



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

FELIPE FELIX DO CARMO

**EFEITOS DA SUBSTITUIÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS (Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}) NAS
PROPRIEDADES DE FLUORESCÊNCIA DA MATRIZ ORTONIOBATO DE ÍTRIO
(YNbO_4) PARA APLICAÇÕES EM *LEDs* DE LUZ BRANCA E SENSORES ÓPTICOS
DE TEMPERATURA**

FORTALEZA

2021

FELIPE FELIX DO CARMO

EFEITOS DA SUBSTITUIÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS (Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}) NAS
PROPRIEDADES DE FLUORESCÊNCIA DA MATRIZ ORTONIOBATO DE ÍTRIO
(YNbO_4) PARA APLICAÇÕES EM *LEDs* DE LUZ BRANCA E SENSORES ÓPTICOS DE
TEMPERATURA

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 Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

FORTALEZA

2021

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)

- C285e Carmo, Felipe Felix do.
Efeitos da substituição com íons lantanídeos (Er³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺) nas propriedades de fluorescência da matriz ortoniobato de ítrio (YNbO₄) para aplicações em leds de luz branca e sensores ópticos de temperatura / Felipe Felix do Carmo. – 2021.
143 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.
1. Conversão ascendente de energia. 2. Lantanídeos. 3. Materiais cerâmicos avançados. 4. Sensoriamento óptico de temperatura. 5. Diodos emissores de luz branca. I. Título.

CDD 540

FELIPE FELIX DO CARMO

EFEITOS DA SUBSTITUIÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS (Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}) NAS
PROPRIEDADES DE FLUORESCÊNCIA DA MATRIZ ORTONIOBATO DE ÍTRIO
(YNbO_4) PARA APLICAÇÕES EM *LEDs* DE LUZ BRANCA E SENSORES ÓPTICOS DE
TEMPERATURA

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 Inorgânica

Aprovada em: 10/02/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva
Universidade Federal de Sergipe (UFS)

Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva
Universidade Federal de Alagoas (UFAL)

Ao meu avôhai, Francisco Paulo do Carmo
(*in memoriam*), com todo o meu amor e
gratidão

AGRADECIMENTOS

À minha esposa, Luciana Felix, por sua paciência, compreensão e amor.

À minha mãe, Maria das Graças e aos meus avós maternos, Francisca Deusinha e Francisco Paulo pela confiança e amor dedicados incondicionalmente a mim, em todos os momentos da minha vida.

Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, pelo suporte, orientação e apoio na realização desse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará pela oportunidade e suporte na formação e conclusão do doutorado.

À CAPES pelo apoio financeiro e manutenção da bolsa de auxílio. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À Central Analítica (UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDS).

Ao Laboratório de Raios X (UFC) e ao Grupo de Óptica e Nanoscopia pela realização das análises de Difração de Raios X.

Ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia pela realização das análises de Espectroscopia Raman.

Aos amigos do LOCEM: Marcelo, Eduardo, Tallison, Wellington, Ronaldo, Daniel, Helenilson, Jefferson, Samantha, Alekson, Graciliano, Juscelino, Roterdan, Sebastião, Ana Maria, Lucas, Henrique Jr., e em especial aos amigos João Paulo e Marcello Façanha, pelas discussões, ajudas e contribuições que tornaram possível esse trabalho

À Alexandra Elbakyan fundadora do Sci-hub e para os criadores do Library Genesis, que quebram as barreiras da informação para o acesso ao conhecimento.

Esses elementos [terra raras] nos deixam perplexos em nossas pesquisas, nos confundem em nossas especulações e nos assombram em nossos próprios sonhos. Eles se estendem como um mar desconhecido diante de nós zombando, mistificando e murmurando revelações e estranhas possibilidades (CROOKES, 1887).

RESUMO

No presente trabalho, materiais policristalinos fluorescentes foram sintetizados a partir da matriz hospedeira ortoniobato de ítrio (YNbO₄) contendo os íons lantanídeos Er³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺ pela rota de estado sólido. As técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura foram empregadas na caracterização estrutural das amostras. Os resultados obtidos a partir dessas técnicas mostraram que a substituição com os íons Er³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺ foi efetiva quanto a inserção desses íons nos sítios pertencentes ao íon Y³⁺ e apesar da elevada substituição imposta na matriz hospedeira, não foram observadas mudanças estruturais importantes, fato que foi atribuído à semelhança em valência e raio iônico dos íons terra-raras. As micrografias das amostras pura e dopadas não mostraram variação quanto à morfologia e tamanho dos grãos em função da substituição. Os fósforos tridopados sintetizados foram excitados em dois comprimentos de onda, 808 e 980 nm, e suas emissões foram analisadas na região do visível. Os fósforos tridopados YNbO₄:Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ apresentaram emissões relativas ao vermelho, verde e azul em 808 e 980 nm. As emissões relativas ao azul em 478 nm foram atribuídas à transição ¹G₄ → ³H₆ do íon Tm³⁺. As emissões relativas ao verde em 534 e 555 nm foram atribuídas às transições ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} e ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} do íon Er³⁺. As emissões relativas ao vermelho mostraram ser formadas por contribuições das transições dos íons ativadores Tm³⁺ e Er³⁺, porém o perfil espectral dessa região mostrou uma maior contribuição da transição ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} relacionada ao íon Er³⁺. As transições ¹G₄ → ³H₆ (Tm³⁺) e ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} (Er³⁺) mostraram ser preenchidas por um mecanismo de transferência de energia (ETU) com 3 e 2 fótons, respectivamente. As transições ²H_{11/2}/⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} mostraram ser preenchidas por um mecanismo ETU de 2 fótons em 980 nm e um mecanismo incomum de 3 fótons em 808 nm. O aumento da concentração de Tm³⁺ reduziu as emissões relativas ao azul e verde devido aos possíveis processos de transferência de energia Tm³⁺-Tm³⁺ e Er³⁺-Tm³⁺, respectivamente. A emissão de luz branca com coordenadas cromáticas x = 0,31 e y = 0,35 foi obtida na composição YNbO₄: 0,5%Er³⁺ 2,0%Tm³⁺ 20%Yb³⁺ sob 64,5 mW/cm² em 980 nm e x = 0,35; y = 0,36 na composição YNbO₄: 0,5%Er³⁺ 2,0%Tm³⁺ 15%Yb³⁺ sob 12,0 W/cm² em 808 nm. No estudo de sensoriamento óptico de temperatura, o fósforo YNbO₄: 0,5%Er³⁺ 2,0%Tm³⁺ 20%Yb³⁺ mostrou cinco correlações entre pares de bandas de emissão, sendo 2 correlações entre níveis termicamente acopladas e 3 correlações de níveis não termicamente acoplados, sendo o par de níveis não termicamente acoplados ³F₂/⁴S_{3/2} que apresentou a maior sensibilidade máxima de 9,05 10⁻² K⁻¹ em 500 K com sensibilidade relativa de 0,67% K⁻¹, valor promissor quando comparado a outros trabalhos publicados na literatura. As coordenadas

cromáticas da amostra $\text{YNbO}_4: 0,5\% \text{Er}^{3+} 2,0\% \text{Tm}^{3+} 20\% \text{Yb}^{3+}$ mudaram com o aumento da temperatura, com a diminuição das intensidades nas regiões azul e verde e aumento na região vermelho do espectro visível, deslocando sutilmente as coordenadas cromáticas em direção a região vermelha no diagrama CIE.

Palavras-chave: Conversão ascendente de energia. Lantanídeos. Materiais cerâmicos avançados. Sensoriamento óptico de temperatura. Diodos emissores de luz branca

ABSTRACT

In the present work, polycrystalline fluorescent materials were synthesized from the yttrium orthoniobate (YNbO₄) host containing the lanthanide ions Er³⁺, Tm³⁺ and Yb³⁺ by solid-state route. X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and FE-SEM were employed for characterization of the samples. X-ray diffraction and Raman spectroscopy showed that the substitution with the Er³⁺, Tm³⁺ and Yb³⁺ ions was effective for the insertion of these ions in the sites belonging to the Y³⁺ ion. Despite the high substitution of the host matrix, no important structural changes were observed. This fact was attributed to the similarity in valence and ionic radius of the earth-rare ions. The FE-SEM micrographs of the pure and doped samples showed no variation in morphology and grain size as a function of substitution. The synthesized tri-doped phosphors were excited at two wavelengths, 808 and 980nm, and their emissions were analyzed in the visible region. The YNbO₄: Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ phosphors presented red, green and blue emissions at 808 and 980 nm. Emissions relative to blue at 478 nm were attributed to the ¹G₄ → ³H₆ transition of the Tm³⁺ ion. The emissions related to green at 534 and 555 nm were attributed the transitions ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} and ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} of the Er³⁺ ion. The red emission was shown to be formed by contributions from the transitions of the activating ions Tm³⁺ and Er³⁺, but the spectral profile of this region showed a greater contribution of the transition ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} related to the Er³⁺ ion. The transitions ¹G₄ → ³H₆ (Tm³⁺) and ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} (Er³⁺) were shown to be filled by an energy transfer mechanism (ETU) with 3 and 2 photons, respectively. The ²H_{11/2}/⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} transitions were shown to be filled by a two-photon mechanism at 980 nm and an unusual three-photon mechanism at 808nm. The increase in the concentration of Tm³⁺ reduced the emissions related to blue and green due to the possible energy transfer processes Tm³⁺-Tm³⁺ and Er³⁺-Tm³⁺, respectively. The white light emission with chromatic coordinates x = 0.31 and y = 0.35 was obtained in the composition YNO: 0.5% Er³⁺ 2.0% Tm³⁺ 20% Yb³⁺ under 64.5mW/cm² at 980 nm and x = 0.35; y = 0.36 in composition YNO: 0.5% Er³⁺ 2.0% Tm³⁺ 15% Yb³⁺ under 12.0 W/cm² at 808nm. The temperature-dependent luminescence is investigated under 980 nm excitation, and YNETY 05-2-20 sample showed five correlations between pairs of emission bands, two correlations between thermally coupled levels, and three correlations of non-thermally coupled levels. The pair of non-thermally coupled levels ³F₂/⁴S_{3/2}, showed the highest maximum sensitivity of 9,05 10⁻² K⁻¹ at 500K with a relative sensitivity of 0.67% K⁻¹, a promising value when compared to other works published in the literature. The chromatic coordinates of the YNETY 05-2-20 sample changed with increasing temperature,

with decreasing intensities in the blue and green regions and increasing in the red region of the visible spectrum, subtly shifting the chromatic coordinates towards the red region of the CIE graph.

Keywords: Upconversion. Lanthanides. Advanced ceramic materials. Optical temperature sensing. White light-emitting diodes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Exemplos e aplicações de materiais cerâmicos avançados	25
Figura 2	– Movimento de rotação e translação do recipiente de moagem contendo os reagentes precursores em pó e as esferas de moagem. Rot _b designa o movimento de rotação e rot _a o movimento de translação do recipiente (a). Choque entre as esferas e a partícula (b) e fratura em partículas menores (c)	27
Figura 3	– Formação da fase MgAl ₂ O ₄	28
Figura 4	– Compactação uniaxial do pó e formação do corpo verde	29
Figura 5	– Estágios de ligação entre partículas durante o processo de sinterização promovendo a diminuição da área superficial	30
Figura 6	– Transição de fase do sistema monoclinico para o sistema tetragonal em materiais de estrutura do tipo fergusonita. A fase monoclinica serve como protótipo para a fase tetragonal	31
Figura 7	– Estrutura da cela unitária do YNbO ₄ (monoclinico)	30
Figura 8	– Diagrama de Jablonski	32
Figura 9	– Diagrama de níveis de energia (diagrama de Dieke) para íons lantanídeos trivalentes (Ln ³⁺) em LaCl ₃	37
Figura 10	– Desdobramentos dos orbitais 4f ⁶ do íon Eu ³⁺ sob influência das interações intra-atômicas e sob efeito do campo cristalino.....	39
Figura 11	– Esquema de níveis de energia para processos radiativos e não radiativos ..	42
Figura 12	– Integral de sobreposição correspondente a área dos espectros de absorção do ativador (A _B) e do espectro de emissão do sensibilizador (E _M)	44
Figura 13	– Diagramas dos mecanismos de interação elétrica multipolar e interação de troca de elétrons	45
Figura 14	– Processos CAE envolvendo um único íon (ativador)	49
Figura 15	– Processos CAE envolvendo mais de um íon.....	50
Figura 16	– Processos CAE assistido por fônons. (a) ETU e (b) Absorção sequencial ...	51

Figura 17 – Espectro Eletromagnético	52
Figura 18 – Funções de cores para os valores triestímulos XYZ.....	54
Figura 19 – Diagrama de coordenadas cromáticas CIE 1931 (a) e CIE 1976 (b).....	55
Figura 20 – Técnicas de geração de luz branca baseadas em LEDs e LEDs associados a fósforos emissores.....	56
Figura 21 – Seção transversal de um LED branco (a). Espectro de emissão (b)	57
Figura 22 – Espectro de emissão de uma amostra contendo íons de Er^{3+} , excitada em 980 nm e diagrama de energia simplificado	61
Figura 23 – Rampa de aquecimento utilizadas nos processos de calcinação e sinterização das amostras puras e dopadas	66
Figura 24 – Representação esquemática do aparato experimental utilizado nos testes de sensoriamento óptico em função da temperatura.....	68
Figura 25 – Refinamento Rietveld e gráficos de Williamson-Hall dos produtos obtidos nas diferentes temperaturas de calcinação (tubo de Co).....	69
Figura 26 – Refinamento Rietveld das amostras pura e tridopadas e gráficos de Williamson-Hall das amostras tridopadas (tubo de Cu)	73
Figura 27 – (a) FWHM do conjunto de famílias de planos em função do ângulo, (b) ampliação do difratograma da amostra YNETY 05-2-20	74
Figura 28 – Parâmetros de rede e o volume da cela obtidos a partir do refinamento Rietveld e deslocamento dos picos de difração referente à família de planos {021} nas amostras pura (a) e tridopadas YNETY 05-05-10 (b) 05-1-10 (c) 05-2-10 (d) 05-05-20 (e)	77
Figura 29 – Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente para a amostra pura (a) e amostras tridopadas YNETY 05-05-10 (a) 05-1-10 (b) 05-2-10 (c) 05-05-20 (e)	78
Figura 30 – Micrografias das amostras pura calcinada (a), pura sinterizada (b) e tridopadas YNETY 05-05-10 (c) 05-1-10 (d) 05-2-10 (e) 05-05-20 (f)	80
Figura 31 – Espectro de energia dispersiva e o mapeamento elementar referente à amostra YNETY 05-2-20.....	81

Figura 32	– Espectro de fluorescência das amostras; YNEY 05-10 (a); YNTY 05-10 (b) e YNETY 05-05-10 (c) excitadas em 980nm.....	82
Figura 33	– Gráfico de coordenadas cromáticas (a) e gráfico em barras dos valores triestímulos para as amostras YNEY 05-10, YNTY 05-10 e YNETY 05-05-10 (b)	83
Figura 34	– Espectro de fluorescência das amostras $Y_{0,85-x}Tm_xEr_{0,005}Yb_{0,1}NbO_4$ ($x = 0,5; 1,0$ e $2,0$ mol%) excitadas em 980 nm e variação das emissões 478, 554 e 672 nm em função da concentração de Tm^{3+} (inserção)	84
Figura 35	– Gráfico de coordenadas cromáticas (a) e gráfico em barras dos valores triestímulos para as amostras YNETY 05-05-10, YNETY 05-1-10 e YNETY 05-2-10 (b)	86
Figura 36	– Espectro de fluorescência das amostras $Y_{0,975-x}Tm_{0,02}Er_{0,005}Yb_xNbO_4$ ($x = 10; 15$ e 20 mol%) excitadas em 980 nm e variação das emissões 478, 554 e 672 nm em função da concentração de Yb^{3+} (inserção).....	86
Figura 37	– Gráfico de coordenadas cromáticas (a) e gráfico em barras dos valores triestímulos para as amostras YNETY 05-2-10, YNETY 05-2-15 e YNETY 05-2-20 em 980 nm (b)	88
Figura 38	– Intensidade das emissões (I_{UC}) em função da potência de excitação da fonte de infravermelho (P_{NIR}) em 980 nm para a amostra YNETY 05-2-20	89
Figura 39	– Diagrama esquemático de níveis de energia dos íons dopantes e mecanismo de conversão ascendente de energia para os fósforos tridopados em 980 nm	92
Figura 40	– (a) Gráfico de coordenadas cromáticas e gráfico em barras dos valores triestímulos para a amostra YNETY 05-2-20 em função da potência de excitação em 980 nm (b).....	93
Figura 41	– Espectros de emissão dos fósforos YNE 05 e YNEY 05-15 excitados em 808 nm e relação I_R/I_G (inserção).....	95
Figura 42	– Intensidade das emissões (I_{UC}) em função da potência de excitação da fonte de infravermelho (P_{NIR}) em 808 nm para a amostra YNE 05 e YNEY 05-15	96
Figura 43	– Espectros de emissão dos fósforos YNT 2 e YNT 2-15 excitados em 808 nm e emissão referente aos íons Yb^{3+} (inserção)	98

Figura 44	– Intensidade das emissões (I_{UC}) em função da potência de excitação da fonte de infravermelho (P_{NIR}) em 808 nm para a amostra YNT 2 e YNTY 2-15 ..	99
Figura 45	– Espectro de fluorescência das amostras $Y_{0,85-x}Tm_xEr_{0,005}Yb_{0,1}NbO_4$ ($x = 0,5; 1,0$ e $2,0$ mol%) excitadas em 808 nm e variação das emissões 478, 555 e 672 nm em função da concentração de Tm^{3+} (inserção).....	101
Figura 46	– Gráfico de coordenadas cromáticas (a) e gráfico em barras dos valores triestímulos para as amostras YNETY 05-05-10, YNETY 05-1-10 e YNETY 05-2-10 em 808 nm (b).....	102
Figura 47	– Espectro de fluorescência das amostras $Y_{0,975-x}Tm_{0,02}Er_{0,005}Yb_xNbO_4$ ($x = 10; 15$ e 20 mol%) excitadas em 808 nm e variação das emissões 478, 554 e 672 nm em função da concentração de Yb^{3+} (inserção).....	103
Figura 48	– Gráfico de coordenadas cromáticas (a) e gráfico em barras dos valores triestímulos para as amostras YNETY 05-2-10, YNETY 05-2-15 e YNETY 05-2-20 em 808 nm (b)	104
Figura 49	– Intensidade das emissões (I_{UC}) em função da potência de excitação da fonte de infravermelho (P_{NIR}) em 808 nm para a amostra YNETY 05-2-20	105
Figura 50	– Diagrama esquemático de níveis de energia dos íons dopantes e mecanismo de conversão ascendente de energia para os fósforos tridopados em 808nm	106
Figura 51	– Gráfico em barras dos valores triestímulos para a amostra YNETY 05-2-20 em função da potência de excitação em 808 nm (a) e gráfico de coordenadas cromáticas (b).....	107
Figura 52	– Porção de 450 nm a 510 nm do espectro de fluorescência da amostra YNETY 05-02-20 em função da temperatura (a) e gráficos de intensidade das emissões referentes às transições ${}^1G_{4(a)}/{}^1G_{4(b)} \rightarrow {}^3H_6$ em função da temperatura das amostras (b)	108
Figura 53	– Diagrama esquemático de energia do íon Tm^{3+} ressaltando as transições ${}^1G_{4(a)}$ e ${}^1G_{4(b)}$ para o nível fundamental 3H_6 e porção entre 450 e 510 nm dos espectros de fluorescência da amostra YNETY 05-2-20 nas temperaturas de 302 e 380 K.....	109

Figura 54 – Gráfico FIR provenientes dos níveis TCL $^1G_{4(a)}$ e $^1G_{4(b)}$ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20.....	110
Figura 55 – Sensibilidade absoluta e relativa para a amostra YNETY 05-2-20 provenientes dos níveis TCL $^1G_{4(a)}$ e $^1G_{4(b)}$	111
Figura 56 – Porção de 510 nm a 570 nm do espectro de fluorescência da amostra YNETY 05-02-20 em função da temperatura e gráficos de intensidade das emissões referentes às transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da temperatura das amostras	113
Figura 57 – Diagrama esquemático de energia do íon Er^{3+} ressaltando as transições $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ para o nível fundamental $^4I_{15/2}$ e porção entre 510 e 570 nm dos espectros de fluorescência da amostra YNETY 05-2-20 nas temperaturas de 302 e 480 K.....	114
Figura 58 – Gráfico FIR provenientes dos níveis TCL $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20.....	115
Figura 59 – Sensibilidade absoluta e relativa para a amostra YNETY 05-2-20 provenientes dos níveis TCL $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$	116
Figura 60 – Porção de 665 nm a 690 nm do espectro de fluorescência da amostra YNETY 05-02-20 em função da temperatura e gráficos de intensidade das emissões referentes às transições $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2} (Er^{3+})/ ^3F_2 \rightarrow ^3H_6 (Tm^{3+})$ em função da temperatura das amostras	118
Figura 61 – Diagrama esquemático de energia dos íons Er^{3+} e Tm^{3+} ressaltando as transições $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e porção entre 620 e 725 nm dos espectros de fluorescência da amostra YNETY 05-2-20 nas temperaturas de 302 e 480 K.....	119
Figura 62 – Gráfico FIR provenientes dos níveis NTCL $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20.....	120
Figura 63 – Sensibilidade absoluta e relativa para a amostra YNETY 05-2-20 provenientes dos níveis NTCL $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	120
Figura 64 – Gráficos FIR provenientes dos pares de níveis NTCL $^2H_{11/2}/^4F_{9/2}$ e $^3F_2/^4S_{3/2}$ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20	122

Figura 65 – Gráficos de sensibilidade absoluta (a) e gráficos de sensibilidade relativa (b) provenientes dos pares de níveis NTCL $^2H_{11/2}/^4F_{9/2}$ e $^3F_{2/4}/^3S_{3/2}$ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20.....	122
Figura 66 – Gráfico de coordenadas cromáticas da amostra YNETY 05-2-20 em função da temperatura.....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Tipos de luminescência.....	33
Tabela 2	– Valores típicos de eficiência quântica para processos CAE	51
Tabela 3	– Coordenadas do branco ideal em fontes de iluminação padrão para o observador 2° CIE 1931.....	53
Tabela 4	– Lista de abreviações para as amostras tridopadas.....	65
Tabela 5	– Parâmetros estatísticos obtidos a partir do refinamento Rietveld e valores de tamanho médio e microdeformação dos cristalitos.....	70
Tabela 6	– Parâmetros estatísticos e de rede obtidos a partir do refinamento Rietveld para as amostras tridopadas.....	72
Tabela 7	– Valores do tamanho médio e microdeformação dos cristalitos anisotrópicos	76
Tabela 8	– Relação I_R/I_G e I_B/I_G para as amostras tridopadas	87
Tabela 9	– Matrizes hospedeiras, condições de excitação e coordenadas CIE de fósforos emissores de luz branca relatados na literatura.....	94
Tabela 10	– Sensores ópticos de temperatura por processos upconversion, utilizando os níveis TCL $^1G_{4(a)}$ e $^1G_{4(b)}$ e seus respectivos valores de sensibilidade absoluta e temperatura máxima.....	112
Tabela 11	– Sensores ópticos de temperatura por processos upconversion, utilizando os níveis TCL $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ e seus respectivos valores de sensibilidade absoluta e temperatura máxima.....	117
Tabela 12	– Coordenadas cromáticas nas temperaturas testadas para a amostra YNETY 05-2-20.....	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	<i>Back energy transfer</i>
CAE	Conversão Ascendente de energia
CDE	Conversão descendente de energia
CIE	Comission Internationale de l'Eclairage
CR	<i>Cross relaxation</i>
DRX	Difração de raios X
ESA	<i>Excitated State Absorption</i>
ETU	<i>Energy transfer upconversion</i>
FIR	<i>Fluorescence Intensity Ratio</i>
GSA	<i>Ground State Absorption</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LEDs	<i>Light-Emitting Diodes</i>
MAR	<i>Multiphonon Relaxation</i>
NIR	<i>Near Infrared</i>
NTCL	<i>Non-thermal coupled levels</i>
PAET	<i>Phonon assisted energy transfer</i>
RGB	<i>Red, green and blue</i>
S _{abs}	Sensibilidade absoluta
S _{re}	Sensibilidade relativa
TCL	<i>Thermal coupled levels</i>
UC	<i>Upconversion</i>
UV	Ultravioleta, região do espectro eletromagnético
Vis	Visível, região do espectro eletromagnético
YNETY 05-05-10	Y _{0,89} Er _{0,005} Tm _{0,005} Yb _{0,1} NbO ₄
YNETY 05-1-10	Y _{0,885} Er _{0,005} Tm _{0,01} Yb _{0,1} NbO ₄
YNETY 05-2-10	Y _{0,875} Er _{0,005} Tm _{0,02} Yb _{0,1} NbO ₄
YNETY 05-2-15	Y _{0,825} Er _{0,005} Tm _{0,02} Yb _{0,15} NbO ₄
YNETY 05-2-20	Y _{0,775} Er _{0,005} Tm _{0,02} Yb _{0,2} NbO ₄
YNO	YNbO ₄

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Estado da arte	21
2	OBJETIVOS	24
2.1	Objetivo Geral	24
2.2	Objetivos Específicos	24
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
3.1	Materiais cerâmicos	25
3.2	Reação no Estado Sólido	26
3.3	A matriz hospedeira Ortoniobato de Ítrio (YNbO₄)	30
3.4	Luminescência, lantanídeos e transições f-f	32
3.4.1	<i>Luminescência</i>	33
3.4.2	<i>Lantanídeos, transições f-f e regras de seleção</i>	35
3.5	Processos de transferência de energia	41
3.5.1	<i>Transferência de energia não radiativa</i>	42
3.5.2	<i>Transferência de energia não ressonante ou assistida por fônons</i>	46
3.6	Mecanismos de Fluorescência	47
3.6.1	<i>Processos Upconversion</i>	47
3.7	Cor, cromaticidade e diodos emissores de luz (LEDs)	51
3.7.1	<i>Diodos emissores de luz (LEDs)</i>	55
3.8	Sensoriamento óptico de temperatura	58
4	METODOLOGIA	64
4.1	Síntese da matriz cerâmica YNbO₄	64
4.2	Síntese da matriz tridopada YNbO₄: Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺	65
4.3	Técnicas de caracterização	66
4.3.1	<i>Difração de raios X</i>	66
4.3.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	66
4.3.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	67
4.3.4	<i>Medidas de fluorescência</i>	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	Difração de raios X	69
5.1.1	<i>Síntese da matriz cerâmica YNbO₄</i>	69

5.1.2	<i>Síntese da matriz cerâmica YNbO₄ tridopada</i>	72
5.2	Espectroscopia Raman	78
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS	79
5.4	LEDs emissores de luz branca	81
5.4.1	<i>Conversão ascendente de energia em 980 nm</i>	81
5.4.2	<i>Conversão ascendente de energia em 808 nm</i>	94
5.5	Sensoriamento óptico de temperatura	107
5.5.1	<i>Níveis termicamente acoplados</i>	107
5.5.2	<i>Níveis não termicamente acoplados</i>	117
5.5.3	<i>Coordenadas Cromáticas</i>	123
6	CONCLUSÃO	125
	REFERÊNCIAS	127
	APÊNDICE A – ANÁLISE DO FATOR DE GRUPO	139
	APÊNDICE B – PUBLICAÇÕES	141

1 INTRODUÇÃO

Novos materiais fluorescentes de conversão ascendente de energia (CAE) atraíram o interesse de muitos pesquisadores nos últimos anos devido à sua ampla gama de aplicações ópticas (DA SILVA; BUENO; GOUVEIA-NETO, 2015; HU; BAI, 2012; SOUZA *et al.*, 2013a). Esses materiais podem ser obtidos através da dopagem com íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) em matrizes cerâmicas, geralmente chamadas de matrizes hospedeiras. Os íons Ln^{3+} são utilizados devido à sua capacidade de converter luz infravermelha em luz visível, sem a necessidade de altas densidades de excitação (WANG; XU; CHEN, 2012). Entre as aplicações para materiais fluorescentes por processos CAE, os diodos emissores de luz branca (LEDs – *Light Emitting Diode*, em inglês) e sensores ópticos de temperatura têm recebido atenção especial.

Os LEDs são componentes eletrônicos semicondutores que possuem a propriedade de transformar energia elétrica em energia luminosa. Quando comparado às formas convencionais de iluminação (lâmpadas fluorescentes e incandescentes), os LEDs possuem vantagens tais como: maior vida útil, menores custos de manutenção, são mais eficientes e ecologicamente corretos (CHO *et al.*, 2015; ERDEM *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2012; RAI; DEY; KUMAR, 2013b; SUN; XUE; DU, 2013b; WANG *et al.*, 2014). Essas características tornaram esses materiais excelentes substitutos das fontes convencionais de iluminação.

Atualmente, existem dois métodos principais que podem ser usados para obter luz branca a partir de processos de conversão ascendente de energia: (1) misturar em uma proporção apropriada três fósforos independentes que são otimizados para a emissão de cores monocromáticas (vermelho, verde e azul); (2) pela síntese de um único fósforo capaz de absorver radiação no infravermelho e emitir uma combinação das três cores monocromáticas. O primeiro método possui a desvantagem de os distintos fósforos emissores apresentarem diferentes taxas de degradação resultando, com o passar do tempo, em instabilidades na pureza da luz branca emitida. Portanto, no momento, o interesse acadêmico está concentrado no segundo método, pois um único fósforo emissor de luz branca evita a instabilidade mencionada, além de diminuir os custos e a complexidade dos componentes (AUZEL, 1973; CAO *et al.*, 2008; WANG; TANNER, 2010; YEH *et al.*, 2012; YOCOM; WITTKE; LADANY, 1971).

A síntese da matriz hospedeira e a modulação da concentração dos íons lantanídeos são fatores de extrema importância no intuito de melhorar a eficiência de conversão dos fósforos emissores de luz branca. No entanto, até o presente momento, os resultados ainda não são satisfatórios, principalmente devido à menor eficiência desse método quando

comparado aos processos CDE, os fósforos sintetizados não são bons emissores no azul quando comparados ao verde e vermelho (XING *et al.*, 2017a; ZHANG *et al.*, 2011).

Outra aplicação para materiais cerâmicos fluorescentes dopados com íons lantanídeos é na área de sensores ópticos para termometria (CAI *et al.*, 2016; CULUBRK *et al.*, 2016; DU; LUO; YU, 2015). Nessa técnica de análise, são utilizados sinais ópticos (luminescência) emitidos pelos materiais, sendo possível medir a temperatura remotamente, diferentemente das técnicas convencionais que utilizam medidores de contato como termopares. Esses materiais cerâmicos fluorescentes possuem a vantagem de serem resistentes à oxidação em ambientes de alta temperatura, estáveis quimicamente e estáveis em ambientes com elevadas interferências eletromagnéticas. A termometria, a partir desses materiais luminescentes, é baseada principalmente em dois métodos: por medições de decaimento ou por medições da razão de intensidade entre duas bandas de emissão (FIR - *Fluorescence Intensity Ratio*). O segundo método é o mais aceito, uma vez que elimina uma série de erros, por exemplo, flutuações na fonte de excitação e concentração dos dopantes (KHALID; KONTIS, 2008).

Entre as matrizes hospedeiras estudadas (óxidos, oxifluoretos, halogenetos, vidros, etc), os fluoretos têm sido relatados como sendo o mais eficiente nos processos CAE devido às baixas energia de fônon ($<400\text{ cm}^{-1}$) (AUZEL, 2004). Porém, apesar da alta eficiência de conversão, os fluoretos são tóxicos e possuem baixa estabilidade química e térmica. Nesse contexto, muitos pesquisadores (LI *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2017; XING *et al.*, 2017a; ZHOU *et al.*, 2018) utilizam óxidos como matriz hospedeiras de íons lantanídeos por apresentarem alta estabilidade e moderada energia de fônon (LAZAROWSKA *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2013; NIU *et al.*, 2012; POKHREL; GANGADHARAN; SARDAR, 2013).

Geralmente, altas concentrações de íons lantanídeos são necessárias para garantir uma intensidade de emissão relevante nos processos CAE. Portanto, compostos inorgânicos à base de íons lantanídeos são ideais para matrizes hospedeiras, uma vez que esses íons apresentam raios iônicos e propriedades químicas similares. Isso é necessário para manter a estabilidade química da estrutura cristalina, evitando defeitos e microdeformações na rede cristalina (HAASE; SCHÄFER, 2011; ZHANG, 2015).

1.1 Estado da arte

A matriz cerâmica ortoniobato de ítrio (YNbO_4) tem sido intensamente estudada para aplicação em diversos campos da luminescência, principalmente em processos CAE, pois a substituição dos íons Y^{3+} por íons lantanídeos (Ln^{3+}) é favorecida devido à similaridade de

carga e raio iônico. Além disso, a matriz YNbO₄ possui energia de fônon (~800 cm⁻¹) menor que matrizes à base de óxidos convencionais: fosfatos, silicatos e boratos, por exemplo (SAVCHYN *et al.*, 2012; ZHANG, 2015).

Os trabalhos focados na aplicação da matriz hospedeira YNbO₄ em diodos emissores de luz branca concentram-se no campo dos processos CDE, isto é, utiliza-se uma fonte de excitação com comprimento de onda mais energético que a emissão fluorescente do material.

Yang e colaboradores (YANG *et al.*, 2013) relataram o uso da matriz YNbO₄ dopada com íons Dy³⁺ para aplicação em LEDs emissores de luz branca. Nesse trabalho, os autores utilizaram uma fonte emissora de luz na região do ultravioleta ($\lambda_{\text{ex}} = 270, 310, 380 \text{ nm}$) e observaram que a matriz cerâmica dopada apresentava bandas de emissão nos comprimentos de onda 492 e 576 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$). Os valores no diagrama CIE (*International Commission on Illumination*) apresentaram posições nas coordenadas (0,31; 0,34) em $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$. Para uma luz idealmente branca, as posições devem estar nas coordenadas (0,33; 0,33) para o iluminante E.

Liu X. e colaboradores (LIU *et al.*, 2014) utilizaram os íons Eu³⁺ e Tb³⁺ na matriz cerâmica YNbO₄ mostrando uma aplicação em LEDs de luz branca. Nesse trabalho, os autores utilizaram uma fonte emissora de luz na região do ultravioleta ($\lambda_{\text{ex}} = 255 \text{ nm}$) e observaram que a matriz cerâmica codopada apresentava bandas de emissão de radiação na região do azul (referente à matriz), na região do verde (referente ao íon Tb³⁺) e na região do vermelho (Eu³⁺) produzindo luz branca. Em um estudo posterior (LÜ *et al.*, 2015), os mesmos autores trocaram o íon dopante Tb³⁺ pelo íon Dy³⁺ e obtiveram resultados similares ao estudo anterior.

Jiang Z. e colaboradores (JIANG *et al.*, 2017) doparam a matriz YNbO₄, sintetizada pelo rota do estado sólido, com íons Bi³⁺ e Eu³⁺ para aplicações em diodos emissores de luz branca por processos CDE. Nesse trabalho, os autores estrategicamente utilizaram os dopantes Bi³⁺ e Eu³⁺ devido ao fato destes, quando inseridos na matriz YNbO₄, emitirem uma luminescência azul e vermelha, respectivamente, quando excitados com fótons ultravioleta ($\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$). A concentração otimizada para esse propósito foi de 2% (em mol%) para Bi³⁺ e Eu³⁺, apresentando as coordenadas de cromaticidade (0,34; 0,24).

Para a aplicação em sensores ópticos de temperatura, a literatura é ainda mais restrita quanto a utilização da matriz cerâmica YNbO₄ dopada com íons lantanídeos trivalentes. Dačanin L.R (ĐAČANIN *et al.*, 2014) e colaboradores descreveram em um artigo a dopagem da matriz cerâmica YNbO₄ com Eu³⁺ para aplicação em sensores ópticos de temperatura. Nesse artigo, os autores sintetizaram a matriz cerâmica YNbO₄ por meio de reação no estado sólido a

partir dos óxidos Y_2O_3 e Nb_2O_5 . A dopagem foi realizada na etapa da calcinação dos óxidos com Eu_2O_3 (1% em porcentagem atômica). O estudo da luminescência da matriz dopada foi realizado na faixa de temperatura de 303 – 803 K e a razão da emissão das bandas referentes às transições ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^5\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_1$ foram estudadas em função da temperatura. Os resultados mostraram-se satisfatórios com a utilização desse sistema como sensor de temperatura, apresentando uma sensibilidade de $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ na temperatura de 700 K.

Em um estudo posterior (DAČANIN *et al.*, 2015), os mesmos autores utilizam os dopantes Eu^{3+} (2% e 5% em porcentagem atômica) e Sm^{3+} (1% em porcentagem atômica) para dopar a matriz YNbO_4 . As sínteses das matrizes dopadas foram realizadas por meio de reação no estado sólido e o estudo da luminescência da matriz dopada foi realizado na faixa de temperatura de 303 – 773 K. Os resultados revelaram-se satisfatórios com a utilização desses sistemas como sensores de temperatura, apresentando uma sensibilidade de $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ para a matriz dopada com Eu^{3+} e $7,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para a matriz dopada com Sm^{3+} na região de temperatura de 700 K.

Tian Y. e colaboradores (TIAN *et al.*, 2016) utilizaram a codopagem com Er^{3+} e Yb^{3+} na matriz cerâmica YNbO_4 para a aplicação em sensores ópticos de temperatura. Nesse artigo, os autores utilizaram a rota de síntese em sal fundido para fabricar e dopar a matriz YNbO_4 . As amostras foram dopadas com 2% de Er^{3+} (porcentagem molar), enquanto que para a dopagem com Yb^{3+} foram utilizadas as concentrações 1%, 5%, 10%, 15% e 20%. Nesse trabalho, a sensibilidade de $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ foi relatada para a concentração de 1% de Yb^{3+} e 2% de Er^{3+} na matriz cerâmica na temperatura de 406 K.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar a matriz cerâmica YNbO_4 dopada com os íons lantanídeos Er^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+} , estudar suas propriedades fluorescentes, avaliar sua aplicabilidade em diodos emissores de luz branca e em sensoriamento óptico de temperatura por processos CAE.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar a matriz cerâmica YNbO_4 pela rota de estado sólido;
- Sintetizar as matrizes cerâmicas dopadas e analisar o efeito da substituição dos íons lantanídeos (Er^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+}) sobre a estrutura da matriz hospedeira;
- Estudar as propriedades de conversão ascendente de energia do sistema tridopado $\text{YNbO}_4: \text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ excitado em 808 e 980 nm;
- Avaliar a aplicabilidade da matriz tridopada $\text{YNbO}_4: \text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em sistemas de LEDs emissores de luz branca;
- Avaliar o efeito da temperatura sobre as propriedades luminescentes da matriz tridopada $\text{YNbO}_4: 2\% \text{Tm}^{3+}/0,5\% \text{Er}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$ sob excitação em 980 nm.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Materiais cerâmicos

A descoberta, desenvolvimento e o aperfeiçoamento de novos materiais tem impactado a sociedade nos últimos séculos causando grandes transformações em diversas áreas como a medicina, setor energético, comunicações, aeroespacial, eletrônica e etc. Os materiais podem ser classificados em cinco grandes grupos: metais, polímeros, semicondutores, compósitos e cerâmicas (CALLISTER, 2018; MOULSON; HERBERT, 2003).

O termo “cerâmica” tem origem na palavra grega *keramikos*, que significa “matéria queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são obtidas por meio de um tratamento térmico. Atualmente, devido ao progresso na compreensão da natureza fundamental desses materiais, o termo “cerâmica” tomou um significado mais restrito, reservado aos materiais policristalinos, inorgânicos, não metálicos que adquirem a sua resistência mecânica por meio de um processo de queima ou sinterização (CALLISTER, 2018; SHACKELFORD, 2008).

Dentre os diversos tipos de materiais cerâmicos, o grupo conhecido como cerâmicas avançadas se destacam por suas propriedades elétricas, dielétricas, mecânicas e térmicas. As cerâmicas avançadas ou de alta tecnologia são formadas geralmente por óxidos, carbonetos e nitretos puros, ou quase puros. Esse grupo envolve vários tipos de cerâmicas dielétricas, magnéticas, condutoras, semicondutoras e supercondutoras (CARTER; NORTON, 2013). A Figura 1 mostra alguns exemplos e aplicações de materiais cerâmicos avançados.

Figura 1 – Exemplos e aplicações de materiais cerâmicos avançados



Fonte: (INNOVACERA, 2015)

O método de síntese dos materiais cerâmicos é de grande importância, pois nesses processos de síntese propriedades distintas podem ser atribuídas aos materiais sintetizados (tamanho de partícula e formato da partícula são exemplos), mesmo que esses materiais sejam formados pelo mesmo composto. Essas propriedades direcionam a aplicação final dos materiais sintetizados. Os métodos de síntese dos materiais cerâmicos podem ser divididos quanto ao meio em que essas reações ocorrem:

- a) Síntese em solução; e
- b) Síntese no estado sólido

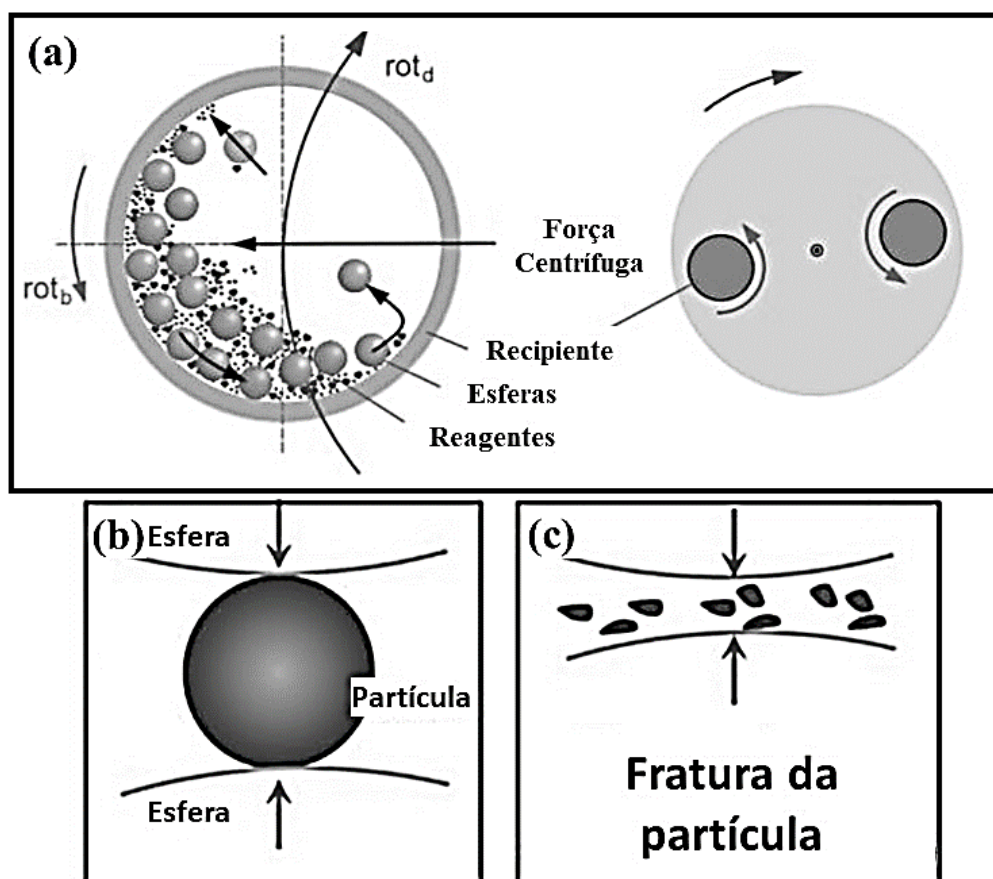
As sínteses em solução ocorrem geralmente em solução aquosa. A característica principal dessas rotas de síntese é a formação de um produto final com elevado grau de pureza onde é possível controlar a morfologia e tamanho das partículas do material formado, sendo possível a aplicação em diversos ramos da nanotecnologia e medicina. Porém essa rota sintética caracteriza-se por exigir maior rigor quanto ao processo; controle do pH da solução onde ocorrerá a reação, elevado grau de pureza dos reagentes e pode haver necessidade de processos secundários; filtragem e purificação são alguns exemplos (LI; GECEVICIUS; QIU, 2016; TANG *et al.*, 2016). Dos processos de síntese em solução podemos citar o processo sol-gel e coprecipitação. Entretanto, o método mais comum e mais simples para a preparação de materiais cerâmicos policristalinos é por meio de reações em estado sólido, em razão desse processo não requerer muitos parâmetros de controle (SILVA, 2012; WEST, 2014).

