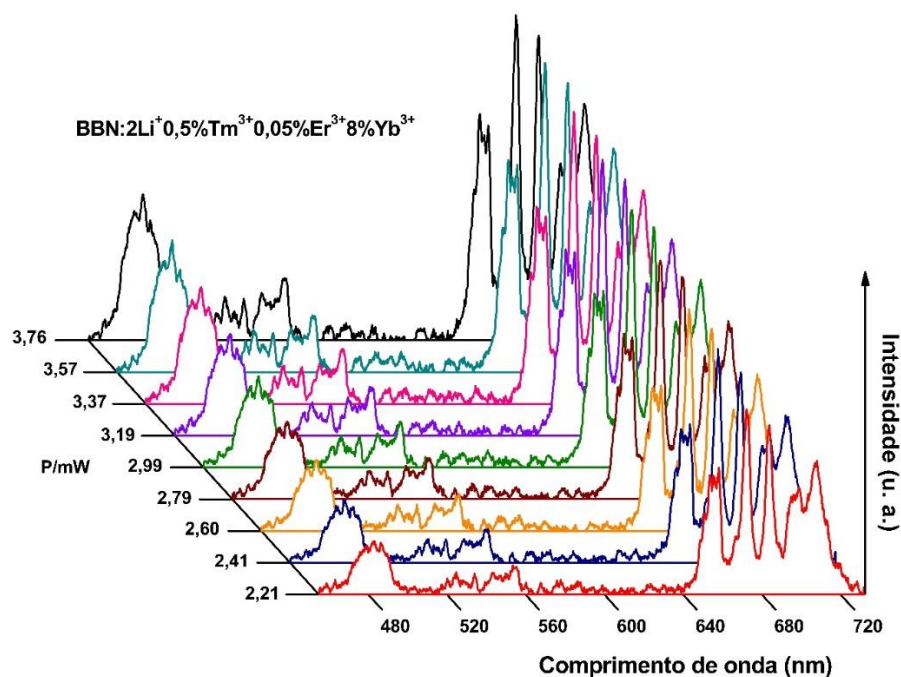
Figura 66 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 e coordenadas cromáticas calculadas para as emissões UC dos fósforos: (a) BBN:0,05%Er³⁺8%Yb³⁺; (b) BBN:0,5%Tm³⁺8%Yb³⁺; (c) BBN005TEY; (d) BBN01TEY; (e) BBN02TEY; (f) BBN05TEY; (g) BBN1TEY; (h) BBN2LTEY; (i) BBN4LTEY; (j) BBN5LTEY. Potência de excitação: 2,51mW (320mW/cm²)



Fonte: elaborado pelo autor.

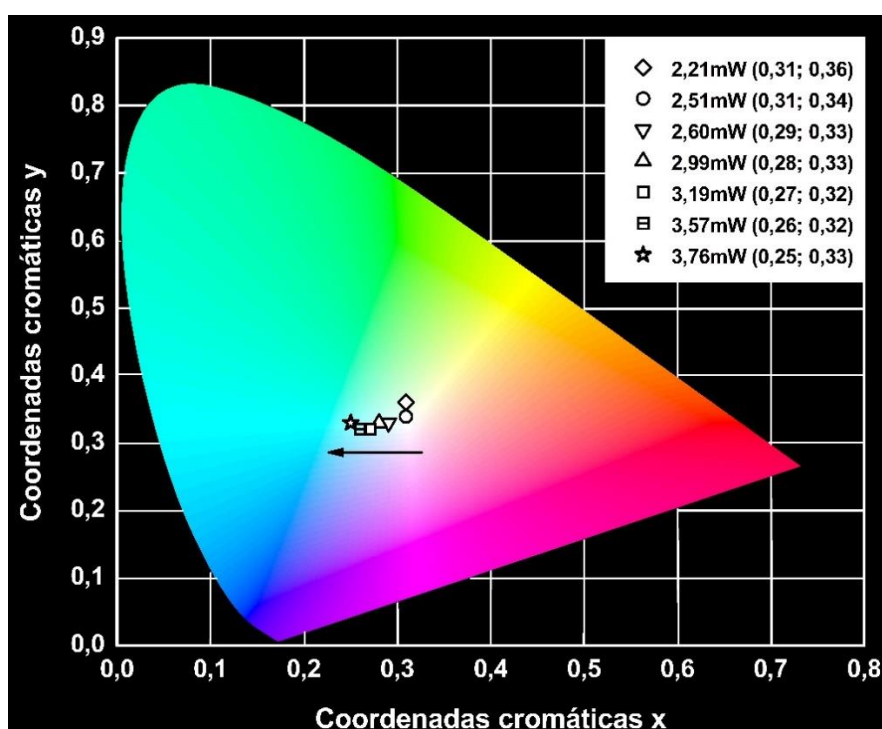
A propriedade de ajuste de cor do fósforo BBN2LTEY também foi verificada por meio da variação da potência de bombeamento. Conforme os espectros da Figura 67 e o diagrama de cromaticidade CIE 1931 da Figura 68, observa-se que suas emissões UC são melhoradas com o aumento da potência e que suas coordenadas cromáticas se movem da região de luz branca para a região de luz azul.

Figura 67 – Espectros de emissão UC do fósforo BBN2LTEY sob excitação em 980nm em diferentes condições de potência (2,21 – 3,76mW) (281,8 – 479,4mW/cm²)



Fonte: elaborado pelo autor.

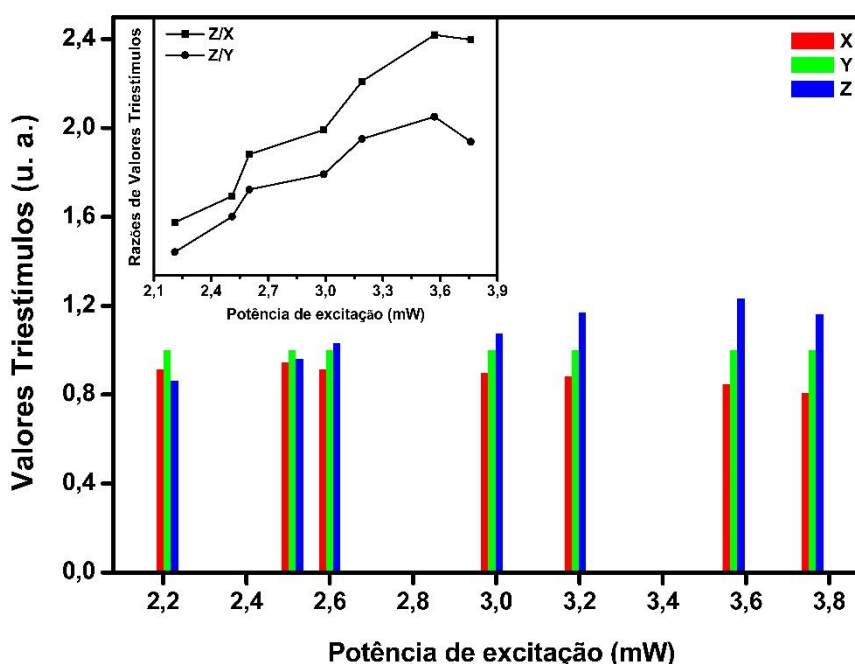
Figura 68 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 e coordenadas cromáticas calculadas para as emissões UC do fósforo BBN2LTEY em diferentes condições de potência (2,21 – 3,76mW) (281,8 – 479,4mW/cm²)



Fonte: elaborado pelo autor.