3.2 Reação no Estado Sólido

Para que ocorra a reação química em estado sólido, é necessária uma eficiente moagem dos reagentes a fim de que suceda uma devida homogeneização e aumento da superfície de contato entre as partículas. Essa necessidade é facilmente entendida, uma vez que partículas menores devem, a princípio, serem consumidas mais rapidamente. Para isso utiliza-se nesse tipo de rota sintética a maceração e/ou moagem dos reagentes precursores (normalmente carbonatos e/ou óxidos). Na moagem os reagentes precursores são dispostos em recipientes constituídos de material inerte (polimérico ou cerâmico) com esferas também de material inerte (vidro ou cerâmica) e de elevada dureza, que pelo choque com as partículas dos reagentes causam a quebra destas em partículas menores. Um método de moagem que se destaca devida à sua alta efetividade em atingir esse objetivo é a moagem de alta energia. Neste caso é usado um moinho planetário capaz de executar movimentos de rotação e translação em

elevados ciclos por minutos (AMBIKA; DEVASENA; NAMBI, 2016; WILKENING *et al.*, 2017). A Figura 2 mostra o princípio de operação de um moinho planetário.

Figura 2 – Movimento de rotação e translação do recipiente de moagem contendo os reagentes precursores em pó e as esferas de moagem. rot_b designa o movimento de rotação e rot_d o movimento de translação do recipiente (a). Choque entre as esferas e a partícula (b) e fratura em partículas menores (c).



Fonte: AMBIKA; DEVASENA; NAMBI, 2016; WILKENING *et al.*, 2017 (Adaptado)

O fornecimento de uma grande quantidade de energia em forma de calor (calcinação) é crucial nessa rota de síntese, pois a temperatura é uma variável muito importante nas sínteses em estado sólido, pelo fato da energia de ativação necessária para vencer a barreira termodinâmica entre reagentes e produtos ser exponencialmente proporcional à temperatura (CABRELON; ZAUBERAS; BOSCHI, 2007). A relação entre velocidade da reação e a temperatura é expressa na equação de Arrhenius;

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

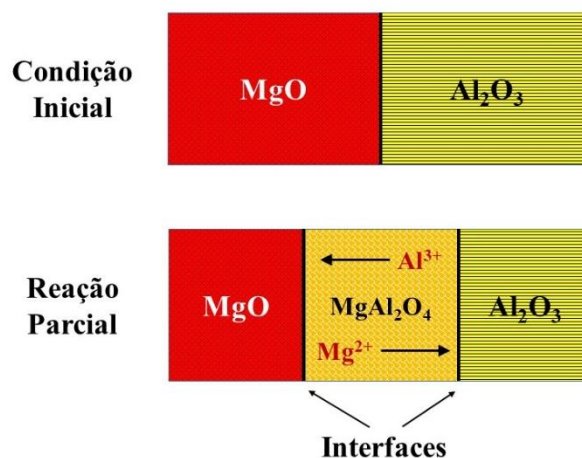
Equação 1

Onde; k é a constante da reação, E_a é a energia de ativação, T a temperatura absoluta e R a constante dos gases.

Nesse ponto, é interessante definir um conceito bastante utilizado na Química do estado sólido; o conceito de fase. Da forma mais geral, fase é a região da matéria que, quanto a composição química e estado físico, é uniforme (isto é, homogênea). Um sistema heterogêneo é composto por fases (sistemas homogêneos) em que cada uma delas podem ser distinguidas por suas propriedades intrínsecas (ATKINS; PAULA, 2017).

Consideremos a formação da fase cristalina $MgAl_2O_4$ a partir das fases precursoras, MgO e Al_2O_3 . Supondo que os requisitos para uma eficiente reação do estado sólido foram observados; os materiais precursores foram finamente moídos e homogeneizados e foram aquecidos a uma temperatura necessária para romper a barreira energética, o produto da reação ($MgAl_2O_4$) será inicialmente formado na interface dos sólidos reagentes, em um processo chamado de nucleação. Embora os primeiros cristalitos formados na interface sólido-sólido ocorram facilmente, o crescimento subsequente é mais difícil, pois as fases MgO e Al_2O_3 não estão mais em contato, mas agora estão separadas pela camada do produto $MgAl_2O_4$. Então é necessária uma complexa interdifusão em que os íons de cada fase (Mg^{2+} e Al^{3+}) se difundem da interface onde se encontram com a nova fase formada para a interface formada pelo o outro sólido reagente com a nova fase formada, como mostra a Figura 3. Essa etapa de difusão é lenta, podendo a velocidade ser aumentada pelo aumento da temperatura (tomando cautela com a estabilidade dos reagentes na temperatura usada) (SMART; MOORE, 2012; WEST, 2014).

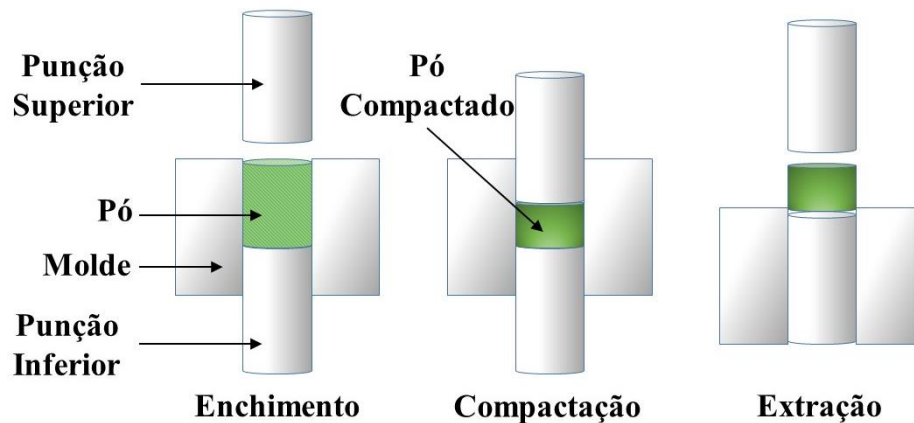
Figura 3 – Formação da fase $MgAl_2O_4$



Fonte: o Autor

Posterior à etapa de calcinação, usualmente segue a etapa de sinterização do produto formado. Nessa etapa as partículas são aquecidas a elevadas temperaturas (habitualmente maior que as temperaturas de calcinação) causando uma interação entre a superfície das partículas que provoca a fusão ou coalescência dos grãos e formação de uma massa sólida. É necessário ressaltar que nessa etapa não ocorre reação química. Além do mais é indispensável que as partículas estejam mais empacotadas possível para aumentar o contato entre as partículas e diminuir os espaços vazios (poros) entre elas e que tenham um tamanho crítico que permita a processo de coalescência. Para isso o pó passa por um processo de prensagem e consolidação, como mostra a Figura 4 (BARSOUM, 2003; RANDALL M. GERMAN, 1996).

Figura 4 – Compactação uniaxial do pó e formação do corpo verde



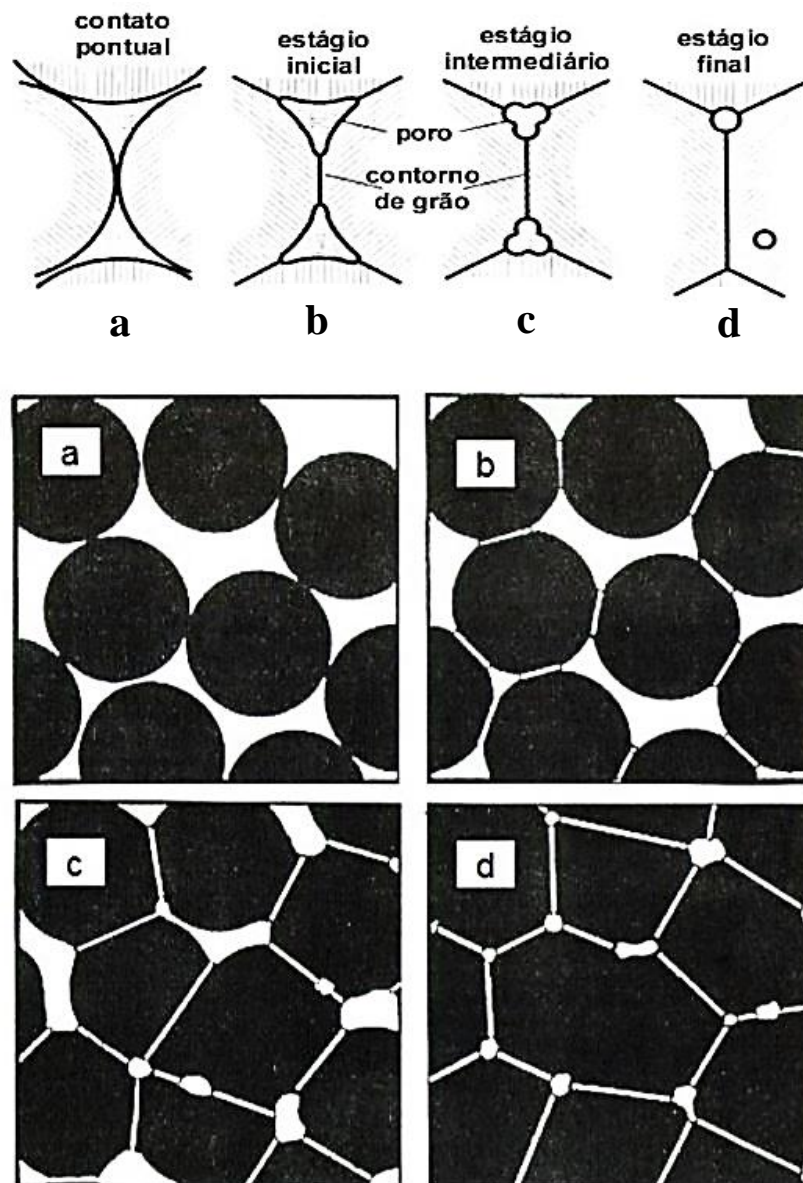
Fonte: o autor

O processo de sinterização pode ser resumido, quanto ao mecanismo, em quatro estágios (FAÇANHA, 2019).

- Inicialmente as partículas constituintes do corpo verde estão apenas em contato umas com as outras; um contato pontual;
- Há um rearranjo das partículas do pó e formação de ligações em uma região chamada de "pescoço". Nesse ponto há uma diminuição do volume dos poros, causando um aumento na densidade do material;
- Ocorre um aumento do crescimento dos "pescoços". Nessa etapa há uma retratação maior do volume e formação dos contornos de grão;
- No estágio final o material atinge uma considerável densificação e os poros passam a ocupar, preferencialmente, nas regiões do contorno de grão.

Há concordância entre todos os autores que a força motriz para a sinterização é o decréscimo da energia livre interfacial, via a diminuição da superfície total do sistema de partículas, através da eliminação da porosidade. A Figura 5 mostra de uma forma simplista os estágios da sinterização (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

Figura 5 - Estágios de ligação entre partículas durante o processo de sinterização promovendo a diminuição da área superficial



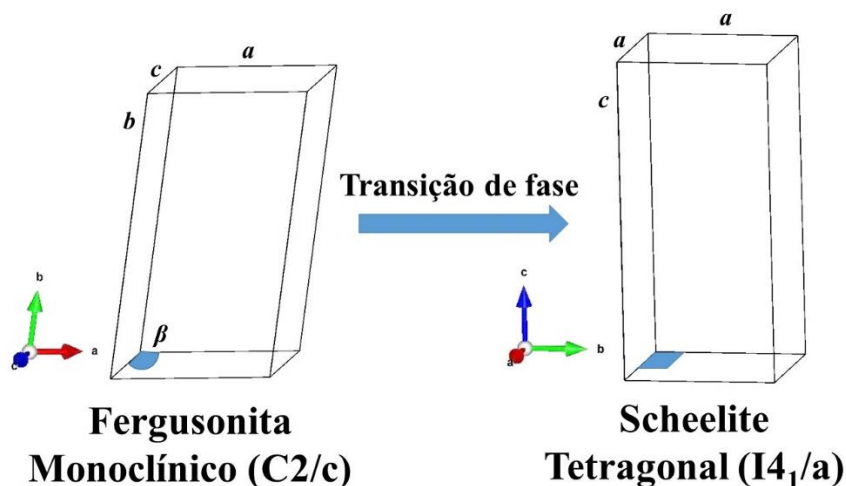
Fonte: (FAÇANHA, 2019 apud RANDALL M. GERMAN, 1996)

3.3 A matriz hospedeira Ortoniobato de Ítrio (YNbO₄)

Dentre as inúmeras famílias de materiais cristalinos (fluoritas, perovskitas, granadas, silicatos etc.) materiais compostos por óxidos ternários do tipo ReNbO_4 ($\text{Re} = \text{íon terra-rara}$) têm recebido atenção por suas aplicações em diversas áreas, como fotocatalizadores (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016), cristais com aplicação em lasers (DING *et al.*, 2016), células combustíveis (NUNES *et al.*, 2020) dentre outros. Estabilidade química, atividade fotoeletrônica, condutividade iônica e propriedades luminescentes são exemplos de propriedades desses materiais.

Materiais do tipo ReNbO_4 ($\text{Re} = \text{íon terra-rara}$) exibem estrutura do tipo fergusonita apresentando em temperatura ambiente uma estrutura de simetria monoclinica, porém possuem uma transição ferroelástica para uma estrutura tetragonal do tipo scheelite ($I4_1/a$), que a depender do íon terra-rara constituinte, essa transição pode ocorrer entre 673 e 1123 K. Nessa transição de fase, a fase monoclinica serve como protótipo para a fase tetragonal, pois durante a transição de fase ocorre somente uma leve mudança da posição dos átomos e parâmetros da rede unitária. Geralmente é observado um aumento do comprimento do parâmetro c_M e diminuição do parâmetro a_M durante a transição, até o comprimento dos dois se igualarem e formarem o parâmetro a_T do sistema tetragonal. O parâmetro b_M passa a se tornar o parâmetro c_T no sistema tetragonal. Além disso é também observado o encurtamento do ângulo β ($\sim 94^\circ$ a depender do íon Re^{3+}) para o ângulo de 90° , como mostra a Figura 6. (RAMARAO; MURTHY, 2015; SARIN *et al.*, 2014b).

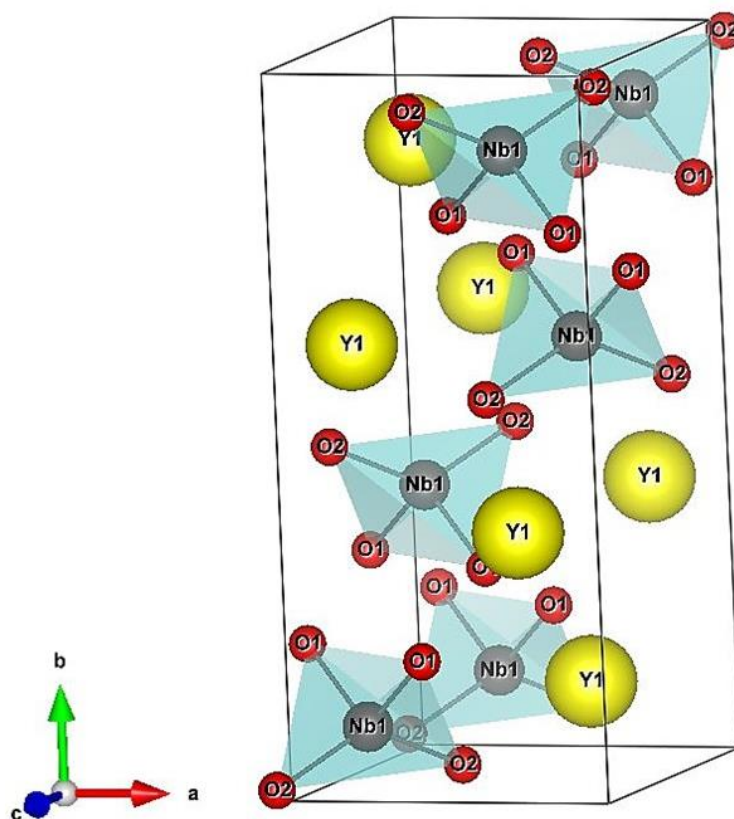
Figura 6 – Transição de fase do sistema monoclinico para o sistema tetragonal em materiais de estrutura do tipo fergusonita. A fase monoclinica serve como protótipo para a fase tetragonal



Fonte: o autor

No grupo das fergusonitas, a matriz hospedeira YNbO_4 possui excelentes características que a torna uma promissora candidata para diversas aplicações envolvendo materiais cerâmicos luminescentes. À temperatura ambiente o ortonioabato YNbO_4 se encontra com estrutura monoclinica $C12/c1$ (C_{2h}^6 na notação de Shoenflies) com os íons Nb^{5+} e Y^{3+} ocupando sítios com simetria C_2 (posição de Wyckoff $4e$) e os íons de oxigênio ocupando sítios com simetria C_1 (posição de Wyckoff $8f$). Os íons Y^{3+} formam estruturas dodecaedras enquanto os íons Nb^{5+} formam estruturas tetragonais. As estruturas tetragonais NbO_4^{3-} são altamente distorcidas na fase monoclinica, mas durante a transição de fase, essas estruturas tetragonais sofrem rearranjo apresentando menor distorção. A Figura 7 mostra a estrutura da cela unitária da matriz YNbO_4 no sistema monoclinico, sendo os tetraedros com íons Nb^{5+} centrais destacados em azul.

Figura 7 – Estrutura da cela unitária do YNbO_4 (monoclinico)



Fonte: o autor

3.4 Luminescência, lantanídeos e transições f-f

3.4.1 Luminescência

A definição do termo *luminescência* pode ser descrito, segundo a IUPAC, como: “Emissão espontânea de radiação de uma espécie excitada eletronicamente ou vibracionalmente que não está em equilíbrio térmico com o ambiente” (VERHOEVEN, 1996). Esse conceito é geral, mas que a depender da fonte de excitação a luminescência pode ser classificada nas seguintes divisões: bioluminescência, quimiluminescência, eletroluminescência, fotoluminescência, catodoluminescência, radioluminescência, sonoluminescência, termoluminescência, triboluminescência. A Tabela 1 lista as fontes de excitação e exemplos de alguns materiais que apresentam os determinados tipos de luminescência.

Tabela 1 – Tipos de luminescência

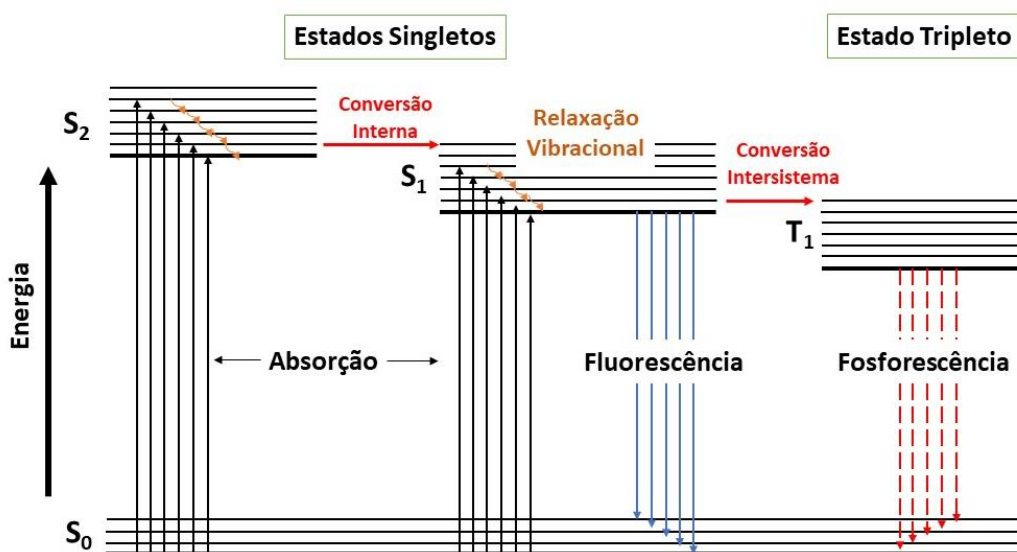
Luminescência	Fonte de excitação	Exemplos
Fotoluminescência	Fótons da região UV-Vis-NIR	Tintas fluorescentes
Bioluminescência	Reagente químico presente no metabolismo de um ser vivo	Vaga-lumes
Quimiluminescência	Reações químicas	Pulseiras neon
Eletroluminescência,	Corrente elétrica	Displays
Catodoluminescência	Raios catódicos	Televisores de tubo
Radioluminescência	Raios X	Tintas em tubos de trítio
Sonoluminescência	Ondas sonoras	
Termoluminescência	Calor	Cristais de fluorita
Triboluminescência	Fricção em alguns tipos de minerais	Cristais de Quartzo

Fonte: (KHALID; KONTIS, 2008)

A fotoluminescência, conforme foi visto na tabela anterior, se dá pela excitação e emissão de fótons geralmente das regiões do UV-Vis-NIR. Nesse processo os elétrons são promovidos para estados eletrônicos de maior energia relaxando posteriormente para algum estado de menor energia, podendo ou não emitir fótons (emissão radiativa). Porém, esse fenômeno pode ser classificado quanto aos mecanismos envolvidos em; fluorescência e fosforescência. A diferença entre esses dois fenômenos se dá pela natureza do estado excitado envolvido; a fluorescência envolve transições onde os elétrons mantêm o spin enquanto na fosforescência ocorre uma mudança do spin do elétron, como veremos adiante.

Os processos que envolvem o fenômeno da fotoluminescência podem ser explicados mecanisticamente com auxílio do diagrama de Jablonski, conforme mostrado na Figura 8. Conforme foi dito anteriormente, o processo de fotoluminescência se dá pela excitação da matéria com fótons de energia das regiões UV-Vis-NIR. Os elétrons são excitados do estado de energia fundamental (S_0) para níveis eletrônicos de maior energia (S_1 , $S_2...$) acompanhada de uma transição vibracional de maior energia. A partir desse momento diversos processos ou “caminhos” podem ser seguidos, alguns deles com emissão de fótons (emissões radiativas) ou não (emissões não-radiativas). Após a excitação para o estado eletrônico e vibracional de maior energia, os elétrons tendem a perder energia ocupando subníveis vibracionais de menor energia dentro do nível eletrônico excitado (relaxamento vibracional). Esses centros luminescentes podem continuar a perder energia passando para um nível eletrônico de menor energia (S_1), porém ocupando um nível vibracional excitado. Esse processo chamado de conversão interna é um processo não-radiativo, isto é, sem emissão de fótons. Diversos decaimentos não-radiativos podem continuar a ocorrer liberando fônons na matriz hospedeira até os centros luminescentes atingirem o estado fundamental de energia. Entretanto se a diferença de energia entre os níveis eletrônicos for suficientemente grande (maior que a energia de fônons da matriz hospedeira), existe uma maior probabilidade de ocorrer uma emissão radiativa (KHALID; KONTIS, 2008).

Figura 8 – Diagrama de Jablonski



Fonte: o autor

As transições até agora comentadas envolvem estados singletos, isto é, o elétron envolvido na transição permanece com o spin inalterado. Por ocorrer entre estados singletos, essas transições são permitidas por spin e ocorrem rapidamente (tempo de vida médio da ordem de 10^{-12} a 10^{-8} s).

Transições eletrônicas que envolvem inversão de spins são proibidas pela regra de seleção. Contudo, devido ao acoplamento spin-órbita essas transições passam a ser permitidas (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2013). Caso o decaimento de energia do elétron ocorra de um estado singleto excitado para um estado tripleto pela inversão do spin, em um processo chamado de conversão intersistema, a transição do estado tripleto para o estado singleto fundamental é mais lenta (da ordem de 10^{-6} a 10^0 s) pois é proibida por spin.

3.4.2 Lantanídeos, transições *f-f* e regras de seleção

Os lantanídeos são um grupo de elementos que formam uma parte do 6º período da tabela periódica. Esse grupo é composto por 15 elementos (do Lantânio ao Lutécio). Quando o Ítrio e Escândio são incluídos nesse grupo, passam a ser conhecidos como terra-raras, segundo recomendação da IUPAC (KAUFFMAN, 1991).

As propriedades físico-químicas dos lantanídeos são muito semelhantes devido à configuração eletrônica dos elementos pertencentes a esse grupo. No estado fundamental todos os átomos desse grupo possuem uma configuração eletrônica comum: uma configuração derivada do Xenônio ($6s^2$) seguida de um preenchimento sequencial do subnível 4f (com exceção ao lantânio que não possui nenhum elétron no subnível 4f). Dos estados de oxidação que esses elementos podem apresentar, o trivalente é o mais comum e o mais estável termodinamicamente (COTTON, 2006).

Os elétrons dos orbitais 4f são blindados eletrostaticamente pelos orbitais 5s e 5p, como consequência, os estados eletrônicos associados aos orbitais 4f são fracamente afetados pela rede cristalina. Tal fato permite que as transições $4f - 4f$, responsáveis pelos efeitos de luminescência nos íons trivalentes dos lantanídeos, sejam pouco afetadas pelo ambiente químico e as transições ópticas sejam geralmente muito finas, entre 10 cm^{-1} e 100 cm^{-1} (COTTON, 2006). Entretanto transições do tipo $4f - 5d$ ocorrem nesses elementos, porém diferentemente das anteriores são geralmente mais largas.

Átomos polieletrônicos como os lantanídeos não podem ter seus elétrons descritos somente utilizando os números quânticos n , l , m_l e m_s . A razão disso é que a configuração eletrônica dada por esses números quânticos é incompleta, pois não leva em consideração a

existência de dois ou mais microestados, cada um com energias diferentes (ATKINS; PAULA, 2017; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2013).

Os níveis de energia de um átomo polieletrônico dependem, de fato (dentro do que se chama de aproximação de Russell-Saunders ou do acoplamento LS) do:

- número quântico momento angular orbital total do átomo: L
- número quântico momento angular de spin total do átomo: S
- número quântico momento angular total do átomo: J

Cada nível de energia ou termo espectral é designado pela notação: $(2S+1)L_J$

Assim, cada íon Ln^{3+} é caracterizado por um estado fundamental de energia com valores únicos de L e S e por um primeiro estado excitado depopulado. Tomemos como exemplo o íon lantanídeo Tm^{3+} que possui a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{12}6s^0$, o estado de menor energia (fundamental) é dado pela seguinte distribuição eletrônica:

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
+3	+2	+1	0	-1	-2	-3

$$L = \sum ml = +3 + 3 + 2 + 2 + 1 + 1 + 0 + 0 - 1 - 1 - 2 - 3 = \mathbf{5} \Rightarrow \text{termo } \mathbf{H}$$

$$S = \sum ms = \left(6 * \left(+\frac{1}{2} \right) \right) - \left(4 * \left(-\frac{1}{2} \right) \right) = \mathbf{1}$$

$$\text{Multiplicidade de spin } (2S + 1) \Rightarrow ((2 * 1) + 1) = \mathbf{3} \text{ (triplete)}$$

Portanto, o termo espectroscópico 3H é o termo para o estado de menor energia do íon Tm^{3+} . Os níveis de energia associados ao termo 3H podem ser encontrados determinando os valores do momento angular total, J :

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

$$J = 5 + 1 = \mathbf{6} \text{ , } J = 5 + 1 - 1 = \mathbf{5} \text{ , } J = 5 + 1 - 2 = \mathbf{4}$$

Portanto, os estados de energia associados ao termo 3H para o íon Tm^{3+} são: 3H_6 , 3H_5 e 3H_4 , sendo que o termo 3H_6 está associado ao estado fundamental do íon Tm^{3+} , segundo a Terceira regra de Hund. Para o íon Tm^{3+} há um total de 91 microestados de energia que

Essa grande variedade de níveis de energia apresentada em íons Ln^{3+} se dá pelas perturbações agindo sobre os orbitais $4f$, originando diversos desdobramentos. As principais interações que originam as quebras de degenerescência nos orbitais $4f$ são; interação núcleo-elétron, repulsão elétron-elétron, acoplamento spin-órbita e interação do campo cristalino. O Hamiltoniano que descreve os níveis de energia dos elétrons $4f$ para um íon livre possui a forma (SPECTOR, 1965):

$$H_{LI} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z e^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_j) s_i \cdot l_i \quad \text{Equação 1}$$

Onde o primeiro e segundo termo do Hamiltoniano (H_O) representa a energia cinética dos elétrons mais a atração destes com o núcleo, que possuem carga efetiva Ze^2 . Se fosse considerado somente H_O todos os estados atômicos correspondentes a mesma configuração são degenerados. Entretanto, o terceiro termo do Hamiltoniano (H_C) representa a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons que remove a degenerescência dos elétrons $4f$ nos termos espectroscópicos, representados por ^{2S+1}L . Onde L é momento angular orbital total e S é o momento angular spin total. O quarto termo do Hamiltoniano (H_{SO}) representa o acoplamento spin-órbita, causando a remoção da degenerescência e desdobrando os termos em níveis. Cada nível é composto de estados com o mesmo valor de J cuja degenerescência é dada por $^{2S+1}L_J$ onde J é o momento angular total, cuja degenerescência é dada por $2J+1$. Portanto, a equação 1 pode ser descrita de uma forma mais simplista (MALTA; CARLOS, 2003):

$$H_{LI} = H_O + H_C + H_{SO} \quad \text{Equação 2}$$

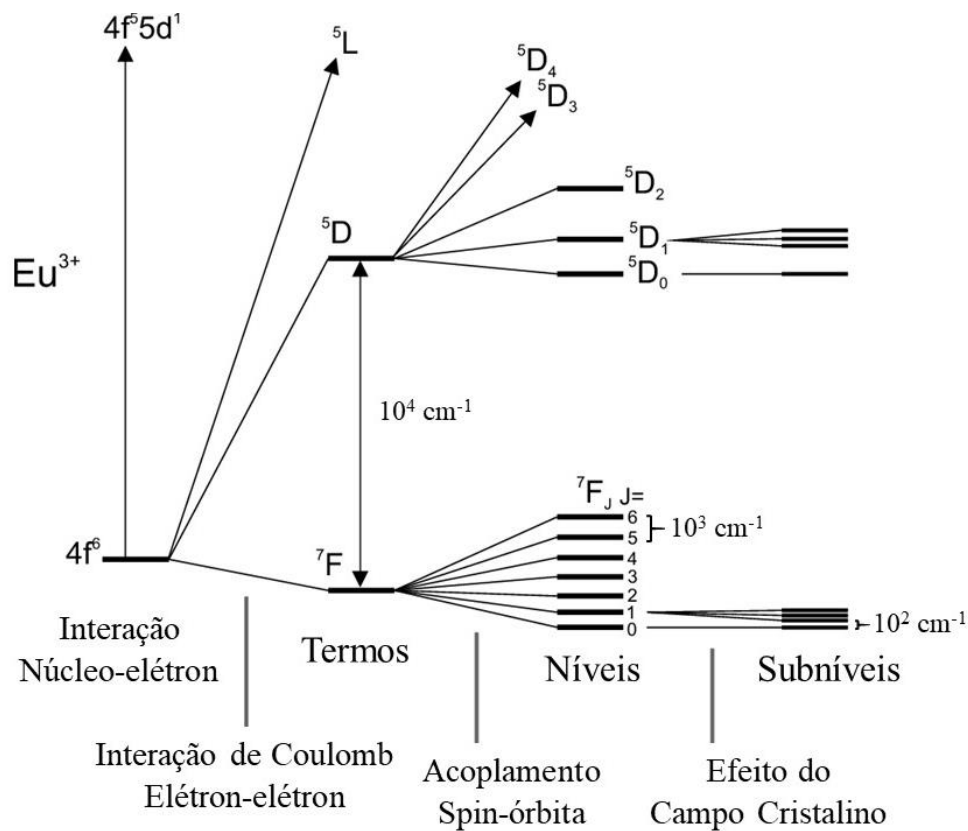
Entretanto, o íon lantanídeo ao ser inserido em um ambiente químico, em uma matriz cerâmica hospedeira, por exemplo, deixa de possuir simetria esférica e passa a apresentar uma simetria imposta pelo meio. Assim, ocorrerá a quebra de degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ em $2J+1$ (quando o número de elétrons da camada $4f$ for par) ou $J+1/2$ (quando o número de elétrons da camada $4f$ for ímpar) dando origem aos subníveis Stark. Essa perturbação provocada pelo campo cristalino é descrita pelo operador H_{CC} . Por fim, levando em consideração a perturbação do campo cristalino, o Hamiltoniano total (H_T) passa a ser representado pela soma entre as contribuições do íon livre (H_{LI}) e do campo cristalino (H_{CC}), sendo expresso pela equação 3.

$$H_T = H_{LI} + H_{CC}$$

Equação 3

A Figura 10 mostra a esquematização dos orbitais de energia $4f$ do íon Eu^{3+} sob influência das interações intra-atômicas e sob efeito do campo cristalino.

Figura 10 – Desdobramentos dos orbitais $4f^6$ do íon Eu^{3+} sob influência das interações intra-atômicas e sob efeito do campo cristalino.



Fonte: (VUOJOLA; SOUKKA, 2014). Adaptado

As transições eletrônicas são regidas por uma série de regras de seleção. No tocante da multiplicidade de simetria e *spin* dos estados eletrônicos fundamental e excitados, duas dessas regras de seleção são (MCQUARRIE; SIMON, 1997; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2013)

- Transições entre estados de mesma paridade são proibidas em sistemas centrossimétricos. Por exemplo, transições eletrônicas entre orbitais *f* são proibidas, uma vez que esses orbitais são antissimétricos à operação de

inversão, isto é, *ungerade* (u). Essa regra de seleção é conhecida como *Regra de Laporte*.

- Transições entre estados de multiplicidade de *spins* diferentes são proibidas. Por exemplo, transições entre os estados 3H_6 e 3H_4 do íon Tm^{3+} são “permitidas pelo *spin*”, porém transições entre os estados 3H_6 e 1G_4 são proibidas (Na realidade ambas ocorrem). Essa regra de seleção é chamada de *Regra de seleção do spin*.

De modo mais geral, a base para uma regra de seleção espectroscópica é o valor da integral do momento de dipolo da transição:

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau \quad \text{Equação 4}$$

Em que $\hat{\mu}$ é o operador do momento de dipolo elétrico da transição, ψ_i é o estado inicial e ψ_f^* é o estado final da transição. Se o momento de dipolo da transição for nulo, a transição é dita “proibida” e se for não-nulo é dita “permitida”. Para exemplificar, tomemos as transições intraconfiguracionais $f-f$. Como foi dito anteriormente, os orbitais f possuem paridade ímpar, isto é, *ungerade* (u). O operador de dipolo elétrico da transição $\hat{\mu}$ também tem paridade ímpar. Como os estados inicial (ψ_i) e final (ψ_f^*) da transição $f-f$ possuem a mesma paridade, a integral do momento de transição é zero (proibida), pois a função do momento de transição é ímpar ou antissimétrica (ATKINS; PAULA, 2017).

$$u * u * u = u$$

$$f(x) = -f(-x) \text{ função ímpar, logo}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y dx = 0$$

O mesmo raciocínio pode ser utilizado para explicar a permissão pelas regras de seleção de transições do tipo $4f-5d$, visto que os orbitais d possuem paridade par, isto é, *gerade* (g). Enquanto as transições entre orbitais de mesma paridade são proibidas por restrições de simetria, transições entre estados de mesma multiplicidade são permitidas, por fugirem da ação do operador de dipolo elétrico.

Essas regras de seleção podem ser relaxadas por diversos mecanismos. Alguns desses mecanismos são:

- *Mecanismo Vibrônico*: devido as vibrações da matriz hospedeira é possível a alteração temporária da simetria pontual onde se encontra o íon Ln^{3+} , podendo este perder temporariamente o centro de simetria.
- *Acoplamento spin-órbita*: causa mistura de estados fornecendo mecanismos de relaxamento da *Regra de Seleção do Spin*.

Em 1937 J. H. Van Vleck no seu trabalho “*The puzzle of rare-earth spectra in solids*” (VAN VLECK, 1937), ele atribuiu as bandas estreitas de absorção observada nos íons Ln^{3+} devido a transições intraconfiguracionais $4f$, sendo a origem dessas transições, em parte, devido ao mecanismo vibrônico. Foi discutido, também a contribuição dos mecanismos de dipolo magnético e quadrupolo. Em 1945, Broer, Gorter e Hoogschagen (BROER; GORTER; HOOGSCHAGEN, 1945) trazem importantes considerações sobre os mecanismos que regem as intensidades das transições $f-f$:

- Transições via mecanismos quadrupolar são fracas nos íons Ln^{3+} ,
- Transições via mecanismo vibrônico são pouco relevantes,
- As transições via dipolo elétrico são dominantes nas intensidades das transições $f-f$.

A solução proposta por Broer é que, quando o íon Ln^{3+} ocupa um sítio não centrossimétrico, os termos ímpares do campo cristalino (H_{cc}) possibilitam uma mistura de configurações de paridades opostas, relaxando a *Regra de Laporte*. Assim, essas transições passam a ser permitida por um mecanismo de *dipolo elétrico forçado*. Em 1962, B. R. Judd (JUDD, 1962) e G. S. Ofelt (OFELT, 1962), desenvolvem, separadamente, a *Teoria de Judd-Ofelt* que permite calcular as intensidades das transições $f-f$, quantificando as ideias formuladas por Broer *et al.*

3.5 Processos de transferência de energia

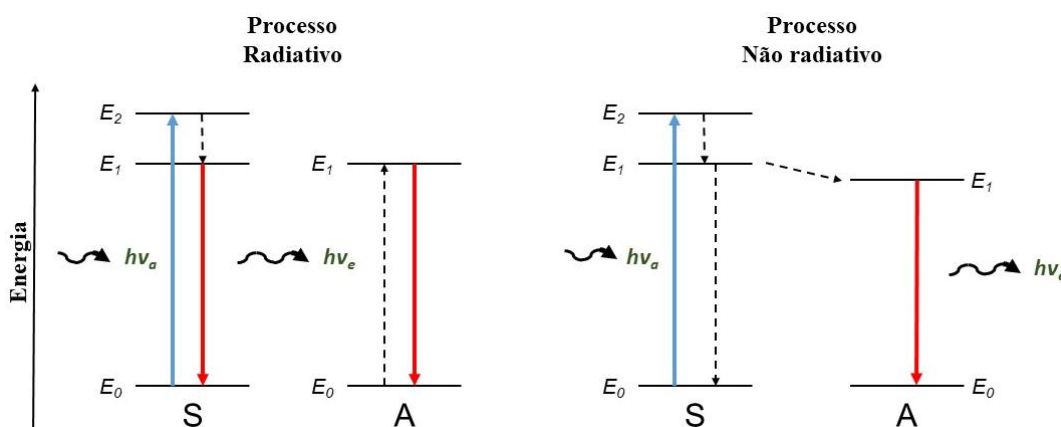
O termo transferência de energia é usado para descrever a transferência de excitação eletrônica de uma espécie química (átomo, molécula, íon, radical) para outra, igual ou diferente, ou entre grupos de uma mesma molécula. Na década de 1920, Perrin (laureado com o prêmio Nobel em 1926) desenvolveu um modelo de transferência de energia baseado na ressonância entre os dipolos elétricos do doador e do receptor. Apesar do seu sucesso inicial, seu modelo

previu incorretamente que a transferência deveria ser possível entre moléculas até uma distância molecular de 1000\AA . Estendendo as ideias de Perrin, Förster, utilizando-se da física quântica e da teoria de perturbações, determinou que a transferência de energia depende principalmente da sobreposição do espectro do doador e receptor e da distância intermolecular e que essa transferência de energia ocorre através de interações dipolo-dipolo (FÖRSTER, 1948). Posteriormente, Dexter (DEXTER, 1953) ampliou o modelo de Förster para casos onde a transferência de energia é aplicado para sistemas multipolares, como dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo (ANDREWS, 2015; SOUZA; SIGOLI, 2012).

Os mecanismos de transferência de energia podem ser classificados fundamentalmente em dois processos: radiativos e não-radiativos. Para explicar esses processos suponha que há duas espécies de íons codopados em uma matriz hospedeira, denominados de sensibilizadores (S) ou doadores e ativadores (A) ou receptores.

O processo radiativo de transferência de energia consiste em duas etapas consecutivas: a emissão de radiação (fóton) não direcional por parte do íon sensibilizador (S) e a posterior absorção dessa radiação por parte do íon ativador (A). No processo não radiativo de energia, a transferência de energia ocorre através da interação eletrônica entre os níveis do íon sensibilizador e do íon ativador, sem envolver a emissão de fótons reais. O processo ocorre em uma única etapa envolvendo simultaneamente o decaimento do íon sensibilizador e a excitação do íon ativador. A Figura 11 mostra um esquema de níveis de energia ilustrando esses dois tipos de processos.

Figura 11 – Esquema de níveis de energia para processos radiativos e não radiativos



Fonte: o autor

3.5.1 Transferência de energia não radiativa

No que se refere à transferência de energia não radiativa, existem dois mecanismos capazes de explicar esse tipo de processo, considerando-se uma atração coulombiana ou em termos de troca de elétrons.

O mecanismo coulombiano é conhecido como transferência de energia do tipo *Förster*, e como foi dito anteriormente, esse tipo de mecanismo depende principalmente da sobreposição do espectro do doador (sensibilizador) e receptor (ativador). Além disso, foi dito que esse mecanismo possui atuação em longa distância (~10nm) e ocorre através de interações dipolo-dipolo (RONDA, 2007).

A probabilidade de transferência de energia entre um íon sensibilizador e ativador (P_{SA}) é dada por:

$$P_{SA} = \frac{C_{SA}}{R_{SA}^6} \quad \text{Equação 5}$$

Onde C_{SA} é a constante que descreve a interação entre os íons sensibilizador e ativador e R_{SA} é a distância radial de separação entre eles. A constante C_{SA} pode ser obtida através da expressão:

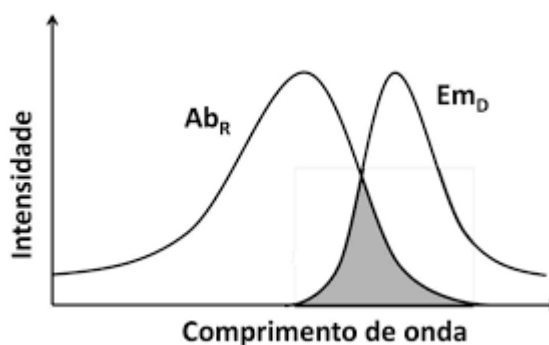
$$C_{SA} = \frac{R_C^6}{\tau_d} \quad \text{Equação 6}$$

Onde R_C é o raio crítico de interação ou distância de Förster, definido quando a distância na qual a taxa de transferência para o ativador é igual à taxa de decaimento do sensibilizador e é dado por:

$$R_C^6 = \frac{6c\tau_d}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{cima}^D}{g_{baixo}^D} \int \sigma_{emis}^S(\lambda) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda \quad \text{Equação 7}$$

Onde c é a velocidade da luz, n é o índice de refração do material, g_{cima}^D e g_{baixo}^D é a degenerescência do nível superior e inferior do sensibilizador. A integral observada nessa equação representa a sobreposição espectral entre a emissão do sensibilizador e a absorção do ativador (Figura 12) (JAGOSICH, 2006).

Figura 12 – Integral de sobreposição correspondente a área dos espectros de absorção do ativador (Ab_R) e do espectro de emissão do sensibilizador (Em_D)



Fonte: (SOUZA; SIGOLI, 2012)

A inspeção da equação 7 (anterior) mostra que o mecanismo não radiativo de transferência de energia do tipo Förster é favorecido quando há uma grande sobreposição espectral e uma pequena distância entre sensibilizador e ativador (RONDA, 2008; SOUZA; SIGOLI, 2012).

Dexter, posteriormente, ampliou a teoria de Förster incluindo além das transferência dipolo-dipolo outras transições multipolares: dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. A probabilidade de transferência de energia entre sistemas multipolares pode ser descrita como:

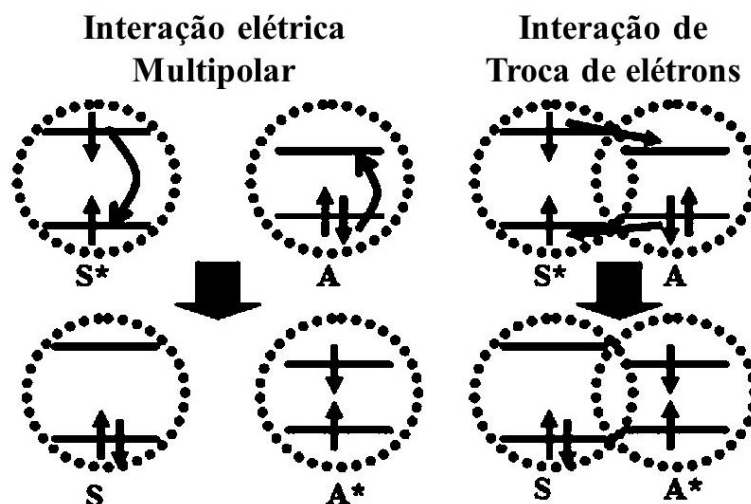
$$P_{SA} = \frac{1}{\tau_d} \left(\frac{R_C}{R_{SA}} \right)^S \quad \text{Equação 8}$$

Onde S é um número inteiro positivo que está relacionado com as interações multipolares dado por:

- $S = 6$ para interação dipolo-dipolo
- $S = 8$ para interação dipolo-quadrupolo
- $S = 10$ para interação quadrupolo-quadrupolo

O mecanismo de troca de elétrons é conhecido como transferência de energia do tipo *Dexter*. Nesse tipo de mecanismo transições eletrônicas não permitidas são relaxadas, abrangendo os fenômenos de transferência de energia na maioria dos sólidos inorgânicos (BLASSE; GRABMAIER, 1994; ROPP, 2004). A Figura 13 mostra os tipos de mecanismos; Förster (interação elétrica multipolar) e Dexter (interação de troca de elétrons).

Figura 13 – Diagramas dos mecanismos de interação elétrica multipolar e interação de troca de elétrons



Fonte: (BLASSE; GRABMAIER, 1994)

Para o mecanismo de troca de elétrons, Dexter formulou a seguinte expressão:

$$P_{S-A} = K J \exp\left(-2 \frac{R_{SA}}{L}\right) \quad \text{Equação 8}$$

Onde K é uma constante que determina a interação entre os orbitais envolvidos no processo de transferência de energia e J é a integral de sobreposição espectral entre a emissão do sensibilizador e a absorção do ativador e L é determinado pela interação do raio de Van der Waals (RONDA, 2008).

Analisando a equação 8 e 9, podemos observar que para a interação elétrica multipolar a probabilidade que uma transferência de energia em função da distância entre o sensibilizador e ativador ocorra é dada pela equação 10. Enquanto que na interação de troca a probabilidade que uma transferência de energia ocorra é dado pela equação 11;

$$P_{SA} \propto R_{SA}^{-5} \quad \text{Equação 10}$$

$$P_{SA} \propto -\exp(R_{SA}) \quad \text{Equação 11}$$

Ou seja, a probabilidade de transferência de energia via troca de elétrons cai drasticamente com o aumento da distância entre sensibilizador e ativador, devido a dependência exponencial. Portanto, para transições eletrônicas permitidas, o mecanismo elétrico dipolar

permite uma distância $\sim 30\text{\AA}$. Se a transição é proibida, o mecanismo elétrico quadrupolar e o mecanismo de troca de elétrons permite uma distância de algo entre 5-8 \AA (lembrando que as transições $f-f$ são proibidas pelas regras de seleção, porém, devido à mistura de paridades provocada pelo campo cristalino, essas transições passam a ser permitidas. Portanto, nesses casos, o mecanismo multipolar é dominante) (BLASSE; GRABMAIER, 1994; ZHANG, 2017).

A aplicação prática para essa discussão feita se dá na concentração de íons Ln^{3+} utilizados na matriz hospedeira. Os compostos que providenciam os íons Ln^{3+} são caros, portanto, a concentração desses íons deve ser a mais baixa possível. Porém, para um processo eficiente de emissão, é requerido que os íons sensibilizadores e ativadores sejam vizinhos próximos na rede hospedeira, ou seja, pelos menos um dos íons, normalmente o sensibilizador, deve estar em concentrações relativamente alta (RONDA, 2008).

3.5.2 Transferência de energia não ressonante ou assistida por fônons

O tratamento feito na sessão anterior considerava que os níveis de energia envolvidos na transferência de energia entre sensibilizador e ativador são da mesma energia (ΔE). Esse tipo de transferência é conhecido como *ressonante*. Porém, as transferências de energia entre sensibilizador e ativador também podem ocorrer sem o caráter de ressonância entre os níveis de energia, contudo, nesse caso, é necessário a assistência de fônons (multifônon) da matriz hospedeira, tal que, a diferença de energia (ΔE) é compensada pela absorção ou emissão de fônons na rede cristalina hospedeira.

O processo de transferência de energia assistido por fônons foi primeiramente estudado por Orbach (ORBACH, 1976) e desenvolvido quantitativamente por Miyakawa e Dexter (MIYAKAWA; DEXTER, 1970). A probabilidade de transferência de energia em um processo assistido por fônons pode ser descrita por:

$$P_{PAT}(T) = P_{PAT}(0) \left[\frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right]^p \quad \text{Equação 12}$$

Onde $P_{PAT}(0)$ é a probabilidade de transferência de energia à temperatura de 0K, $\hbar\omega$ é a máxima energia de fônon da matriz hospedeira, k_B é a constante de Boltzmann, e T a temperatura absoluta (RISEBERG; WEBER, 1977). O parâmetro p é o número de fônons que assistem o processo de transferência de energia, e pode ser descrito como:

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{max}} \quad \text{Equação 13}$$

Onde ΔE é a diferença de energia entre os níveis excitados envolvidos no processo de transferência de energia, do sensibilizador e ativador.

A maioria das transições envolvendo os íons Ln^{3+} são transições assistida por fônons, sendo esse um mecanismo bastante estudado na literatura. Foram reportadas diversas evidências experimentais desse tipo de tratamento para cristais e vidros dopados com íon Ln^{3+} por Yamada (YAMADA; TSUCHIDA, 1953) e Auzel (AUZEL, 1980).

Portanto, a escolha da matriz cerâmica como rede hospedeira para o íon Ln^{3+} é de extrema importância no estudo de conversão ascendente de energia. Matrizes hospedeiras com menor energia máxima de fônon, diminuem a probabilidade de ocorrência de relaxações multifônicas, como mostrado nas equações anteriores, devido a necessidade de participação de uma grande quantidade de fônons no processo. Além disso, o aumento da temperatura aumenta a probabilidade de ocorrência de relaxações multifônicas e esse fator é de grande importância no estudo de sensoriamento óptico de temperatura, como veremos mais adiante.

3.6 Mecanismos de Fluorescência

Os mecanismos de fluorescência podem ser classificados em dois grupos, no que concerne à energia da radiação eletromagnética usada na excitação e gerada no processo de fluorescência. Os chamados processos Stokes, conversão descendente de energia (CDE) ou *downconversion*, são mecanismos que envolvem a emissão de fótons com energia menor (comprimento de onda maior) que os fótons utilizados na excitação do material, havendo emissão de fônons na rede hospedeira. Entretanto quando o processo envolve a emissão de fótons com energia maior (comprimento de onda menor) que os utilizados para a excitação do material, o processo é chamado de processo Anti-Stokes, conversão ascendente de energia (CAE) ou *upconversion*. Nesse último processo, ocorre a contribuição de dois ou mais fótons ou absorção de fônons da rede na emissão.

3.6.1 Processos *Upconversion*

O processo CAE ou *upconversion* foi proposto primeiramente em 1959 pelo físico neerlandês-americano Nicolaas Bloembergen. A proposta consistia em que um determinado íon

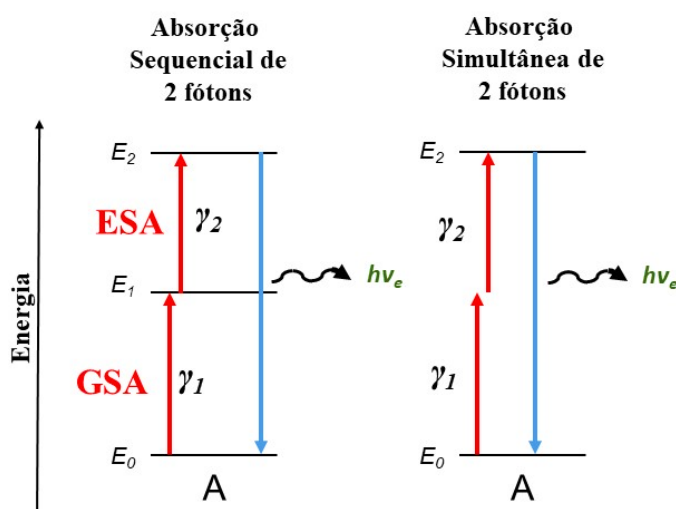
em um sólido poderia absorver sequencialmente fótons de infravermelho e essa absorção poderia ser detectada e contada em um dispositivo chamado de “contador quântico infravermelho” (IRQC). Porém, o fenômeno de CAE só foi observado em 1966, por François Auzel, em um processo de transferência de energia entre íons sensibilizadores e ativadores (AUZEL, 2004).

Os processos CAE podem ser divididos quanto a necessidade de um segundo íon (sensibilizador) no processo de excitação e emissão radiativa. Os processos que envolvem um único íon são:

- Absorção sequencial de fótons: O processo de absorção sequencial de fótons é o processo CAE mais simples no qual o íon absorve um fóton (γ_1) correspondendo à excitação de um nível de energia E1 (*Ground State Absorption* - GSA), e o íon é subsequentemente excitado por outro fóton (γ_2) correspondente ao estado excitado E2 (*Excited State Absorption* - ESA). O íon então decai do estado excitado E2 para o estado fundamental, emitindo fótons com energia maior que os fótons absorvidos. Esse processo é muito comum em íons lantanídeos trivalentes como o Er^{3+} e Ho^{3+} quando excitados em 980 nm e o íon Tm^{3+} quando excitado em 808 nm (GSA somente).
- Absorção simultânea de dois fótons: Diferentemente do processo anterior, nesse tipo de mecanismo o íon absorve simultaneamente dois fótons levando o íon do estado fundamental para o estado excitado de maior energia, sem passar por um estado excitado intermediário (estado virtual). Esse processo é bem menos comum (menos eficiente) que o mecanismo envolvendo absorções sequenciais.

A Figura 14 mostra a esquematização dos dois processos citados acima:

Figura 14 – Processos CAE envolvendo um único íon (ativador)



Fonte: O autor

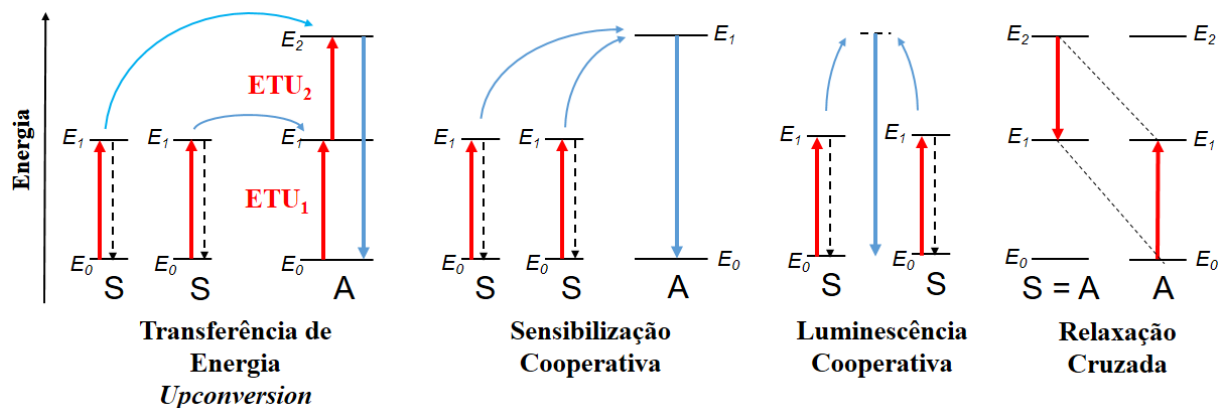
Além dos processos envolvendo um único íon, é possível ocorrer a cooperação de outros íons nos processos de conversão ascendente de energia. Nesse caso, o íon cooperador para o processo passa a ser chamado de íon sensibilizador. Os mecanismos cooperativos mais importantes envolvendo os processos CAE são:

- Transferência de energia *upconversion* (ETU – *energy transfer upconversion*): mecanismo também chamado de APTE (*addition de photons par transfert d'énergie*) foi proposto por François Auzel. Mecanismo semelhante ao mecanismo de absorção sequencial de fótons, o mecanismo ETU envolve íons vizinhos, onde um íon chamado de sensibilizador é primeiramente excitado do nível de energia fundamental para um nível excitado. Posteriormente o íon sensibilizador transfere energia para o íon vizinho, chamado de ativador, excitando-o para o estado de energia E_1 . O nível E_1 do íon ativador possui um longo tempo de vida, permitindo uma segunda transferência de energia do íon sensibilizador para o íon ativador, populando o nível excitado E_2 . O mecanismo ETU é o mais eficiente na conversão ascendente de energia, sendo, portanto, de grande relevância no estudo desses processos.
- Sensibilização cooperativa: esse processo CAE envolve dois íons sensibilizadores que quando excitados no nível E_1 , transferem simultaneamente energia para o íon ativador, promovendo-o para o estado de energia E_2 .

- **Luminescência cooperativa:** ocorre quando dois íons estão no estado excitado E_1 e ambos decaem simultaneamente para o estado fundamental de energia gerando um fóton com energia equivalente ao dobro da transição $E_1 \rightarrow E_0$.
- **Relaxação cruzada:** processo não radiativo semelhante ao processo de transferência de energia, que envolve o decaimento de íon sensibilizador (S) no estado de energia E_2 para E_1 , promovendo um íon ativador (A) para um estado de maior energia (E_1). Porém, a relaxação cruzada é um tipo de mecanismo que ocorre entre íons idênticos (No exemplo anterior $S=A$) (AUZEL, 2004). Para ocorrer esse fenômeno é necessário que a diferença de energia E_2 e E_1 do íon sensibilizador seja aproximadamente igual ao valor associado a transição para o nível E_1 no íon ativador. Esse mecanismo é um dos principais canais de supressão de luminescência (*quenching*) nos processos CAE.

A Figura 15 mostra a esquematização dos processos CAE envolvendo íons sensibilizadores (S), e ativadores (A):

Figura 15 – Processos CAE envolvendo mais de um íon



Fonte: O autor

O mecanismo ETU (ou APTE) é o processo CAE mais eficiente dos mecanismos citados envolvendo um ou dois íons. Esse fato se deve ao processo sequencial envolver níveis de energia com longo tempo de vida, da cooperação de um íon sensibilizador que possui alta eficiência quântica de absorção (como o íon Yb^{3+}) além da proximidade de ressonância dos níveis de energia entre íon ativador e sensibilizador. A nível de comparação, a Tabela 2 lista a eficiência quântica dos processos acima citados. É possível observar que o processo ETU é 10 bilhões de vezes mais eficiente que o processo de absorção simultânea de fótons!

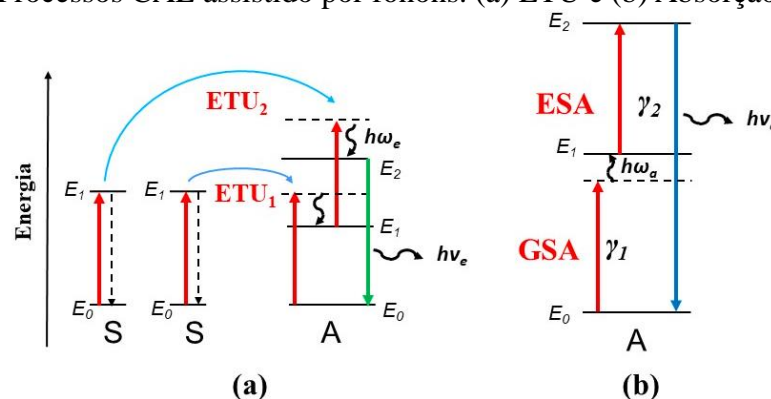
Tabela 2 – Valores típicos de eficiência quântica para processos CAE

<i>Mecanismo CAE</i>	<i>ETU</i>	<i>Absorção sequencial de fótons</i>	<i>Sensibilização Cooperativa</i>	<i>Luminescência Cooperativa</i>	<i>Absorção simultânea de fótons</i>
<i>Eficiência Quânt. (W/cm²)</i>	10 ⁻³	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁸	10 ⁻¹³
<i>Matriz hospedeira</i>	YF ₃ : Yb/Er	SrF ₂ : Er	YF ₃ : Yb/Tb	YbPO ₃	CaF ₂ : Eu ²⁺

Fonte: (AUZEL, 1973)

Até o momento, todos os processos CAE aqui citados envolvem transições entre níveis eletrônicos com mesma variação de energia (ΔE), isto é, processos ressonantes. Contudo, devido a heterogeneidade dos níveis eletrônicos existentes nos íons lantanídeos, a grande maioria das transferências de energia que envolvem esses íons são não-ressonantes, portanto, deve ocorrer a participação de fônons da rede hospedeira, por absorção ou emissão desses, para que a diferença de energia entre níveis seja compensada. A Figura 16a exemplifica um mecanismo de transferência de energia assistido por fônon (PAET – *phonon assisted energy transfer*), onde dois fônons são emitidos em processos de relaxação. A Figura 16b exemplifica um mecanismo de absorção sequencial de fótons, onde o processo GSA é assistido pela absorção de fônon da rede.

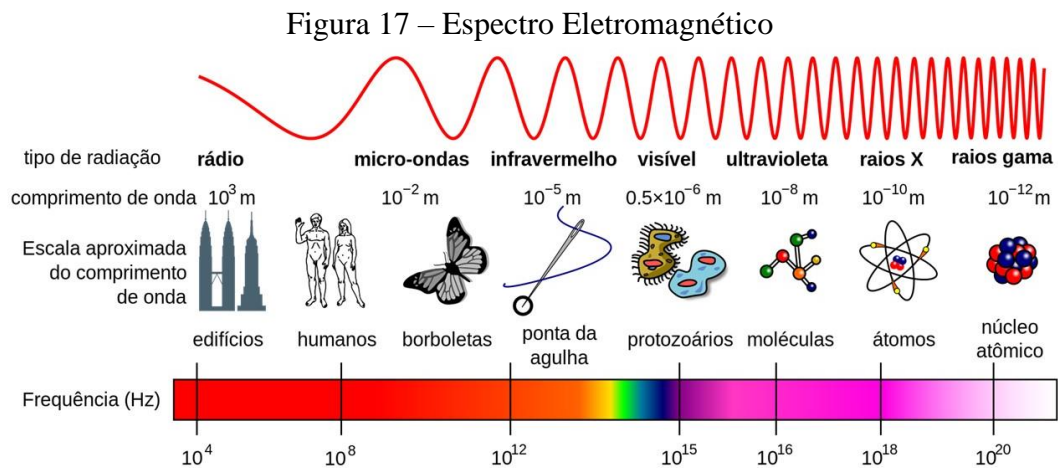
Figura 16 – Processos CAE assistido por fônons. (a) ETU e (b) Absorção sequencial



Fonte: O autor

3.7 Cor, cromaticidade e diodos emissores de luz (LEDs)

O espectro eletromagnético é o intervalo que compreende todas as frequências possíveis das ondas eletromagnéticas. Esse espectro se estende desde ondas de baixa frequência, como as ondas de rádio, até ondas de alta frequência, como os raios gama. Dentro do espectro eletromagnético existe uma estreita faixa de ondas que são capazes de sensibilizar o olho humano; a faixa do espectro visível ao homem e essa região se situa aproximadamente entre 340 nm e 740 nm. A Figura 17 mostra o Espectro eletromagnético, com exemplos de objetos em escala de diversos comprimentos de onda.



Fonte: (KHEMIS, 2015) Adaptado

Entretanto, o olho humano não percebe igualmente todas as ondas eletromagnéticas correspondentes ao espectro visível e muito menos responde linearmente a energia associada a cada comprimento de onda dessa região. A percepção de cores pelo olho humano (observador) se dá através da excitação de células chamadas de cones. Existem três tipos de células cones; as que absorvem a radiação em comprimentos de onda curtos (420 – 440 nm), médios (530 – 540 nm) e longos (560 – 580 nm). Além das células cones, existem as células bastonetes que são responsáveis pela percepção do brilho. A máxima sensibilidade típica do olho humano se encontra em torno de 555 nm, que fica na região correspondente à cor verde, e decai rapidamente indo tanto para comprimentos de onda menores (região do azul) quanto para comprimentos de onda maiores (região do vermelho) (SANTOS; PEREIRA, 2013).

Em 1931, a Comissão Internacional de Iluminação (CIE – *Commission Internationale de L'Eclairage*) criou um sistema capaz de correlacionar quantitativamente as distribuições de comprimentos de onda no espectro visível e as cores percebidas pelo olho humano. Visto que a cor depende do observador (pois a percepção de cor é um processo psico-visual), foram utilizadas padronizações em função do campo de visão do observador, assim em 1931 foi criado

o padrão observador 2° e em 1964 o padrão observador 10°. A percepção de cores pelo observador também pode variar de acordo com a fonte de iluminação (iluminante), pois os objetos absorvem e refletem diferentemente as radiações emitidas por diferentes fontes luminosas. Dentre os diversos tipos de padrões de fontes luminosas, os iluminantes D são usados para representar a luz natural do dia dependente da posição geográfica do observador. O padrão D65 é o padrão recomendado quando é usado o padrão D e corresponde aproximadamente a luz natural ao meio-dia em céu claro (JUDD *et al.*, 1964; OHTA; ROBERTSON, 2006). A Tabela 3 informa as coordenadas cromáticas do branco ideal nas principais fontes de iluminação padrão para o observador 2° CIE 1931, a temperatura de cor correspondente (CCT) e a representação para essa fonte de iluminação.

Tabela 3 – Coordenadas do branco ideal em fontes de iluminação padrão para o observador 2° CIE 1931

Iluminante	Coordenadas Cromáticas		CCT (K)	Representação
	x	y		
A	0,44757	0,40745	2856	Lâmpada incandescente
B	0,34842	0,35161	4874	Luz solar direta
C	0,31006	0,31616	6774	Luz média do dia
D50	0,34567	0,35850	5003	Luz do horizonte
D55	0,33242	0,34743	5503	Luz do dia no meio da manhã/tarde
D65	0,31271	0,32902	6504	Luz solar ao meio-dia
D75	0,29902	0,31485	7504	Luz do dia no hemisfério norte
E	1/3	1/3	5454	Branco matemático

Fonte: (OHTA; ROBERTSON, 2006)

Os valores triestímulos XYZ são funções que quantificam as três cores primárias (RGB) levando em consideração a percepção do observador e o iluminante padrão utilizado. Para as fontes de luz, que não levam em consideração a refletância, os valores triestímulos podem ser calculados segundo as seguintes equações:

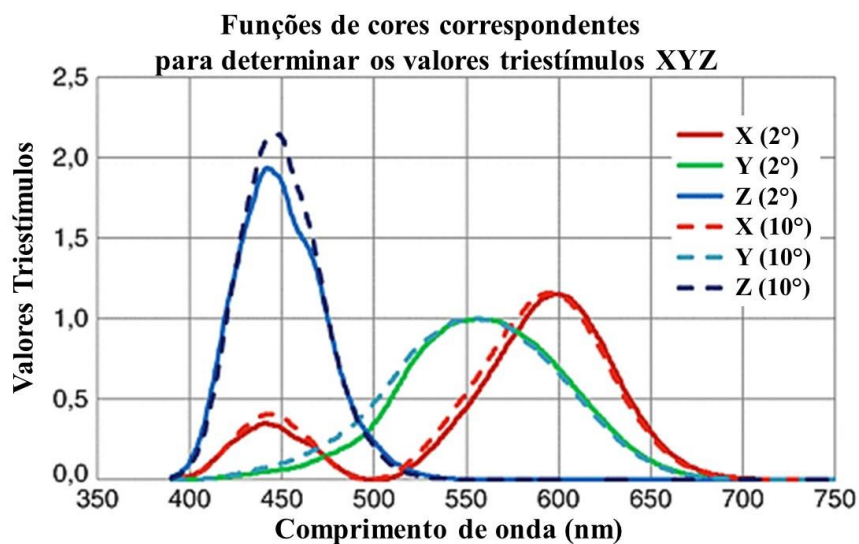
$$X = \int_{400}^{720} P(\lambda)x'(\lambda)d\lambda \quad \text{Equação 14}$$

$$Y = \int_{400}^{720} P(\lambda)y'(\lambda)d\lambda \quad \text{Equação 15}$$

$$Z = \int_{400}^{720} P(\lambda)z'(\lambda)d\lambda \quad \text{Equação 16}$$

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 (resposta cromática do observador). A Figura 18 mostra as funções de cores correspondentes utilizadas para determinar os parâmetros triestímulos XYZ, definidas de acordo com a CIE 1931 e CIE 1964.

Figura 18 – Funções de cores para os valores triestímulos XYZ



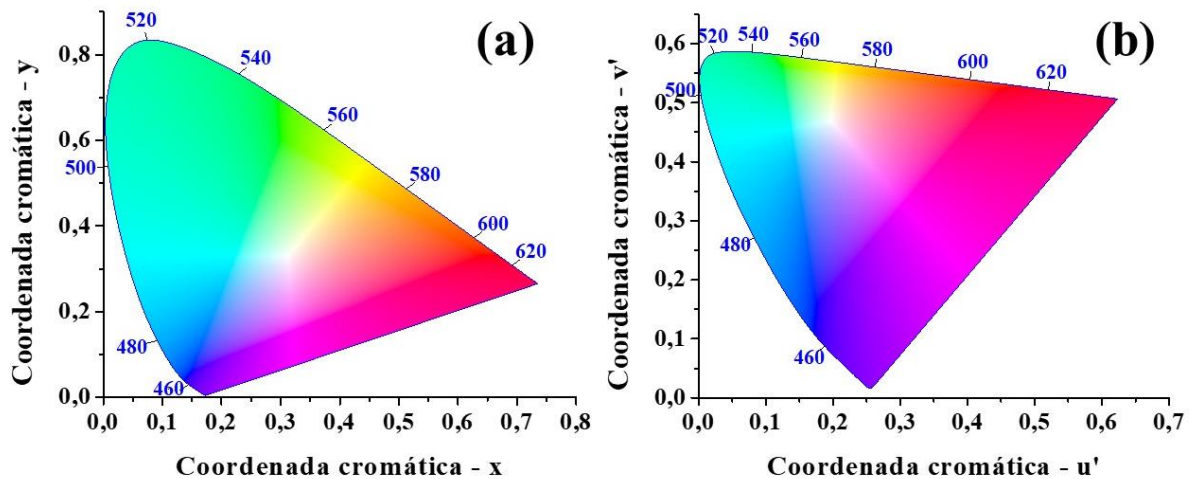
Os valores triestímulos não são fáceis de visualizar, para isso o sistema CIE definiu um espaço de coordenadas (x,y) capaz de representar graficamente qualquer cor (independente de sua luminosidade) perceptível a um observador com visão média. Os valores (x,y) são calculados a partir dos valores triestímulos XYZ segundo as seguintes equações (GUO *et al.*, 2004).

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad \text{Equação 17}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad \text{Equação 18}$$

A Figura 19a mostra o gráfico de coordenadas cromáticas CIE 1931, onde os comprimentos de onda associados a cores puras (monocromáticas) podem ser observadas nos contornos do diagrama (*spectrum locus*). Qualquer ponto dentro do diagrama de cores CIE, não pode ser associado a uma única fonte monocromática de luz (não apresenta nenhum comprimento de onda específico). A Figura 19b mostra o gráfico de coordenadas CIE 1976, uma tentativa de fornecer um diagrama perceptivelmente mais uniforme do que o diagrama CIE 1931.

Figura 19 – Diagrama de coordenadas cromáticas CIE 1931 (a) e CIE 1976 (b)



Fonte: O autor

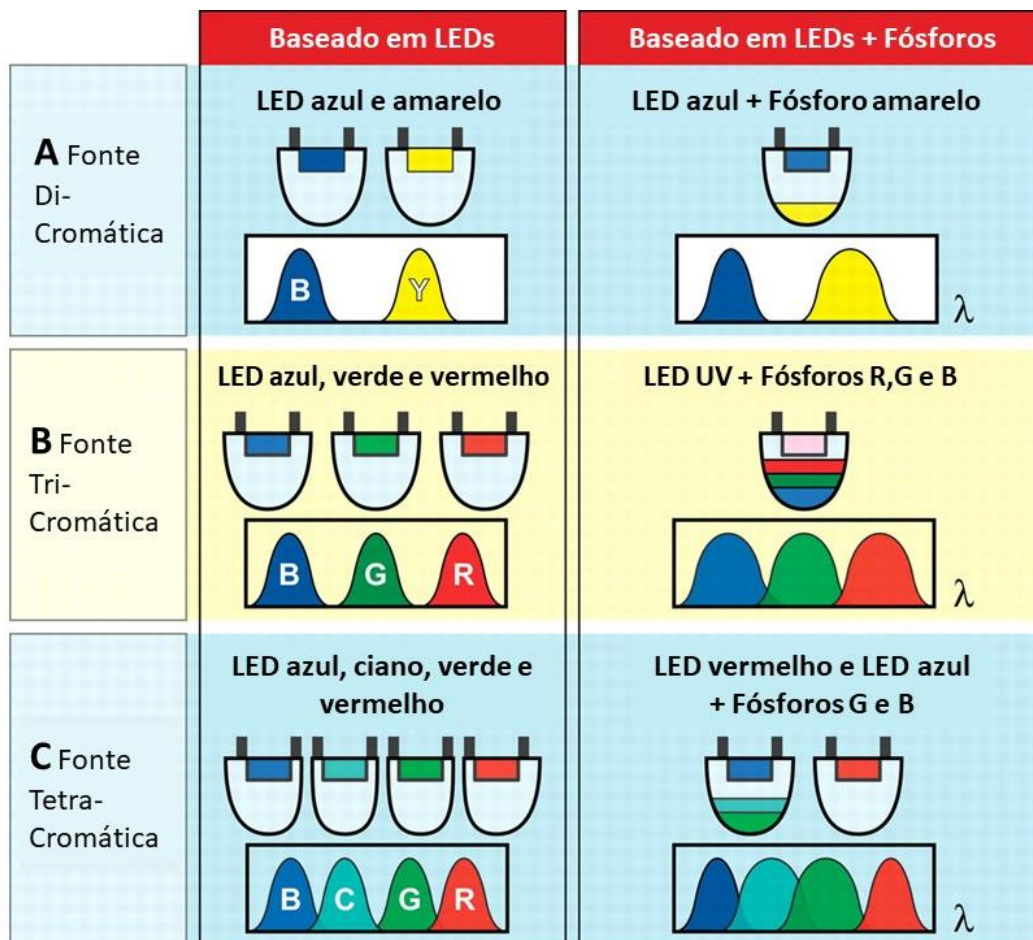
3.7.1 Diodos emissores de luz (LEDs)

Diodos emissores de luz (*Light Emitting Diode – LED*) são dispositivos semicondutores que transformam energia elétrica em luz, em um processo chamado de eletroluminescência produzida pela injeção de portadores em uma junção P-N. Esses dispositivos possuem diversas vantagens quando comparados com outras fontes de iluminação; baixo consumo de energia, alta eficiência luminosa, longa durabilidade, dimensões reduzidas, alta resistência a ciclos de comutação, alta resistência a vibração e impacto, entre outras (SOUZA *et al.*, 2013b)

A emissão desses dispositivos não é monocromática, como nos *lasers*, mas consiste de uma banda espectral relativamente estreita. Portanto, para a emissão de uma larga banda

espectral, como a luz branca, é necessário a utilização de mais um tipo de LED, ou a associação de um LED e um fósforo emissor em outra região do visível. A Figura 20 mostra as possibilidades para obtenção de luz branca a partir de LEDs e LEDs associados a fósforos emissores.

Figura 20 – Técnicas de geração de luz branca baseadas em LEDs e LEDs associados a fósforos emissores



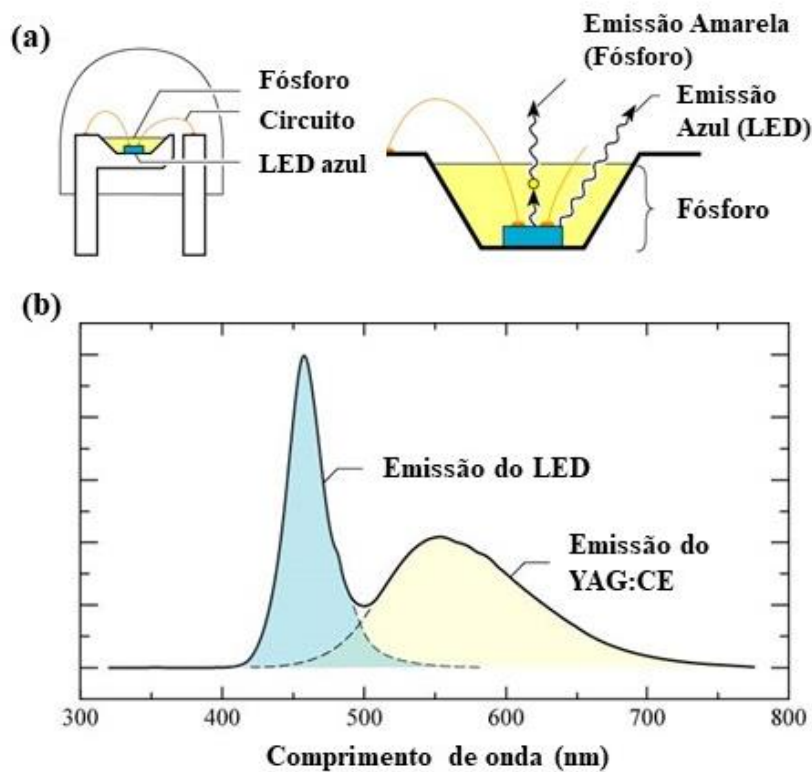
Fonte: (SCHUBERT, 2005), Adaptado

As fontes de iluminação podem ser classificadas quanto a sua eficiência de iluminação e propriedades de reprodução da cor dos objetos iluminados (CRI – *Color Rendering Index*). Geralmente fontes de alta eficiência de iluminação são requeridas em aplicações de sinalização, como iluminação de ruas. No entanto, uma alta reprodutibilidade de cor dos objetos para essa aplicação é irrelevante. Museus, residências, escritórios são exemplos de locais que são necessárias fontes de iluminação que reproduzam com fidelidade as cores dos objetos iluminados. As fontes de iluminação baseadas em sistemas dicromáticos possuem uma

alta eficiência luminosa, porém possuem uma menor capacidade de reprodução de cor. Fontes de iluminação baseadas em sistemas tetracromáticos possuem uma menor eficiência luminosa, porém com uma maior capacidade de reprodução de cores.

Atualmente, o sistema mais popular e usado quanto ao assunto de LEDs emissores de luz branca é o sistema dicromático usando um LED emissor no azul e um fósforo inorgânico ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ – YAG:Ce) emissor no amarelo. A função do YAG:Ce é absorver os fótons na região do azul emitidos pelo LED e emitir na região do amarelo. Enquanto que a emissão do LED é de estreita faixa espectral, a emissão do YAG:Ce é de larga faixa espectral devido a transição $5d \rightarrow 4f$ do íon lantanídeo Ce^{3+} (NISHIURA *et al.*, 2011). A Figura 21a mostra a seção transversal de um LED branco com YAG:Ce³⁺ e 21b o espectro de emissão característico desse tipo de dispositivo, onde pode ser observado a faixa espectral correspondente à emissão do LED azul e a emissão do fósforo inorgânico YAG:Ce.

Figura 21 – Seção transversal de um LED branco (a). Espectro de emissão (b)



Fonte: (SCHUBERT, 2006) ADAPTADO

Entretanto, como foi dito anteriormente, sistemas de LEDs brancos baseados em fontes dicromáticas não reproduzem fielmente as cores dos objetos por eles iluminados. A maioria dos LEDs baseados em YAG:Ce no mercado oferecem valores de CRI 80 (máximo é

100, que equivale a iluminação natural). Além disso, a temperatura de cor emitida por essas fontes de iluminação apresentam desvios para o azul (branco frio) ou para o vermelho (branco quente) ocasionando problemas de metamerismo.

Para aplicações em ambientes que exigem maior fidelidade de reprodução de cores (maior CRI), sistemas tricromáticos ou tetracromáticos são mais indicáveis apesar de serem menos eficientes. Como foi mostrado anteriormente, é possível a obtenção de luz branca usando somente LEDs em sistemas tri e tetracromáticos, porém esses tipos de sistemas além de aumentarem o valor agregado do produto, apresenta valores de CRI baixos. Portanto, o mais indicado para esses casos onde valores de CRI mais altos são requeridos, o sistema LED + fósforos são mais utilizados.

Atualmente existem diversos produtos no mercado com valores de $CRI > 90$ que utilizam a combinação de LEDs e fósforos inorgânicos emissores em diferentes regiões do visível. Em um sistema tricromático, um LED emissor na região do ultravioleta excita três fósforos inorgânicos distintos que são responsáveis pela emissão nas regiões do azul, verde e vermelho. No sistema tetracromático, há a emissão de um LED vermelho combinando com a emissão de um LED azul responsável por excitar dois fósforos inorgânicos distintos que são responsáveis pelas emissões nas regiões do ciano e verde.

Apesar dos altos valores de CRI obtidos por esses sistemas, esse tipo modelagem para LEDs emissores de luz branca podem apresentar problemas devido à reabsorção da emissão por alguns dos fósforos componentes do sistema, e além disso, por ser constituídos de diferentes tipos de fósforos, é possível que a taxa de degradação desses sejam diferentes entre si, ocasionando aberrações de cor com o passar do tempo. Portanto, no presente momento o interesse acadêmico se situa na busca de um único fósforo capaz de emitir as três cores primárias (azul, verde e vermelho) quando excitados (MA; SHI; WANG, 2010; XING *et al.*, 2017b).

Íons lantanídeos como Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} , quando inseridos em uma matriz hospedeira inorgânica dopada com quantidades significantes do íon Yb^{3+} , são capazes de produzir emissões nas regiões do vermelho, verde e azul sob excitação na região do infravermelho próximo. Esse fato abre possibilidades de criar fósforos capazes de emitir as três cores primárias, com potencial aplicação em LEDs emissores de luz branca (ETCHART *et al.*, 2011).

3.8 Sensoriamento óptico de temperatura

A temperatura é um dos principais parâmetros de controle em diversos processos físico-químicos, portanto é de grande importância obter medições de temperatura altamente precisas e confiáveis em várias escalas na produção industrial e na pesquisa científica. O termômetro é um instrumento capaz de medir a temperatura ou variações de temperatura de um determinado sistema. O processo de medição é constituído de duas etapas; a primeira etapa é a variação do “elemento sensor” que depende da temperatura (a altura de uma coluna de mercúrio, por exemplo) e a segunda etapa é a conversão da variação do elemento sensor em valores numéricos de temperatura (ZHANG, 2015).

Os termômetros podem ser classificados em duas classes, quanto a interação física com o sistema a ser medido;

- Termômetros de contato: são dispositivos que entram em contato físico com o sistema a ter a temperatura medida. É necessário que o termômetro entre em equilíbrio térmico com o sistema para que a temperatura seja medida. São exemplos de termômetros de contato; termoresistores, termopares, termômetros de mercúrio e termômetros digitais para medição corporal.
- Pirômetros: são dispositivos que, para a medição de temperatura de um sistema não é usado contato físico. Diferente dos dispositivos de contato, a medição de temperatura nesses equipamentos é bem mais rápida (ordem de milisegundos), pois não é necessário que o dispositivo entre em equilíbrio térmico com o sistema. O termômetro infravermelho é um tipo de pirômetro óptico.

Um sensor óptico de temperatura é basicamente um dispositivo usado para medir a temperatura de um objeto utilizando algum parâmetro óptico (padrão de interferência, intensidade de luminescência, tempo de vida, índice de refração). Para isso técnicas como espalhamento Raman (AMIRA; BOUYAHI; EZZEDINE, 2015), interferometria (DING *et al.*, 2015), pirometria (MARCHINI *et al.*, 2013) e métodos que utilizam fluorescência são utilizadas em sensoriamento óptico.

Como foi dito anteriormente, a medição de temperatura por métodos ópticos, apresenta diversas vantagens em relação à técnicas de medição de contato. Além do menor tempo de resposta, outras vantagens são; medição remota da temperatura (pode ser feita a uma maior distância), maior faixa de temperatura de trabalho, medição em pequenas áreas, sensoriamento em ambientes com alta interferência eletromagnética, maior sensibilidade, entre outras (KHALID; KONTIS, 2008).

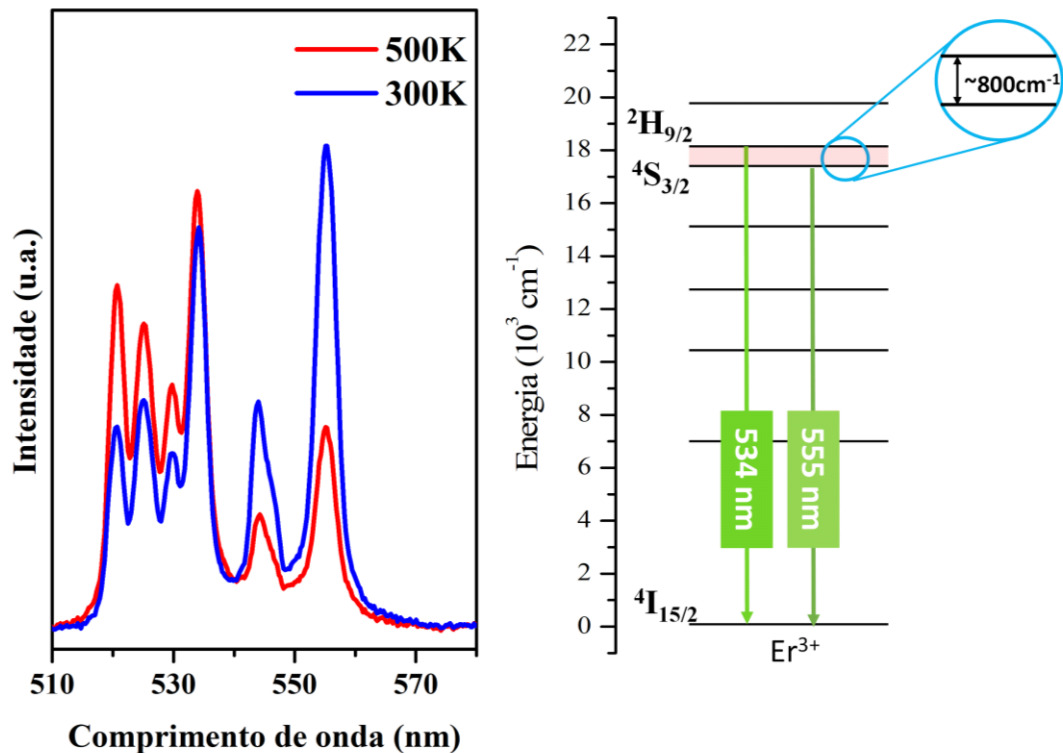
Os sensores ópticos de temperatura que utilizam como base técnicas de fluorescência e íons trivalentes de lantanídeos em matrizes inorgânicas vêm despertando o interesse de diversos pesquisadores nos campos da biomedicina (DONG *et al.*, 2015), nanotecnologia (KANG *et al.*, 2020) e fotônica (BÜNZLI, 2019), devido às vantagens já citadas. Os principais parâmetros espectrais observados nessa técnica de sensoriamento óptico são; deslocamento espectral, formato da banda de emissão, largura da banda, polarização e a razão da intensidade de fluoerescência. Entretanto o método que utiliza a razão da intensidade de fluorescência (FIR – *Fluorescence Intensity Ratio*) como parâmetro de sensoriamento é o mais utilizado, devido à diversos erros de leitura que podem ser eliminados como problemas de flutuações das fontes de excitação e não homogeneidade dos centros fluorecentes nos locais de medição (BRITES; MILLÁN; CARLOS, 2016).