No diagrama, os deslocamentos de x e y para menores valores estão associados aos aumentos das razões Z/X e Z/Y como um resultado de maiores aumentos no valor triestímulo Z à medida que a potência de excitação aumenta (Figura 69 e Tabela 15).

Figura 69 – Valores triestímulos normalizados ($Y = 1,000000$) das emissões UC verdes, vermelha e azul como uma função da potência de excitação no fósforo BBN2LTEY. Inserção: dependência das razões Z/X e Z/Y na potência de excitação



Fonte: elaborado pelo autor.

Assim, o mecanismo de três fótons, responsável pela população dos níveis 1G_4 precursores da emissão azul, é o mais favorecido até 3,57mW (455,1mW/cm²). Acima desse valor, ocorre um decréscimo das razões Z/X e Z/Y indicando uma otimização dos mecanismos de dois fótons que preenchem os níveis emissores do verde e do vermelho ($^4I_{11/2}/^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$, respectivamente).

Para a avaliação da aparência geral das luzes brancas emitidas, os valores de temperatura de cor correlata foram calculados utilizando-se a equação 21. Os percentuais de saturação de cor foram determinados pela equação 22, onde os valores de λ_d e (x_d, y_d) foram

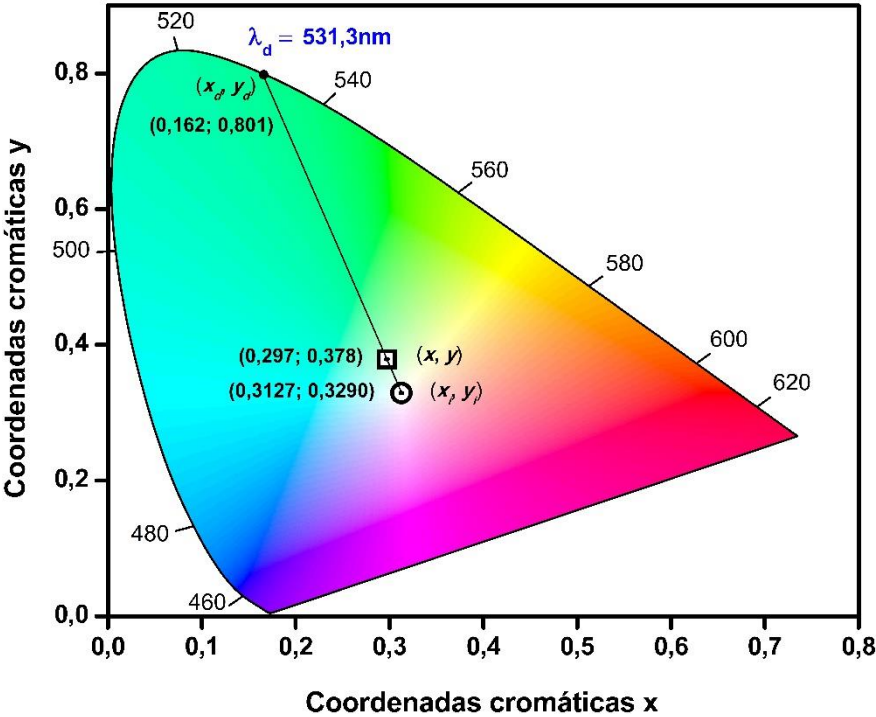
Tabela 15 – Valores triestímulos do fósforo BBN2LTEY sob diferentes condições de excitação (2,21 – 3,76mW) (281,8 – 479,4mW/cm²)

P/mW	X	Y	Z
2,21	7324,244	8007,502	6917,106
2,51	10013,83	10590,02	10169,03
2,60	9444,003	10319,59	10663,35
2,99	10996,93	12232,05	13144,29
3,19	12112,92	13727,87	16072,69
3,57	14319,72	16898,69	20801,86
3,76	16187,21	20045,29	23306,17

Fonte: elaborado pelo autor.

determinados conforme ilustrado no exemplo da Figura 70 (SURESH KUMAR et al., 2010b).

Figura 70 – Determinação do comprimento de onda dominante e suas coordenadas cromáticas para a amostra BBN05TEY. Procedimento semelhante foi utilizado para a determinação de λ_d e (x_d, y_d) dos fósforos Li⁺-dopados



Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme os dados da Tabela 16, a luz branca emitida pelo fósforo BBN2LTEY possui um *TCC* igual a 6810K, o qual é equivalente ao da média da luz do dia (6504K – iluminante D65), indicando portanto, uma boa acuidade visual e percepção de brilho (SOARES et al., 2011). Além disso, o seu baixo percentual de pureza de cor (2,44%) indica uma cor pouco saturada, ou seja, uma cor com alto percentual de luz branca misturada ao matiz cujas coordenadas cromáticas resultantes estão próximas daquelas da luz branca padrão no iluminante D65 ($x = 0,3127$, $y = 0,3290$) (MCCAMY, 1992). Esses resultados, juntamente com os dados do estudo de potência, conferem ao fósforo BBN2LTEY um potencial de aplicação em dispositivos óticos emissores de luz branca fria sintonizável.

Tabela 16 – Coordenadas cromáticas, temperatura de cor correlata e pureza de cor para o fósforo BBN05TEY e os fósforos Li⁺-dopados. Excitação em 2,51mW (320mW/cm²)

Fósforo	(x, y)	<i>TCC</i>	<i>PC</i>
BBN05TEY	(0,30; 0,38)	6855K	11,6%
BBN2LTEY	(0,31; 0,34)	6810K	2,44%
BBN4LTEY	(0,27; 0,31)	10241K	21,4%
BBN5LTEY	(0,29; 0,34)	7463K	6,28%

Fonte: elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, a fase $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) e fósforos à base de terras-raras do tipo $\text{BBN:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{BBN:Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{BBN:Li}^+/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com estrutura cristalina tetragonal foram preparados com êxito pelo método reacional do estado sólido de alta temperatura.

O estudo das propriedades de fotoluminescência UC dos materiais a temperatura ambiente e sob excitação em 980nm mostrou que o sistema co-dopado $\text{BBN:4\%Er}^{3+}\text{xYb}^{3+}$ pode gerar emissões UC verdes em 528nm e 548nm, assim como emissão vermelha em 664nm através de mecanismo *up-conversion* envolvendo dois fótons. Os resultados também revelaram uma forte dependência da intensidade das emissões UC na quantidade de Yb^{3+} presente na rede hospedeira BBN, confirmando a alta eficiência do mecanismo de transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ e a ausência do efeito de saturação do íon sensibilizador no sistema. Os fósforos co-dopados apresentaram cores resultantes de alto percentual de saturação na região do verde-amarelado, sendo, portanto, bons candidatos para o uso em iluminação de estado sólido.