O método de sensoriamento FIR é baseado no acoplamento térmico entre níveis energeticamente próximos, isto é, níveis de energia que apresentem uma diferença de energia menor que 2000 cm^{-1} . Nessas condições, a população dos níveis de energia termicamente acoplados devem obedecer à distribuição de população de Boltzmann. Se as intensidades emitidas pelos centros luminescentes são proporcionais à população de cada nível de energia, a razão FIR pode ser dada pela seguinte expressão (WADE; COLLINS; BAXTER, 2003);

$$FIR = \frac{I_{2j}}{I_{1i}} = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right] = C \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right] \quad \text{Equação 19}$$

Onde I_i , g_i , σ_i e ω_i são, respectivamente a intensidade da fluorescência, a degenerescência dos níveis de energia, a seção de choque da emissão e frequência angular das transições a partir dos níveis acoplados superior ($i = 2$) e inferior ($i = 1$) para um nível final j . ΔE é a diferença de energia entre os níveis termicamente acoplados, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Um exemplo clássico e bastante estudado na literatura é o acoplamento térmico entre os níveis de energia ${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$ do íon Er^{3+} , que estão separados entre um valor de energia de aproximadamente $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$. Nesse caso, é observado uma diferença entre as intensidades de emissão das transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. A Figura 22 mostra o espectro de emissão nas temperatura de 500 K e 300 K de uma amostra contendo Er^{3+} , excitada em 980 nm e o diagrama de energia simplificado do íon Er^{3+} , onde podemos observar que há uma diferença na razão entre as intensidade das emissões centradas em 534 nm e 555 nm.

Figura 22 – Espectro de emissão de uma amostra contendo íons de Er^{3+} , excitada em 980 nm e diagrama de energia simplificado



Fonte: O autor

Entretanto, atualmente, muitos estudos estão sendo realizados na observação das emissões de níveis não termicamente acoplados (NTCL – *Non-thermal coupled levels*) ou *quasi* termicamente acoplados. Como o parâmetro ΔE é essencial para a sensibilidade do sensor (como falaremos adiante), os sensores ópticos baseados em níveis termicamente acoplados são restritos a valores de $\Delta E < 2000 \text{ cm}^{-1}$, portanto, para esse tipo de abordagem o aumento de sensibilidade é um desafio. Além disso, a maioria das emissões em íons lantanídeos trivalentes são decorrentes de pares de níveis não termicamente acoplados. Portanto, é possível alcançar valores elevados de sensibilidade em abordagens de níveis termicamente não acoplados, porém surge uma dificuldade no entendimento dos processos que regem o funcionamento desse tipo de sensor, visto que os processos de excitação e desativação de níveis emissores são inúmeros e modelar o princípio de operação não é tão simples quanto em sensores TCL. Em suma, expressões matemáticas lineares (LIAO *et al.*, 2019; ZHANG; HUA, 2018), polinomiais (LU *et al.*, 2017; WANG; JIAO; FU, 2019) e exponenciais (CHEN *et al.*, 2018a; LOJPUR; NIKOLIĆ; DRAMIĆANIN, 2014) foram propostas empiricamente para descrever o comportamento de diversos sensores NTCL já mostrados na literatura.

Existem alguns parâmetros importantes para avaliar o desempenho de sensores ópticos. Um desses parâmetros é taxa com que a razão da intensidade de fluorescência (FIR) varia com alterações na temperatura de funcionamento do sensor. Esse parâmetro, ou taxa é chamado de sensibilidade térmica absoluta (S_{abs}), e é dado por;

$$S_{abs} = \frac{d(FIR)}{dT} \quad \text{Equação 20}$$

Sendo para sensores termicamente acoplados (Eq. 19), temos;

$$S_{abs} = \frac{C \cdot \Delta E}{kT^2} \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad \text{Equação 21}$$

A sensibilidade máxima (S_{max}) é um parâmetro que indica a eficiência do sensor e é obtida aplicando a derivada na expressão 21:

$$S_{max} = \frac{dS_{abs}}{dT} = \frac{2C \cdot \Delta E}{kT^3} \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) + \frac{C}{T^2} \left(\frac{\Delta E}{kT^2}\right) \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad \text{Equação 22}$$

Igualando a zero a expressão anterior, é possível obter o parâmetro de temperatura máxima (T_{max});

$$T_{max} = \frac{\Delta E}{2k} \quad \text{Equação 23}$$

Substituindo T_{max} na expressão da sensibilidade máxima, temos;

$$S_{max} = \frac{4C \cdot k}{\Delta E} \exp(-2) \quad \text{Equação 24}$$

Outra forma de avaliar a qualidade do sensor óptico de temperatura é através da sensibilidade relativa (S_{re}), que é uma forma de avaliar o desempenho entre sensores que funcionam com base em princípios distintos. A expressão é dada por;

$$S_{re} = \frac{S_{abs}}{FIR} = \frac{\Delta E}{kT^2}, \text{ para níveis termicamente acoplados} \quad \text{Equação 25}$$

Uma previsão que pode ser feita observando as equações 23 e 24, é a dependência de alguns parâmetros do sensor óptico em função de variação de energia entre os pares de níveis emissores. A equação 23 mostra que quanto maior for o valor de ΔE , maior é a temperatura onde se encontra o pico de sensibilidade do sensor óptico. Matrizes hospedeiras como o YNbO_4 tendem a apresentar esse pico de sensibilidade em regiões de maior temperatura, uma vez que se trata de uma matriz com moderada energia de fônon, fazendo destes ótimos sensores nessas regiões de temperatura.

Outra previsão se trata da sensibilidade do sensor de temperatura em função de ΔE , que segundo a equação 24, mostra que quanto maior a variação da energia entre os pares de níveis emissores, maior é a sensibilidade do sensor óptico. Porém, mesmo para sensores ópticos utilizando pares de níveis emissores com valores muito próximos de ΔE , podem não apresentar valores similares de sensibilidade relativa (S_{re}), de modo que, há outros fatores como; concentração dos íons sensibilizadores e ativadores, intensidade de excitação, tamanho de partícula (no caso de nanotermômetros), entre outros, que contribuem na sensibilidade dos sensores (LI *et al.*, 2018).

4 METODOLOGIA

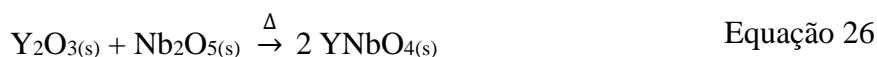
A síntese e substituição dos íons Y^{3+} da matriz cerâmica $YNbO_4$ foi realizada utilizando os seguintes óxidos;

- Óxido de ítrio (Y_2O_3) – 99,99%, Aldrich;
- Óxido de nióbio (Nb_2O_5) – 99,9%, Aldrich;
- Óxido de érbio (Er_2O_3) – 99,9%, Aldrich;
- Óxido de túlio (Tm_2O_3) – 99,9%, Aldrich;
- Óxido de itérbio (Yb_2O_3) – 99,9%, Aldrich.

4.1 Síntese da matriz cerâmica $YNbO_4$

A síntese da matriz cerâmica $YNbO_4$ foi realizada pela rota do estado sólido, onde os reagentes Y_2O_3 e Nb_2O_5 foram pesados em quantidades estequiométricas para a formação da fase $YNbO_4$. Em seguida os óxidos foram colocados em um recipiente com esferas de óxido de zircônio (ZrO_2) para a realização do processo de moagem e dessa forma ocorra a homogeneização dos reagentes e diminuição da área superficial com o intuito de diminuir a energia necessária para ocorrer a reação. A moagem foi realizada em um moinho planetário (*Pulverisette 5*) por 4 horas com rotação de 360 rpm. Foram programadas pausas de 15 minutos a cada 30 minutos de moagem

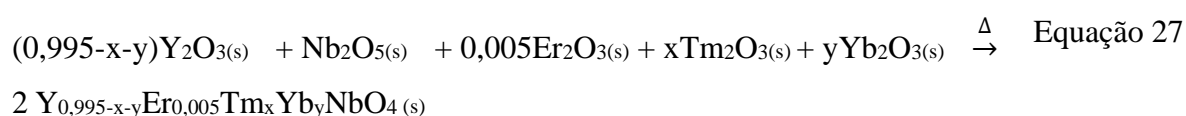
As amostras foram calcinadas em um forno mufla (*Jung*) entre 1373 e 1523 K (ARELLANO *et al.*, 2010; CHOI *et al.*, 2012; ĐAČANIN *et al.*, 2014) por 4 horas para avaliar qual a melhor temperatura para a formação da fase $YNbO_4$. A reação de formação da matriz cerâmica $YNbO_4$ para a rota no estado sólido pode ser representada conforme a Equação 26;



Para a obtenção dos discos cerâmicos, o material foi adicionado dentro de um molde metálico e em seguida submetido a uma pressão de 191 MPa por cinco minutos para assumir a forma geométrica desejada. Posteriormente os discos foram levados para um forno mufla e sinterizados a 1573 K por 6 horas.

4.2 Síntese da matriz tridopada YNbO₄: Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺

Para a síntese da matriz cerâmica YNbO₄: Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ os óxidos Y₂O₃, Nb₂O₅, Er₂O₃, Tm₂O₃ e Yb₂O₃ foram pesados em quantidades estequiométricas para a formação da fase tridopada. Foram sintetizadas 5 amostras tridopadas, onde foi modificada as concentrações de Tm³⁺ e Yb³⁺ e mantendo a substituição de Er³⁺ em 0,005 mol pelos átomos de Y³⁺ na matriz hospedeira YNbO₄. A reação de formação da matriz tridopada YNbO₄:Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ para a rota no estado sólido pode ser representada conforme a Equação 27;



Para fins didáticos, foram atribuídas abreviações durante o texto para simplificar quais íons dopantes e suas respectivas concentrações de substituição na matriz YNbO₄. As letras representam os íons substituintes e os números suas respectivas concentrações em % mol. Para os fósforos tridopados foram utilizadas as seguintes abreviações:

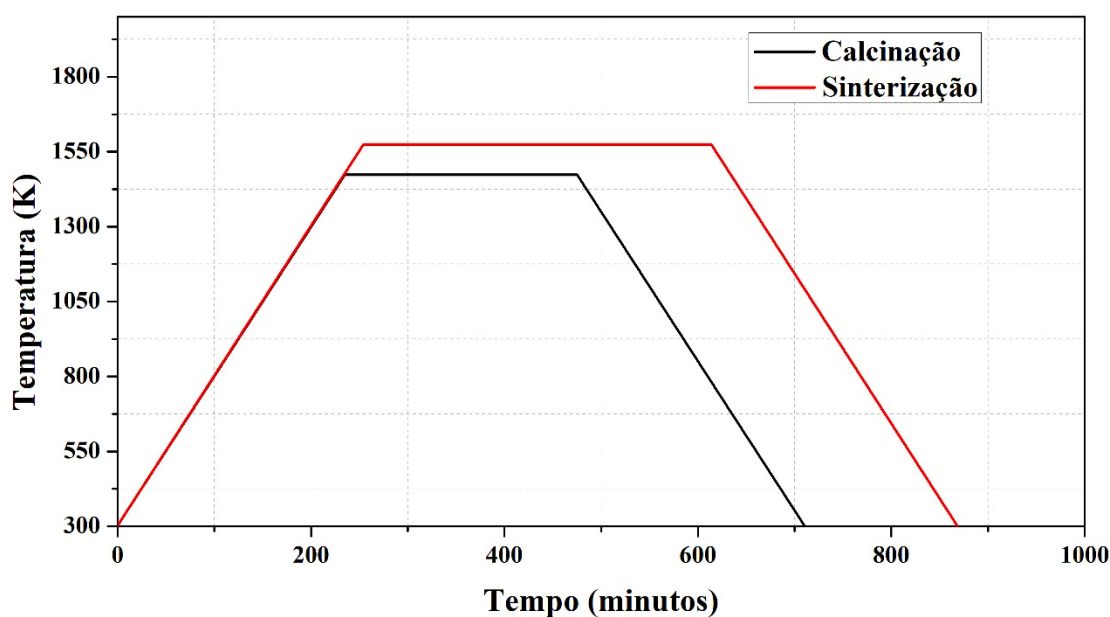
Tabela 4 – Lista de abreviações para as amostras tridopadas

Fósforo	Abreviação
Y _{0,89} Er _{0,005} Tm _{0,005} Yb _{0,1} NbO ₄	YNETY 05-05-10
Y _{0,885} Er _{0,005} Tm _{0,01} Yb _{0,1} NbO ₄	YNETY 05-1-10
Y _{0,875} Er _{0,005} Tm _{0,02} Yb _{0,1} NbO ₄	YNETY 05-2-10
Y _{0,825} Er _{0,005} Tm _{0,02} Yb _{0,15} NbO ₄	YNETY 05-2-15
Y _{0,775} Er _{0,005} Tm _{0,02} Yb _{0,2} NbO ₄	YNETY 05-2-20

Fonte: o autor

Todas as amostras foram calcinadas a 1473 K por 4 horas e sinterizadas a 1573 K por 6 horas. O procedimento de moagem e prensagem foi repetido igualmente conforme ocorrido para as amostras puras. Para o melhor entendimento dos processos de luminescência, alguns fósforos monodopados e codopados também foram sintetizados e serão apresentados na discussão do presente trabalho. A Figura 23 mostra a programação utilizada nos processos de calcinação e sinterização das amostras pura e dopadas.

Figura 23 – Rampa de aquecimento utilizadas nos processos de calcinação e sinterização das amostras puras e dopadas



Fonte: O autor

4.3 Técnicas de caracterização

4.3.1 Difração de raios X

A difração de raios X de pó foi utilizada para analisar estruturalmente os materiais sintetizados obtidos após o processo de calcinação. Foram utilizados dois diferentes difratômetros para as análises. Para a análise estrutural da matriz pura YNbO_4 e sua formação nas diferentes temperaturas de calcinação foi utilizado o difratômetro modelo XPert Pro MPD-Panalytical com tubo de radiação de cobalto operando a 40kV e 40mA, e um comprimento de onda incidente ($K\alpha_1$) igual a 1,788901Å. Para a análise estrutural da matriz tridopada $\text{YNbO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foi utilizado o difratômetro modelo XRD-6000 (Shimadzu) com tubo de radiação de cobre operando a 40kV e 30mA, e um comprimento de onda incidente ($K\alpha_1$) igual a 1,54056Å. O refinamento Rietveld foi utilizado para extrair os parâmetros estruturais das amostras, para isso foram empregados o banco de dados ICSD e o *software* GSAS.

4.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para o estudo dos modos vibracionais, caracterização das estruturas e na obtenção de informações sobre o grau de desordem da rede hospedeira a curto e médio alcance em função da substituição dos íons Y^{3+} na matriz $YNbO_4$. Os espectros Raman das amostras foram registrados em um espectrômetro LabRAM HR HORIBA, tendo como fonte de excitação um laser de íon Argônio com comprimento de onda de 488 nm operando a 2,54 eV. Para focalização do feixe nas amostras foi utilizada uma lente óptica Olympus com magnificação 100x e abertura numérica de 0,90 e também uma grade com densidade de 1800 linhas/mm.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia superficial dos materiais sinterizados foi observada por um microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG-FEI (FESEM) equipado com um sistema de microanálise EDS Oxford, na Central Analítica da UFC.

4.3.4 Medidas de fluorescência

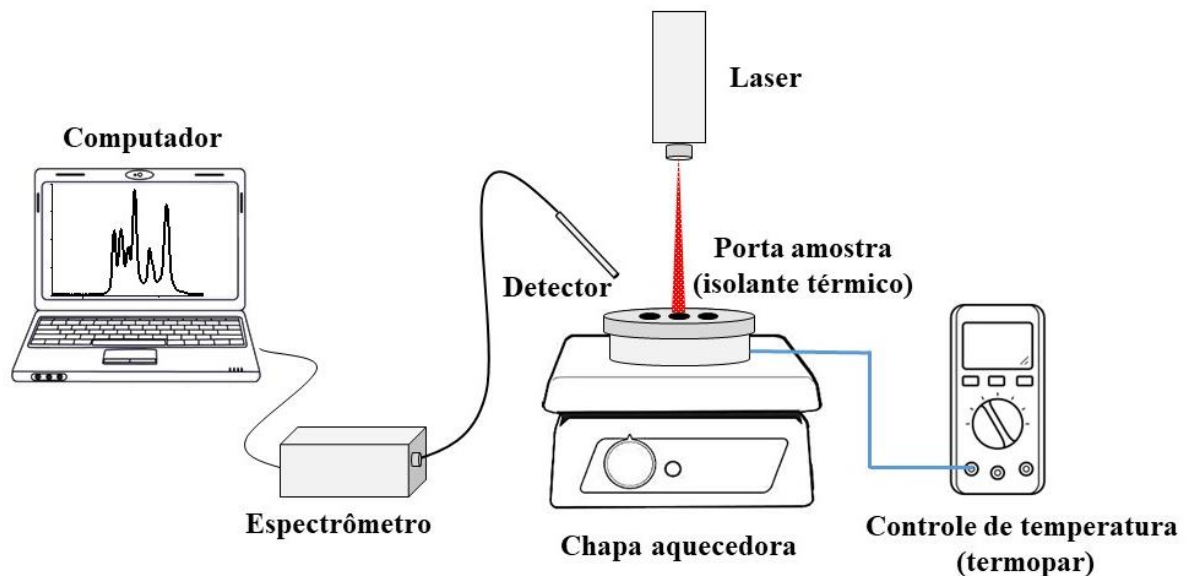
O estudo de luminescência foi realizado em dois lasers diodo-bombeado de estado sólido (DPSSL) com diferentes comprimentos de excitação. Em excitação de 980 nm foi utilizado um laser modelo LD-WL206 com potência máxima de saída de 500 mW. Em excitação de 808 nm foi utilizado um laser modelo FLC15-0808 com potência máxima de 8 W. O sinal de fotoluminescência foi recolhido e dirigido para um espectrômetro de fibra integrada UV VIS-NIR- (Ocean Optics HR4000). Foi utilizado um filtro dielétrico da marca Thorlabs de referência FESH0750, com o intuito de evitar a passagem de comprimentos de onda abaixo de 400 nm e acima de 750 nm, isto é, para o registro somente das emissões dentro do espectro visível.

Para o cálculo das coordenadas cromáticas das amostras, foi utilizado o programa *Origin* de versão *Pro 8.6* onde foi calculado os valores das intensidades integradas dos espectros de emissão das amostras entre 400 e 720 nm. Posteriormente esses valores foram aplicados nas equações dos valores triestímulos (equações 14, 15 e 16) e em seguida foi calculado os valores das coordenadas cromáticas (equações 17 e 18).

Para o estudo de sensoriamento óptico em função da temperatura, as amostras foram acondicionadas em uma chapa aquecedora para prover o aumento de temperatura. Para evitar variações superficiais de temperatura que ocasionariam erros de leitura, as amostras foram

cobertas com um recipiente isolante térmico constituído de poliacetal. No recipiente isolante foi feita uma abertura lateral pela qual foi introduzida um fio termopar integrado a um multímetro, para registro da temperatura da amostra. Na parte superior do recipiente foram feitas duas aberturas, uma para incidência do feixe do laser (transversal a amostra) e outra para recolhimento da emissão. O sinal de fotoluminescência foi recolhido e dirigido para um espectrômetro de fibra integrada UV VIS-NIR- (Ocean Optics HR4000). Os testes foram realizados em temperaturas variando de 328 K a 498 K. A Figura 24 mostra a representação esquemática do aparato experimental realizados nos testes.

Figura 24 – Representação esquemática do aparato experimental utilizado nos testes de sensoriamento óptico em função da temperatura



Fonte: O autor

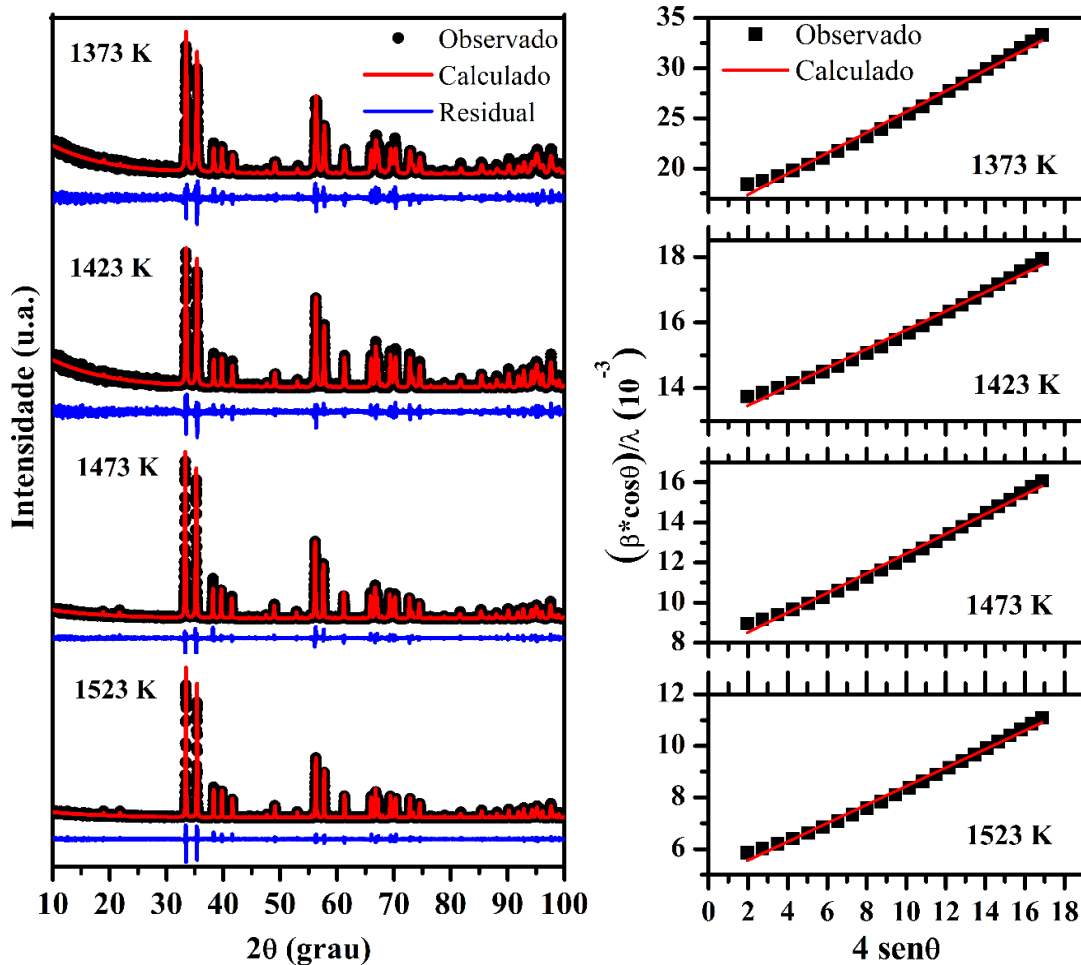
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de raios X

5.1.1 Síntese da matriz cerâmica $YNbO_4$

A Figura 25 mostra os difratogramas e o refinamento pelo método Rietveld dos produtos obtidos nas diferentes temperaturas de calcinação para a reação proposta de formação do $YNbO_4$ (Equação 26). Para estimar o tamanho médio dos cristalitos (D) e a microdeformação (ϵ) em função do aumento da temperatura de calcinação foi utilizado o método de Williamson-Hall. A Figura 25 também mostra os gráficos de Williamson-Hall para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

Figura 25 – Refinamento Rietveld e gráficos de Williamson-Hall dos produtos obtidos nas diferentes temperaturas de calcinação (tubo de Co)



Fonte: o autor

A Tabela 5 apresenta os parâmetros estatísticos obtidos a partir do refinamento Rietveld e os valores de tamanho médio dos cristalitos e microdeformação obtidos pelo método de Williamson-Hall

Tabela 5 – Parâmetros estatísticos obtidos a partir do refinamento Rietveld e valores de tamanho médio e microdeformação dos cristalitos

Parâmetro	Temperatura de calcinação (K)			
	1373	1423	1473	1523
χ^2	1,085	0,995	1,167	1,133
$R_{WP}(\%)$	22,00	21,86	19,45	19,24
$R_B(\%)$	8,43	8,82	6,84	7,09
ρ (g/cm ³)	5,560	5,559	5,563	5,564
D (nm)	65,19 ± 0,90	77,52 ± 0,38	132,63 ± 1,68	206,19 ± 2,85
ε (x10⁻³)	1,03 ± 0,02	0,79 ± 0,01	0,49 ± 0,01	0,36 ± 0,01

Fonte: o autor

Os produtos obtidos pelo processo de calcinação dos reagentes foram analisados e os difratogramas obtidos foram comparados com um banco de dados de estruturas cristalinas (ICSD) para confirmação das estruturas sugeridas. Os difratogramas das amostras calcinadas em diferentes temperaturas exibiram picos de difração que foram satisfatoriamente indexados com a fase monoclinica pura YNbO₄ (ICSD No. 20335) pertencente ao grupo espacial C12/c1 (#15) com estrutura de β -fergusonita. Os difratogramas não apresentaram nenhum pico de difração adicional referente à fase dos reagentes precursores ou impurezas.

A qualidade do refinamento Rietveld é verificada através de indicadores estatísticos que servem para confirmar se o modelo teórico proposto é satisfatório e aceitável ao modelo experimental. Os principais parâmetros estatísticos de refinamento mostrados nesse trabalho são; χ^2 , R_{WP} e R_B onde os dois primeiros avaliam a qualidade do refinamento pelo perfil do difratograma, enquanto R_B avalia a qualidade do modelo estrutural. A literatura considera alguns valores aceitáveis para esses parâmetros, embora alguns fatores da própria medida, como a velocidade de aquisição, podem levar a valores diferentes dos aceitáveis, cabendo cautela na interpretação dos resultados (TOBY, 2006). Para as medidas realizadas no Laboratório de Raios X (UFC), em consequência do grande volume de amostras e medidas realizadas diariamente, valores abaixo de 20% para R_{WP} , valores entre 1,0 e 1,5 para S ($S^2 = \chi^2$) e valores abaixo de 9%

para R_B são valores aceitáveis. Os valores para os parâmetros R_B e χ^2 estão dentro do aceitável para todas as amostras calcinadas, entretanto é possível observar na Tabela 5 uma discreta diminuição dos valores de R_{WP} com o aumento da temperatura de calcinação, atingindo valores aceitáveis para as amostras calcinadas em 1473 K e 1523 K.

O método de Williamson-Hall permite analisar qualitativamente a largura à meia altura máxima dos picos de difração assumindo que o alargamento desses picos é devido aos efeitos do tamanho dos cristalitos e a microdeformação da rede, conforme a Equação 3:

$$\frac{\beta}{\lambda} \cos\theta = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin\theta \quad \text{Equação 28}$$

onde, β é a largura à meia altura máxima (FWHM) experimental descontada a contribuição instrumental, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, k é o coeficiente de forma (neste trabalho foi escolhido $k=1$ considerando que os cristalitos tenham morfologia totalmente simétrica), D o tamanho médio dos cristalitos, ε é a microdeformação e θ é o ângulo de Bragg. Baseado no gráfico Williamson-Hall é possível extrair os parâmetros D e ε a partir dos coeficientes angular (microdeformação) e linear (tamanho médio dos cristalitos) da reta (GONÇALVES *et al.*, 2012).

Os valores médios do tamanho de cristalito, que foram mostrados na Tabela 5, indicam que o aumento da energia térmica fornecida ao sistema durante a etapa de calcinação resultou no aumento de D sugerindo a ocorrência do fenômeno de coalescência dos cristalitos. Os valores da microdeformação diminuem com o aumento da temperatura de calcinação indicando, juntamente com o resultado do tamanho médio dos cristalitos, um aumento de cristalinidade das amostras em função do aumento da temperatura de calcinação. Dois fatos a serem considerados é o baixo grau de dispersão nos gráficos de W-H e os baixos valores de ε sugerindo que as amostras apresentam uma distribuição homogênea quanto ao tamanho dos cristalitos e uma ótima cristalinidade.

Diversos autores (KUO *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2007; YU *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2013) relataram a dependência do fenômeno de luminescência com o tamanho dos cristalitos e a cristalinidade das matrizes hospedeiras. Geralmente é observado uma supressão na luminescência dos materiais dopados com íons lantanídeos quando estes estão inseridos em matriz hospedeiras com considerável desorganização estrutural. Portanto o incremento na temperatura de calcinação além de aumentar a cristalinidade, aumenta a solubilidade dos íons

lantanídeos e melhora sua distribuição espacial na rede hospedeira. Esses fatores contribuem positivamente na eficiência da conversão ascendente de energia (STOUWDAM; VAN VEGGEL, 2002).

A partir desses resultados foi adotada a temperatura 1473 K para calcinação da matriz hospedeira YNbO_4 dopada com íons lantanídeos Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} , garantindo qualidade cristalina das amostras em menor gasto energético.

5.1.2 Síntese da matriz cerâmica YNbO_4 tridopada

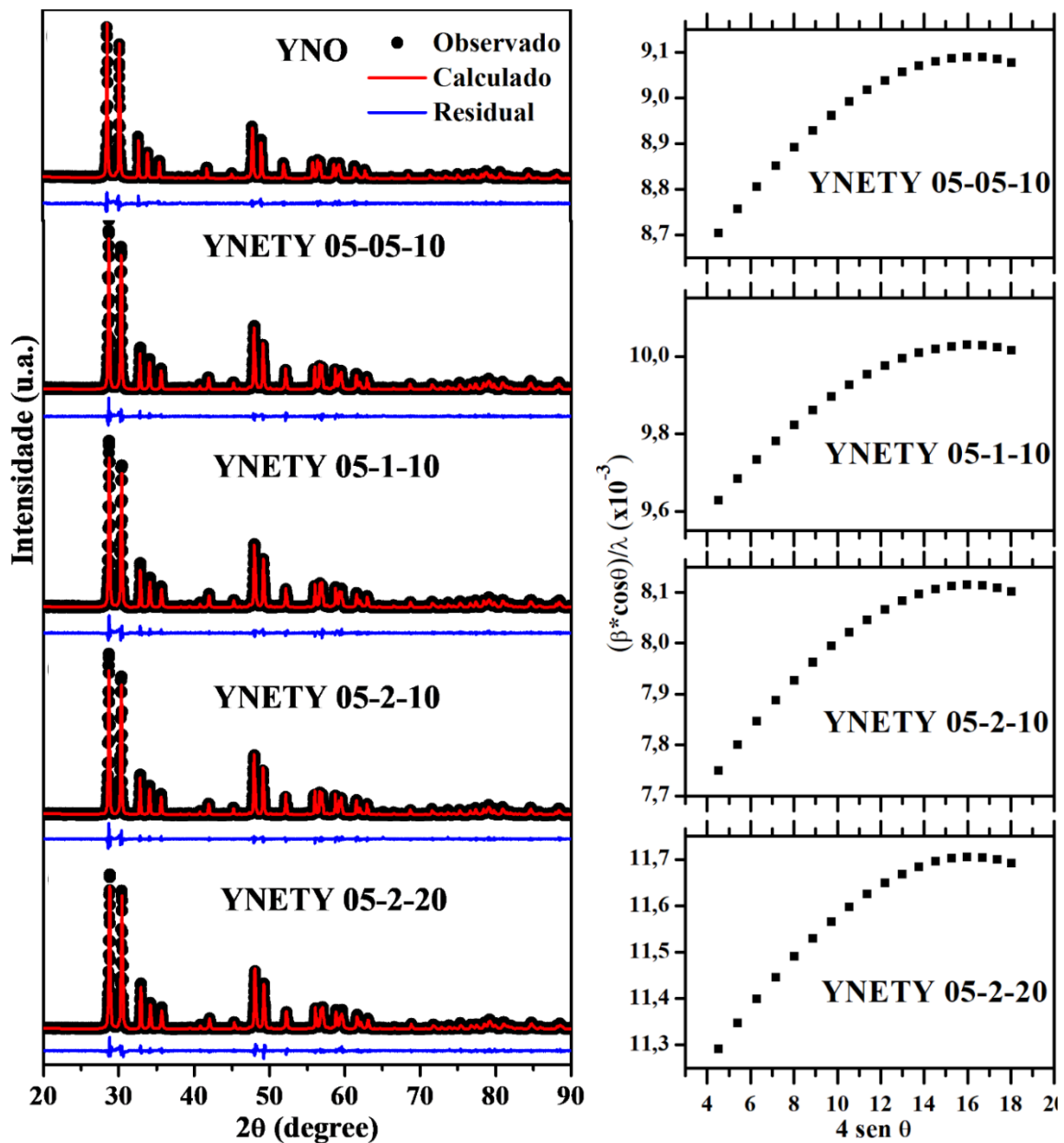
A Figura 26 mostra os difratogramas e o refinamento obtido pelo método Rietveld das amostras calcinadas: da fase YNbO_4 pura e do sistema tridopado $\text{Y}_{0,995-x-y}\text{NbO}_4:\text{Er}_{0,005}\text{Tm}_x\text{Yb}_y$. A Figura 26 também mostra os gráficos de Williamson-Hall para as amostras tridopadas. Todas as amostras exibiram picos característicos da fase pura YNbO_4 e não apresentaram nenhum pico de difração adicional referente à fase dos reagentes precursores ou impurezas. A Tabela 6 apresenta os parâmetros estatísticos e de rede obtidos a partir do refinamento Rietveld. Os indicadores estatísticos χ^2 , R_{wp} e R_{Bragg} sugerem um bom ajuste para o modelo apresentado. Portanto, podemos considerar que, dentro dos limites da técnica, ocorreu uma eficiente substituição dos íons Y^{3+} pelos íons lantanídeos na rede hospedeira.

Tabela 6 – Parâmetros estatísticos e de rede obtidos a partir do refinamento Rietveld para as amostras tridopadas

Parâmetro	Amostra				
	YNO	YNETY 05-05-10	YNETY 05-1-10	YNETY 05-2-10	YNETY 05-2-20
χ^2	3,00	2,11	2,13	2,05	2,14
$R_{\text{wp}}(\%)$	5,54	14,47	14,69	14,18	14,44
$R_{\text{B}}(\%)$	2,67	4,94	4,40	4,82	5,07
$a(\text{Å})$	7,040	7,031	7,032	7,031	7,025
$b(\text{Å})$	10,952	10,937	10,938	10,937	10,924
$c(\text{Å})$	5,299	5,291	5,291	5,291	5,284
$V(\text{Å}^3)$	293,501	292,357	292,384	292,322	291,423

Fonte: o autor

Figura 26 – Refinamento Rietveld das amostras pura e tridopadas e gráficos de Williamson-Hall das amostras tridopadas (tubo de Cu)



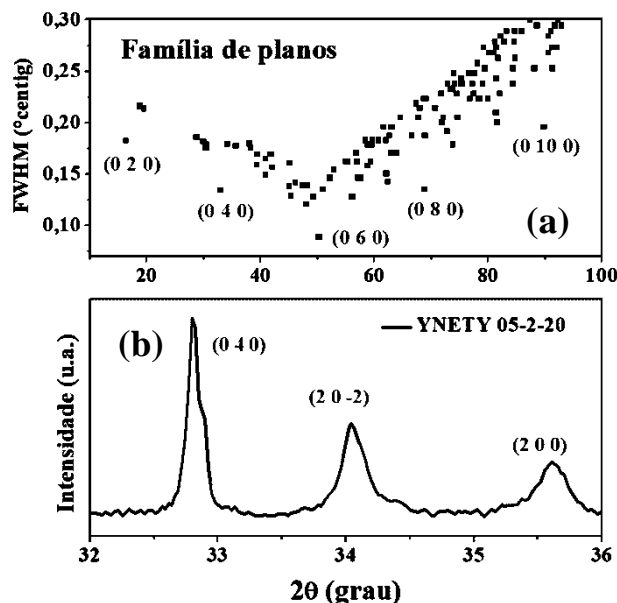
Fonte: o autor

Gráficos de Williamson-Hall para as amostras tridopadas foram gerados, considerando que a contribuição do tamanho médio dos cristalitos possui caráter majoritariamente isotrópico. A Figura 26 mostra uma curvatura com concavidade para baixo para os gráficos de W-H, sugerindo comportamento heterogêneo na microdeformação das amostras, isto é, as primeiras famílias de planos de difração (a maioria), apresentam microdeformação positiva indicando expansão da rede e somente algumas das últimas famílias de planos apresentam microdeformação negativa. O comportamento não-linear da curva

impossibilita uma análise de D e ε por esse método. Li e outros (LI; PRAMANA; SKINNER, 2019) reportaram na matriz cerâmica $\text{LaNb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{O}_{4.06}$ (estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial $I2/c$) uma contribuição anisotrópica para o alargamento dos picos referente às famílias $\{0\ k\ 0\}$. As larguras totais desses picos eram sistematicamente menores (quase a metade) em comparação com os outros picos de difração. Os mesmos resultados foram observados para a matriz cerâmica YNbO_4 tridopada com íons Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . A largura à meia altura (FWHM) referente à família de planos $\{0\ 4\ 0\}$ é aproximadamente 30% menor se comparada com a família de planos mais intensa $\{0\ 2\ 1\}$ para todas as amostras tridopadas, indicando que nas famílias de planos $\{0\ k\ 0\}$ há uma microdeformação menor comparada as outras famílias de planos. A causa dessa microdeformação ainda não foi bem abordada na literatura, mas especula-se que está associada a geminação da fase monoclinica (fase ferroelástica em baixa temperatura) cujos domínios são alinhados em torno do eixo b . Essa característica microestrutural permite que famílias de planos $\{0\ k\ 0\}$ perpendiculares ao eixo b permaneçam livres de deformação (JURKSCHAT *et al.*, 2004; SARIN *et al.*, 2014a; WANG, 2006).

A Figura 27a mostra o FWHM do conjunto de famílias de planos em função do ângulo onde as famílias de planos $\{0\ k\ 0\}$ estão destacadas. A Figura 27b mostra uma ampliação do difratograma da amostra YNETY 05-2-20 enfatizando as reflexões próximas à reflexão referente a $(0\ 4\ 0)$.

Figura 27 – (a) FWHM do conjunto de famílias de planos em função do ângulo, (b) ampliação do difratograma da amostra YNETY 05-2-20



Fonte: o autor

O programa de refinamento GSAS, em sua função 4 (função usada no refinamento das amostras desse trabalho) é possível realizar análises anisotrópicas do tamanho do cristalito e da microdeformação (LARSON; VON DREELE, 2004). O alargamento anisotrópico dos picos foi tratado usando modelo fenomenológico de Stephens (STEPHENS, 1999). Para o cálculo anisotrópico dos cristalitos, foram usadas as seguintes equações (Equação 29 e 30):

$$P_{II} = \frac{(18000 \cdot k \cdot \lambda)}{\pi (X - X_i + X_e)} \quad \text{Equação 29} \quad P_{\perp} = \frac{(18000 \cdot k \cdot \lambda)}{\pi (X - X_i)} \quad \text{Equação 30}$$

onde

k é a constante de Scherrer

λ é o comprimento de onda da radiação incidente

X é o valor parâmetro LX no GSAS, que reflete o tamanho do cristalito somadas as contribuições da amostra e instrumental

X_i é o valor do parâmetro LX no GSAS do instrumental

X_e é o valor do parâmetro P_{tec} no GSAS: coeficiente da contribuição anisotrópica para o alargamento Lorentziano da função de perfil

Os valores do tamanho médio dos cristalitos anisotrópicos são mostrados na Tabela 7 e a fim de comparação também foi feito uma estimativa do tamanho de cristalitos isotrópicos por meio dos gráficos W-H utilizando somente a parte retilínea das primeiras famílias de planos de difração. As dimensões médias dos cristalitos estão bastante próximas, com pequenas variações aleatórias entre as estruturas tridopadas. As equações 29 e 30 informam que os cristalitos possuem leve forma de bastonetes nos sistemas tridopados, dados que corroboram com a anisotropia observada na família de planos $\{0 k 0\}$. A análise de microdeformação anisotrópica mostrou que a inserção dos íons lantanídeos na matriz hospedeira $YNbO_4$ provocou uma maior microdeformação nas famílias de planos paralelos ao eixo b .

Tabela 7 – Valores do tamanho médio e microdeformação dos cristalitos anisotrópicos

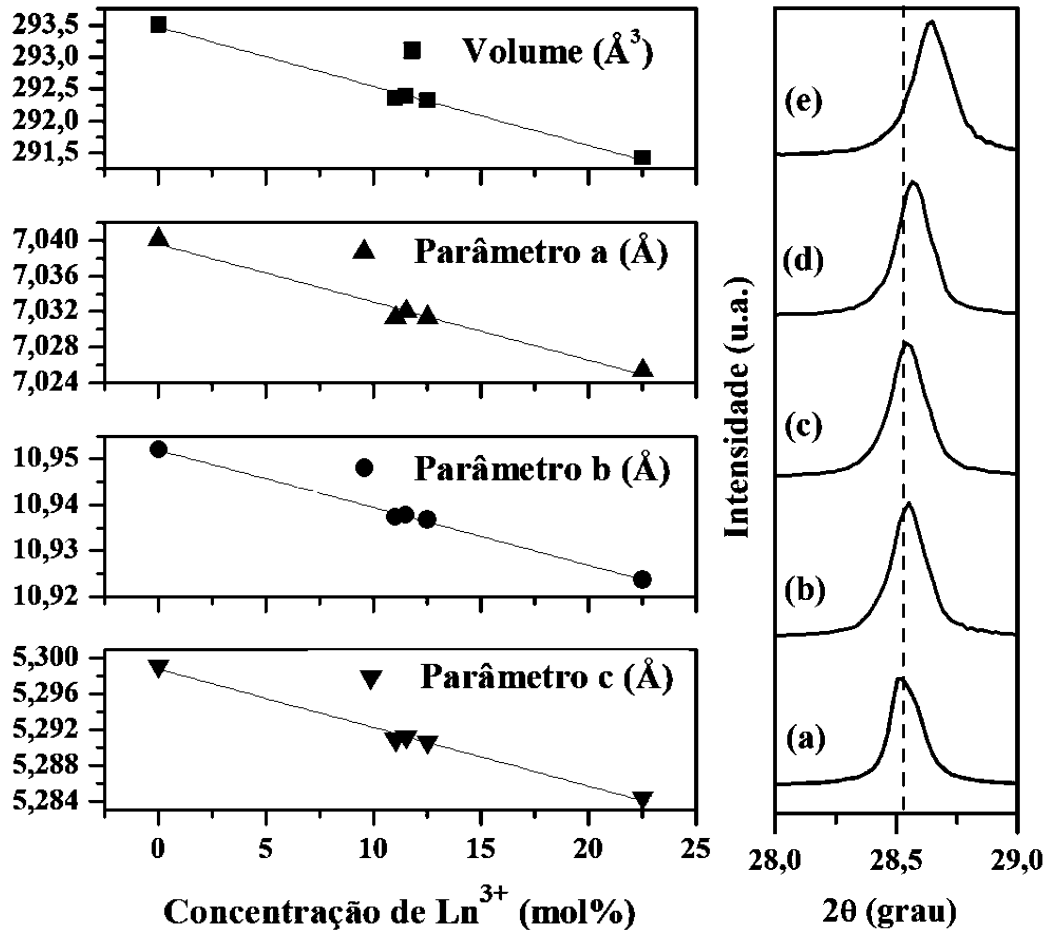
Parâmetro	Amostra				
	YNO	YNETY 05-05-10	YNETY 05-1-10	YNETY 05-2-10	YNETY 05-2-20
P// (nm)	N.A.	174,4	155,4	215,0	114,8
P⊥ (nm)	N.A.	248,8	202,2	297,5	170,1
D (nm)	132,63 ±	113,38 ±	105,82 ±	132,10 ±	90,17 ±
isotrópico	1,68	0,28	0,18	0,24	0,12
$\epsilon_{(010)}$ %	N.A.	0,0	0,0	0,0	0,0
$\epsilon_{(001)}$ %	N.A.	5,4	6,0	7,2	10,0
$\epsilon_{(100)}$ %	N.A.	6,8	8,8	7,4	10,0
$\epsilon_{(101)}$ %	N.A.	3,4	4,0	4,3	5,8

Fonte: o autor

Os parâmetros de rede (a , b e c) e o volume da cela (V) obtidos a partir do refinamento Rietveld, foram plotados em função da concentração dos íons lantanídeos (Ln^{3+}) utilizados nas dopagens, como mostra a Figura 28. Quando a variação dos parâmetros da cela unitária obedece uma relação linear com a concentração dos íons substituintes, essa relação é conhecida como lei de Vegard. A lei de Vegard se aplica para soluções sólidas formadas por uma distribuição aleatória dos íons dopantes, assumindo que a variação nos parâmetros de rede da cela unitária com a composição é governada somente pelo raio dos íons (REY; MUCCILLO, 2002).

Para as soluções sólidas substitucionais formadas pela substituição dos íons Y^{3+} por íons lantanídeos trivalentes, foi observado um decréscimo linear em todos os parâmetros de rede e no volume da cela unitária a medida que aumentava a concentração de Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} na matriz hospedeira, fato que pode ser visualizado no deslocamento dos picos do difratograma nas amostras pura e tridopadas para ângulos menores. A Figura 28a-e mostra o deslocamento dos picos de difração referente à família de planos $\{0\ 2\ 1\}$ nas amostras pura e tridopadas. O fato dos raios iônicos dos íons Er^{3+} (1,004 Å), Tm^{3+} (0,994 Å), e Yb^{3+} (0,985 Å) serem menores que dos íons Y^{3+} (1,019 Å) em sítios octacoordenados (SHANNON, 1976) desloca os picos de difração para posições de maior ângulo d/e reflexão (2θ), uma vez que, pela Lei de Bragg, o ângulo de reflexão é inversamente proporcional a distância interplanar.

Figura 28 – Parâmetros de rede e o volume da cela obtidos a partir do refinamento Rietveld e deslocamento dos picos de difração referente à família de planos {021} nas amostras pura (a) e tridopadas YNETY 05-05-10 (b) 05-1-10 (c) 05-2-10 (d) 05-05-20 (e)



Fonte: o autor

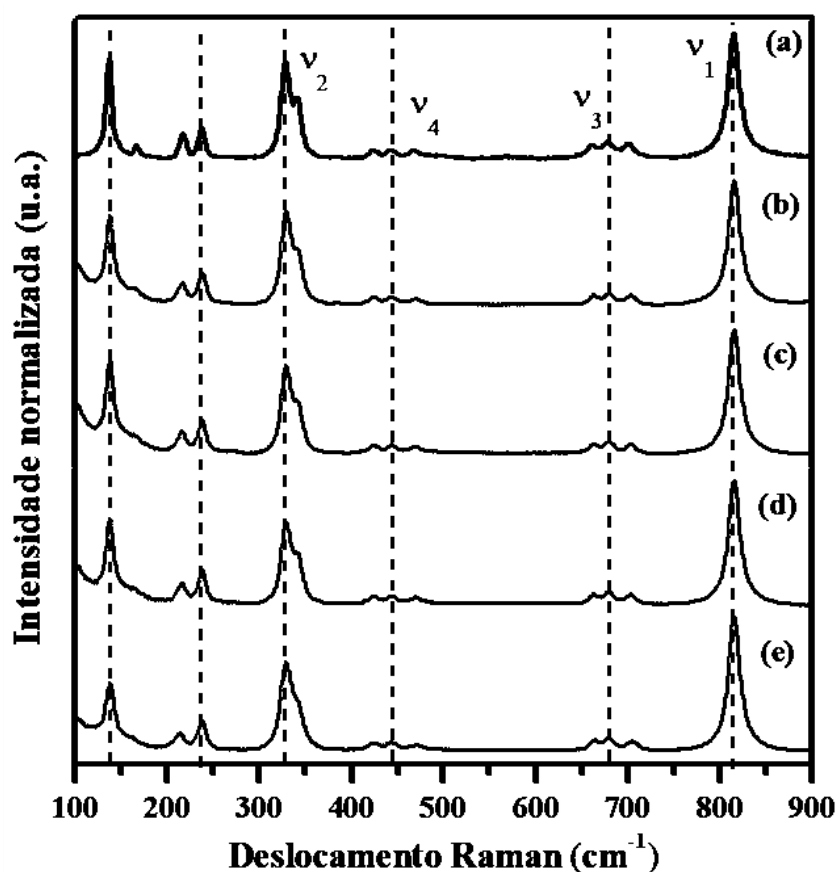
Para a substituição parcial de um ou mais elementos numa matriz hospedeira existe um limite de concentração relacionado a carga e ao tamanho dos íons. A lei de Hume-Rothery descreve que a diferença entre o raio iônico dos substituintes e o raio dos íons substituídos não deve variar mais que 15%, e que ambos os íons devem possuir a mesma valência para que ocorra a substituição em uma ampla faixa de concentração (XU *et al.*, 2017). Apesar da elevada substituição (máximo de 22,5% em mol) dos íons Y³⁺ pelos íons Er³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺ na rede hospedeira YNbO₄, os raios dos íons envolvidos são muito próximos (variação de 1,47 – 3,34%) e, além disso, possuem a mesma carga. Esses fatores, como foi explicado, favorecem as elevadas substituição dos íons Y³⁺ pelos íons Er³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺ sem causar distorções importantes na matriz hospedeira.

5.2 Espectroscopia Raman

Cada unidade estrutural YNbO_4 possui 6 íons, há 4 unidades estruturais por cela unitária e 2 pontos de rede, ou seja, há 12 íons por cela unitária que, portanto, geram 36 graus de liberdade vibracionais. A Figura 29 mostra os espectros Raman obtidos à temperatura ambiente para as amostras pura (29a) e tridopadas (29b-e).

A teoria de grupos foi aplicada para a identificação dos modos vibracionais que são ativos no Raman e no infravermelho presentes na rede cristalina dos materiais (Apêndice A).

Figura 29 – Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente para a amostra pura (a) e amostras tridopadas YNETY 05-05-10 (a) 05-1-10 (b) 05-2-10 (c) 05-05-20 (e)



Fonte: o autor

As transições espectroscópicas ocorrem obedecendo regras de seleção, que no caso da espectroscopia Raman a regra de seleção é que a polarizabilidade da molécula deve mudar durante a vibração. Os modos vibracionais ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 foram observados na amostra pura e amostras tridopadas e correspondem às vibrações da unidade tetraédrica $[\text{NbO}_4]^{3-}$ sem interações ou distorções. De acordo com Nazarov (NAZAROV *et al.*, 2010), o modo

vibracional em 815 cm^{-1} (ν_1) corresponde ao estiramento simétrico ($\nu_1-\nu_{\text{sim}}$) das ligações Nb–O e modo vibracional em 340 cm^{-1} (ν_2) corresponde ao movimento simétrico de deformação angular ($\nu_2-\delta_{\text{sim}}$) da estrutura tetraédrica. O modo vibracional em 420 cm^{-1} (ν_4) corresponde à deformação assimétrica ($\nu_2-\delta_{\text{as}}$) da estrutura tetraédrica e o modo vibracional em 650 cm^{-1} (ν_3) é atribuída à deformação assimétrica ($\nu_1-\nu_{\text{as}}$) das ligações Nb–O. As bandas localizadas abaixo de 300 cm^{-1} são atribuídas às vibrações dos cátions trivalentes (Y^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}) com relação as estruturas tetraédricas $[\text{NbO}_4]^{3-}$, também chamados de modos vibracionais externos.

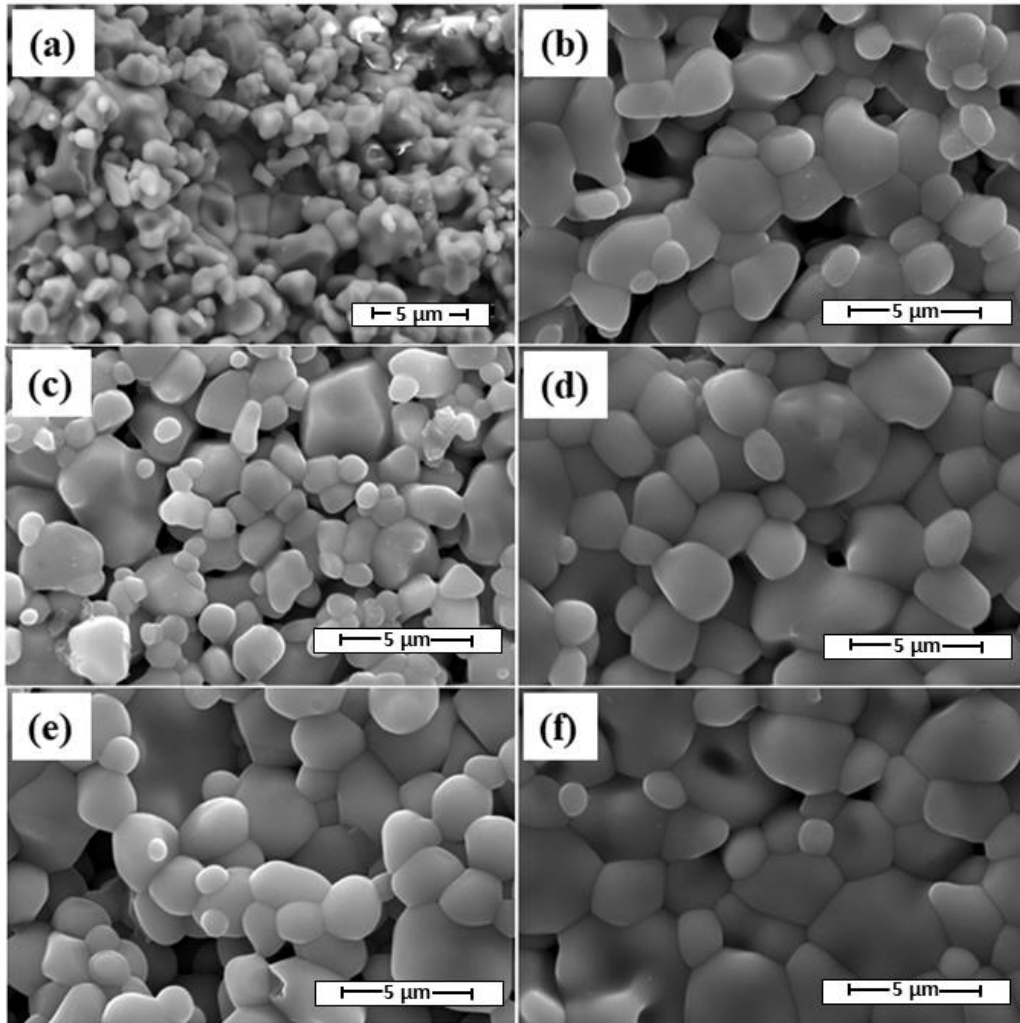
Kisla *et. al* (SIQUEIRA; MOREIRA; DIAS, 2010) sintetizaram diversos ortoniobatos de íons lantanídeos pela rota do estado sólido e investigaram as propriedades vibracionais desses compostos. Foi observado um deslocamento dos modos vibracionais para maiores frequências com o aumento do número atômico (La→Lu). Esse fenômeno foi relacionado principalmente à contração lantanídea (diminuição do raio do íon lantanídeo com o aumento do número atômico) que provoca um maior empacotamento da unidade tetraédrica $[\text{NbO}_4]^{3-}$, ou seja, redução da ligação Nb–O. Entretanto, como foi dito anteriormente, apesar da elevada substituição, a diferença entre o raio do íon Y^{3+} e os raios dos íons Er^{3+} , Tm^{3+} e principalmente Yb^{3+} (pois é o dopante em maior quantidade) é muito pequena ($0,034\text{ \AA}$ para o Yb^{3+}). Uma comparação entre o espectro Raman da amostra pura e das amostras tridopadas é possível observar uma aparente constância em todas as bandas, entretanto com a deconvolução dos espectros Raman foram observados leves deslocamentos em alguns modos vibracionais para regiões de maior frequência. Além disso, foi observado um aumento no FWHM em todas as bandas com o aumento da concentração de íons dopantes, sugerindo uma diminuição da cristalinidade da matriz hospedeira.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

A Figura 30a-f mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura à temperatura ambiente para a amostra calcinada pura (YNbO_4) em pó (Fig. 30a), para a amostra sinterizada pura (Fig. 30b) e para as amostras tridopadas sinterizadas (Fig. 30c-f). A micrografia da amostra pura calcinada mostra uma elevada irregularidade no tamanho e na forma dos grãos, talvez provocado pelo processo de moagem que precede a sinterização das pastilhas cerâmicas. As micrografias das amostras sinterizadas mostram que as partículas possuem morfologia quase esférica e possuem tamanhos que variam de $1 - 5\text{ }\mu\text{m}$. A morfologia granular das amostras é muito semelhante, mostrando uma microestrutura relativamente densa e uma nítida

visualização dos grãos e contorno de grão. De acordo com as imagens não há evidência que a substituição dos íons Y^{3+} pelos íons lantanídeos mudou morfológicamente a estrutura macroscópica dos materiais.

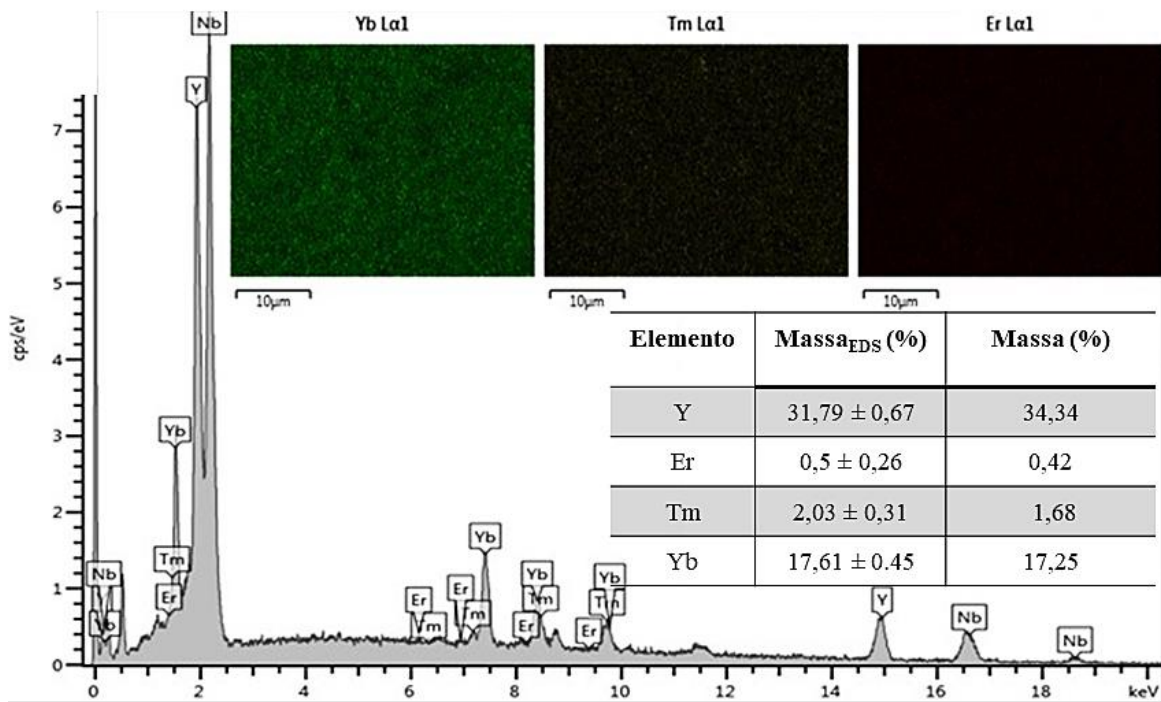
Figura 30 – Micrografias das amostras pura calcinada (a), pura sinterizada (b) e tridopadas YNETY 05-05-10 (c) 05-1-10 (d) 05-2-10 (e) 05-05-20 (f)



Fonte: o autor

A Figura 31 mostra o espectro de energia dispersiva e o mapeamento elementar referente à amostra YNETY 05-2-20. O mapeamento mostra que os íons substituintes foram distribuídos homogeneamente na amostra e as porcentagens em massa obtida pela análise de EDS sugerem valores muito próximos aos utilizados no processo de substituição.

Figura 31 – Espectro de energia dispersiva e o mapeamento elemental referente à amostra YNETY 05-2-20.



Fonte: o autor

5.4 LEDs emissores de luz branca

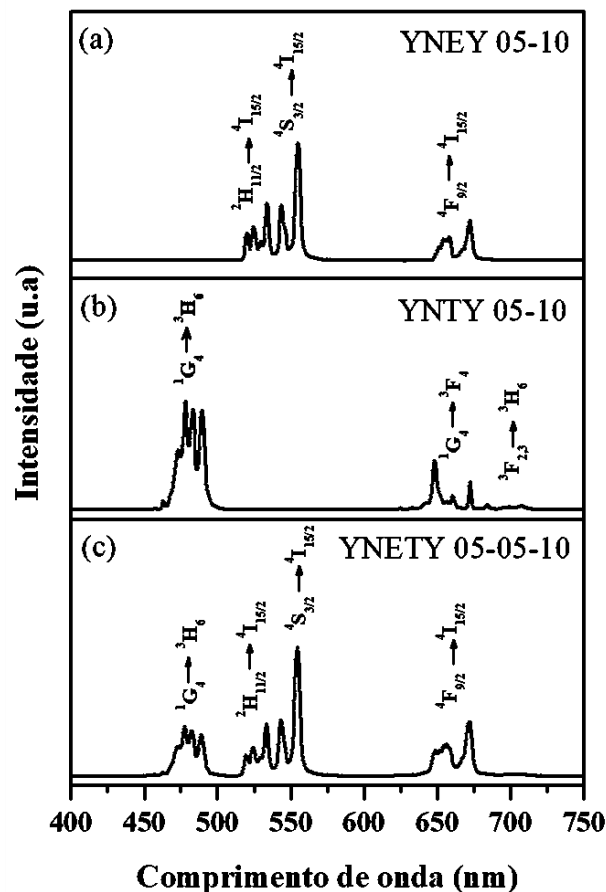
5.4.1 Conversão ascendente de energia em 980nm

A Figura 32a-b mostra o espectro de fluorescência da amostra YNEY 05-10 e YNTY 05-10 excitadas com o comprimento de onda em 980 nm. Nesse trabalho, os íons lantanídeos Yb^{3+} foram escolhidos como sensibilizadores devido à larga absorção em 980 nm que possuem e uma eficiente transferência de energia para os íons ativadores (Er^{3+} e Tm^{3+}). Essa eficiente transferência de energia é ocasionada devido à sobreposição espectral entre os níveis do íon Yb^{3+} ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) envolvidos na absorção dos fótons providos do laser, e os níveis receptores dos íons ativadores Er^{3+} ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) e Tm^{3+} ($^3H_6 \rightarrow ^3H_5$). Os máximos em 534 nm, 555 nm e 673 nm observados nas bandas de emissão são atribuídos, respectivamente, às transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} na matriz luminescente YNEY 05-20. Os máximos observados em 478 nm, 648 nm e 702 nm são atribuídos, respectivamente, às transições $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ do íon Tm^{3+} na matriz luminescente YNTY 05-20. A Figura 32c mostra o espectro de fluorescência da matriz

tridopada YNETY 05-05-10. A assinatura espectral do fósforo tridopado está relacionada com as contribuições das emissões dos sistemas codopados $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ (Fig 9a e 9b) (DWIVEDI; MISHRA; RAI, 2017; SINGH *et al.*, 2013).

A emissão na região correspondente ao vermelho no espectro visível observada no sistema tridopado é uma contribuição das transições ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ e ${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$ do íon ativador Tm^{3+} e da transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ do íon ativador Er^{3+} . Entretanto, o perfil espectral da região vermelha nas amostras tridopadas é bastante similar ao perfil observado no sistema codopado $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ sugerindo uma maior contribuição da transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ na emissão vermelha. Esse perfil foi observado em todas as amostras tridopadas com a matriz hospedeira YNbO_4 .

Figura 32 – Espectro de fluorescência das amostras; YNEY 05-10 (a); YNTY 05-10 (b) e YNETY 05-05-10 (c) excitadas em 980nm



Fonte: o autor

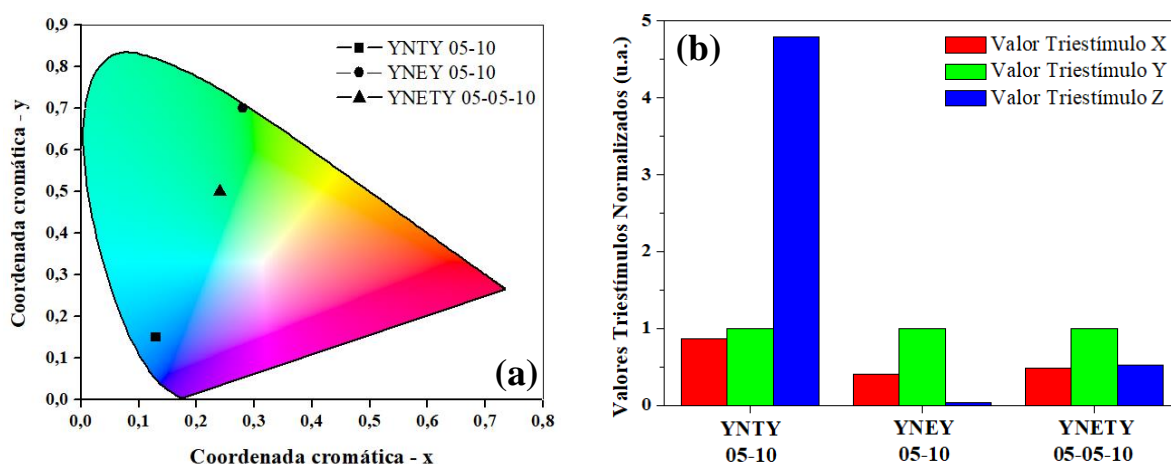
Outra característica apresentada pela matriz YNbO_4 tridopada são as emissões nos comprimentos de onda correspondente às três cores primárias; vermelho, verde e azul (RGB – em inglês) sugerindo que uma modulação na intensidade individual das emissões primárias

(RGB) é possível obter fósforos emitindo luz em diversas cores, inclusive fósforos com emissão de luz branca.

Para o iluminante padrão D65 as coordenadas cromáticas para o branco são (0,31; 0,35), ou seja, para atingir esses valores é necessário que os valores triestímulos XYZ sejam quase equidistantes ($X=0,95047$; $Y=1,00000$ e $Z=1,08883$ – valores normalizados em Y)

As coordenadas cromáticas (x; y) para o fósforo YNEY 05-10 são (0,28; 0,70) e para YNTY 05-10 são (0,13; 0,15). Para o fósforo tridopado YNETY 05-05-10, as coordenadas cromáticas são (0,24; 0,50). A Figura 33a mostra o gráfico de coordenadas cromáticas para os três fósforos citados e a Figura 33b mostra o gráfico em barras dos valores triestímulos XYZ normalizados ($Y = 1,0$).

Figura 33 – Gráfico de coordenadas cromáticas (a) e gráfico em barras dos valores triestímulos para as amostras YNEY 05-10, YNTY 05-10 e YNETY 05-05-10 (b)



Fonte: o autor

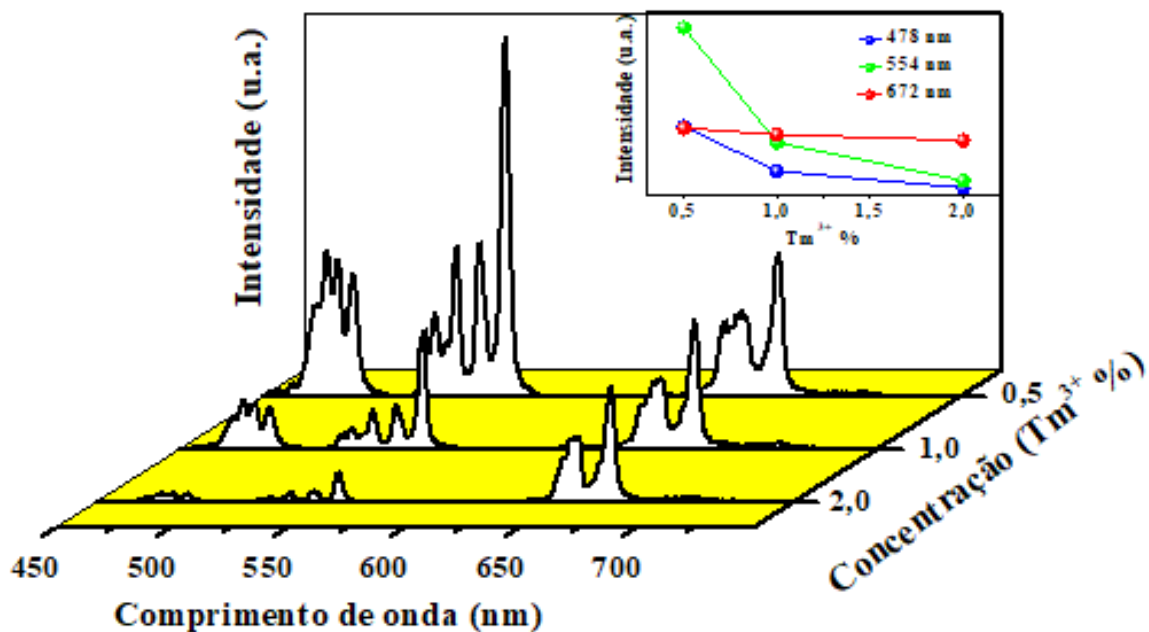
A Figura 33b mostra uma forte contribuição do valor triestímulo Z nas coordenadas cromáticas para a matriz hospedeira codopada com íons Tm^{3+}/Yb^{3+} enquanto para a matriz codopada com íons Er^{3+}/Yb^{3+} o valor triestímulo Y é o maior contribuinte para as coordenadas cromáticas, não obstante a cor predominante do fósforo YNTY 05-10 é azul, enquanto a cor predominante do fósforo YNEY 05-10 é verde. O fósforo tridopado YNETY 05-05-10, que possui valores de concentração igual para os íons ativadores Tm^{3+} e Er^{3+} (0,5% em mol), apresentou um aumento no valor triestímulo Z quando comparado ao fósforo codopado YNEY 05-10, mas com valor bem menor comparado ao valor triestímulo Y.

Por motivo dos íons Tm^{3+} influenciarem a emissão em 478 nm (azul), foram realizadas dopagens sistemáticas no intuito de investigar o efeito da concentração desse íon

ativador no processo de conversão ascendente de energia. Para isso foi preparada uma série variando a concentração de Tm^{3+} mantendo fixa as concentrações de Er^{3+} e Yb^{3+} em 0,5 e 10mol%, respectivamente – $\text{Y}_{0,85-x}\text{Tm}_x\text{Er}_{0,005}\text{Yb}_{0,1}\text{NbO}_4$ ($x = 0,5; 1,0$ e $2,0$ mol%). A Figura 34 mostra o espectro de emissão dos fósforos YNETY 05-05-10, YNETY 05-1-10 e YNETY 05-2-10 excitados em 980 nm com densidade de potência $64,5 \text{ mW/cm}^2$.

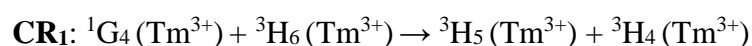
O aumento da concentração de íons Tm^{3+} na matriz hospedeira de 0,5% para 2,0% causou uma considerável supressão nas emissões relacionadas ao verde ($\text{Er}^{3+}: {}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} / {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e ao azul ($\text{Tm}^{3+}: {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$), e em menor intensidade no vermelho ($\text{Tm}^{3+}: {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$ e $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) como mostra a inserção no gráfico da Figura 34.

Figura 34 – Espectro de fluorescência das amostras $\text{Y}_{0,85-x}\text{Tm}_x\text{Er}_{0,005}\text{Yb}_{0,1}\text{NbO}_4$ ($x = 0,5; 1,0$ e $2,0$ mol%) excitadas em 980 nm e variação das emissões 478, 554 e 672 nm em função da concentração de Tm^{3+} (inserção)

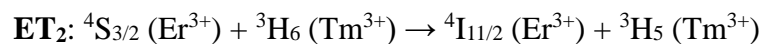
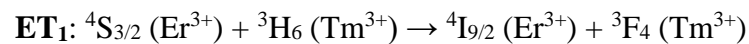


Fonte: o autor

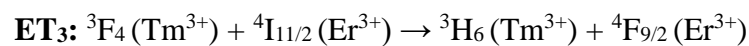
Com a adição de íons Tm^{3+} nos fósforos tridopados é esperado que a distância interatômica entre os íons Tm^{3+} diminua e ocasione diversos processos ressonantes de relaxação cruzada (CR). Esses processos não-radiativos suprimem, principalmente, as emissões em 478 nm (azul) depopulando do nível ${}^1\text{G}_4$ e populando o nível ${}^3\text{H}_5$ emissor de infravermelho (802 nm). Esse processo CR pode ser racionalizado na seguinte equação (ZHANG *et al.*, 2017);



Além da diminuição da distância interatômica $\text{Tm}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$, o aumento na concentração de íons Tm^{3+} resulta em uma diminuição da distância $\text{Tm}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ o que torna provável a interação entre esses dois íons ativadores. A supressão das emissões relacionadas ao verde foi explicada por meio de dois processos de transferência de energia (ET) entre os íons Er^{3+} e Tm^{3+} que ocasionam uma depopulação dos níveis emissores $^4\text{S}_{3/2}$ e $^2\text{H}_{11/2}$ do íon Er^{3+} (LI *et al.*, 2011):

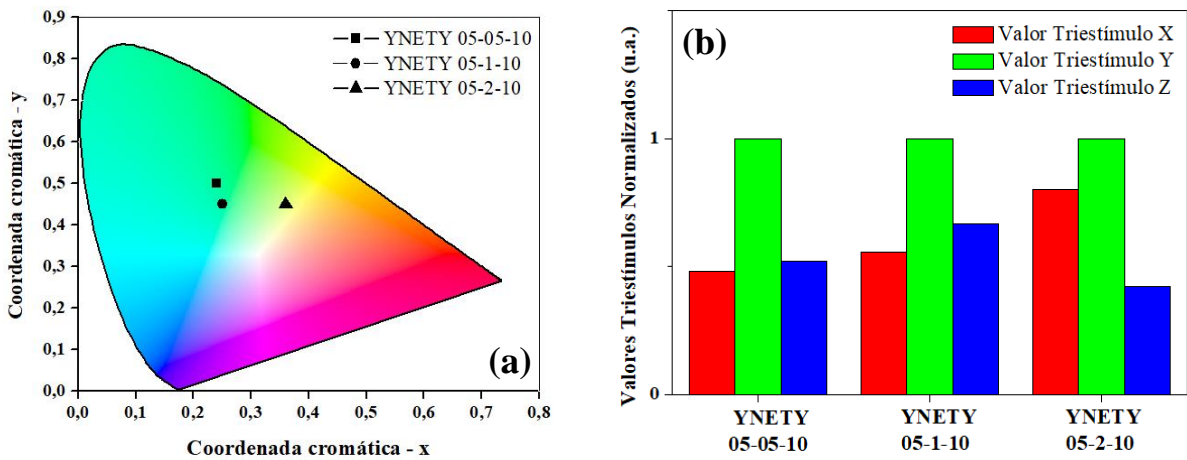


Entretanto, a intensidade das emissões relacionadas ao vermelho no espectro visível praticamente não foi alterada com a adição de íons Tm^{3+} no fósforo tridopado. Levando em consideração a razão entre as emissões, é possível concluir que a razão vermelho/verde e vermelho/azul aumentou consideravelmente com a adição de íons Tm^{3+} . Esse aumento é devido ao processo de transferência de energia (ET_3) entre os íons ativadores $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Os íons excitados Tm^{3+} no nível $^3\text{F}_4$ transferem energia para os íons excitados Er^{3+} no nível $^4\text{I}_{11/2}$, resultando no aumento da população do nível $^4\text{F}_{9/2} (\text{Er}^{3+})$ e aumento da emissão vermelha (CHAN *et al.*, 2012). Esse processo é descrito a seguir:



A variação nas emissões correspondentes ao azul, verde e vermelho no espectro visível em função da concentração de íons Tm^{3+} resultaram em mudanças nos valores triestímulos, como esperado. No fósforo YNETY 05-05-10 (0,24; 0,50) o valor triestímulo Y é mais intenso quando comparado aos valores X e Z. No entanto, a medida que é adicionado íons Tm^{3+} na matriz tridopada, o valor triestímulo X aumenta, deslocando as coordenadas cromáticas dos fósforos em direção à região do vermelho no espaço CIE. As coordenadas cromáticas para os fósforos são: (0,25; 0,45) para o fósforo YNETY 05-1-10 e (0,36; 0,45) para o fósforo YNETY 05-2-10. A Figura 35a mostra as coordenadas dos fósforos tridopados em que a concentração de íons Tm^{3+} foi modificada. A Figura 35b mostra os valores triestímulos para esses fósforos.

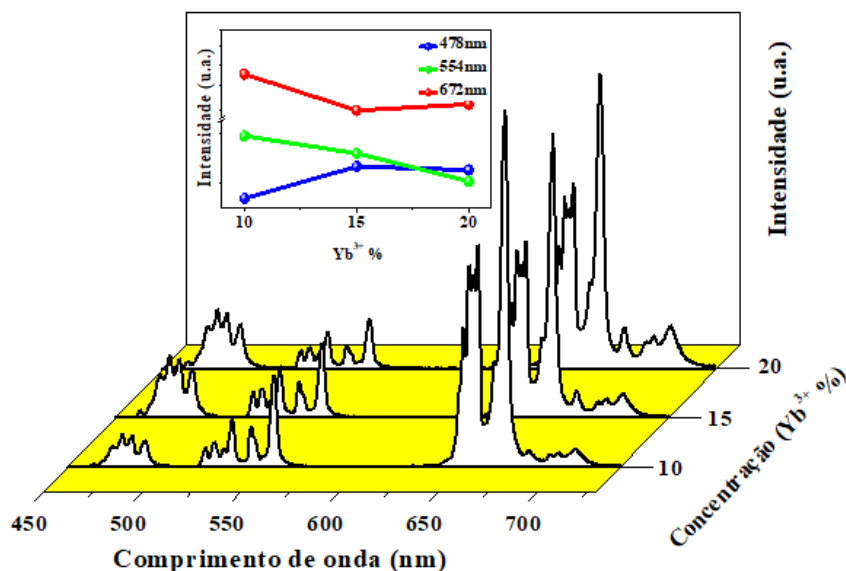
Figura 35 – Gráfico de coordenadas cromáticas (a) e gráfico em barras dos valores triestímulos para as amostras YNETY 05-05-10, YNETY 05-1-10 e YNETY 05-2-10 (b)



Fonte: o autor

A dependência do espectro de emissão dos fósforos quanto à adição de íons Yb^{3+} na matriz hospedeira também foi analisada. Para isso foi preparada uma série de amostras variando a concentração de Yb^{3+} e fixando-se as concentrações de Er^{3+} e Tm^{3+} em 0,5 e 2,0 mol%, respectivamente – $\text{Y}_{0,975-x}\text{Tm}_{0,02}\text{Er}_{0,005}\text{Yb}_x\text{NbO}_4$ ($x = 10; 15$ e 20 mol%). A Figura 36 mostra o espectro de emissão dos fósforos YNETY 05-2-10, YNETY 05-2-15 e YNETY 05-2-20 excitados em 980 nm com densidade de potência $64,5 \text{ mW/cm}^2$

Figura 36 – Espectro de fluorescência das amostras $\text{Y}_{0,975-x}\text{Tm}_{0,02}\text{Er}_{0,005}\text{Yb}_x\text{NbO}_4$ ($x = 10; 15$ e 20 mol%) excitadas em 980 nm e variação das emissões 478, 554 e 672 nm em função da concentração de Yb^{3+} (inserção)



Fonte: o autor

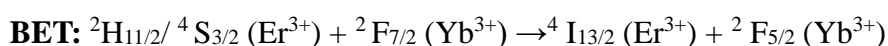
É possível observar no gráfico de emissão que a adição de íons Yb^{3+} provocou mudanças nas emissões relativas ao azul, verde e vermelho do espectro visível. O aumento da concentração de íons Yb^{3+} de 10 para 15% aumentou a intensidade da emissão em 478 nm (azul), porém suprimiu as emissões em 554 nm (verde) e 672 nm (vermelho). O aumento da concentração de íons Yb^{3+} de 15 para 20% resultou em uma maior supressão da emissão em 554 nm, mas as emissões relativas ao azul e vermelho praticamente não sofreram alteração em intensidade. Em termos de intensidade relativa vermelho/verde (I_R/I_G) e azul/verde (I_B/I_G) a relação I_R/I_G se mantém com a substituição de 10 para 15% e aumenta intensamente de 15 para 20% e a relação I_B/I_G aumenta quase linearmente de 10% até 20% de substituição, como informa a Tabela 8.

Tabela 8 – Relação I_R/I_G e I_B/I_G para as amostras tridopadas

Concentração de Yb^{3+} (%mol)	I_R/I_G	I_B/I_G
10	3,89	0,36
15	3,78	0,84
20	6,03	1,22

Fonte: o autor

Geralmente, grandes quantidades de íons Yb^{3+} em matrizes hospedeiras dopadas com íons Er^{3+} provocam um aumento na razão I_R/I_G . Esse aumento é causado por processos de transferência de energia de retorno (BET – *back energy transfer*) que ocorrem devido à diminuição da distância interatômica $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$. No processo BET os níveis emissores $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$ do íon Er^{3+} são suprimidos causando redução das emissões relativas ao verde aumentando a população dos íons Er^{3+} excitados no nível $^4\text{I}_{13/2}$, que é um nível precursor do nível emissor do vermelho $^4\text{F}_{9/2}$ (isso será melhor abordado adiante) (FAÇANHA *et al.*, 2017; HASSAIRI *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2009).

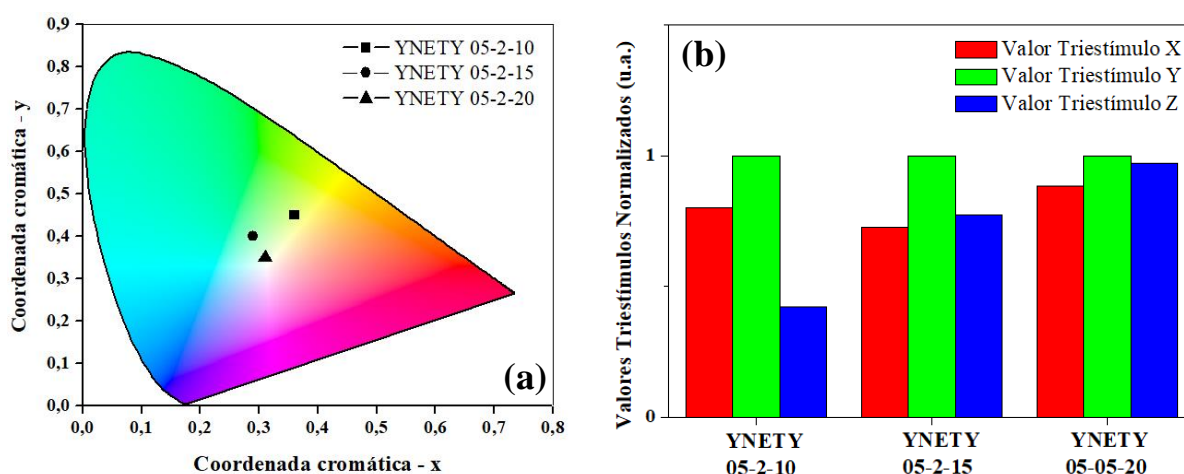


Entretanto, apesar da supressão dos níveis emissores $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$ do íon Er^{3+} com o aumento da concentração dos íons Yb^{3+} , o *quenching* do nível emissor $^1\text{G}_4$ do íon Tm^{3+} (azul) só é observado a partir da concentração de 15% em mol de íons Yb^{3+} pois a intensidade da emissão em 478 nm praticamente não se altera com o aumento para 20% de íons Yb^{3+} na matriz.

Esse fato indica que os processos de transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ ainda são majoritários até 15% de íons Yb^{3+} nos fósforos tridopados.

A variação nas emissões correspondentes ao azul, verde e vermelho no espectro visível em função da concentração de íons Yb^{3+} resultaram em mudanças nos valores triestímulos, também como esperado. O valor triestímulo Z aumentou consideravelmente com a adição de íons Yb^{3+} na matriz hospedeira, apresentando valores bem próximo ao valor do triestímulo Y para a dopagem com 20% em mol de Yb^{3+} . O valor triestímulo X cai um pouco com 15% de Yb^{3+} , mas aumenta de intensidade também chegando a valores próximos ao do valor triestímulo Y com a dopagem de 20% em mol de Yb^{3+} . A aproximação dos valores triestímulos X e Z em relação ao valor triestímulo Y com o aumento de íons Yb^{3+} deslocou as coordenadas cromáticas para valores muito próximos ao valor das coordenadas cromáticas do iluminante padrão D65 (0,31; 0,33). As coordenadas cromáticas para os fósforos são: (0,36; 0,45) para o fósforo YNETY 05-2-10, (0,29; 0,40) e (0,31; 0,35) para YNETY 05-2-20. A Figura 37a mostra as coordenadas dos fósforos tridopados em que a concentração de íons Yb^{3+} foi modificada. A Figura 37b mostra os valores triestímulos para esses fósforos.

Figura 37 – Gráfico de coordenadas cromáticas (a) e gráfico em barras dos valores triestímulos para as amostras YNETY 05-2-10, YNETY 05-2-15 e YNETY 05-2-20 em 980 nm (b)



Fonte: o autor

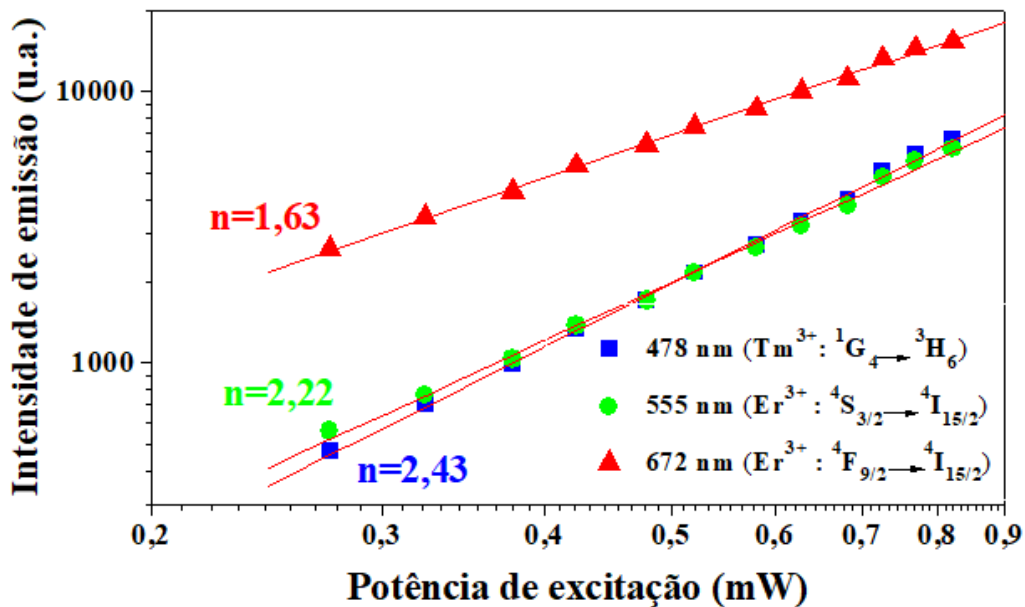
No intuito de avaliar os mecanismos de conversão ascendente de energia na matriz hospedeira YNbO_4 tridopada foi construído um gráfico de intensidade das emissões (I_{UC}) em função da potência de excitação da fonte de infravermelho (P_{NIR}), ambos em escala logarítmica. A Figura 38 mostra os resultados obtidos para o fósforo YNETY 05-2-20. O número de fótons

necessários para preencher os níveis emissores dos íons ativadores (Tm^{3+} e Yb^{3+}) pode ser obtido a partir de uma relação de proporcionalidade:

$$I_{UC} \sim P_{IR}^n \quad \text{Equação 31}$$

onde n é o número de fótons IV absorvidos por fóton emitido (os fótons absorvidos contribuirão para o preenchimento dos níveis emissores). O valor aproximado de n pode ser calculado a partir da inclinação da reta de um gráfico de $\log(I_{UC})$ versus $\log(P_{IR})$ (AUZEL, 2004).