Nos sistemas tri-dopados $\text{BBN:xLi}^+0,5\%\text{Tm}^{3+}0,05\%\text{Er}^{3+}8\%\text{Yb}^{3+}$, emissões UC azul, vermelha e verde foram observadas sob bombeamento em 980nm. O preenchimento dos níveis excitados dos íons Er^{3+} e Tm^{3+} ocorreram via mecanismos de transferência de energia não-radiativa sensibilizada de dois e três fótons, apresentando desvios negativos devido a canais não-radiativos como relaxações multifônon e transferências de energia entre íons ativadores. Processos de relaxação cruzada $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ foram identificados como os responsáveis pelo decréscimo de intensidade da emissão azul a partir de 0,1mol% de Tm^{3+} nos fósforos tri-dopados, enquanto que mecanismos de transferência de energia do tipo $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ foram associados à supressão das transições do íon Er^{3+} . A incorporação de 2mol% de Li^+ alterou a intensidade relativa das bandas de emissão UC devido a um possível aumento na simetria local dos centros ativos. Emissão de luz branca fria ajustável e com coordenadas cromáticas bem próximas as da luz branca padrão ($x = 0,31$, $y = 0,33$ – iluminante D65) foi obtida a partir da amostra otimizada BBN2LTEY sob moderada densidade de potência de excitação ($2,51\text{mW} - 320\text{mW}/\text{cm}^2$). Portanto, o material BBN2LTEY é um novo fósforo *up-conversion* emissor de luz branca fria baseado em um sistema *Aurivillius*, com grande potencial de aplicação em dispositivos óticos e eletro-óticos.

REFERÊNCIAS

- ADAMCZYK, M. *et al.* Impedance spectroscopy of vanadium modified BaBi₂Nb₂O₉ ceramics. **The European Physical Journal B**, [s.l.], v. 89, n. 2, p. 37, 10 fev. 2016.
- ADAMCZYK, M.; PAWEŁCZYK, M. Sintering time dependence of BaBi₂Nb₂O₉ ceramics properties. **Archives of Metallurgy and Materials**, [s.l.], v. 54, p. 979–984, 2009.
- ADHIKARI, R. *et al.* Understanding the infrared to visible upconversion luminescence properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped BaMoO₄ nanocrystals. **Journal of Solid State Chemistry**, [s.l.], v. 216, p. 36–41, 2014.
- ANANTHAKUMAR, S. *et al.* Size dependence of upconversion photoluminescence in MPA capped CdTe quantum dots: Existence of upconversion bright point. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 169, p. 308–312, 2016.
- ARAÚJO, A. A. S. *et al.* Synthesis and photophysical study of highly luminescent coordination compounds of rare earth ions with thenoyltrifluoroacetate and AZT. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [s.l.], v. 88, n. 1, p. 87–93, 2002.
- ARMSTRONG, R. A.; NEWNHAM, R. E. Bismuth titanate solid solutions. **Materials Research Bulletin**, [s.l.], v. 7, n. 10, p. 1025–1034, out. 1972.
- ATABAEV, T.; HWANG, Y.-H.; KIM, H.-K. Color-tunable properties of Eu³⁺- and Dy³⁺-codoped Y₂O₃ phosphor particles. **Nanoscale Research Letters**, [s.l.], v. 7, n. 1, p. 556, 2012.
- ATABAEV, T. S. *et al.* Bifunctional Gd₂O₃:Er³⁺ particles with enhanced visible upconversion luminescence. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 572, n. May 2017, p. 113–117, set. 2013.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Atkins' Physical Chemistry**. [S.L.: s.n.] OUP Oxford, 2010.
- ATKINS, P. W. *et al.* **Physikalische Chemie**. [S.L.: s.n.] Wiley, 2006.
- AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids Contents 1. Introduction and Historical Background 1 2. Energy Transfers between RE Ions: Role of Energy Diffusion in Up- and Downconversion. 2003.
- AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 104, n. 1, p. 139–174, jan. 2004.
- BAI, X. *et al.* Size-Dependent Upconversion Luminescence in Er³⁺/Yb³⁺-Codoped Nanocrystalline Ytria: Saturation and Thermal Effects. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 111, n. 36, p. 13611–13617, set. 2007.
- BAI, X. *et al.* Concentration-controlled emission in LaF₃:Yb³⁺/Tm³⁺ nanocrystals: switching from UV to NIR regions. **Journal of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 22, n. 47, p. 24698, 2012.

BALAJI, S. et al. Efficient $\sim 2.0\ \mu\text{m}$ emission from Ho^{3+} doped tellurite glass sensitized by Yb^{3+} ions: Judd-Ofelt analysis and energy transfer mechanism. **Opt. Mater. Express**, [s.l], v. 1, n. 2, p. 138–150, jun. 2011.

BARSOUM, M. **Fundamentals of Ceramics**. [S.L.] IOP Publishing Ltd, 2003.

BLASSE, G. Energy transfer in oxidic phosphors. **Philips Res. Rep**, v. 24, n. 2, p. 131–144, 1969.

BLASSE, G. Chapter 34 Chemistry and physics of R-activated phosphors. In: **Non-Metallic Compounds - II**. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. [S.L.] Elsevier, 1979. v. 4p. 237–274.

BORGES, A. D. S. **Preparação , Caracterização , Estudo Fotoluminescente e Cinético dos Complexos de Terras Raras Coordenados a Picratos com Contra Cátions Imidazólicos**. [S.N.] Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2013.

BOTERO, E. R. **Propriedades óticas e eletro-óticas de cerâmicas ferroelétricas do sistema (Pb, La)ZrTiO₃ dopado com íons terras-raras**. [S.N.] Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia (CCET). Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). São Carlos, SP, Brasil, 2009.

BRANKOVIĆ, G.; BRANKOVIĆ, Z.; VARELA, J. A. Nonlinear properties and stability of SnO_2 varistors prepared by evaporation and decomposition of suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, [s.l], v. 25, n. 12 SPEC. ISS., p. 3011–3015, 2005.

BRASLAVSKY, S. E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). **Pure and Applied Chemistry**, [s.l], v. 79, n. 3, p. 293–465, 2007.
BÜNZLI, J.-C. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chem. Soc. Rev.**, v. 34, n. 12, p. 1048–1077, 2005.

BUNZLI, J. G.; ELISEEVA, S. V. **Basics of Lanthanide Photophysics**. [S.L.: s.n.].

BUONO-CORE, G. E.; LI, H.; MARCINIAK, B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l], v. 99, n. C, p. 55–87, 1990.

CABRELON, M. D.; ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO_4 via reação em estado sólido. **Cerâmica**, [s.l], v. 53, p. 83–88, 2007.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: An introduction (8nd edition)**. [S.L.: s.n.]. v. 8

CAMARGO, A. S. S. DE. Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+} . **Instituto de Física de São Carlos**, p. 193, 2003.

CAO, B. S. *et al.* Crystalline-structure-dependent green and red upconversion emissions of Er^{3+} - Yb^{3+} - Li^+ codoped TiO_2 . **Optics Communications**, [s.l], v. 284, n. 13, p. 3311–3314, 2011.

CAO, Q. *et al.* Up-conversion luminescence of Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ multifunctional ferroelectrics. **Journal of Advanced Dielectrics**, [s.l], v. 04, n. 03, p. 1450018, jul. 2014.

CAVALCANTE, L. S. *et al.* Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO_4 crystals. **CrystEngComm**, [s.l], v. 14, n. 3, p. 853–868, 2012.

CHATTERJEE, D.; RUFAIHAH, A.; ZHANG, Y. Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals. **Biomaterials**, [s.l], v. 29, n. 7, p. 937–943, mar. 2008.

CHEN, H. *et al.* Correlated color temperature tunable white LED with a dynamic color filter. **Optics Express**, [s.l], v. 24, n. 6, p. A731, 21 mar. 2016.

CHEN, L. *et al.* Upconversion photoluminescence properties of Er^{3+} -doped $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ powders with different phase structure. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l], v. 516, p. 49–52, 5 mar. 2012.

CUI, J.; HOPE, G. A. Raman and Fluorescence Spectroscopy of CeO_2 , Er_2O_3 , Nd_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , La_2O_3 , and Tb_4O_7 . **Journal of Spectroscopy**, [s.l], v. 2015, p. 1–8, 2015.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. [S.L.] Prentice Hall, 2001.

DE CAMARGO, A. S. S. *et al.* Efficient green and red upconversion emissions in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped ZnAl_2O_4 phosphor obtained by combustion reaction. **Journal of Physics Condensed Matter**, [s.l], v. 19, n. 24, 2007.

DEBASIS, D.; TANMAY, G. K.; PANCHANAN, P. Studies of dielectric characteristics of $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectrics prepared by chemical precursor decomposition method. **Solid State Sciences**, [s.l], v. 9, n. 1, p. 57–64, 2007.

DEREN, P. J. *et al.* Upconversion emission in $\text{CaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ nanocrystals. **Journal of Luminescence**, [s.l], v. 128, n. 5–6, p. 797–799, 2008.

DESIRENA, H. *et al.* Er^{3+} and Yb^{3+} concentration effect in the spectroscopic properties and energy transfer in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped tellurite glasses. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s.l], v. 41, n. 9, p. 95102, 2008.

DEXTER, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. **The Journal of Chemical Physics**, [s.l], v. 21, n. 5, p. 836–850, 1953.

DEXTER, D. L.; SCHULMAN, J. H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors. **The Journal of Chemical Physics**, [s.l], v. 22, n. 6, p. 1063–1070, 1954.

DI BARTOLO, B.; CHEN, X. **Advances in nonradiative processes in solids**. [S.L.] Plenum Press, 1991.

DI BARTOLO, B.; GOLDBERG, V. **Radiationless processes**. [S.L.] published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division [by] Plenum Press, 1980.

DO CARMO, F. F. *et al.* White light upconversion emission and color tunability in $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped YNbO_4 phosphor. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 204, n. August, p. 676–684, 2018.

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**, [s.l.], v. 6, n. 72, p. 68160–68169, 2016.

DU, P. *et al.* Citric-assisted sol-gel based $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MoO}_4$: A novel highly-efficient infrared-to-visible upconversion material for optical temperature sensors and optical heaters. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 306, p. 840–848, 2016.

DUTTA, S.; SOM, S.; SHARMA, S. K. Luminescence and photometric characterization of K^+ compensated $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$ nanophosphors. **Dalton Transactions**, [s.l.], v. 42, n. 26, p. 9654, 2013.

FAÇANHA, M. X. *et al.* Up-conversion emission of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) phosphors. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 183, p. 102–107, 2017.

FORSBERG, J. H. Complexes of lanthanide (III) ions with nitrogen donor ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 10, n. 1–2, p. 195–226, 1 mar. 1973.

FUNDAMENTOS DA COLORIMETRIA. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/9324/9324_3.PDF. Acesso em 10 out. 2014.

FUNDAMENTOS DE ESPECTRORADIOMETRIA. Disponível em: <https://www.ebah.com.br/content/ABAAAfVZAAD/fundamentos-espectroradiometria?part=2l>. Acesso em 10 out. 2014.

GONZÁLEZ-ABREU, Y. *et al.* Vibrational analysis on two-layer Aurivillius phase $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ using Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, [s.l.], v. 77, p. 1–4, mar. 2015.

GONZALEZ, R. C. **Digital Image Processing**. [S.L.] Pearson Education, 2009.

GRZYB, T.; TYMIŃSKI, A. Up-conversion luminescence of $\text{GdOF}:\text{Yb}^{3+}$, Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Ho}$, Tm , Er) nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 660, p. 235–243, 5 mar. 2016.

GUARANY, C. A. **Estudo de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho**. [S.N.] Universidade Estadual Paulista, 2004.

GUO, H. *et al.* Visible upconversion in rare earth ion-doped Gd_2O_3 nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 108, n. 50, p. 19205–19209, 2004.

HAN, B. *et al.* High color purity orange-emitting $\text{KBaBP}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ phosphor: Synthesis, characterization and photoluminescence properties. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 155, p. 15–20, nov. 2014.

HAN, J.; ZOU, G.; ZHAO, Y. Phase transition of layered compound $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2+x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_9$. **Solid State Communications**, [s.l.], v. 112, n. 2, p. 115–117, set. 1999.

HANNINEN, P.; HÄRMÄ, H. **Lanthanide Luminescence, Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. [S.L.: s.n.]. v. 7

HARI BABU, B.; RAVI KANTH KUMAR, V. V. White light generation in $\text{Ce}^{3+}\text{Tb}^{3+}\text{Sm}^{3+}$ codoped oxyfluoroborate glasses. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 154, n. September 2014, p. 334–338, out. 2014.

HASSAIRI, M. A. *et al.* Red–green–blue upconversion luminescence and energy transfer in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ doped YP_5O_{14} ultraphosphates. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 181, p. 393–399, 2017.

HOUSE, J. E. **Principles of Chemical Kinetics**. [S.L.] Elsevier Science, 2007.

HU, H.; BAI, Y. Upconversion white luminescence of $\text{TeO}_2:\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 527, p. 25–29, 25 jun. 2012.

HUANG, J. *et al.* Promising red phosphors $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} for LED solid-state lighting application. **Journal of Rare Earths**, [s.l.], v. 28, n. 3, p. 356–360, 2010.