Figura 38 – Intensidade das emissões (I_{UC}) em função da potência de excitação da fonte de infravermelho (P_{NIR}) em 980 nm para a amostra YNETY 05-2-20

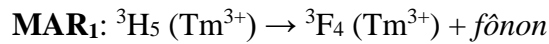
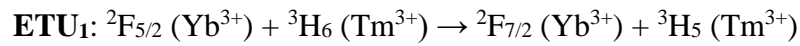


Fonte: o autor

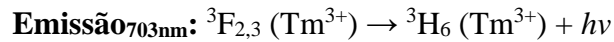
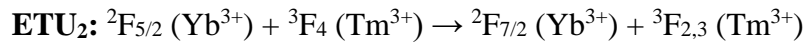
Os valores obtidos a partir da inclinação da reta (n) são 1,63 para a emissão centrada em 672 nm ($\text{Er}^{3+} : {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 2,22 para a emissão centrada em 555 nm ($\text{Er}^{3+} : {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e 2,43 para a emissão centrada em 478 nm ($\text{Tm}^{3+} : {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$). Esses valores sugerem que o mecanismo de preenchimento dos níveis emissores referentes às emissões no verde e vermelho envolvem um processo de dois fótons. No entanto, o nível emissor do azul (${}^1\text{G}_4$) é preenchido por meio de um mecanismo envolvendo três fótons IV (infravermelho) e o valor experimental de dois fótons para a emissão em 478 nm não corresponde a um processo de três fótons. Essa discrepância pode ser atribuída aos mecanismos que competem com os processos ETU, como o relaxamento cruzado (CR), transferência de energia de retorno (BET) e efeitos de saturação. No caso do nível emissor do azul ${}^1\text{G}_4$, observamos anteriormente que a alta concentração de

íons Tm^{3+} no fósforo tridopado YNETY 05-2-20 provocou efeitos de relaxação cruzada entre íons Tm^{3+} depopulando o nível emissor $^1\text{G}_4$. Esse fato explica os valores de n abaixo do esperado para a emissão em 478 nm.

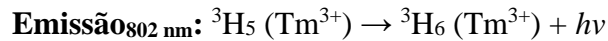
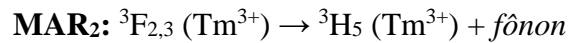
Vários trabalhos na literatura propõem um mecanismo de três etapas sequenciais onde os íons Yb^{3+} excitados no nível $^2\text{F}_{5/2}$ transferem energia para íons Tm^{3+} (ETU) (HASSAIRI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2011). O primeiro processo (ETU₁) ocorre excitando os íons Tm^{3+} no estado fundamental ($^3\text{H}_6$) para o segundo nível excitado ($^3\text{H}_5$) em um processo não ressonante. A população do nível $^3\text{H}_5$ decai rapidamente para o nível de longo tempo de vida $^3\text{F}_4$ em um processo não radiativo por meio de emissão de fônons (decaimento por relaxação multifônica não-radiativa – MAR).



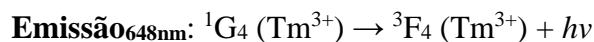
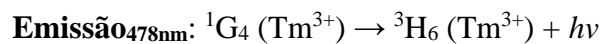
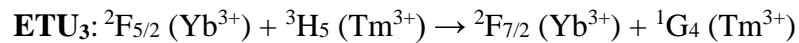
. Um segundo processo de transferência $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ (ETU₂) excita os íons Tm^{3+} no nível $^3\text{F}_4$ para os níveis emissores $^3\text{F}_{2,3}$, responsáveis pela emissão em 703 nm.



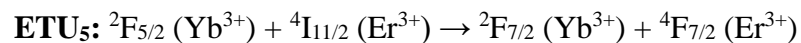
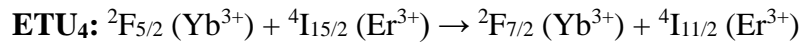
Um segundo processo de relaxação não-radiativo envolvendo fônons pode também ocorrer (MAR₂), preenchendo o nível emissor de longo tempo de vida $^3\text{H}_4$ responsável pela emissão em 802 nm.



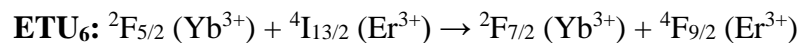
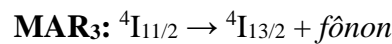
Finalmente um terceiro processo de transferência $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ (ETU₃) pode ocorrer preenchendo o nível emissor $^1\text{G}_4$, responsável pelas emissões em 478 e 648 nm.



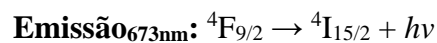
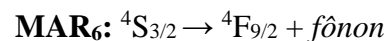
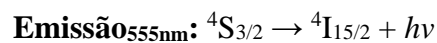
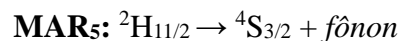
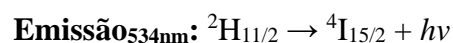
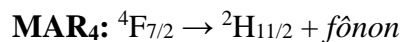
Os mecanismos que envolvem os íons Er^{3+} e Yb^{3+} também podem ser explicados por processos de transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ com três etapas sequenciais. O primeiro processo (ETU₄) ocorre excitando os íons Er^{3+} no estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) para o segundo nível excitado ($^4\text{I}_{11/2}$) em um processo não ressonante. Um segundo processo de transferência $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ (ETU₅) excita os íons Er^{3+} no nível $^4\text{I}_{11/2}$ para o nível $^4\text{F}_{7/2}$



Em virtude da moderada energia de fônon da matriz hospedeira YNbO_4 ($\sim 800\text{cm}^{-1}$) é possível ocorrer uma relaxação multifônica (MAR₃) no nível $^4\text{I}_{11/2}$ para o nível metaestável $^4\text{I}_{13/2}$. O longo tempo de vida desse nível excitado permite uma transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ (ETU₆), preenchendo o nível emissor $^4\text{F}_{9/2}$.



Os íons Er^{3+} excitados no nível $^4\text{F}_{7/2}$ sofrem seguidos processos de relaxação multifônica (MAR₄, MAR₅ e MAR₆), permitindo que os níveis emissores $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ responsáveis respectivamente pelas emissões em 534, 555 e 673 nm sejam preenchidos.

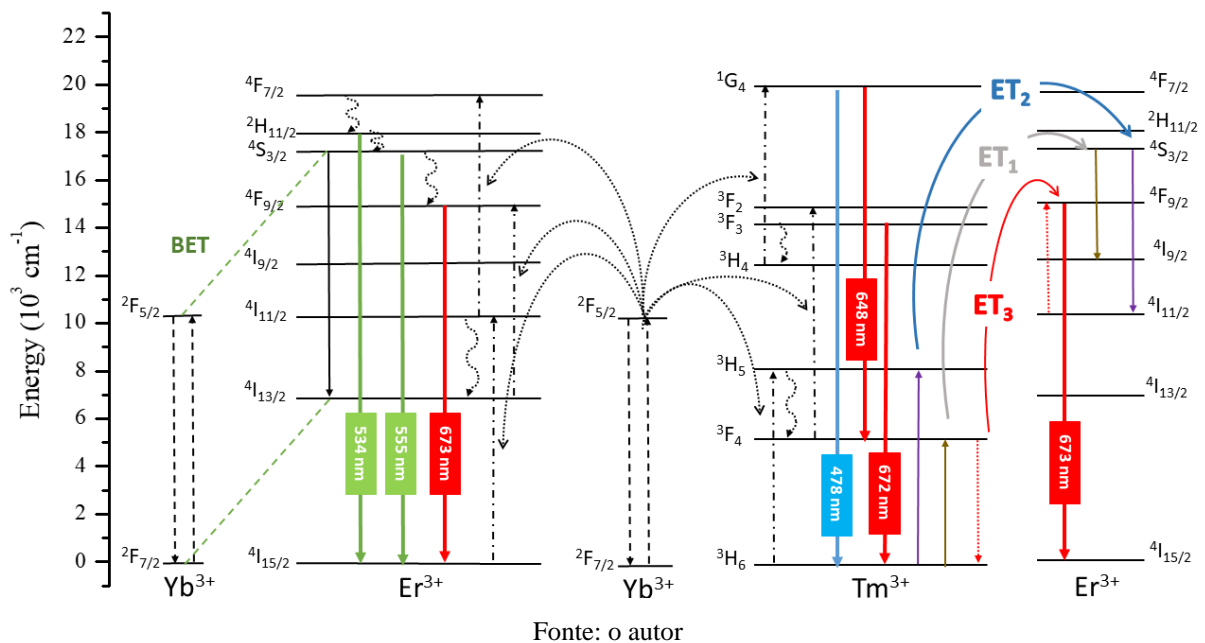


Além dos processos envolvendo transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, os íons Er^{3+} possuem absorção própria em 980 nm e são capazes de preencher os níveis emissores $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ em mecanismos bastante similares aos processos ETU conhecidos como GSA (quando a transição ocorre do estado fundamental para um estado excitado) e ESA (quando a transição ocorre entre dois estados excitados). Esses processos, apesar de coexistirem com os

processos ETU, são menos eficientes e se tornam relevantes somente quando a concentração de Er^{3+} é relativamente alta (devido à diminuição das ligações $\text{Er}^{3+} - \text{Er}^{3+}$), que não é o caso dos fósforos usados na investigação do presente trabalho (0,5% em mol de Er^{3+}). Por esses motivos foi desconsiderada a contribuição dos processos GSA e ESA.

O diagrama esquemático de níveis de energia dos íons dopantes Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} e a proposta do mecanismo de conversão ascendente de energia para os fósforos tridopados estão ilustrados na Figura 39.

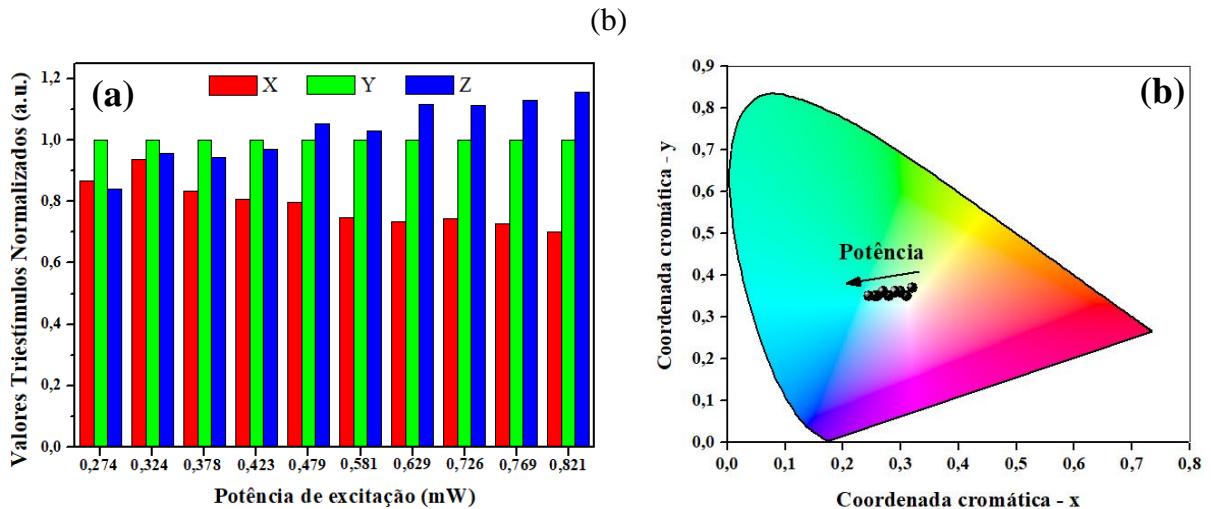
Figura 39 – Diagrama esquemático de níveis de energia dos íons dopantes e mecanismo de conversão ascendente de energia para os fósforos tridopados em 980 nm



Como foi dito anteriormente, os processos de conversão ascendente de energia que regem as emissões em 534, 555 e 673 nm são via dois fótons, enquanto que o nível emissor $^1\text{G}_4$ referente à emissão em 478 nm é preenchido por meio de um mecanismo ETU de três fótons. Espera-se que as coordenadas cromáticas variem com o aumento na potência de excitação, uma vez que a transição que gera a emissão azul tem uma dependência cúbica, enquanto as transições que geram as emissões referentes ao verde e vermelho possuem dependência quadrática. A medida que a potência de excitação aumenta, o valor triestímulo X diminui enquanto o valor triestímulo Z aumenta, essa variação desloca as coordenadas cromáticas do fósforo YNETY 05-2-20 para valores em direção ao azul no espaço CIE. As coordenadas cromáticas (x, y) mudaram de (0,320; 0,370) para (0,245; 0,350) quando a densidade de potência da fonte excitadora aumentou de 54,5 mW/cm^2 para 163,4 mW/cm^2 . A Figura 40a a mostra os valores

triestímulos normalizados ($Y=1,0$) em função da potência de excitação. A Figura 40b mostra o deslocamento em direção ao azul das coordenadas cromáticas em função do aumento de potência.

Figura 40 – (a) Gráfico de coordenadas cromáticas e gráfico em barras dos valores triestímulos para a amostra YNETY 05-2-20 em função da potência de excitação em 980 nm



As coordenadas cromáticas obtidas para os fósforos tridopados apresentados nesse trabalho com excitação em 980 nm cobrem uma ampla área do espaço CIE, sendo possível obter diversas cores, inclusive o branco, modulando a concentração dos íons substituintes (Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}) ou ajustando a potência de excitação. Em particular, o fósforo tridopado YNETY 05-2-20 apresentou valores de coordenadas cromáticas (0,31; 0,35) muito próximas aos valores de referência do iluminante padrão D65 (0,31; 0,33).

O fósforo tridopado YNETY 05-2-20 foi comparado com alguns outros fósforos emissores de luz branca citados na literatura (CAO *et al.*, 2008; ETCHART *et al.*, 2011; RAI; DEY; KUMAR, 2013a; SUN; XUE; DU, 2013a). A Tabela 9 cita os valores de densidade de potência e as coordenadas cromáticas desses fósforos. A emissão de luz branca no fósforo tridopado obtido a partir da matriz hospedeira YNbO_4 foi alcançada com menor densidade de potência de excitação em comparação com outros fósforos relatados na literatura. Isso também foi observado comparando a matriz hospedeira YNbO_4 com outras matrizes hospedeiras que possuem menor energia de fônon, por exemplo, o CaF_2 ($20\text{W}/\text{cm}^2 - \hbar\omega \cong 328\text{ cm}^{-1}$) (CAO *et al.*, 2008).

Tabela 9 – Matrizes hospedeiras, condições de excitação e coordenadas CIE de fósforos emissores de luz branca relatados na literatura

Matriz Hospedeira	Dopantes	Condições de excitação	Coordenadas CIE
YNbO ₄	Er ³⁺ /Tm ³⁺ /Yb ³⁺	64,5 mW/cm ²	x = 0,31; y = 0,35
Y ₂ O ₃	Er ³⁺ /Tm ³⁺ /Yb ³⁺	61,3 W/cm ²	x = 0,32; y = 0,34
Gd ₆ MoO ₁₂	Er ³⁺ /Tm ³⁺ /Yb ³⁺	200 mW/cm ²	x = 0,273; y = 0,317
Y ₂ BaZnO ₅	Er ³⁺ /Tm ³⁺ /Yb ³⁺	25 W/cm ²	x = 0,347; y = 0,339
CaF ₂ ^[12]	Er ³⁺ /Tm ³⁺ /Yb ³⁺	20 W/cm ²	x = 0,337; y = 0,352

Fonte: o autor

De fato, a obtenção de emissão de luz branca depende do equilíbrio dos valores triestímulos XYZ, que por sua vez, não está relacionado a eficiência de conversão ascendente de energia dos materiais. Portanto, algumas matrizes mais eficientes, como CaF₂ ($\hbar\omega \cong 328 \text{ cm}^{-1}$) e NaYF₄ ($\hbar\omega \cong 360 \text{ cm}^{-1}$) (AUZEL, 2004), atingem o balanço requerido para os valores triestímulos XYZ em densidades de potência maiores quando comparadas a matrizes com maior energia de fônon (como YNbO₄ / $\hbar\omega \cong 815 \text{ cm}^{-1}$ e Gd₆MoO₁₂ / $\hbar\omega \cong 820 \text{ cm}^{-1}$).

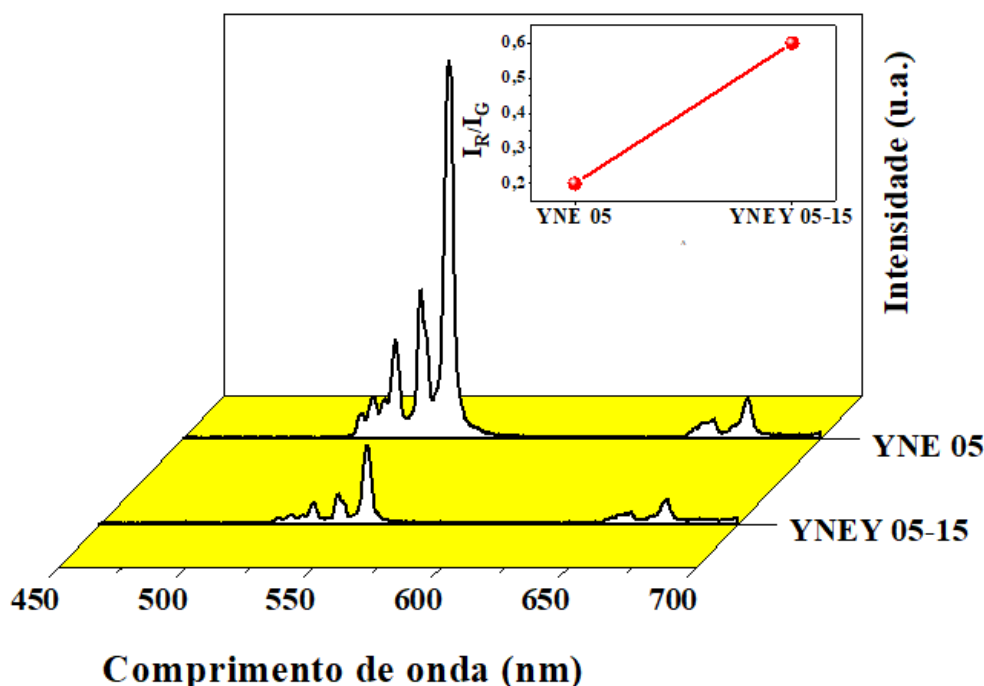
Embora os mecanismos de relaxação cruzada e de transferência de energia entre íons ativadores diminuam a eficiência dos fósforos, esses mecanismos contribuíram significativamente suprimindo os níveis emissores relativos ao verde e preenchendo os níveis emissores relativos ao vermelho tornado possível a obtenção da emissão de luz branca no fósforo YNETY 05-2-20.

A baixa densidade de potência de excitação e os valores de coordenadas cromáticas muito próximas ao padrão D65 sugerem que a matriz hospedeira YNbO₄ tridopada com Er³⁺ (0,5% em mol), Tm³⁺ (2,0% em mol) e Yb³⁺ (20% em mol) tem potencial uso em fontes emissoras de luz branca por excitação em 980 nm.

5.4.2 Conversão ascendente de energia em 808nm

A fluorescência dos fósforos obtidos a partir da matriz hospedeira YNbO₄ também foi investigada sob excitação em 808 nm. A Figura 41 mostra os espectros de emissão dos fósforos YNE 05 e YNEY 05-15 excitados em 808 nm com potência de 850 mW.

Figura 41 – Espectros de emissão dos fósforos YNE 05 e YNEY 05-15 excitados em 808 nm e relação I_R/I_G (inserção)



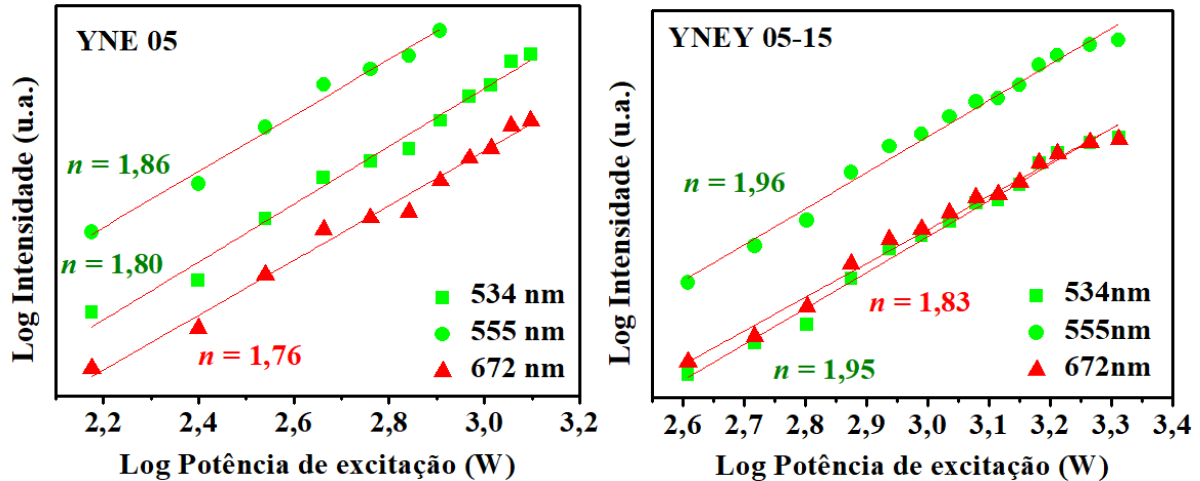
Fonte: o autor

Os máximos em 534, 555 e 673 nm observados nas bandas de emissão são atribuídos, respectivamente, às transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} nas matrizes luminescentes YNE 05 e YNEY 05-15. A gráfico de inserção na Figura 41 mostra a razão entre as emissões relacionadas ao vermelho e verde. A razão I_R/I_G aumenta consideravelmente quando os íons Yb^{3+} são adicionados na matriz luminescente, embora diminua a intensidade de todas as emissões. O íons Yb^{3+} não possuem absorção em 808nm, não sendo capazes, portanto, de absorver diretamente fótons emitidos pela fonte excitadora e transferir a energia absorvida para os íons ativadores Er^{3+} como ocorre em 980 nm. Embora processos ETU $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ não ocorra em 808 nm, os íons Yb^{3+} influenciam as emissões no visível do íon Er^{3+} em processos semelhantes ao BET em 980 nm. No caso da excitação em 808 nm os íons Er^{3+} são íons sensibilizadores dos íons Yb^{3+} . Para entender os mecanismos de luminescência que ocorrem nas matrizes codopadas em 808 nm, foi investigado o comportamento das emissões em função da potência de excitação do laser.

A Figura 42 mostra os gráficos de dependência do log de potência de excitação e o log das emissões dos fósforos YNE 05 e YNEY 05-15. Os valores para as inclinações obtidas a partir desses gráficos indicam que o mecanismo de preenchimentos dos níveis emissores $^2H_{11/2}$,

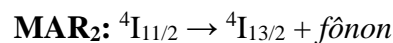
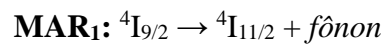
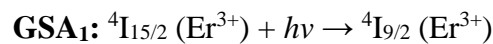
$^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ são processos via dois fótons em 808 nm para ambos fósforos.

Figura 42 – Intensidade das emissões (I_{UC}) em função da potência de excitação da fonte de infravermelho (P_{NIR}) em 808 nm para a amostra YNE 05 e YNEY 05-15

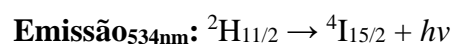
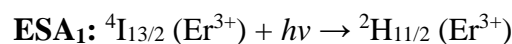


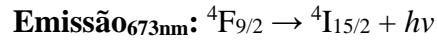
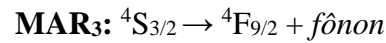
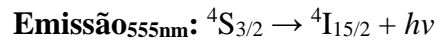
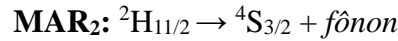
Fonte: o autor

O íon Er^{3+} possui absorção em 808 nm sendo capaz de popular diversos níveis excitados via mecanismos GSA e ESA (CHEN *et al.*, 2015; DEY; RAI, 2014; LIN *et al.*, 2018). O mecanismo proposto envolve três etapas sequenciais de absorção. O primeiro processo (GSA₁) ocorre excitando os íons Er^{3+} no estado fundamental ($^4I_{15/2}$) para o terceiro nível excitado ($^4I_{9/2}$) em um processo não ressonante pela absorção de um fóton. Em razão do baixo tempo de vida do nível $^4I_{9/2}$, o processo mais provável seria o decaimento via relaxação multifônica (MAR) depopulando o nível $^4I_{9/2}$ e preenchendo o nível $^4I_{11/2}$ (MAR₁) e o nível $^4I_{13/2}$ (MAR₂) que são níveis com maior tempo de vida.

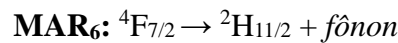
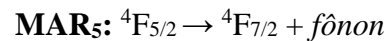
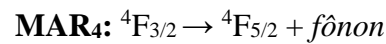
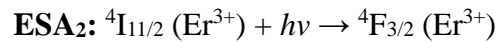


Os íons Er^{3+} excitados no nível $^4I_{13/2}$ também podem absorver outro fóton 808 nm (ESA₁) preenchendo o nível emissor $^2H_{11/2}$, que, por meio de sucessivos processos MAR (MAR₂ e MAR₃) os níveis emissores $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ também passam a ser preenchidos.

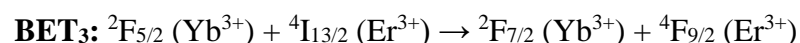
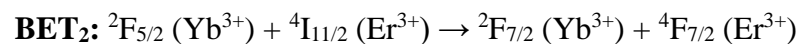
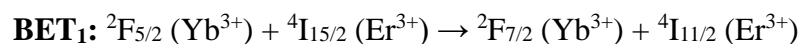
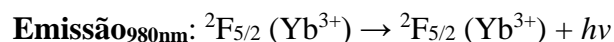
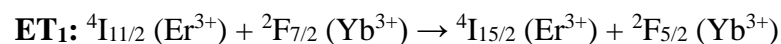




Os níveis emissores ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2}$ também podem ser preenchidos por diversos decaimentos MAR (MAR_2 , MAR_3 , MAR_4 , MAR_5 e MAR_6) do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$. Esse nível é preenchido pela absorção de um fóton 808 nm por íons Er^{3+} que estão excitados no nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ (ESA_2).

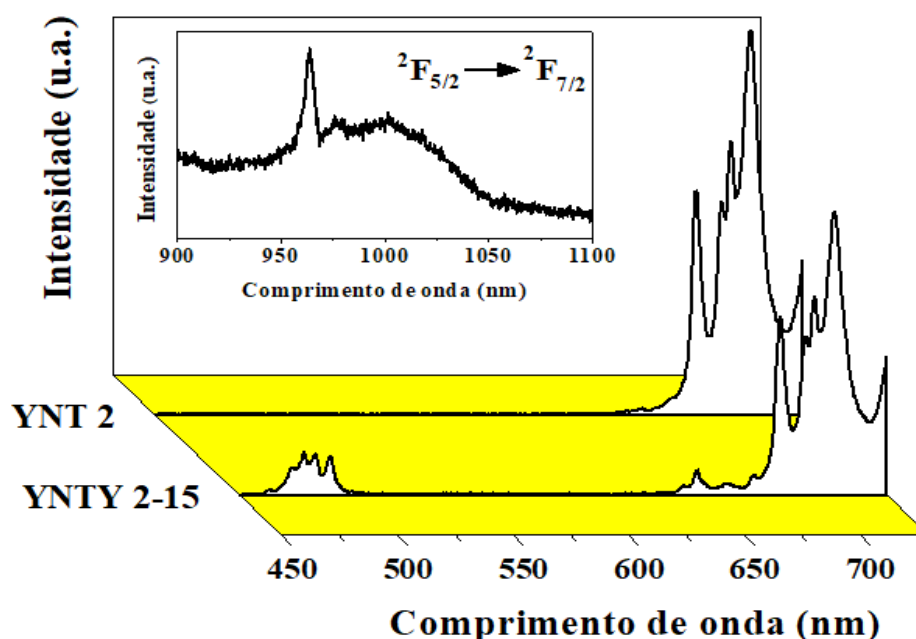


Como foi visto anteriormente, a adição de íons Yb^{3+} aumentou a razão I_R/I_G indicando algum processo de transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ (ET_1) da mesma natureza que o processo BET visto em 980 nm (DEY; RAI, 2014). O processo ET_1 preenche o nível ${}^2\text{F}_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} , ocasionando uma emissão que foi observada em 980 nm (inserção da Figura 20) devido à ocorrência da transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$. É possível que grande parte dessa energia dos íons Yb^{3+} excitados no nível ${}^2\text{F}_{5/2}$ seja transferida em processos similares ao $\text{ETU}_{4,5,6}$ em 980 nm para os íons Er^{3+} como transferência de energia de retorno (BET_1 , BET_2 e BET_3) excitando os níveis emissores ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2}$.



A Figura 43 mostra os espectros de emissão dos fósforos YNT 2 e YNTY 2-15 excitados em 808 nm com potência de 1,5 W. Os máximos observados em 478 nm, 648 nm e 702 nm são atribuídos, respectivamente, às transições ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ e ${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$ do íon Tm^{3+} nas matrizes luminescente YNT 2 e YNTY 2-15.

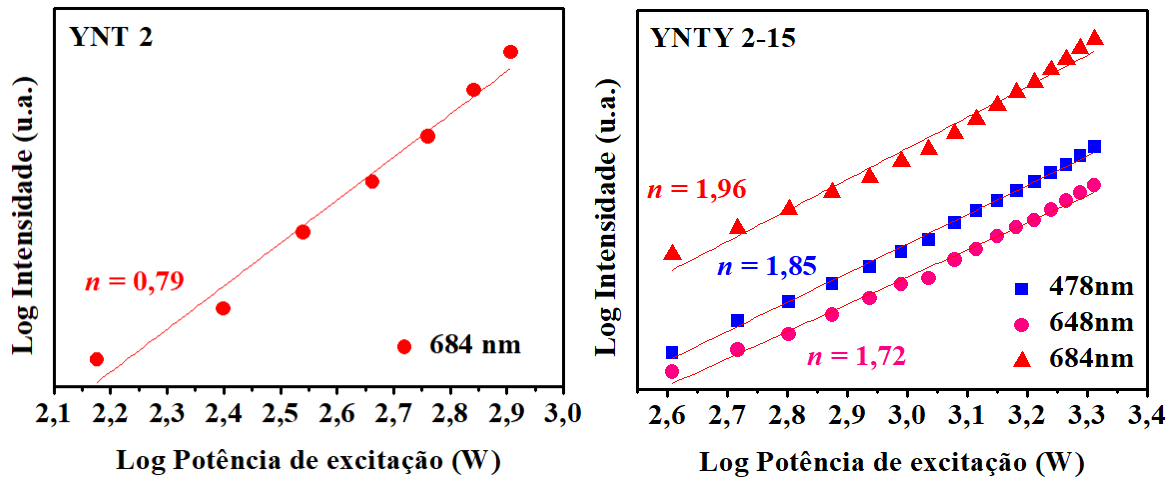
Figura 43 – Espectros de emissão dos fósforos YNT 2 e YNT 2-15 excitados em 808 nm e emissão referente aos íons Yb^{3+} (inserção)



Fonte: o autor

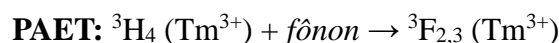
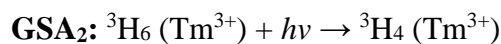
É possível observar a ausência no fósforo YNT 2 das emissões em 478 e 648 nm que são atribuídas ao nível emissor 1G_4 , sendo observado somente a emissão em 702 nm relativa ao nível emissor ${}^3F_{2,3}$. Porém, quando íons Yb^{3+} foram adicionados na matriz hospedeira (YNTY 2-15) foi observado o aparecimento das emissões relativas ao nível emissor 1G_4 . Como foi dito anteriormente, os íons Yb^{3+} não possuem absorção em 808 nm, mas da mesma forma que ocorre no sistema $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, os íons Yb^{3+} influenciam as emissões no visível dos íons Tm^{3+} . Para entender os mecanismos de luminescência que ocorrem nas matrizes codopadas em 808 nm, foi investigado o comportamento das emissões em função da potência de excitação do laser. A Figura 44 mostra os gráficos de intensidade das emissões (IUC) em função da potência de excitação da fonte de infravermelho (P_{NIR}) em 808 nm para a amostra YNT 2 e YNTY 2-15

Figura 44 – Intensidade das emissões (I_{UC}) em função da potência de excitação da fonte de infravermelho (P_{NIR}) em 808 nm para a amostra YNT 2 e YNTY 2-15



Fonte: o autor

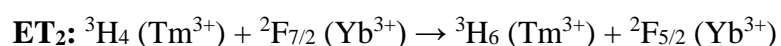
A intensidade da emissão em 684 nm referente à transição ${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_6$ observada na amostra YNY 2 em função da potência de excitação sugere um processo com preenchimento de um fóton. Como a emissão ocorre em 684 nm e o processo preenchimento do nível emissor ${}^3F_{2,3}$ é de um fóton, é necessária uma energia adicional a do fóton de excitação (808 nm). O mecanismo proposto envolve a absorção de um fóton da fonte de excitação (GSA₂) assistido em um processo não radiativo por fônons (PAET – *phonon assisted energy transfer*), em que os íons Tm^{3+} absorvem os fônons da rede, promovendo os íons Tm^{3+} excitados no nível 3H_4 para os níveis ${}^3F_{2,3}$ (LI *et al.*, 2012b; LIN *et al.*, 2018). O processo PAET é possível devido à diferença entre a energia dos níveis 3H_4 e 3F_3 ($\cong 1000 \text{ cm}^{-1}$) ser próxima a energia de fônon da matriz hospedeira $YNbO_4$.



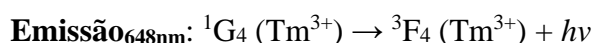
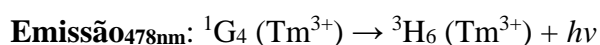
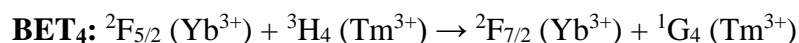
Por meio de um mecanismo de absorção de um segundo fóton da fonte (ESA₃), seria possível popular o nível emissor 1G_4 por meio do nível 3H_4 que foi preenchido no processo GSA₂, porém as emissões em 478 e 648 nm não foram observadas na amostra YNT 2 indicando que o processo ESA₃ não ocorre eficientemente nesse fósforo.

Quando os íons Yb^{3+} foram adicionados, formando o sistema codopado $Tm^{3+}-Yb^{3+}$, a dependência da intensidade da emissão em 684 nm em função da potência de excitação

observada na amostra YNTY 2-15 aumentou, sugerindo um processo de preenchimento dos níveis emissores ${}^3F_{2,3}$ é de dois fótons. A inclinação das retas na Figura 44 sugere que o nível emissor 1G_4 responsável pelas emissões centradas em 478 e 648 nm também é preenchido por dois fótons. O gráfico de inserção na Figura 43 mostra a luminescência em 980 nm, proveniente da excitação dos íons Yb^{3+} devido à transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ na matriz codopada YNTY 2-15, da mesma forma que foi observada na matriz codopada contendo íons Er^{3+} . O mecanismo proposto de preenchimento do nível 1G_4 na amostra YNTY 2-15 envolve duas etapas sequenciais. A primeira etapa envolve a absorção de fótons da fonte, excitando os íons Tm^{3+} do estado fundamental 3H_6 para o nível excitado 3H_4 (GSA₂). Os íons Tm^{3+} excitados transferem energia (ET₂) para os íons Yb^{3+} excitando-os para o nível emissor ${}^2F_{5/2}$.



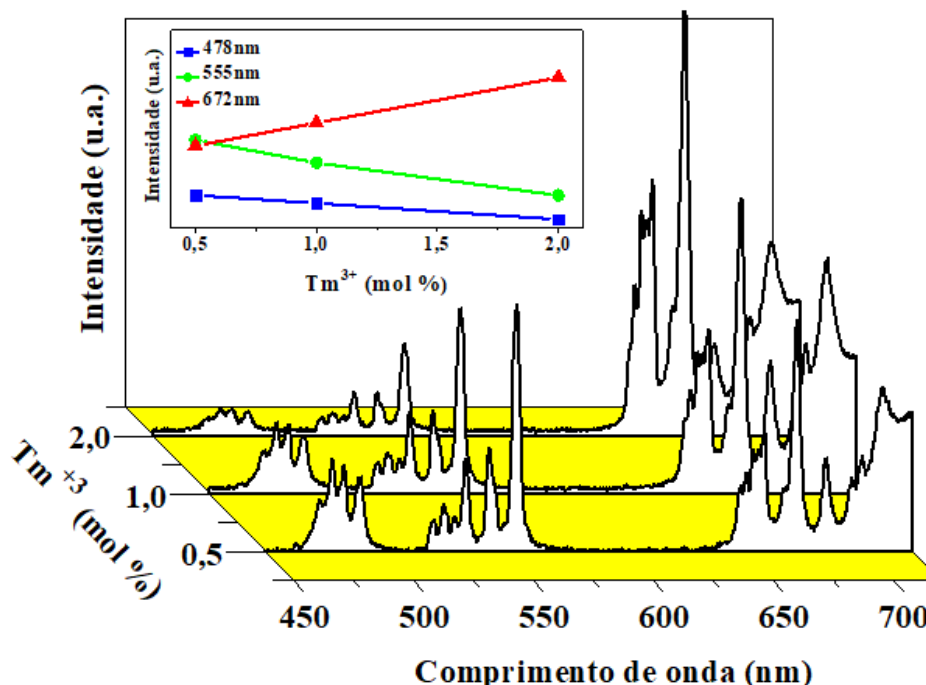
No segundo passo do mecanismo, os íons Yb^{3+} excitados em ${}^2F_{5/2}$ transferem energia (BET₄) para os íons Tm^{3+} excitados no nível 3H_4 , permitindo que o nível emissor 1G_4 seja preenchido. Os processos radiativos responsáveis pelas emissões em 478, 648 e 684 nm são semelhantes aqueles que ocorrem em 980 nm.



Com o entendimento dos mecanismos responsáveis pela luminescência dos fósforos codopados ($Er^{3+}-Yb^{3+}$ e $Tm^{3+}-Yb^{3+}$) em 808 nm, os mecanismos que envolvem o sistema tridopado podem ser mais facilmente compreendidos.

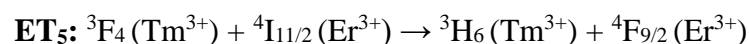
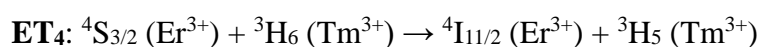
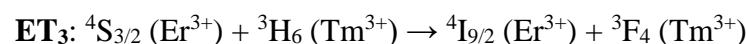
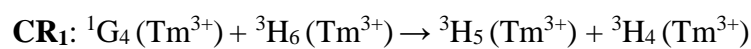
A influência da concentração dos íons Tm^{3+} no sistema tridopado $Y_{0,85-x}Tm_xEr_{0,005}Yb_{0,1}NbO_4$ ($x = 0,5; 1,0$ e $2,0$ mol%) também foi estudada em 808 nm. A Figura 45 mostra os espectros de emissão dos fósforos YNETY 05-05-10, YNETY 05-1-10 e YNETY 05-2-10.

Figura 45 – Espectro de fluorescência das amostras $Y_{0,85-x}Tm_xEr_{0,005}Yb_{0,1}NbO_4$ ($x = 0,5; 1,0$ e $2,0$ mol%) excitadas em 808 nm e variação das emissões 478, 555 e 672 nm em função da concentração de Tm^{3+} (inserção)



Fonte: o autor

O aumento da concentração de íons Tm^{3+} na matriz hospedeira de 0,5% para 2,0% causou uma considerável supressão nas emissões relacionadas ao verde ($Er^{3+}: {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} / {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e ao azul ($Tm^{3+}: {}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$), porém aumentou consideravelmente as emissões relacionadas ao vermelho ($Er^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) como mostra a inserção no gráfico da Figura 22. O comportamento das emissões relativas aos fósforos excitados em 808 nm é similar ao observado em 980 nm, quando a concentração de íons Tm^{3+} foi aumentada na matriz hospedeira. Podemos então racionalizar os mecanismos como interações entre íons $Tm^{3+}-Tm^{3+}$ e $Tm^{3+}-Er^{3+}$ como foi feito para explicar o comportamento das emissões em 980 nm. Os mecanismos de interação $Tm^{3+}-Tm^{3+}$ e $Tm^{3+}-Er^{3+}$ foram descritos como:

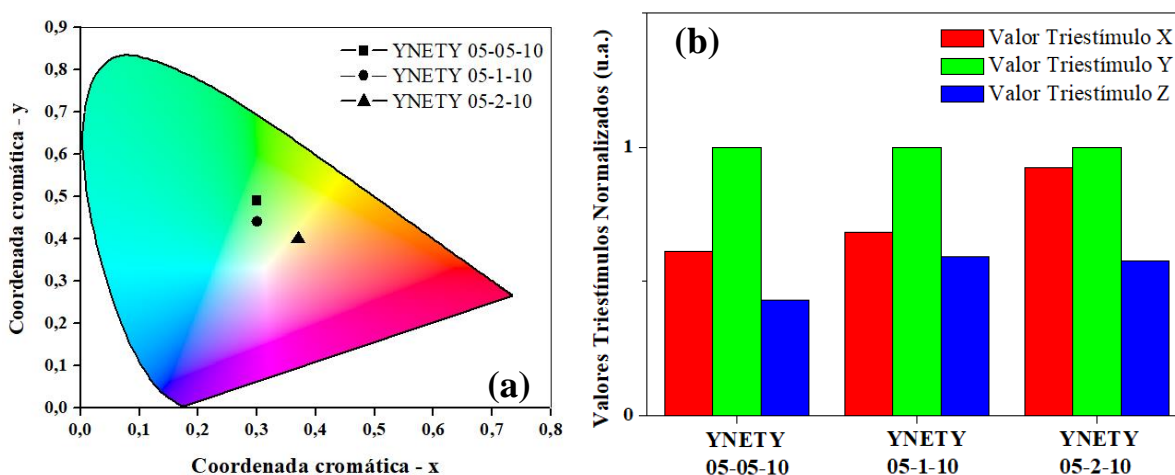


Em que CR_1 é responsável pela redução das emissões relacionadas ao azul, devido

à supressão do nível emissor 1G_4 . ET_3 e ET_4 são responsáveis pela redução das emissões relacionadas ao verde, por consequência da supressão dos níveis emissores $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$. ET_5 é responsável pelo o aumento da intensidade das emissões relacionadas ao vermelho, devido ao aumento da população do nível emissor $^4F_{9/2}$. Porém, um fato a ser salientado, as emissões relacionadas ao vermelho aumentaram com maior intensidade quando comparadas a excitação em 980nm, indicando que o processo ET_5 é mais eficiente em 808nm.

Como esperado, a variação nas emissões correspondentes ao azul, verde e vermelho em função da concentração de íons Tm^{3+} resultaram em mudanças nos valores triestímulos similares ao ocorrido em 980 nm. No fósforo YNETY 05-05-10 (0,30; 0,49) o valor triestímulo Y é mais intenso quando comparado aos valores X e Z. No entanto, a medida que é adicionado íons Tm^{3+} na matriz tridopada, o valor triestímulo X aumenta, deslocando as coordenadas cromáticas dos fósforos em direção à região do vermelho no espaço CIE. As coordenadas cromáticas para os fósforos são: (0,30; 0,44) para o fósforo YNETY 05-1-10 e (0,37; 0,40) para o fósforo YNETY 05-2-10. A Figura 46a mostra as coordenadas dos fósforos tridopados em que a concentração de íons Tm^{3+} foi modificada. A Figura 46b mostra os valores triestímulos para esses fósforos.