HÜFNER, S. **Optical spectra of transparent rare earth compounds**. [S.L.] Academic Press, 1978.

ICSD. Disponível em: <http://icsd.fizkarlsruhe.de.fisica.dotlib.com.br/viscalc/jsp/sliderDetailed.action>. Acesso em 10 out. 2014.

IMAGENS MÉDICAS AVANÇAM COM INOVAÇÕES. **Faculdade de Engenharia/UERJ**. Disponível em: <http://www.eng.uerj.br/noticias/1390537305Imagens+Medicas+Avancam+Com+Inovacoes>. Acesso em 08 out. 2014.

ISHII, M. *et al.* Local structure analysis of an optically active center in Er-doped ZnO thin film. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 89, n. 7, p. 3679–3684, 2001.

JAIN, S. An Explanation of Hypersensitive Transition (HST) through Judd-Ofelt Covalency and Symmetry Parameters. **Researchtrend.Net**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 38–40, 2009.

JESUS, E. S. DE. INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DE NIÓBIO E TEMPO DE MOAGEM NA OBTENÇÃO DA LIGA $\text{Al}_{1,2}\%\text{Nb}$ VIA METALURGIA DO PÓ. p. 300, 2016.

JONES, A. P.; WALL, F.; WILLIAMS, C. T. **Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits**. [S.L.] Springer Netherlands, 1995.

JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, [s.l.], v. 8, n. 3, p. 281–290, 20 jan. 1964.

JOUBERT, M.-F. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. **Optical Materials**, [s.l.], v. 11, n. 2, p. 181–203, 1999.

JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, [s.l], v. 197, n. 3, 1962a.

JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Phys. Rev.**, [s.l], v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962b.

KARTHIK, C.; VARMA, K. B. R. Influence of vanadium doping on the processing temperature and dielectric properties of barium bismuth niobate ceramics. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [s.l], v. 129, n. 1–3, p. 245–250, 2006.

KARTHIK, C.; VARMA, K. B. R. Dielectric and pyroelectric anisotropy in melt-quenched $\text{BaBi}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_9$ ceramics. **Materials Research Bulletin**, [s.l], v. 43, n. 11, p. 3026–3036, 2008.

KASSAB, L. R. P. *et al.* Energy transfer and frequency upconversion in Yb^{3+} – Er^{3+} -doped PbO – GeO_2 glass containing silver nanoparticles. **Applied Physics B**, [s.l], v. 94, n. 2, p. 239–242, 19 fev. 2009.

KENNEDY, B. J.; ISMUNANDAR. Effect of temperature on cation disorder in $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (A=Sr, Ba). **Journal of Materials Chemistry**, [s.l], v. 9, n. 2, p. 541–544, 1999.

KUMARI, A. *et al.* Photoluminescence study in $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+:\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ nanophosphors for near white light emitting diode and security ink applications. **Methods and Applications in Fluorescence**, [s.l], v. 6, n. 1, p. 015003, 18 dez. 2017.

LA CIENCIA DE LA MULA FRANCIS. **El blog de Francisco R. Villatoro**. Disponível em: <http://francis.naukas.com/2008/12/05/curiosidades-en-el-numero-de-science-de-hoy/>. Acesso em 09 out. 2014

LABORATÓRIOS DE ÁGUAS. **Medida Instrumental de Oxigênio Dissolvido**. Disponível em: <http://www.c2o.pro.br/automacao/ar01s20.html/>. Acesso em 06 out. 2014.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. [S.L.: s.n.].

LEI, Y. *et al.* Upconversion luminescence, intensity saturation effect, and thermal effect in $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanowires. **The Journal of Chemical Physics**, [s.l], v. 123, n. 17, p. 174710, 2005.

LI, T.; GUO, C.; LI, L. Up-conversion luminescence of Er^{3+} – Yb^{3+} co-doped CaIn_2O_4 . **Optics Express**, [s.l], v. 21, n. 15, p. 18281, 29 jul. 2013.

LI, Y. *et al.* Color control and white light generation of upconversion luminescence by operating dopant concentrations and pump densities in Yb^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} tri-doped Lu_2O_3 nanocrystals. **Journal of Materials Chemistry**, [s.l], v. 21, n. 9, p. 2895–2900, 2011.

LI, Y.; WEI, X.; YIN, M. Synthesis and Upconversion Luminescent Properties of Er^{3+} Doped and Er^{3+} – Yb^{3+} Codoped GdOCl Powders. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l], v. 509, p. 9865–9868, 2011.

LIU, G.; JACQUIER, B. **Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials**. [S.L.] Springer Berlin Heidelberg, 2006.

LIU, G. Z. *et al.* Raman scattering study of La-doped $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s.l.], v. 40, n. 24, p. 7817–7820, 2007.

LUCENA, P.; PONTES, F.; PINHEIRO, C. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, [s.l.], v. 50, p. 138–144, 2004.

LV, R. *et al.* Highly Uniform Hollow GdF₃ Spheres: Controllable Synthesis, Tuned Luminescence, and Drug-Release Properties. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s.l.], v. 5, n. 21, p. 10806–10818, 13 nov. 2013.

MA, Y.; WANG, Y. Recent advances in the sensitized luminescence of organic europium complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 254, n. 9–10, p. 972–990, 1 maio 2010.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Quimica Nova**, [s.l.], v. 26, n. 6, p. 889–895, 2003.

MAO, X. *et al.* Effects of Co-substitutes on multiferroic properties of $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ceramics. **Solid State Communications**, [s.l.], v. 152, n. 6, p. 483–487, 2012.

MARIYAPPAN, M.; ARUNKUMAR, S.; MARIMUTHU, K. Concentration effect on the structural and spectroscopic investigations of Sm^{3+} ions doped $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--CaF}_2\text{--Na}_2\text{O}$ glasses. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 196, n. December 2017, p. 151–160, 2018.

MATERIAIS CERÂMICOS. Disponível em:

https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/1628933/mod_resource/content/1/Cin%C3%A9tica%20das%20Rea%C3%A7%C3%B5es.pdf. Acesso em 10 out. 2014.

MCCAMY, C. S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. **Color Research & Application**, [s.l.], v. 17, n. 2, p. 142–144, abr. 1992.

MCQUARRIE, D. A. *et al.* **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. [S.L.] University Science Books, 1997.

MELO, D. S. *et al.* Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Materials Science**, [s.l.], v. 43, n. 2, p. 551–556, 2008.

METALURGIA DO PÓ. Disponível em:

https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/204258/mod_folder/content/0/Metal_po.pdf?forcedownload=1. Acesso em 10 out. 2014.

MEMÓRIAS DE FUTURO. Pesquisa FAPESP. Disponível em:

<http://revistapesquisa.fapesp.br/2008/11/01/memorias-de-futuro/>. Acesso em 07 out. 2014.

MEZA-ROCHA, A. N. *et al.* Li^+ co-doping effect on the photoluminescence time decay behavior of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ films. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 154, p. 106–110, out. 2014.

MEZA-ROCHA, A. N. *et al.* Dependence of the up-conversion emission of Li^+ co-doped $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ films with dopant concentration. **Journal of Luminescence**, [s.l], v. 167, p. 352–359, 2015.

MEZA-ROCHA, A. N. *et al.* White light generation through $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ glass activated with Eu^{3+} and Dy^{3+} . **Journal of Luminescence**, [s.l], v. 176, p. 235–239, ago. 2016.

MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. L. Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids. **Phys. Rev. B**, [s.l], v. 1, n. 7, p. 2961–2969, 1970.

MOREIRA, M. L. *et al.* Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**, [s.l], v. 57, n. 17, p. 5174–5185, 2009.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. Electroceramics. **Wiley**, p. 339–409, 2003.

MUKHOPADHYAY, L.; RAI, V. K. Upconversion based near white light emission, intrinsic optical bistability and temperature sensing in $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+:\text{NaZnPO}_4$ phosphors. **New J. Chem.**, [s.l], v. 41, n. 15, p. 7650–7661, 2017.

MUNESWARAN, M.; GIRIDHARAN, N. V. Effect of Dy-substitution on the structural, vibrational, and multiferoic properties of BiFeO_3 nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, [s.l], v. 115, n. 21, 2014.

NAZAROV, M. *et al.* Luminescence and Raman studies of YNbO_4 phosphors doped by Eu^{3+} , Ga^{3+} , and Al^{3+} . **Journal of Applied Physics**, [s.l], v. 107, n. 10, 2010.

NEWNHAM, R. E.; WOLFE, R. W.; DORRIAN, J. F. Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family. **Materials Research Bulletin**, [s.l], v. 6, n. 10, p. 1029–1039, out. 1971.

NIU, N. *et al.* Rapid microwave reflux process for the synthesis of pure hexagonal $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Ln^{3+} , Bi^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$, Tm^{3+} , Ho^{3+}) and its enhanced UC luminescence. **Journal of Materials Chemistry**, [s.l], v. 22, n. 40, p. 21613, 2012.

NONATO, A.; ABREU, A. D. E. **PROPRIEDADES VIBRACIONAIS NO COMPOSTO AURIVILLIUS $\text{Bi}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_9$** . [S.L.].

PANG, X. L. *et al.* Bright white upconversion luminescence from $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ doped CaSnO_3 powders. **Optical Materials**, [s.l], v. 34, n. 1, p. 234–238, 2011.

PASCOAL, C.; MACHADO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias. **Cerâmica**, [s.l], v. 48, n. Abr/Mai/Jun, p. 61–69, 2002.

PAULING, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. **Journal of the American Chemical Society**, [s.l], v. 51, n. 4, p. 1010–1026, 1929.

PEROWSKIT. **Academic dictionaries and encyclopedias**. Disponível em: <http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/1092739>. Acesso em 09 out. 2014.

PERRELLA, R. V. *et al.* CaTiO₃:Er³⁺:Yb³⁺ upconversion from 980 nm to 1550 nm excitation and its potential as cells luminescent probes. **Materials Chemistry and Physics**, [s.l], v. 223, n. November 2018, p. 391–397, 2019.

PHOSPHORESCENCE. **Absorption moléculaire U.V. visible, fluorescence moléculaire, phosphorescence: aspects fondamentaux**. Disponível em: <http://www.perrin33.com/biochanalys/photons/absfluo-uvvisible-4.php> Acesso em 02 out. 2016.

PING, H. *et al.* Judd-Ofelt analyses and luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped transparent glass ceramics containing NaYF₄ nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l], v. 490, n. 1–2, p. 74–77, 2010.

PIROVANO, C. Modelling the crystal structures of Aurivillius phases. **Solid State Ionics**, [s.l], v. 140, n. 1–2, p. 115–123, 1 mar. 2001.

PISARSKA, J. *et al.* Spectroscopy and energy transfer in Tb³⁺/Sm³⁺ co-doped lead borate glasses. **Journal of Luminescence**, [s.l], v. 195, n. October 2017, p. 87–95, 2018.

PORTAL TAILÂNDIA. Disponível em: <https://portaltailandia.com/noticia/o-que-e-led/>. Acesso em 08 out. 2014.

POKHREL, M.; GANGADHARAN, A. K.; SARDAR, D. K. High upconversion quantum yield at low pump threshold in Er³⁺/Yb³⁺ doped La₂O₂S phosphor. **Materials Letters**, [s.l], v. 99, p. 86–89, 2013.

POLLNAU, M. *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. **Physical Review B**, [s.l], v. 61, n. 5, p. 3337–3346, 2000.

QU, X. *et al.* Controlled growth, intense upconversion emissions and concentration induced luminescence switching of bifunctional Tm³⁺ doped hexagonal NaYb_{0.55}Gd_{0.45}F₄ nanorods. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l], v. 115, p. 511–515, nov. 2013.

RADOME Technology. Disponível em: <http://www.radomec.com.br/>. Acesso em 06 out. 2014.

RAMARAGHAVULU, R.; BUDDHUDU, S. Structural and Dielectric Properties of BaBi₂Nb₂O₉ Ferroelectric Ceramic Powders by a Solid State Reaction Method. **Ferroelectrics**, [s.l], v. 460, n. 1, p. 57–67, 17 fev. 2014.

REISFELD, R.; JØRGENSEN, C. K. **Lasers and excited states of rare earths**. [S.L.] Springer-Verlag, 1977.

REN, G.; ZENG, S.; HAO, J. Tunable Multicolor Upconversion Emissions and Paramagnetic Property of Monodispersed Bifunctional Lanthanide-Doped NaGdF₄ Nanorods. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s.l], v. 115, n. 41, p. 20141–20147, 20 out. 2011.

REPRESENTAÇÕES DE CORES. Disponível em: <http://www.dimap.ufm.br/~motta/dim102/Cores.pdf>. Acesso em 10 out. 2014.

RIBEIRO, M. J.; VENTURA, J. M.; LABINCHA, J. A. A Atomização como Processo de Obtenção de Pós para a Indústria Cerâmica. **Cerâmica Industrial**, [s.l.], v. 6, n. 5, p. 34–40, 2001.

RIEDEL, R.; CHEN, I. W. **Ceramics Science and Technology**. [S.L.] John Wiley & Sons, 2011.

RODIONOV, I. A.; ZVEREVA, I. A. Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions. **Russian Chemical Reviews**, [s.l.], v. 85, n. 3, p. 248–279, 2016.

RONDA, C. R. **Luminescence from theory to applications**. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2008.

ROSA; TSUKADA, M.; FREITAS, &. Secagem Por Atomização Na Industria Alimentícia: Fundamentos E Aplicações. **Jornada Científica Da Fazu/Faculdades Associadas De Uberaba**, [s.n], p. 5, 2006.

ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s.l.], v. 10, n. 1, p. 253–290, jan. 1981.