Figura 46 – Gráfico de coordenadas cromáticas (a) e gráfico em barras dos valores triestímulos para as amostras YNETY 05-05-10, YNETY 05-1-10 e YNETY 05-2-10 em 808 nm (b)

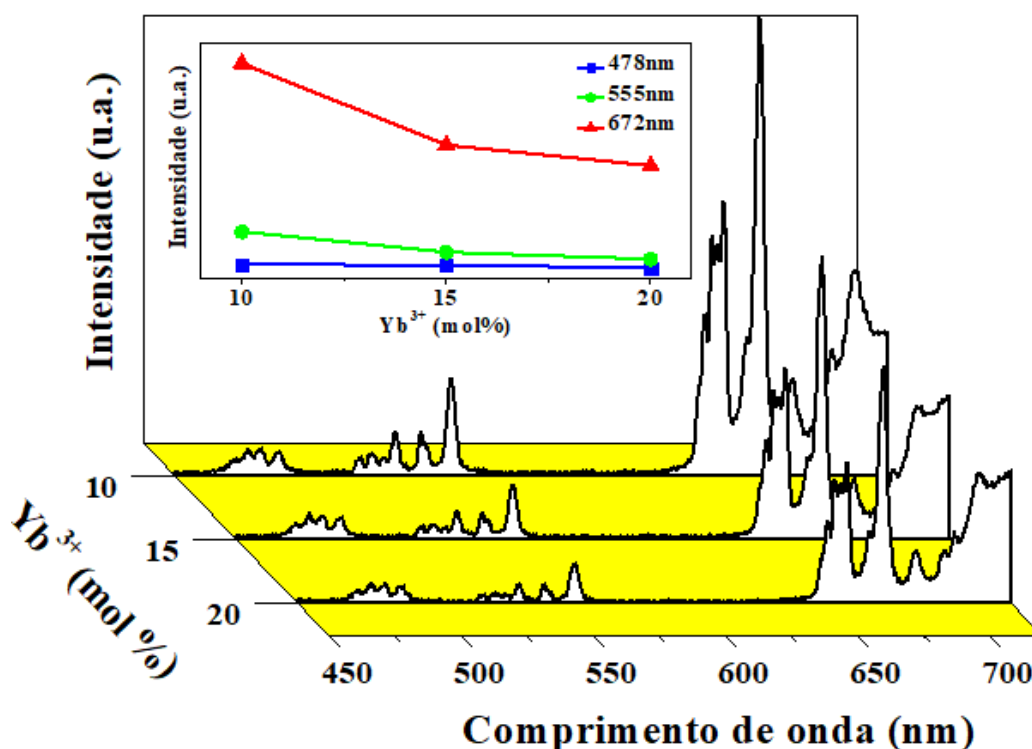


Fonte: o autor

A dependência do espectro de emissão dos fósforos também foi analisada quanto à adição de íons Yb^{3+} na matriz hospedeira. Para isso foi preparada uma série variando a concentração de Yb^{3+} e fixando-se as concentrações de Er^{3+} e Tm^{3+} em 0,5 e 2,0mol%,

respectivamente – $Y_{0,975-x}Tm_{0,02}Er_{0,005}Yb_xNbO_4$ ($x = 10; 15$ e 20 mol%). A Figura 47 mostra o espectro de emissão dos fósforos YNETY 05-2-10, YNETY 05-2-15 e YNETY 05-2-20 excitados em 808 nm utilizando com densidade de potência 15 W/cm^2 .

Figura 47 – Espectro de fluorescência das amostras $Y_{0,975-x}Tm_{0,02}Er_{0,005}Yb_xNbO_4$ ($x = 10; 15$ e 20 mol%) excitadas em 808 nm e variação das emissões 478, 554 e 672 nm em função da concentração de Yb^{3+} (inserção)



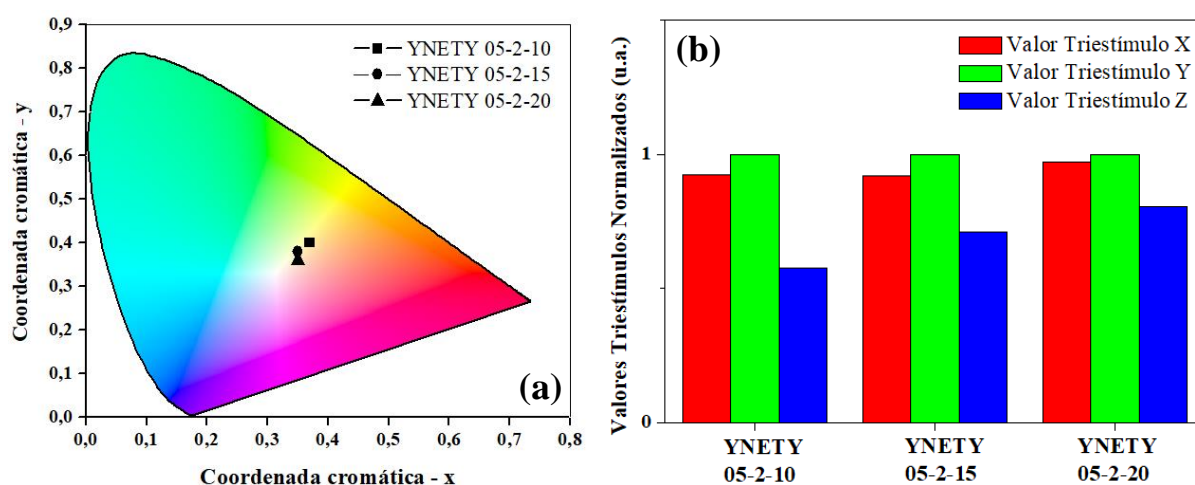
Fonte: o autor

O aumento na concentração de íons Yb^{3+} diminui a intensidade de todas as emissões no visível dos fósforos tridopados, mais intensamente nas emissões relacionadas ao vermelho e em menor intensidade nas emissões relacionadas ao azul. Como foi visto anteriormente, os íons Yb^{3+} interagem com os íons Er^{3+} em 808 nm por um processo de transferência de energia (ET_1) $Er^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$, essa interação diminui as intensidades das emissões relativas ao verde e vermelho dos íons Er^{3+} , mas devido aos processos de BET ($Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$) as emissões verdes são mais afetadas que aquelas no vermelho, aumentando a razão I_R/I_G nos sistemas codopados. Porém esse fenômeno não foi observado nos sistemas tridopados quando a concentração de íons Yb^{3+} aumentou de 10 para 20% em mol, ao contrário, a razão I_R/I_G diminuiu. Na discussão sobre a dependência das emissões com a concentração de íons Tm^{3+} em 808 nm foi comentado que os processo de transferência de energia (ET_3) $Tm^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ (responsável pelo aumento das

emissões no vermelho), aparenta ser bem mais eficiente comparando esse processo em 980 nm, ou seja, podemos supor que o nível emissor do vermelho $^4F_{9/2}$ nos íons Er^{3+} é preenchido mais eficientemente em 808 nm. Entretanto, o processo BET ($Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$) também vai preencher o nível emissor $^4F_{9/2}$ gerando um *quenching* nesse nível, isso explica a supressão dessa emissão quando os íons Yb^{3+} são adicionados nos fósforos tridopados.

A variação nas emissões correspondentes ao azul, verde e vermelho em função da concentração de íons Yb^{3+} e as coordenadas cromáticas dos fósforos tridopados são mostrados na Figura 48a e 48b. O comportamento dos valores triestímulos XYZ se mostraram bastante similares ao observado em 980 nm. O valor triestímulo Z aumentou consideravelmente com a adição de íons Yb^{3+} na matriz hospedeira, apresentando valores bem próximo a do valor triestímulo Y para a dopagem com 20% em mol de Yb^{3+} . O valor triestímulo X aumenta discretamente de intensidade também chegando a valores próximos ao do valor triestímulo Y com a dopagem de 20% em mol de Yb^{3+} . A aproximação dos valores triestímulos X e Z em relação ao valor triestímulo Y com o aumento de íons Yb^{3+} deslocou as coordenadas cromáticas para valores muito próximos ao valor das coordenadas cromáticas do iluminante padrão D65 (0,31; 0,33). As coordenadas cromáticas para os fósforos são: (0,37; 0,40) para o fósforo YNETY 05-2-10, (0,35; 0,38) para YNETY 05-2-15 e (0,35; 0,36) para YNETY 05-2-20.

Figura 48 – Gráfico de coordenadas cromáticas (a) e gráfico em barras dos valores triestímulos para as amostras YNETY 05-2-10, YNETY 05-2-15 e YNETY 05-2-20 em 808 nm (b)

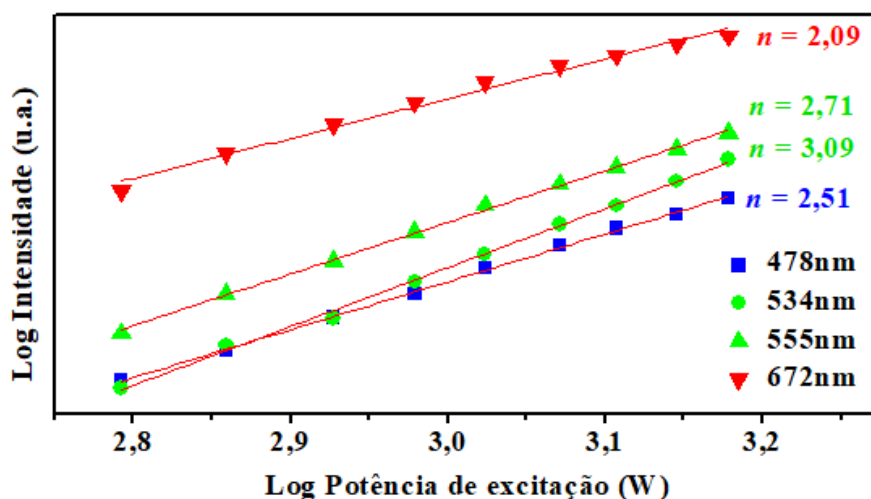


Fonte: o autor

A Figura 49 mostram o gráfico de dependência do log de potência de excitação e o log da intensidade das emissões do fósforo YNETY 05-2-20 em 808 nm. Os valores obtidos a

partir da inclinação da reta (n) são 2,09 para a emissão centrada em 672 nm ($\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 2,71 e 3,09 para a emissão centrada em 555 nm e 534 nm ($\text{Er}^{3+}: {}^4\text{S}_{3/2}, {}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) respectivamente, e 2,51 para a emissão centrada em 478 nm ($\text{Tm}^{3+}: {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$).

Figura 49 – Intensidade das emissões (I_{UC}) em função da potência de excitação da fonte de infravermelho (P_{NIR}) em 808 nm para a amostra YNETY 05-2-20



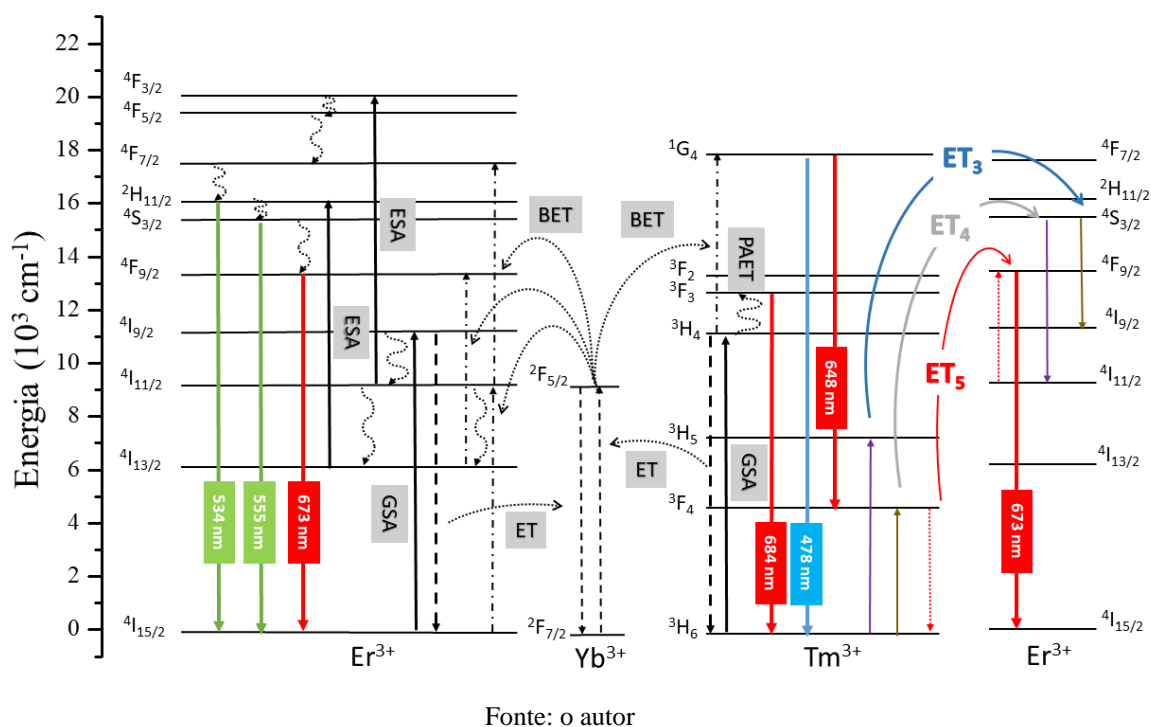
Fonte: o autor

Esses valores sugerem que o mecanismo de preenchimentos dos níveis emissores referentes às emissões no azul e vermelho envolvem um processo de dois fótons. O valor de n para a emissão em 478 nm apresentou valores acima dos valores para o sistema codopado $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ ($n=1,85$) sugerindo algum outro mecanismo de preenchimento do nível emissor ${}^1\text{G}_4$ além daquele descrito em BET_4 ($\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$). Provavelmente, os íons Er^{3+} excitados em ${}^4\text{I}_{9/2}$ (via GSA_1) também transfiram energia (da mesma forma como transferem para os íons Yb^{3+} em ET_1) para os íons Tm^{3+} excitados no nível ${}^3\text{H}_4$ (nível preenchido via GSA_2) preenchendo o nível emissor ${}^1\text{G}_4$. O valor de n para as emissões em 534 e 555 nm sugerem um mecanismo de três fótons. Um mecanismo de preenchimento de três fótons para os níveis emissores ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^2\text{H}_{11/2}$ é algo bastante incomum e a literatura apresenta alguns poucos casos com esse tipo de fenômeno (DONG; SUN; YAN, 2013; WANG *et al.*, 2017), mas em todos os casos é comum o regime de alta densidade de potência na excitação. É provável que um nível de alta energia (${}^4\text{G}_{11/2}$, por exemplo) seja preenchido, e por meio de diversos MARs preencha os níveis emissores ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^2\text{H}_{11/2}$.

O diagrama esquemático de níveis de energia dos íons dopantes Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} e a proposta do mecanismo de conversão ascendente de energia em 808 nm para os fósforos

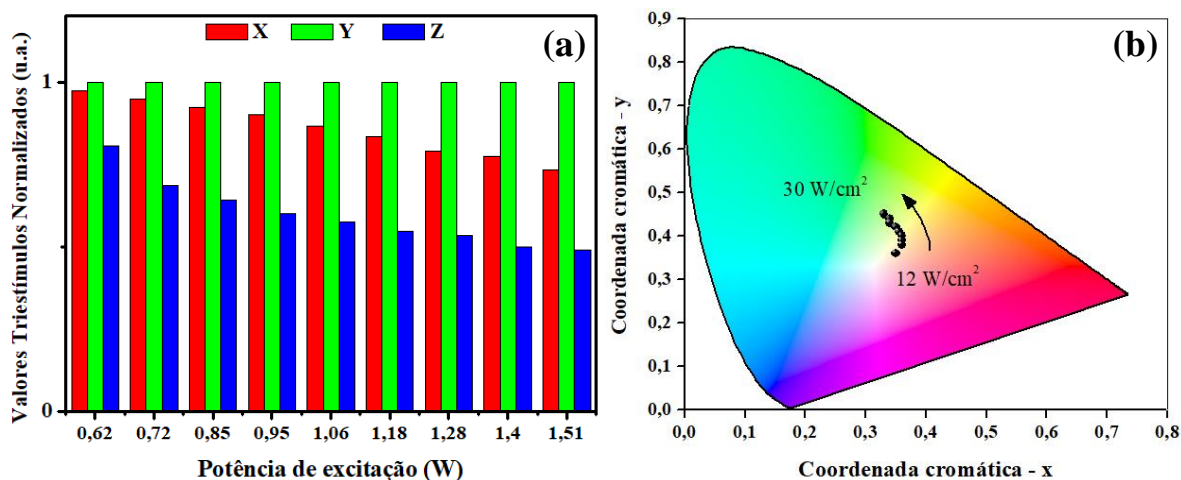
tridopados estão ilustrados na Figura 50.

Figura 50 – Diagrama esquemático de níveis de energia dos íons dopantes e mecanismo de conversão ascendente de energia para os fósforos tridopados em 808nm



É esperado que as coordenadas cromáticas variem com o aumento na potência de excitação, uma vez que as transições que geram as emissões verde tem uma dependência cúbica, enquanto as transições que geram as emissões referentes ao azul e vermelho possuem dependência quadrática. A medida que a potência de excitação aumenta, os valores triestímulos X e Z diminuem em relação valor Y. Essa variação desloca as coordenadas cromáticas do fósforo YNETY 05-2-20 para valores em direção ao verde no espaço CIE. As coordenadas cromáticas (x, y) mudaram de (0,35; 0,36) para (0,33; 0,45) quando a densidade de potência da fonte de excitação aumentou de 12,0 W/cm² para 30 W/cm². A Figura 51a mostra os valores triestímulos normalizados (Y=1,0) em função da potência de excitação. A Figura 51b mostra o deslocamento em direção ao verde das coordenadas cromáticas em função do aumento de potência.

Figura 51 – Gráfico em barras dos valores triestímulos para a amostra YNETY 05-2-20 em função da potência de excitação em 808 nm (a) e gráfico de coordenadas cromáticas (b)



Fonte: o autor

Comparando esses valores com os encontrados em 980 nm, é facilmente percebido que em 980 nm foi alcançado os valores de coordenadas cromáticas próximas de D65 com uma densidade de potência bem menor comparado em 808 nm. Realmente, o processo de conversão ascendente de energia é mais eficiente em 980 nm, devido à ação dos íons Yb^{3+} como sensibilizadores. Entretanto é perceptível que o fósforo YNETY 05-2-20 emite valores próximos ao D65 em ambos comprimentos de excitação.

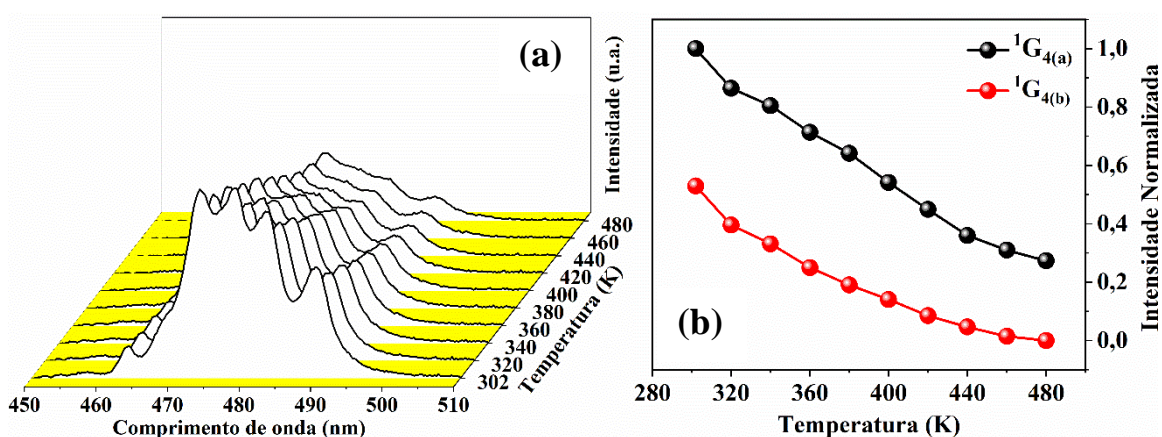
5.5 Sensoriamento óptico de temperatura

Com o intuito de analisar o comportamento das emissões em função da temperatura, medidas de fluorescência foram feitas variando a temperatura de 298 K a 498 K para a amostra tridopada YNETY 05-2-20. Foram encontradas associações no tocante à intensidade das bandas de emissão em função da temperatura nas três áreas do espectro; vermelho, verde e azul. Dentre essas associações foram classificadas como termicamente acopladas os pares ${}^1\text{G}_{4(a)}/{}^1\text{G}_{4(b)} \rightarrow {}^3\text{H}_6 (\text{Tm}^{3+})$ e ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+})$. Além disso foram encontradas três outras associações de pares não termicamente acoplados; ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+})$, ${}^3\text{F}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6 (\text{Tm}^{3+})$, ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+})$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+})$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+})$, ${}^3\text{F}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6 (\text{Tm}^{3+})$. Essas associações são discutidas com maiores detalhes a seguir.

5.5.1 Níveis termicamente acoplados

A Figura 52a mostra a porção de 450 nm a 510 nm dos espectros de emissão relativas a transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ do íon Tm^{3+} para a amostra tridopada YNETY 05-02-20 e a Figura 52b mostra os gráficos de intensidade das emissões referentes às transições $^1G_{4(a)}/^1G_{4(b)} \rightarrow ^3H_6$ em função da temperatura das amostras.

Figura 52 – Porção de 450 nm a 510 nm do espectro de fluorescência da amostra YNETY 05-02-20 em função da temperatura (a) e gráficos de intensidade das emissões referentes às transições $^1G_{4(a)}/^1G_{4(b)} \rightarrow ^3H_6$ em função da temperatura das amostras (b)



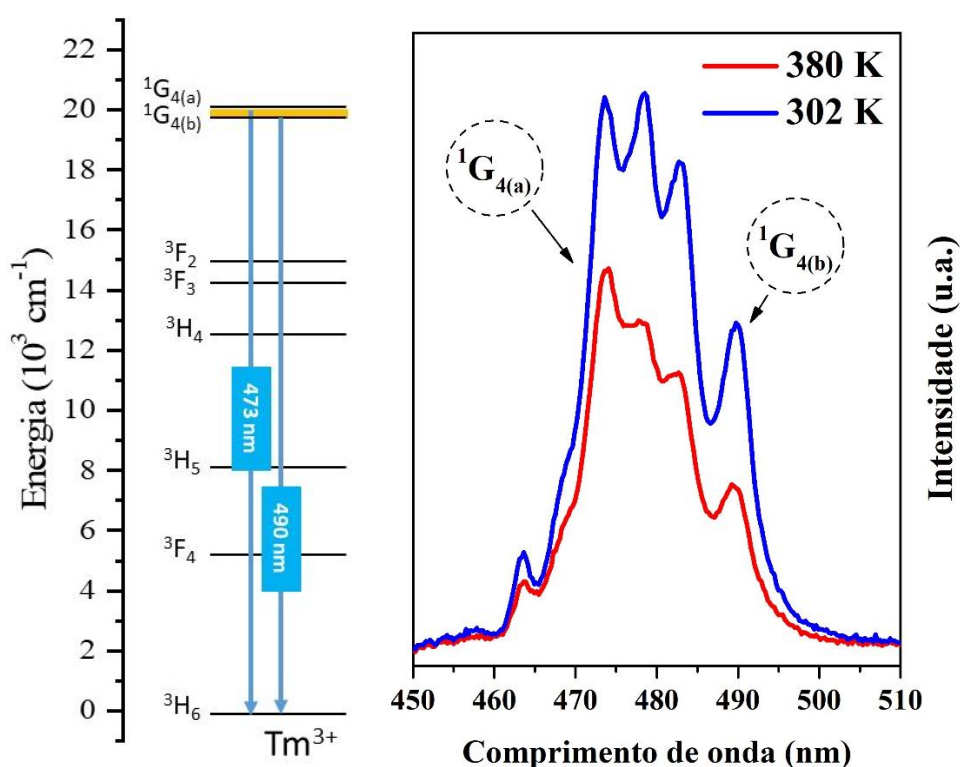
Fonte: o autor

Para facilitar o entendimento dos fenômenos que ocorrem nas emissões da amostra tridopada nas regiões referentes à transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, a banda entre 460 e 500 nm foi dividida em duas partes: $^1G_{4(a)}$ e $^1G_{4(b)}$ com o objetivo de designar dois diferentes subníveis Stark presentes no nível 1G_4 . Portanto, o pico centrado em 473 nm é referente à transição $^1G_{4(a)} \rightarrow ^3H_6$, enquanto o pico centrado em 490 nm é referente à transição $^1G_{4(b)} \rightarrow ^3H_6$. É possível observar no gráfico anterior que o pico referente à transição $^1G_{4(b)} \rightarrow ^3H_6$ (490 nm) tem sua intensidade suprimida com o aumento da temperatura, entretanto, para o pico referente à transição $^1G_{4(a)} \rightarrow ^3H_6$ (473 nm) é possível constatar que ocorre também uma supressão da emissão, porém com menor intensidade se comparada a transição $^1G_{4(b)} \rightarrow ^3H_6$.

Esse fenômeno pode ser correlacionado à baixa diferença de energia entre os subníveis Stark $^1G_{4(a)}$ e $^1G_{4(b)}$, que devido ao aumento da temperatura, causa uma redistribuição populacional do nível 1G_4 , ou seja, do subnível inferior $^1G_{4(b)}$ para o subnível superior $^1G_{4(a)}$ através da excitação térmica. Portanto, os subníveis $^1G_{4(a)}$ e $^1G_{4(b)}$ são termicamente acoplados e seguem a distribuição populacional de Boltzmann. A Figura 53 mostra o diagrama esquemático de energia do íon Tm^{3+} ressaltando as transições $^1G_{4(a)}$ e $^1G_{4(b)}$ para o nível

fundamental 3H_6 e um gráfico mostrando mais claramente a diferença de intensidade entre os picos centrados em 473 e 490 nm para a amostra YNETY 05-2-20. Resultados similares na literatura foram relatados em outros trabalhos com matrizes vítreas e cerâmicas quando dopadas com íons Tm^{3+} e Yb^{3+} (CHEN *et al.*, 2018b; PEREIRA *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2020)

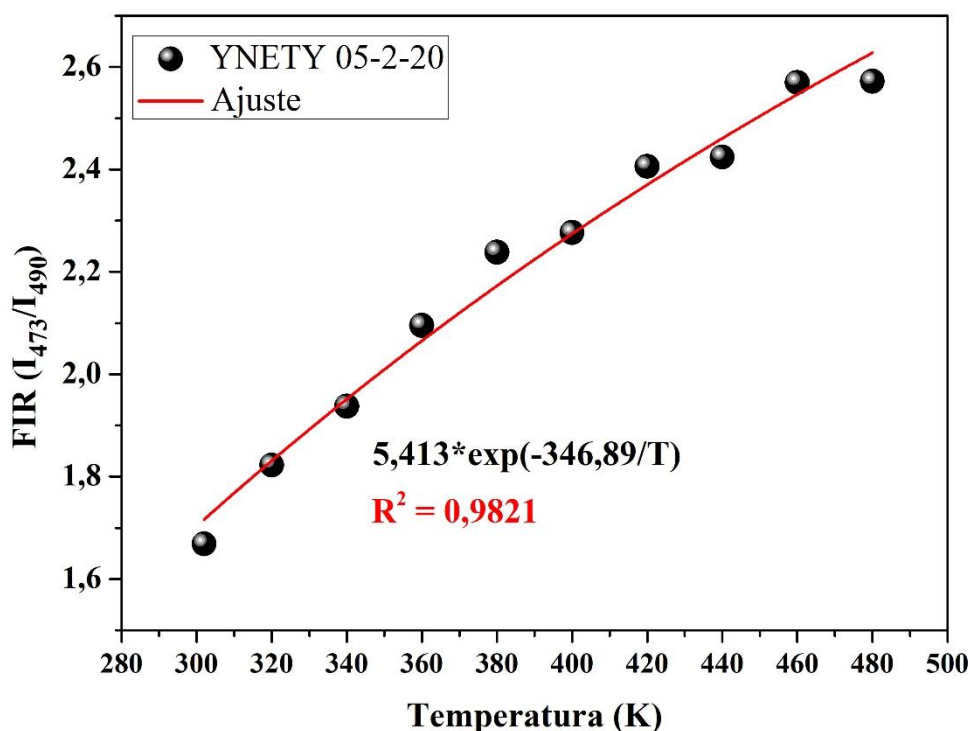
Figura 53 – Diagrama esquemático de energia do íon Tm^{3+} ressaltando as transições $^1G_{4(a)}$ e $^1G_{4(b)}$ para o nível fundamental 3H_6 e porção entre 450 e 510 nm dos espectros de fluorescência da amostra YNETY 05-2-20 nas temperaturas de 302 e 380 K



Fonte: o autor

A Figura 54 mostra o gráfico de razão entre as intensidades das emissões provenientes dos níveis termicamente acoplados $^1G_{4(a)}$ e $^1G_{4(b)}$ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20. Considerando que os níveis são termicamente acoplados, a equação de Boltzmann (Equação 19) foi utilizada para calcular o ajuste e definir uma função matemática capaz de reger o comportamento de FIR para a amostra dentro do intervalo de temperatura utilizado nos experimentos.

Figura 54 – Gráfico FIR provenientes dos níveis TCL ${}^1G_{4(a)}$ e ${}^1G_{4(b)}$ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20

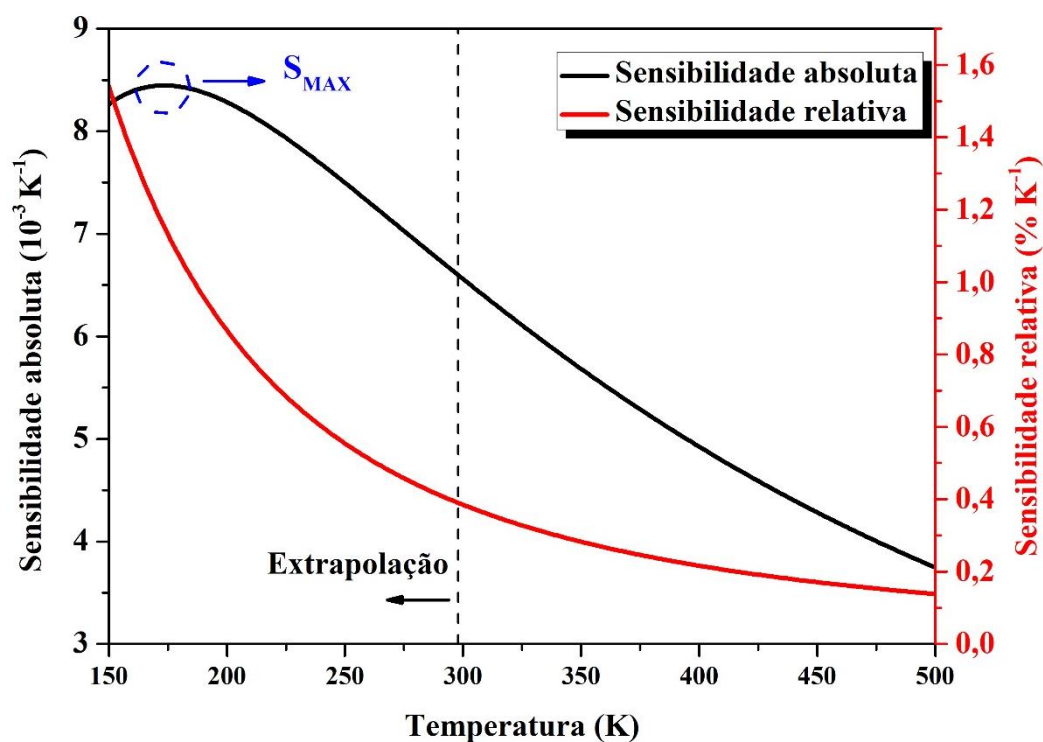


Fonte: o autor

O termo $\Delta E/k$ na equação de ajuste mostrada anteriormente antecipa o comportamento da sensibilidade absoluta das amostras tridopadas, uma vez que essa sensibilidade é, matematicamente, a derivada das equações FIR em função da temperatura absoluta (T). O valor calculado para ΔE a partir do termo $\Delta E/k$ da equação de ajuste é próximo ao valor a diferença de energia entre os níveis emissores ${}^1G_{4(a)}$ e ${}^1G_{4(b)}$, que é aproximadamente 370 cm^{-1} .

A Figura 55 mostra os gráficos de sensibilidade absoluta e relativa obtidos a partir das equações de ajuste FIR para a amostra tridopada. Uma extrapolação foi realizada para prever o comportamento das curvas em temperaturas abaixo das realizadas nos experimentos desse trabalho.

Figura 55 – Sensibilidade absoluta e relativa para a amostra YNETY 05-2-20 provenientes dos níveis TCL $^1G_{4(a)}$ e $^1G_{4(b)}$



Fonte: o autor

A sensibilidade absoluta máxima encontrada para os níveis emissores termicamente acoplados $^1G_{4(a)}$ e $^1G_{4(b)}$ na amostra tridopada é de $8,45 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ em 173 K (extrapolação) e $6,56 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ em 300 K com sensibilidade relativa de $0,39\% K^{-1}$ (em 300 K). A temperatura de sensibilidade máxima extrapolada é menor quando comparada a outros trabalhos na literatura envolvendo esses níveis termicamente acoplados, indicando que possivelmente esse tipo de sensor tenha ótima aplicabilidade em criosensores. Além disso, esse valor de sensibilidade absoluta envolvendo os níveis emissores $^1G_{4(a)}$ e $^1G_{4(b)}$ está acima de muitos materiais citados na literatura, como mostram os dados da Tabela 10.

Tabela 10 – Sensores ópticos de temperatura por processos *upconversion*, utilizando os níveis TCL ${}^1G_{4(a)}$ e ${}^1G_{4(b)}$ e seus respectivos valores de sensibilidade absoluta e temperatura máxima

Material	S_{MAX} ($10^{-3} K^{-1}$)	T_{MAX} (K)	Referência
YNbO ₄ :0,5%Er ³⁺ /2%Tm ³⁺ /20%Yb ³⁺	8,45* 6,56	173* 300	Esse trabalho
BaMoO ₄ :0,3%Er ³⁺ /0,5%Tm ³⁺ /1%Yb ³⁺	16,2	458	(SONI; RAI, 2018)
Y ₂ O ₃ :0,1%Tm ³⁺ /5%Yb ³⁺	3,2	344	(CHEN <i>et al.</i> , 2018b)
Y ₂ O ₃ :0,25%Tm ³⁺ /5%Yb ³⁺	3,5	303	(LI <i>et al.</i> , 2012a)
KLuF ₄ :0,5%Tm ³⁺ /24%Yb ³⁺	2,1	303	(MIN <i>et al.</i> , 2017)
BaYb _x Y _(1-x) F ₅	3,6	303	(ZHU <i>et al.</i> , 2020)
Ba ₅ Gd ₈ Zn ₄ O ₂₁ :21%Yb ³⁺ /0,3%Tm ³⁺	6,1	300	(SUO <i>et al.</i> , 2015)
NaNbO ₃ :1%Tm ³⁺ /0,5%Yb ³⁺	8	**	(PEREIRA <i>et al.</i> , 2015)

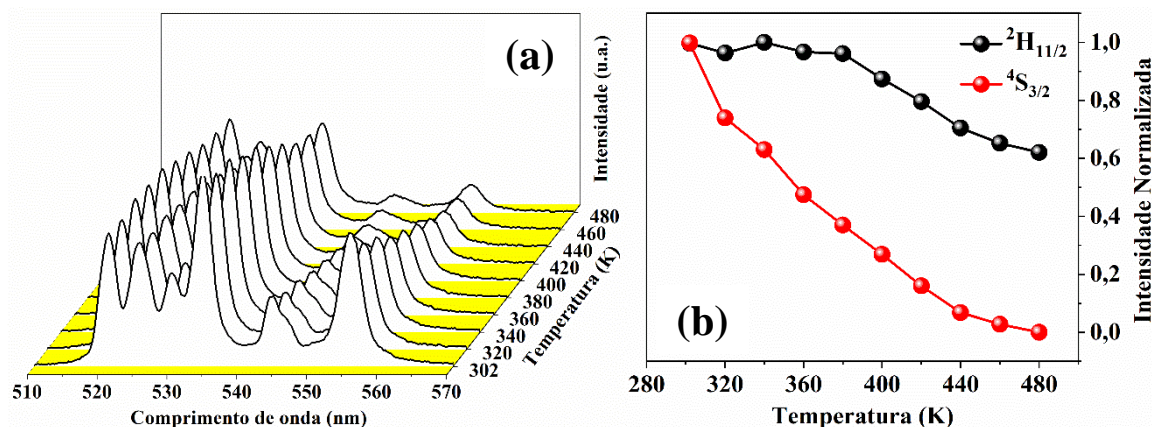
* Extrapolado

** Não foi informado

Fonte: o autor

A Figura 56a mostra a porção de 510 nm a 570 nm dos espectros de emissão relativas as transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er³⁺ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20 e a Figura 57b mostra os gráficos de intensidade das emissões referentes às transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em função da temperatura das amostras.

Figura 56 – Porção de 510 nm a 570 nm do espectro de fluorescência da amostra YNETY 05-02-20 em função da temperatura e gráficos de intensidade das emissões referentes às transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em função da temperatura das amostras



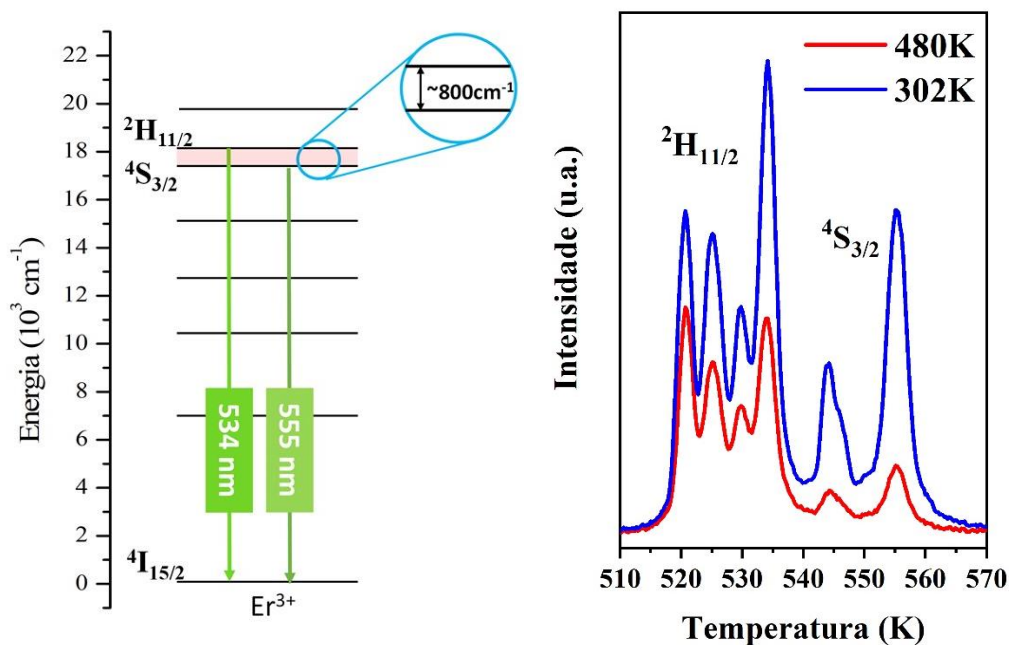
Fonte: o autor

É possível observar no gráfico anterior que o pico referente à transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (555 nm) tem sua intensidade suprimida com o aumento da temperatura, entretanto, para o pico referente à transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (534 nm) é possível observar que ocorre também uma supressão da emissão, entretanto com menor intensidade se comparada a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Não foi observada mudança na posição dos picos.

O mesmo comportamento observado nos níveis emissores ${}^1G_{4(a)}$ e ${}^1G_{4(b)}$ pode ser novamente observado nos níveis ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$. Por possuírem uma baixa diferença de energia, esses níveis são considerados termicamente acoplados, ou seja, o aumento da temperatura ocasiona uma redistribuição populacional nos níveis emissores ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$, onde o nível maior energético ${}^2H_{11/2}$ é populado pelo nível menos energético ${}^4S_{3/2}$ através de mecanismos por assistência de fônons da rede cristalina. Entretanto, com o aumento da temperatura, mecanismos de relaxações multifônicas passam a ser mais relevantes, depopulando o nível emissor ${}^2H_{11/2}$, porém, em menor intensidade quando comparado ao nível emissor ${}^4S_{3/2}$.

A Figura 57 mostra o diagrama esquemático de energia do íon Er^{3+} ressaltando as transições ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ para o nível fundamental ${}^4I_{15/2}$ e um gráfico mostrando mais claramente a diferença de intensidade entre os picos centrados nos comprimentos de onda 534 e 555 nm para a amostra YNETY 05-2-20. Resultados similares na literatura foram relatados em outros trabalhos com matrizes vítreas e cerâmicas quando dopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} (CHENG *et al.*, 2020; SONI; RAI, 2017; TIAN *et al.*, 2016).

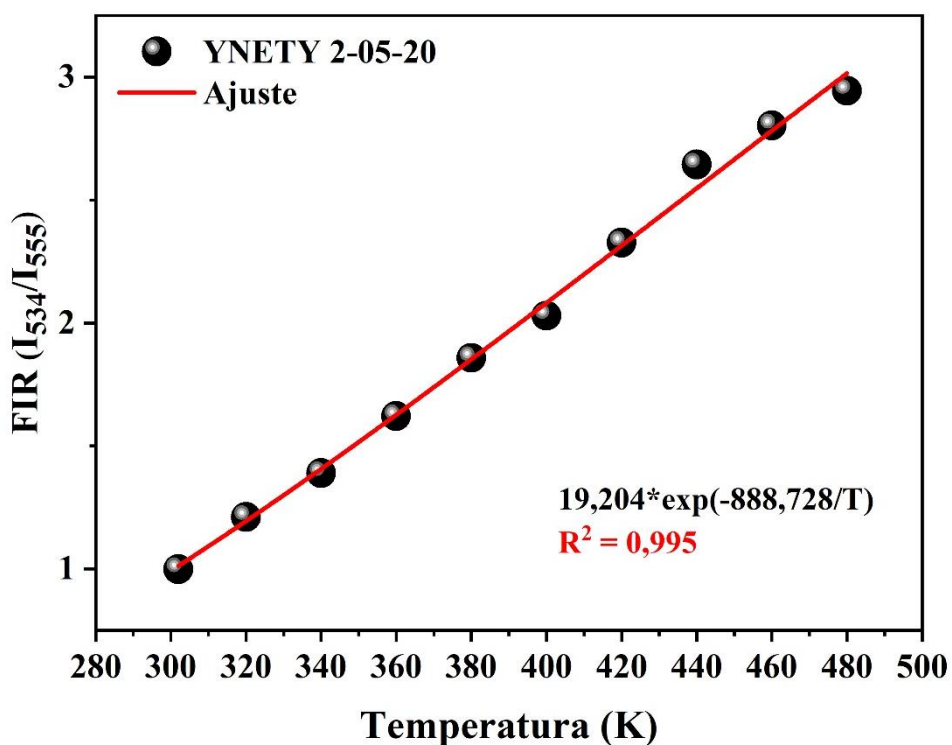
Figura 57 – Diagrama esquemático de energia do íon Er^{3+} ressaltando as transições ${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$ para o nível fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ e porção entre 510 e 570 nm dos espectros de fluorescência da amostra YNETY 05-2-20 nas temperaturas de 302 e 480 K



Fonte: o autor

A Figura 58 mostra o gráfico de razão entre as intensidades das emissões provenientes dos níveis termicamente acoplados ${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20. Considerando que os níveis são termicamente acoplados, a equação de Boltzmann (Eq.19) foi utilizada para calcular o ajuste, e definir uma função matemática capaz de reger o comportamento de FIR para a amostra dentro do intervalo de temperatura utilizado nos experimentos.