RYABOCHKINA, P. A. *et al.* Hypersensitive transitions of Tm^{3+} , Ho^{3+} and Dy^{3+} rare-earth ions in garnet crystals. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 132, n. 8, p. 1900–1905, 2012.

S. OFELT, G. Intensity of Crystal Spectra Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, [s.l.], v. 37, p. 511–520, 1962.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. [S.L.] Unesp, 2008.

SANTOS, C. O. P. **Aplicações do Método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen**. INSTITUTO DE QUÍMICA. UNESP, 2009.

SANTOS, C. C. DOS. **Propriedades ópticas dos vidros Er^{3+} : PbPO_4** . [S.L.].

SEBASTIAN, M. T. **Dielectric materials for wireless communication**. [S.L.] Elsevier, 2008.

SENSORIAMENTO REMOTO. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/engcart/PDASR/formcor.html>. Acesso em 10 out. 2014.

SHIONOYA, S.; YEN, W. M.; YAMAMOTO, H. **Phosphor Handbook**. [S.L.] CRC Press, 2018.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. [S.L.] Bookman, 2003.

SISTEMA DE COLOR C.I.E. Disponível em: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/vision/cie.html>. Acesso em 10 out. 2014.

SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J. **Modern physical metallurgy and materials engineering : Science, process, applications**. [S.L.] Butterworth Heinemann, 1999.

SMART, L.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: An introduction**. [S.L.] Chapman & Hall, 2005.

SOARES, M. R. N. et al. YSZ:Dy³⁺ single crystal white emitter. **Journal of Materials Chemistry**, [s.l], v. 21, n. 39, p. 15262, 2011.

SONG, F. *et al.* Three-photon phenomena in the upconversion luminescence of erbium-ytterbium-codoped phosphate glass. **Applied Physics Letters**, [s.l], v. 79, n. 12, p. 1748–1750, 2001.

SONG, Z. Q. *et al.* Synthesis of manganese titanate MnTiO₃ powders by a sol-gel-hydrothermal method. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [s.l], v. 113, n. 2, p. 121–124, 2004.

SONI, A. K.; RAI, V. K. SrMoO₄:Er³⁺-Yb³⁺ upconverting phosphor for photonic and forensic applications. **Solid State Sciences**, [s.l], v. 58, p. 129–137, ago. 2016.

SOUSA, D. F. **Estudo Espectroscópico de Vidros Fluoretos e Óxidos Dopados com Er³⁺Yb³⁺ e Tm³⁺Ho³⁺**.pdf. [S.N.] Universidade de São Paulo, 2000.

SOUZA, A. S. Contribuição ao estudo de campo cristalino e transições 4f-4f em listemas contendo lantanídeos. p. 115, 2012.

SRIVASTAVA, A. M. Chemical bonding and crystal field splitting of the Eu³⁺ ⁷F₁ level in the pyrochlores Ln₂B₂O₇ (Ln = La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺, Lu³⁺; B = Sn⁴⁺, Ti⁴⁺). **Optical Materials**, [s.l], v. 31, n. 6, p. 881–885, abr. 2009.

SUN, C.-C. *et al.* Packaging efficiency in phosphor-converted white LEDs and its impact to the limit of luminous efficacy. **Journal of Solid State Lighting**, [s.l], v. 1, n. 1, p. 19, 18 dez. 2014.

SUN, J. et al. Sol-gel synthesis and green upconversion luminescence in BaGd₂(MoO₄)₄:Yb³⁺,Er³⁺ phosphors. **Optical Materials**, [s.l], v. 33, n. 3, p. 576–581, 2011.

SUN, J.; XUE, B.; DU, H. White upconversion emission in Li⁺/Yb³⁺/Tm³⁺/Er³⁺-doped Gd₆MoO₁₂ phosphors. **Optics Communications**, [s.l], v. 298–299, p. 37–40, 2013.

SURESH KUMAR, J. *et al.* Fluorescence characteristics of Dy³⁺ ions in calcium fluoroborate glasses. **Journal of Luminescence**, [s.l], v. 130, n. 10, p. 1916–1923, out. 2010a.

SURESH KUMAR, J. *et al.* Fluorescence characteristics of Dy³⁺ ions in calcium fluoroborate glasses. **Journal of Luminescence**, [s.l], v. 130, n. 10, p. 1916–1923, 1 out. 2010b.

TIAN, Y. *et al.* Molten salt synthesis, energy transfer, and temperature quenching fluorescence of green-emitting β-Ca₂P₂O₇:Tb³⁺ phosphors. **Journal of Materials Science**, [s.l], v. 50, n. 18, p. 6060–6065, 11 set. 2015.

TRINITY COLLEGE DUBLIN. The University of Dublin. Disponível em: <http://www.tchpc.tcd.ie/node/176>. Acesso em 09 out. 2014.

TRIPATHI, G.; RAI, V. K.; RAI, S. B. Upconversion and temperature sensing behavior of Er^{3+} doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--BaO--PbO}$ tertiary glass. **Optical Materials**, [s.l.], v. 30, n. 2, p. 201–206, 1 out. 2007.

UP TEKS CO., LTD. Disponível em: <http://www.upteks.com/pt/product/MURATA-Trimmer-Capacitores-de-cermica/TZ03P450F169B00.html>. Acesso em 08 out. 2014.

VAN UITERT, L. G. Characterization of Energy Transfer Interactions between Rare Earth Ions. **Journal of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 114, n. 10, p. 1048, 1967.

VETRONE, F. *et al.* Significance of Yb^{3+} concentration on the upconversion mechanisms in codoped $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 96, n. 1, p. 661–667, 2004.

VISHWAKARMA, A. K. *et al.* Emerging cool white light emission from Dy^{3+} doped single phase alkaline earth niobate phosphors for indoor lighting applications. **Dalton Transactions**, [s.l.], v. 44, n. 39, p. 17166–17174, 2015.

WANDERLEY, J. B. M. *et al.* Síntese e estudo microestrutural de perovskita do tipo LaCaMnO com gelatina como precursor orgânico para aplicação em catalise automotiva. **Cerâmica**, [s.l.], v. 59, p. 156–159, 2013.

WANG, F.; LIU, X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 38, n. 4, p. 976, 2009.

WANG, H. *et al.* Triple-doped $\text{KMnF}_3\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ nanocubes: four-color upconversion emissions with strong red and near-infrared bands. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 5, n. 1, p. 17088, 26 dez. 2015.

WASER, R.; SETTER, N. Electroceramic materials. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 48, n. 1, p. 151–178, 2000.

WEI, T. *et al.* Bright green upconversion emission and enhanced ferroelectric polarization in $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Er}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. **Optical Materials**, [s.l.], v. 36, n. 7, p. 1209–1212, 2014a.

WEI, T. *et al.* Upconversion photoluminescence and dielectric properties in Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped $\text{Sr}_4\text{La}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_6\text{O}_{30}$. **Materials Letters**, [s.l.], v. 128, n. Complete, p. 152–155, 2014b.

WEI, Y.; LI, X.; GUO, H. Enhanced upconversion in novel $\text{KLu}_2\text{F}_7\text{:Er}^{3+}$ transparent oxyfluoride glass-ceramics. **Optical Materials Express**, [s.l.], v. 4, n. 7, p. 1367, 1 jul. 2014.

WELLER, M. *et al.* **Química Inorgânica**. [S.L.] Bookman, 2017.

WEST, A. R. **Solid State Chemistry and Its Applications**. [S.L.] Wiley, 1987.

WOLSKA, E. *et al.* Rare earth activated ZnO nanoparticles as biomarkers. **Optical Materials**, [s.l.], v. 36, n. 10, p. 1655–1659, 1 ago. 2014.

WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. [S.L.] Interscience Publishers, 1965.

XIA, Z. *et al.* Synthesis and spectral analysis of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -doped $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{WO}_4$ phosphor to achieve white upconversion luminescence. **Materials Research Bulletin**, [s.l], v. 45, n. 9, p. 1199–1202, set. 2010.

XUE, B.; SUN, J. Upconversion emission properties and tunable morphologies of $\text{Y}_6\text{WO}_{12}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ phosphor. **Infrared Physics & Technology**, [s.l], v. 62, p. 45–49, 1 jan. 2014.

YANG, J. *et al.* Controllable Red, Green, Blue (RGB) and bright white upconversion luminescence of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ nanocrystals through single laser excitation at 980 nm. **Chemistry - A European Journal**, [s.l], v. 15, n. 18, p. 4649–4655, 2009.

YEN, W. M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. **Fundamentals of Phosphors**. [S.L.] CRC Press, 2006.

YU, Y. *et al.* Photoluminescence properties of $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ tri-doped phosphate glass and glass ceramics for white-light-emitting diodes. **Applied Optics**, [s.l], v. 52, n. 23, p. 5606, 10 ago. 2013.

ZHANG, Y. *et al.* Effects of site substitutions and concentration on upconversion luminescence of Er^{3+} -doped perovskite titanate. **Optics Express**, [s.l], v. 19, n. 3, p. 1824, 31 jan. 2011.

ZHOU, B. *et al.* Judd-Ofelt analysis, frequency upconversion, and infrared photoluminescence of Ho^{3+} -doped and $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped lead bismuth gallate oxide glasses. **Journal of Applied Physics**, [s.l], v. 106, n. 10, 2009.

ZHOU, Z. *et al.* Li- and Er-codoped ZnO with enhanced $1.54\mu\text{m}$ photoemission. **Applied Physics Letters**, [s.l], v. 87, n. 9, p. 1–4, 2005.

ZHU, J. *et al.* Raman and X-ray photoelectron scattering study of lanthanum-doped strontium bismuth titanate. **Acta Materialia**, [s.l], v. 53, n. 11, p. 3155–3162, 2005.

ZOU, H. *et al.* Color-tunable upconversion emission and optical temperature sensing behaviour in Er-Yb-Mo codoped $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ multifunctional ferroelectric oxide. **Optical Materials Express**, [s.l], v. 4, n. 8, p. 1545, 1 ago. 2014.

APÊNDICE A – PROPOSTAS FUTURAS

- Sintetizar e investigar as propriedades óticas de sistemas $\text{BBN:Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para possíveis aplicações como sensor de temperatura;
- Sintetizar e investigar as propriedades dielétricas de compósitos $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-CaTiO}_3$ (BBN-CTO) para aplicações em dispositivos eletrônicos que operem nas faixas de rádio frequência e micro-ondas.

APÊNDICE B – PUBLICAÇÕES

Trabalhos decorrentes da Tese

Artigos publicados

1. **Up-conversion emission of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) phosphors.** M. X. Façanha, J. P. C. do Nascimento, M. A. S. Silva, M. C. C. Filho, A. N. L. Marques, A. G. Pinheiro, A. S. B. Sombra. *Journal of Luminescence* 183 (2017) 102-107.
2. **A novel white-light emitting $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Li}^+/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ upconversion phosphor.** Marcello X. Façanha, Felipe F. do Carmo, João P. C. do Nascimento, Tasso O. Sales, Wesley Q. Santos, Artur S. Gouveia-Neto, Carlos J. da Silva, Antonio S. B. Sombra. *Journal of Luminescence* 204 (2018) 539-547.

Trabalhos em congressos

1. **Synthesis and down-conversion luminescence of $\text{LaNbO}_4:\text{Pr}^{3+}$ phosphor.** Nascimento, J. P. C., Carmo, F. F., Façanha, M. X., Vasconcelos, S. J. T., Sales, J. C., Sombra, A. S. B. 7th International Congress on Ceramics – ICC7, held in Foz do Iguaçu, Brazil, June 17-21, 2018.
2. **Up-conversion emission of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) phosphors.** Façanha, M. X., Sales, J. C., Castro, A. J. N., Silva, F. A. G., Moraes, J. E. V., Carmo, F. F., Silva, C. J., Gouveia-Neto, A. S., Gouveia, D. X., Sombra, A. S. B. 18th International Conference on Luminescence, from August 27th to September 01st, 2017.
3. **Emissão up-conversion de fósforos $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.** Façanha, M. X., Nascimento, J. P. C., Sales, J. C., Sombra, A. S. B. 61^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 04 a 07 de junho, Gramado – RS (2017).
4. **Síntese, caracterização e estudo de fluorescência da cerâmica niobato de lantânio dopado com Er^{3+} .** Gomes, C. H. S., Nascimento, J. P. C., Castro, A. J. N., Moraes, J. E. V., Neto, E. L. F., Lima, A. C. M., Sales, J. C., Façanha, M. X., Sombra, A. S. B. 60^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 15 a 18 de maio, Águas de Lindóia – SP (2016).

5. **Estudo de luminescência upconversion da matriz cerâmica LaNbO_4 co-dopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.** Nascimento, J. P. C., Sales, J. C., Façanha, M. X., Castro, A. J. N., Carmo, F. F., Oliveira, R. G. M., Sombra, A. S. XXI Semana Universitária da UECE, 7 a 11 de novembro, Fortaleza – CE (2016).

6. **Estudo das propriedades dielétricas da cerâmica obtida $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ em diferentes tempos de calcinação via método padrão do estado sólido.** Façanha, M. X., Pinheiro, A. G., Sales, J. C., Silva, M. A. S., Nascimento, J. P. C., Marques, A. N., Sombra, A. S. B. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 17 a 20 de maio, Barra dos Coqueiros – SE (2015).

Outros trabalhos

Artigos publicados

1. **White light upconversion emission and color tunability in $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped YNbO_4 phosphor.** Felipe F. do Carmo, João P. C. do Nascimento, Marcello X. Façanha, T. O. Sales, W. Q. Santos, Artur S. Gouveia-Neto, Carlos Jacinto, Antonio S. B. Sombra. Journal of Luminescence 204 (2018) 676-684.