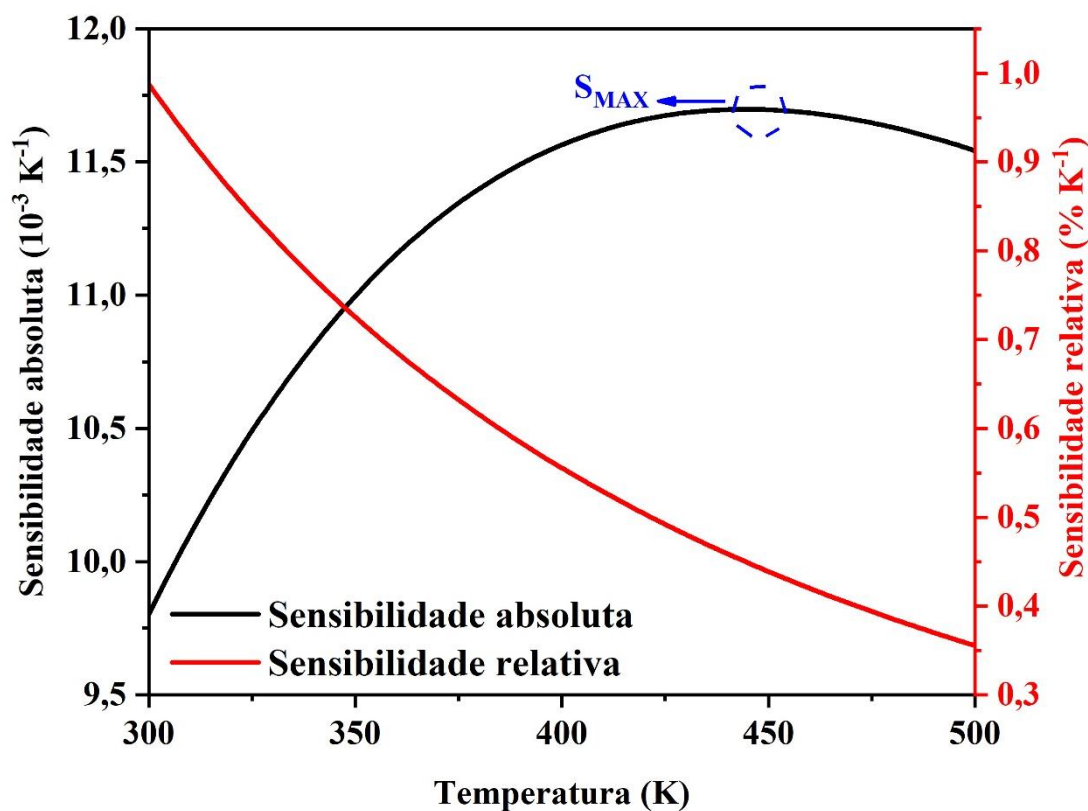
Figura 58 – Gráfico FIR provenientes dos níveis TCL $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20



Fonte: o autor

O valor calculado para ΔE a partir do termo $\Delta E/k$ da equação de ajuste é próximo ao valor a diferença de energia entre os níveis emissores $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$, que é aproximadamente 800 cm^{-1} . A Figura 59 mostra os gráficos de sensibilidade absoluta e relativa obtidos a partir das equações de ajuste FIR para a amostra tridopada.

Figura 59 – Sensibilidade absoluta e relativa para a amostra YNETY 05-2-20 provenientes dos níveis TCL ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$



Fonte: o autor

A sensibilidade absoluta máxima encontrada para os níveis emissores termicamente acoplados ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ na amostra tridopada é de $11,7 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ em 444 K com sensibilidade relativa de $0,45\% K^{-1}$. A sensibilidade absoluta máxima dos níveis TCL ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ é maior que a sensibilidade máxima para os níveis TCL ${}^1G_{4(a)}$ e ${}^1G_{4(b)}$, fato já esperado uma vez que a diferença de energia (ΔE) entre os níveis ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ é maior quando comparada aos níveis ${}^1G_{4(a)}$ e ${}^1G_{4(b)}$, entretanto, a temperatura máxima envolvendo os níveis emissores TCL do íon Er^{3+} é maior (273 K de diferença) quando comparada a temperatura máxima nos níveis emissores TCL do íon Tm^{3+} . A Tabela 11 compara os valores de sensibilidade encontrados para os níveis TCL ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ na amostra YNETY 05-2-20 com outros trabalhos reportados na literatura, mostrando que os valores encontrados são próximos aos valores relatados na literatura.

Tabela 11 – Sensores ópticos de temperatura por processos upconversion, utilizando os níveis TCL $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ e seus respectivos valores de sensibilidade absoluta e temperatura máxima

Material	S_{MAX} ($10^{-3} K^{-1}$)	T_{MAX} (K)	Referência
YNbO ₄ :0,5%Er ³⁺ /2%Tm ³⁺ /20%Yb ³⁺	11,7	444	Esse trabalho
YNbO ₄ :2%Er ³⁺ /1%Yb ³⁺	7,2	406	(TIAN <i>et al.</i> , 2016)
LaNbO ₄ :1%Er ³⁺ /10%Yb ³⁺	8,1	430	(CHENG <i>et al.</i> , 2020)
BaMoO ₄ :1%Er ³⁺ /5%Yb ³⁺	11,1	493	(LIU <i>et al.</i> , 2019c)
Ca _{0.98} Na _{0.02} MoO ₄ : 1%Er ³⁺ /8%Yb ³⁺	14,2	536	(PANG <i>et al.</i> , 2019)
SrMoO ₄ : 0,3%Er ³⁺ /2%Yb ³⁺	25,5	543	(SONI; RAI, 2017)

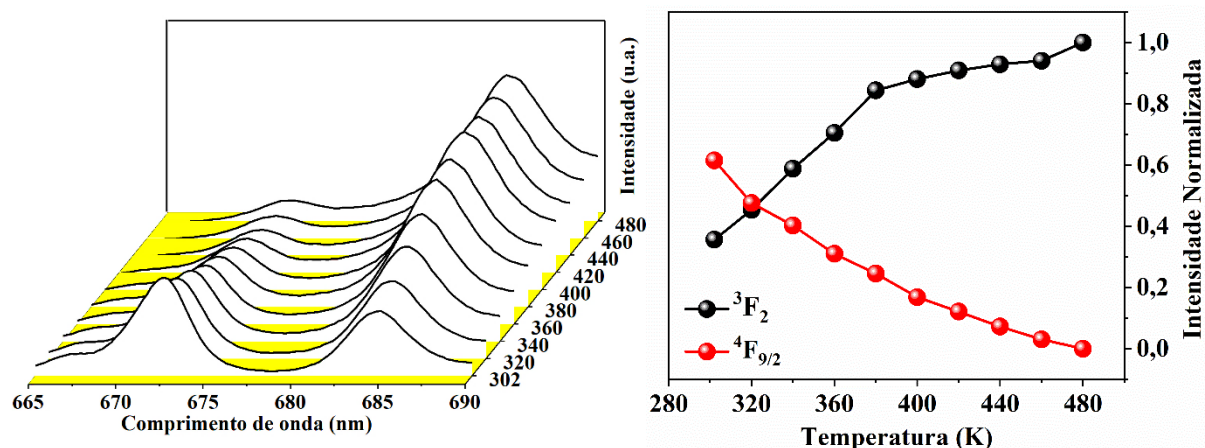
Fonte: o autor

5.5.2 Níveis não termicamente acoplados

Na seção anterior foram discutidos os dois pares de níveis termicamente acoplados encontrados nesse trabalho para a amostra YNETY 05-2-20. Portanto, nessa seção serão discutidos os pares de níveis não termicamente acoplados que foram encontrados no estudo de sensoriamento óptico da amostra citada.

O primeiro par NTCL a ser discutido será o par $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er³⁺)/ $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ (Tm³⁺) correspondente às transições centradas em 672 nm e 684 nm, respectivamente. A Figura 60 mostra a porção de 665 nm a 690 nm dos espectros de emissão relativas às transições $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er³⁺ e $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ do íon Tm³⁺ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20 e gráficos de intensidade das emissões referentes às transições $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er³⁺)/ $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ (Tm³⁺) em função da temperatura das amostras.

Figura 60 – Porção de 665nm a 690 nm do espectro de fluorescência da amostra YNETY 05-02-20 em função da temperatura e gráficos de intensidade das emissões referentes às transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (Er^{3+})/ ${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$ (Tm^{3+}) em função da temperatura das amostras



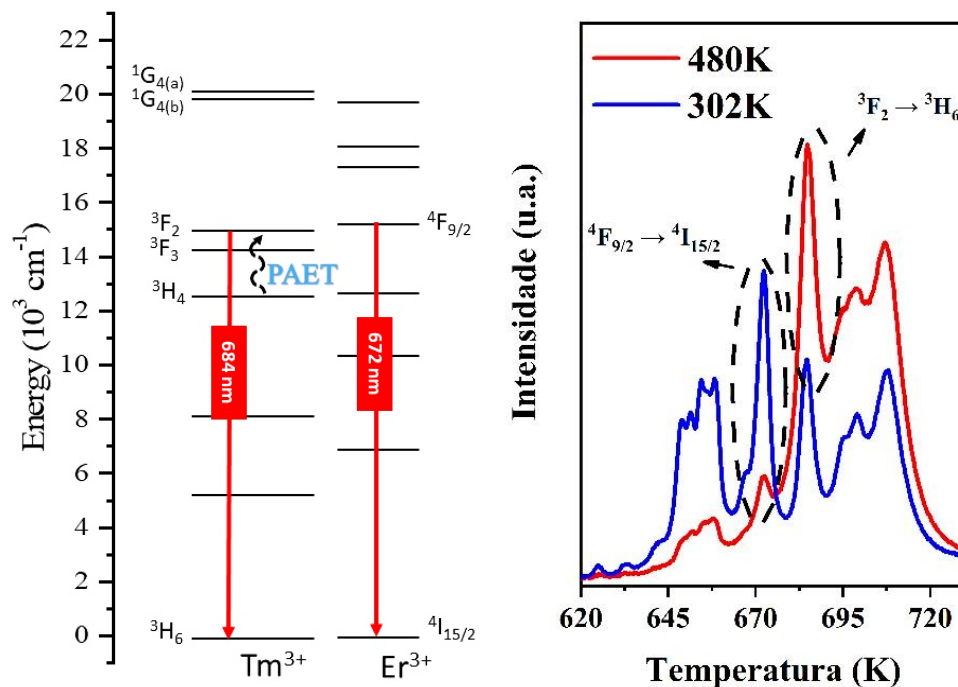
Fonte: o autor

É possível observar no gráfico anterior que o pico referente à transição ${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$ (684 nm) tem sua intensidade aumentada com o aumento da temperatura, entretanto, para o pico referente à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (672nm) tem sua emissão supressão suprimida com o aumento da temperatura da amostra.

Durante a discussão sobre os mecanismos envolvendo as amostras tridopadas excitadas em 808 nm, verificou-se um mecanismo capaz de popular o nível emissor ${}^3F_{2,3}$ a partir do nível 3H_4 e da assistência de fônons da rede hospedeira (PAET). Esse mesmo mecanismo é, provavelmente, responsável pelo aumento da intensidade da emissão em 684 nm, considerando que com o aumento da temperatura da amostra, ocorre uma maior probabilidade de ocorrência desse mecanismo. Esse mesmo mecanismo explica também a supressão das emissões relativas à transição ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ com o aumento da temperatura sob excitação em 980 nm, uma vez que o nível 3H_4 preenche o nível emissor 1G_4 via mecanismo ETU (CHEN *et al.*, 2017).

A Figura 61 mostra o diagrama esquemático de energia dos íons Er^{3+} e Tm^{3+} ressaltando as transições ${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e um gráfico mostrando claramente a diferença de intensidade entre os picos centrados em 672 e 684 nm para a amostra YNETY 05-2-20.

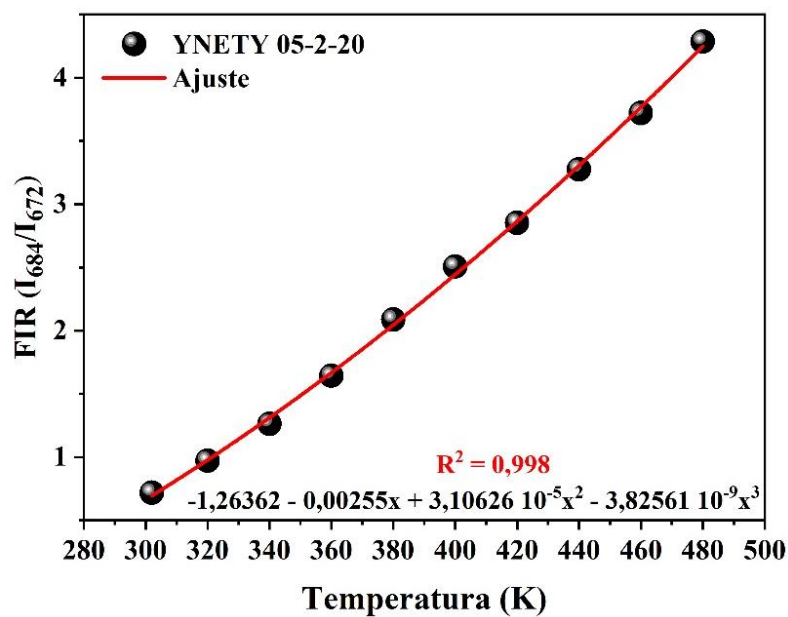
Figura 61 – Diagrama esquemático de energia dos íons Er^{3+} e Tm^{3+} ressaltando as transições ${}^3\text{F}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e porção entre 620 e 725 nm dos espectros de fluorescência da amostra YNETY 05-2-20 nas temperaturas de 302 e 480 K



Fonte: o autor

A Figura 62 mostra o gráfico de razão entre as intensidades das emissões provenientes dos níveis não termicamente acoplados ${}^3\text{F}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20. Considerando que os níveis não são termicamente acoplados, é utilizada uma equação de ajuste que melhor represente o observado, equação que não necessariamente precise ser a equação de Boltzmann. A razão FIR para esses níveis NTCL foi melhor ajustada com uma equação polinomial cúbica, semelhantemente ao observado em outros trabalhos envolvendo esses níveis emissores NTCL (CHEN *et al.*, 2017; LU *et al.*, 2016).

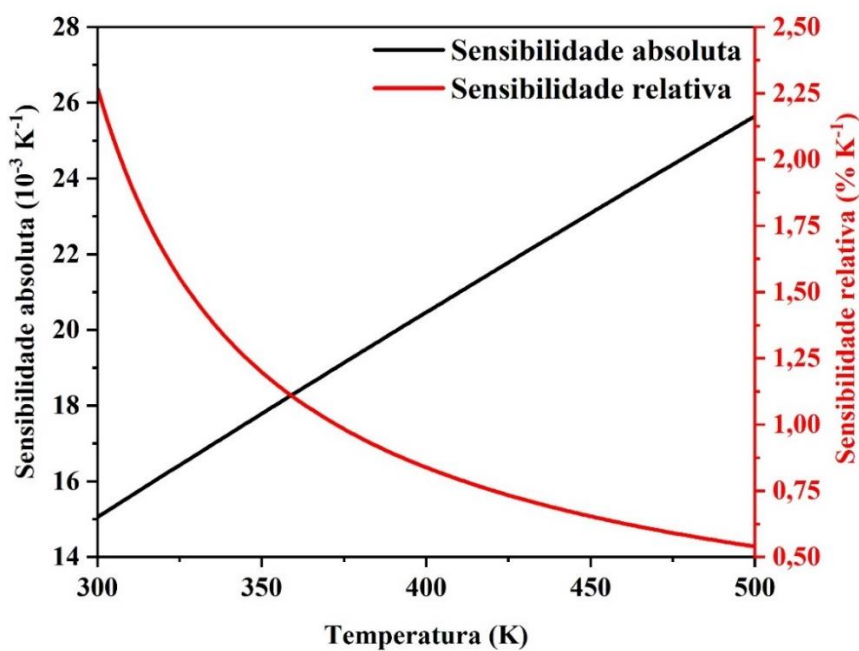
Figura 62 – Gráfico FIR provenientes dos níveis NTCL $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20



Fonte: o autor

A Figura 63 mostra os gráficos de sensibilidade absoluta e relativa obtidos a partir das equações de ajuste FIR para a amostra tridopada.

Figura 63 – Sensibilidade absoluta e relativa para a amostra YNETY 05-2-20 provenientes dos níveis NTCL $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$



Fonte: o autor

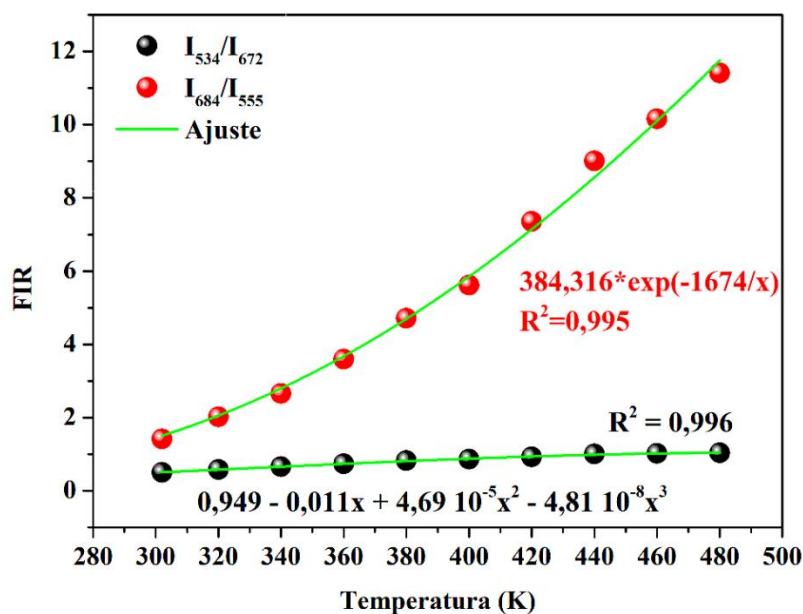
A sensibilidade absoluta máxima encontrada para os níveis emissores termicamente não acoplados 3F_2 e $^4F_{9/2}$ na amostra tridopada é de $2,56 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ em 500 K com sensibilidade relativa de $0,53\% \text{ K}^{-1}$. A sensibilidade absoluta máxima dos níveis NTCL 3F_2 e $^4F_{9/2}$ é maior que a sensibilidade máxima para os níveis TCL $^1G_{4(a)}/^1G_{4(b)}$ e $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$ e esse fenômeno é observado em diversos trabalhos quando comparados níveis NTCL e TCL, uma vez que, no caso dos níveis NTCL não há restrição quanto ao gap de energia entre os níveis emissores. Ademais, a temperatura máxima envolvendo esses níveis NTCL é maior comparada aos níveis TCL, indicando boa sensibilidade em temperaturas acima de 500 K.

Devido à natureza das matrizes hospedeiras utilizadas no estudo de sensoriamento térmico, nos sistemas tridopados $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, não é fácil diferenciar as transições dos níveis emissores $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ que por serem muito próximos acabam sofrendo convolução espectral, principalmente nas matrizes hospedeiras sintetizadas por métodos químicos (sol-gel, por exemplo). Portanto, essa é provavelmente uma das causas de serem escassos os trabalhos discutindo esses níveis NTCL. Entretanto, podemos destacar o trabalho de Chen *et al.* (CHEN *et al.*, 2017) o qual obteve a sensibilidade absoluta de $1,89 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ com a matriz YF_3 e Lu *et al.* (LU *et al.*, 2016) que obtiveram a sensibilidade absoluta de $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ com a matriz NaLuF_4 .

Como já foi comentado nessa sessão, algumas transições observadas na amostra tridopada YNETY 05-2-20 têm suas intensidades aumentadas com o aumento da temperatura ($^2H_{11/2}$ e 3F_2) enquanto que outras as intensidades diminuem ($^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$), podendo, assim, estarem correlacionadas.

A Figura 64 mostra o gráfico de razão entre as intensidades das emissões provenientes dos pares de níveis NTCL $^2H_{11/2}/^4F_{9/2}$ e $^3F_2/^4S_{3/2}$ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20. A razão FIR para os níveis NTCL $^2H_{11/2}/^4F_{9/2}$ foi melhor ajustada com uma equação polinomial cúbica, enquanto que a razão FIR para os níveis NTCL $^3F_2/^4S_{3/2}$ foi melhor ajustada com uma equação exponencial. As equações utilizadas para o ajuste podem ser observadas na Figura 64.

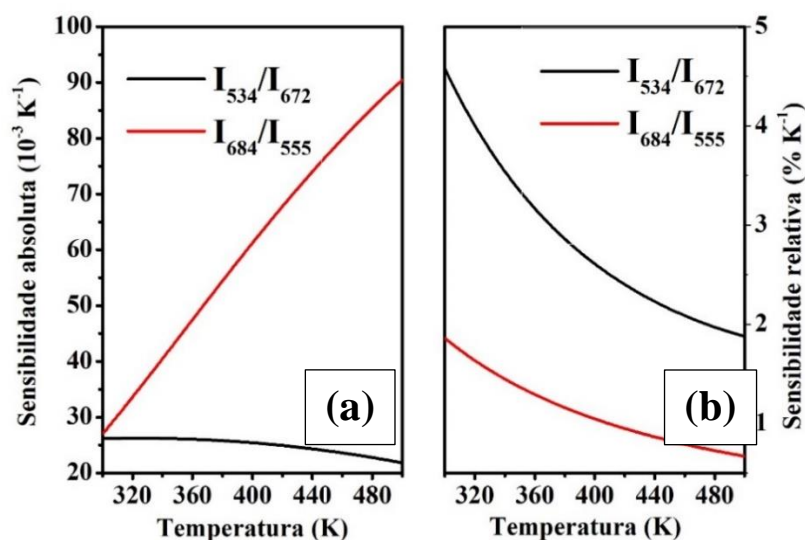
Figura 64 – Gráficos FIR provenientes dos pares de níveis NTCL $^2H_{11/2}/^4F_{9/2}$ e $^3F_2/^4S_{3/2}$ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20



Fonte: o autor

A Figura 65a mostra os gráficos de sensibilidade absoluta e a Figura 65b mostra os gráficos de sensibilidade relativa obtidos a partir das equações de ajuste FIR para a amostra tridopada.

Figura 65 – Gráficos de sensibilidade absoluta (a) e gráficos de sensibilidade relativa (b) provenientes dos pares de níveis NTCL $^2H_{11/2}/^4F_{9/2}$ e $^3F_2/^4S_{3/2}$ para a amostra tridopada YNETY 05-2-20



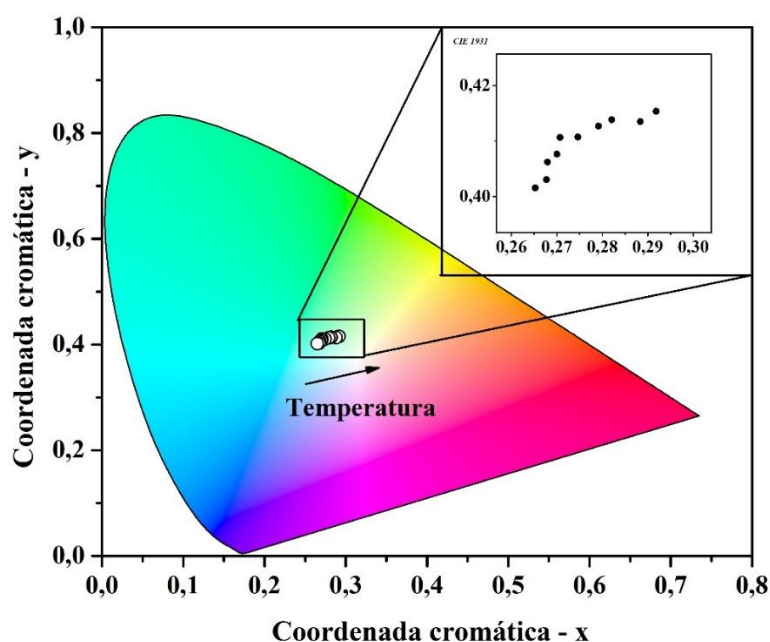
Fonte: o autor

A sensibilidade absoluta máxima encontrada para os níveis NTCL ${}^2H_{11/2}/{}^4F_{9/2}$ na amostra tridopada é de $2,64 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ em 330 K com sensibilidade relativa de $3,8\% \text{ K}^{-1}$. A sensibilidade absoluta máxima encontrada para os níveis NTCL ${}^3F_2/{}^4S_{3/2}$ na amostra tridopada é de $9,05 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ em 500 K com sensibilidade relativa de $0,67\% \text{ K}^{-1}$. Esses valores encontrados de sensibilidade são maiores quando comparados com alguns trabalhos publicados envolvendo esses níveis NTCL (LIU *et al.*, 2019a, 2019b), entretanto foram encontrados outros trabalhos com valores maiores de sensibilidade, como o trabalho publicado por Xu *et al.* (XU *et al.*, 2020) que obtiveram a sensibilidade de $5,02 \text{ K}^{-1}$ com a matriz $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ e Zhang *et al.* (ZHANG *et al.*, 2019) que obtiveram a sensibilidade de $1,12 \text{ K}^{-1}$ com a matriz $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, ambos a partir dos níveis NTCL ${}^2H_{11/2}/{}^4F_{9/2}$.

5.5.3 Coordenadas Cromáticas

O estudo de sensoriamento óptico mostrou uma forte dependência de alguns grupos de emissões para a amostra YNETY 05-2-20 em função da temperatura. A Figura 66 mostra o gráfico de coordenadas cromáticas da amostra YNETY 05-2-20 nas temperaturas usadas no estudo.

Figura 66 – Gráfico de coordenadas cromáticas da amostra YNETY 05-2-20 em função da temperatura



Fonte: o autor

Com o aumento da temperatura, emissões na região do azul e verde sofreram uma diminuição nas emissões, como já visto anteriormente. Entretanto, na região vermelho do espectro de emissão da amostra YNETY 05-2-20, mais especificamente em 684 nm, há um aumento substancial das emissões nessa região. Portanto, como é observado no gráfico da Figura 66, as coordenadas cromáticas são levemente deslocadas para a região do vermelho no gráfico CIE.

É preciso notar que, apesar de ocorrerem mudanças nas coordenadas cromáticas com o aumento da temperatura, essas mudanças não impactam severamente nas coordenadas cromáticas a ponto de desconsiderar a aplicação sugerida para a amostra YNETY 05-2-20 como um potencial fósforo para aplicação em LEDs emissores de luz branca por processos *upconversion*. A Tabela 12 informa as coordenadas cromáticas nas temperaturas testadas para a amostra YNETY 05-2-20.

Tabela 12 – Coordenadas cromáticas nas temperaturas testadas para a amostra YNETY 05-2-

20

Temperatura (K)	Coordenada cromática x	Coordenada cromática y
480	0,292	0,415
460	0,288	0,414
440	0,282	0,414
420	0,279	0,413
400	0,275	0,411
380	0,271	0,411
360	0,270	0,408
340	0,268	0,406
320	0,268	0,403
302	0,265	0,402

Fonte: o autor

6 CONCLUSÃO

A síntese utilizando o método reacional do estado sólido de amostras luminescentes de YNbO_4 contendo íons lantanídeos Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} foi realizada com sucesso. Apesar da alta concentração de íons dopantes, a estabilidade estrutural da matriz hospedeira foi mantida, de acordo com os resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização difração de raios X e espectroscopia Raman.

A matriz cerâmica YNbO_4 dopada com os íons lantanídeos Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} mostrou um significativo potencial na aplicação em LEDs emissores de luz branca por processos de conversão ascendente de energia, nos comprimentos de onda 808 e 980 nm. Em ambos os comprimentos de excitação foi observado que o fósforo YNETY 05-2-20 emitiu fluorescência com valores de coordenadas cromáticas muito próximas ao valor de referência, o padrão D65.

Apesar da alta concentração de íons dopantes não ter alterado significativamente a estrutura da matriz hospedeira, mecanismos de relaxação cruzada e transferência de energia entre ativadores foram observados, e como foi exposto, esses processos diminuem a eficiência do processo de conversão ascendente de energia. Entretanto, por suprimir os níveis emissores relativos ao verde e preencher os níveis emissores relativos ao vermelho, o efeito foi benéfico no sentido de alcançar o objetivo de sintetizar um fósforo emissor de luz branca.

Até o presente momento, não há menção na literatura científica de um material que quando excitado em 808 nm e 980 nm (principais comprimentos de excitação em conversão ascendente de energia) emita luz branca com valores bem próximos ao branco padrão, com exceção o material apresentado nesse trabalho. Além disso, o fósforo YNETY 05-2-20, mesmo não sendo um dos mais eficiente no processo de conversão ascendente de energia, atingiu valores de coordenadas cromáticas bem próximas ao D65 com excitação em baixa densidade de potência ($64,5 \text{ mW/cm}^2$ em 980 nm); a menor até o momento reportada na literatura.

Além disso, o fósforo YNETY 05-2-20 mostrou cinco correlações entre pares de bandas de emissão, sendo 2 correlações entre níveis termicamente acopladas e 3 correlações de níveis não termicamente acoplados. O par TCL $^1\text{G}_{4(a)}$ e $^1\text{G}_{4(b)}$ na amostra YNETY apresentou sensibilidade de $8,45 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ em 173K (extrapolação) e $6,56 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ em 300 K com sensibilidade relativa de $0,39\% \text{ K}^{-1}$ (em 300K), valores maiores quando comparados a outros trabalhos envolvendo esses níveis TCL. O par TCL $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ na amostra tridopada apresentou sensibilidade máxima de $1,17 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ em 444 K com sensibilidade relativa de $0,45\% \text{ K}^{-1}$. O par NTCL $^3\text{F}_2$ e $^4\text{F}_{9/2}$ apresentou sensibilidade absoluta máxima de $2,56 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ em

500 K com sensibilidade relativa de 0,53% K⁻¹. O par NTCL ²H_{11/2}/⁴F_{9/2} na amostra tridopada apresentou a sensibilidade máxima de 2,64 10⁻² K⁻¹ em 330K com sensibilidade relativa de 3,8% K⁻¹.

O par NTCL ³F₂/⁴S_{3/2} na amostra tridopada apresentou a sensibilidade máxima de 9,05 10⁻² K⁻¹ em 500 K com sensibilidade relativa de 0,67% K⁻¹, valor promissor quando comparado a outros trabalhos publicados na literatura.

As coordenadas cromáticas da amostra YNETY 05-2-20 mudaram com o aumento da temperatura, com a diminuição das intensidades nas regiões azul e verde e aumento na região vermelho do espectro visível, deslocando sutilmente as coordenadas cromáticas em direção a região vermelho do gráfico de coordenadas CIE. Entretanto essas mudanças não se mostraram drásticas, ao ponto de desconsiderar o potencial do fósforo YNETY 05-2-20 para aplicação em LEDs emissores de luz branca por processos upconversion.

REFERÊNCIAS

- AMBIKA, S.; DEVASENA, M.; NAMBI, I. M. Synthesis, characterization and performance of high energy ball milled meso-scale zero valent iron in Fenton reaction. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 181, p. 847–855, 1 out. 2016.
- AMIRA, Z.; BOUYAHI, M.; EZZEDINE, T. Measurement of Temperature through Raman Scattering. **Procedia Computer Science**, [s.l.], v. 73, p. 350–357, 1 jan. 2015.
- ANDREWS, D. L. **Photonics: Scientific Foundations, Technology and Applications**. [s.l.], Wiley, 2015. v. 4
- ARELLANO, I. *et al.* Luminescence and structural properties of Y(Ta,Nb)O₄:Eu³⁺, Tb³⁺ phosphors. **Materials Chemistry and Physics**, [s.l.], v. 119, n. 1–2, p. 48–51, 2010.
- ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Physical Chemistry**. 11^a ed. London, Oxford University Press, 2017.
- AUZEL, F. Multiphonon Processes, Cross-Relaxation and Up-Conversion in Ion-Activated Solids, Exemplified By Minilaser Materials. **Radiationless Processes**. Springer. [s.l.], p. 213–286, 1980
- 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.
- AUZEL, F. E. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer. **Proceedings of the IEEE**, [s.l.], v. 61, n. 6, p. 758–786, 1973.
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. New York, Taylor Francis, 2003.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. 1. ed. Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- BRITES, C. D. S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. [s.l.], v. 49p. 339–427, 2016.
- BROER, L. J. F.; GORTER, C. J.; HOOGSCHAGEN, J. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. **Physica**, [s.l.], v. 11, n. 4, p. 231–250, 1 dez. 1945.
- BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide Photonics: Shaping the Nanoworld. **Trends in Chemistry**, [s.l.], v. 1, n. 8, p. 751–762, 1 nov. 2019.
- CABRELON, M. D.; ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO₄ via reação em estado sólido. **Cerâmica**, São Paulo, v. 53, n. 325, p. 83–88, jan. 2007.
- CAI, J. *et al.* Up-conversion luminescence and optical thermometry properties of transparent glass ceramics containing CaF₂:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals. **Ceramics International**, [s.l.], v. 42,

n. 12, p. 13990–13995, set. 2016.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: An introduction**. 10^a ed. [s.l.], Wiley, , n. 1, 2018.

CAO, C. *et al.* Up-conversion white light of Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ tri-doped CaF₂ phosphors. **Optics Communications**, [s. l.] v. 281, n. 6, p. 1716–1719, 2008.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: Science and engineering**. Second Ed. Springer New York, 2013.

CHAN, E. M. *et al.* Concentrating and Recycling Energy in Lanthanide Codopants for Efficient and Spectrally Pure Emission: The Case of NaYF₄:Er³⁺/Tm³⁺ Upconverting Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 116, n. 35, p. 10561–10570, 6 set. 2012.

CHEN, D. *et al.* Upconverting luminescence based dual-modal temperature sensing for Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺: YF₃ nanocrystals embedded glass ceramic. **Journal of the European Ceramic Society**, [s.l.], v. 37, n. 15, p. 4939–4945, 1 dez. 2017.

CHEN, G. *et al.* Optical temperature sensing behavior of Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺:Y₂O₃ nanoparticles based on thermally and non-thermally coupled levels. **Optics Communications**, [s.l.], v. 407, p. 57–62, 15 jan. 2018a.

CHEN, G. *et al.* Effects of Tm³⁺ concentration on upconversion luminescence and temperature-sensing behavior in Tm³⁺/Yb³⁺:Y₂O₃ nanocrystals. **Luminescence**, [s.l.], v. 33, n. 7, p. 1262–1267, 3 nov. 2018b.

CHEN, Z. *et al.* Highly efficient up-conversion luminescence in BaCl₂:Er³⁺ phosphors via simultaneous multiwavelength excitation. **Applied Physics Express**, [s.l.], v. 8, n. 3, p. 032301, 1 mar. 2015.

CHENG, X. *et al.* Upconversion Luminescence and Optical Temperature-Sensing Properties of LaNbO₄:Yb³⁺/Er³⁺ Phosphors. **Journal of Electronic Materials**, [s.l.], v. 49, n. 1, p. 518–523, 1 jan. 2020.

CHO, K. *et al.* Upconversion luminescence of Ho³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ tri-doped NaLa(MoO₄)₂ phosphors. **Ceramics International**, [s.l.], v. 41, p. S668–S674, jul. 2015.

CHOI, S. H. *et al.* Effect of gadolinium incorporation on optical characteristics of YNbO₄:Eu³⁺ phosphors for lamp applications. **Journal of Rare Earths**, [s.l.], v. 30, n. 3, p. 205–209, 2012.

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

CROOKES, W. Genesis of the Elements. **Chemical News**, [s.l.], v. 55, p. 83-99, 1887.

ĆULUBRK, S. *et al.* Non-contact thermometry with Dy³⁺ doped Gd₂Ti₂O₇ nano-powders. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 170, p. 395–400, fev. 2016.

DA SILVA, C. M.; BUENO, L. A.; GOUVEIA-NETO, A. S. Er³⁺/Sm³⁺- and Tb³⁺/Sm³⁺-doped glass phosphors for application in warm white light-emitting diode. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s.l.], v. 410, p. 151–154, 15 fev. 2015.

ĐAČANIN, L. R. *et al.* Mechanochemical synthesis of YNbO₄:Eu nanocrystalline powder and its structural, microstructural and photoluminescence properties. **Ceramics International**, [s.l.], v. 40, n. 6, p. 8281–8286, 2014.

DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. **The Journal of Chemical Physics**, [s.l.], v. 21, n. 5, p. 836–850, 23 maio 1953.

DEY, R.; RAI, V. K. Yb³⁺ sensitized Er³⁺ doped La₂O₃ phosphor in temperature sensors and display devices. **Dalton Trans.**, [s.l.], v. 43, n. 1, p. 111–118, 27 nov. 2014.

DING, S. *et al.* Structure, spectroscopic properties and laser performance of Nd:YNbO₄ at 1066 nm. **Optical Materials**, [s.l.], v. 62, p. 7–11, dez. 2016.

DING, W. *et al.* High-temperature fiber-optic Fabry-Perot interferometric sensors. **Review of Scientific Instruments**, [s.l.], v. 86, n. 5, p. 055001, 1 maio 2015.

DONG, H. *et al.* Lanthanide Nanoparticles: From Design toward Bioimaging and Therapy. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 115, n. 19, p. 10725–10815, 14 out. 2015.

DONG, H.; SUN, L.-D.; YAN, C.-H. Basic understanding of the lanthanide related upconversion emissions. **Nanoscale**, [s.l.], v. 5, n. 13, p. 5703, 2013.

DU, P.; LUO, L.; YU, J. S. Low-temperature thermometry based on upconversion emission of Ho/Yb-codoped Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 632, p. 73–77, maio 2015.

DWIVEDI, A.; MISHRA, K.; RAI, S. B. Tm³⁺, Yb³⁺ activated ANbO₄ (A = Y, Gd, La) phosphors: a comparative study of optical properties (downshifting and upconversion emission) and laser induced heating effect. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s.l.], v. 50, n. 4, p. 045602, 2017.

ERDEM, M. *et al.* Bright white up-conversion emission from sol-gel derived Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺: Y₂SiO₅ nanocrystalline powders. **Ceramics International**, [s.l.], v. 41, n. 10, p. 12805–12810, dez. 2015.

ETCHART, I. *et al.* Efficient white light emission by upconversion in Yb³⁺-, Er³⁺- and Tm³⁺-doped Y₂BaZnO₅. **Chemical Communications**, [s.l.], v. 47, n. 22, p. 6263, 2011.

FAÇANHA, M. X. *et al.* Up-conversion emission of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped BaBi₂Nb₂O₉ (BBN) phosphors. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 183, p. 102–107, 2017.

FAÇANHA, M. X. **Propriedades fotoluminescentes da matriz cerâmica BaBi₂Nb₂O₉ (BBN) tri-dopada com Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺**. 2019. Tese (Doutorado em Química) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

FÖRSTER, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. **Annalen der**

Physik, [s.l.], v. 437, n. 1–2, p. 55–75, 16 jan. 1948.

GONÇALVES, N. S. *et al.* Size–strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters**, [s.l.], v. 72, p. 36–38, 1 abr. 2012.

GOODWIN, D. W. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. **Physics Bulletin**, [s.l.], v. 20, n. 12, p. 525–525, dez. 1969.

GUO, H. *et al.* Visible Upconversion in Rare Earth Ion-Doped Gd₂O₃ Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 108, n. 50, p. 19205–19209, dez. 2004.

HAASE, M.; SCHÄFER, H. Upconverting Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 50, n. 26, p. 5808–5829, 2011.

HASSAIRI, M. A. *et al.* Red–green–blue upconversion luminescence and energy transfer in Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ doped YP₅O₁₄ ultraphosphates. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 181, p. 393–399, jan. 2017.

HU, H.; BAI, Y. Upconversion white luminescence of TeO₂:Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 527, p. 25–29, 25 jun. 2012.

INNOVACERA. **Advanced Ceramic World**. Disponível em:

<https://www.innovacera.com/company/profile/attachment/advanced-ceramic-world>. Acesso em: 13 outubro 2019.

JAGOSICH, F. H. **Estudos dos processos de transferência de energia dos íons de Er³⁺ e Ho³⁺ para os íons de Nd³⁺, Tb³⁺ e Eu³⁺ no cristal de LiYF₄ e no vidro ZBLAN para a otimização de meios laser ativos que operam na região de 3 μm**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

JIANG, Z. *et al.* Design, luminescence and energy transfer of single-phased color-tunable YNbO₄: Bi³⁺, Eu³⁺ phosphor for UV pumped white light-emitting diodes. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s.l.], v. 28, n. 4, p. 3630–3636, 3 fev. 2017.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, [s.l.], v. 127, n. 3, p. 750–761, 1 ago. 1962.

JUDD, D. B. *et al.* Spectral Distribution of Typical Daylight as a Function of Correlated Color Temperature. **Journal of the Optical Society of America**, [s.l.], v. 54, n. 8, p. 1031, 1964.

JURKSCHAT, K. *et al.* In Situ High Temperature Phase Transformations in Rare Earth Niobates. **Advances in X-Ray Analysis**, [s.l.], v. 47, p. 357–362, 2004.

KANG, D. *et al.* Lanthanide-Doped Upconversion Nanomaterials: Recent Advances and Applications. **BioChip Journal**, [s.l.], v. 14, n. 1, p. 124–135, 16 mar. 2020.

KAUFFMAN, G. B. Nomenclature of Inorganic Chemistry: Recommendations 1990. International Union of Pure and Applied Chemistry. Herausgeg. von G. J. Leigh. Blackwell Scientific Publications, Oxford 1990. XXIV, 289 S. **Angewandte Chemie**, [s.l.], v. 103, n. 6,

p. 738–739, jun. 1991.

KHALID, A.; KONTIS, K. Thermographic Phosphors for High Temperature Measurements: Principles, Current State of the Art and Recent Applications. **Sensors**, [s.l.], v. 8, n. 9, p. 5673–5744, 15 set. 2008.

KHEMIS. **Espectro eletromagnético**. Disponível em:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Espectro_EM_pt.svg. Acesso em: 12 dezembro 2020.

KUO, S.-Y. *et al.* Dependence of luminescence efficiency on dopant concentration and sintering temperature in the erbium-doped Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 92, n. 4, p. 1868–1872, 2002.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. California, Los Alamos National Laboratory report LAUR 86-748, 2004.

LAZAROWSKA, A. *et al.* Pressure-induced phase transition in LiLuF₄:Pr³⁺ investigated by an optical technique. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [s.l.], v. 24, n. 11, p. 115502, 21 mar. 2012.

LI, C.; PRAMANA, S. S.; SKINNER, S. J. Room temperature structure and transport properties of the incommensurate modulated LaNb_{0.88}W_{0.12}O_{4.06}. **Dalton Transactions**, [s.l.], v. 48, n. 5, p. 1633–1646, 2019.

LI, D. *et al.* Optical temperature sensor through infrared excited blue upconversion emission in Tm³⁺/Yb³⁺ codoped Y₂O₃. **Optics Communications**, [s.l.], v. 285, n. 7, p. 1925–1928, 1 abr. 2012a.

LI, J. *et al.* Upconversion properties and dynamics study in Tm³⁺ and Yb³⁺ codoped CaSc₂O₄ oxide material. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 113, n. 22, p. 223507, 14 jun. 2013.

LI, J. *et al.* Up-conversion photoluminescence emissions of CaMoO₄:Pr³⁺/Yb³⁺ powder. **Journal of Rare Earths**, [s.l.], v. 35, n. 7, p. 645–651, 2017.

LI, L. *et al.* Approximate energy gaps, dissimilar relative thermal sensitivities. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s.l.], v. 269, p. 203–209, 15 set. 2018.

LI, Y. *et al.* Color control and white light generation of upconversion luminescence by operating dopant concentrations and pump densities in Yb³⁺, Er³⁺ and Tm³⁺ tri-doped Lu₂O₃ nanocrystals. **Journal of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 21, n. 9, p. 2895, 2011.

LI, Y.; GECEVICIUS, M.; QIU, J. Long persistent phosphors - From fundamentals to applications. **Chemical Society Reviews**. [s. l.], v. 45, p. 2090-2136, 2016

LI, Z. *et al.* Synergistic upconversion effect in NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ nanorods under dual excitation of 980 nm and 808 nm. **Physica B: Condensed Matter**, [s.l.], v. 407, n. 13, p. 2584–2587, 1 jul. 2012b.

LIAO, J. *et al.* Tunable upconversion luminescence and optical temperature sensing based on

non-thermal coupled levels of $\text{Lu}_3\text{NbO}_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ phosphors. **Optical Materials**, [s.l.], v. 98, p. 109452, 1 dez. 2019.

LIN, H. *et al.* Enhanced Red Emission in Er^{3+} -Sensitized NaLuF_4 Upconversion Crystals via Energy Trapping. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 57, n. 24, p. 15361–15369, 17 dez. 2018.

LIN, M. *et al.* Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications. **Biotechnology Advances**, [s.l.], v. 30, n. 6, p. 1551–1561, nov. 2012.

LIU, S. *et al.* High sensitive $\text{Ln}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) tri-doped $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ upconverting optical thermometric materials based on diverse thermal response from non-thermally coupled energy levels. **Ceramics International**. [s. l.], v. 45, p. 1-10, 2019a.

LIU, W. *et al.* Upconversion luminescence and favorable temperature sensing performance of eulytite-type $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ phosphors ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$). **Science and Technology of Advanced Materials**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 949–963, 31 dez. 2019b.

LIU, X. *et al.* Synthesis and Luminescence Properties of $\text{YNbO}_4:\text{A}$ ($\text{A} = \text{Eu}^{3+}$ and/or Tb^{3+}) Nanocrystalline Phosphors via a Sol–Gel Process. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 118, n. 47, p. 27516–27524, 2014.

LIU, X. *et al.* Dependence of upconversion emission and optical temperature sensing behavior on excitation power in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped BaMoO_4 phosphors. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 210, p. 119–127, 1 jun. 2019c.

LOJPUR, V.; NIKOLIĆ, G.; DRAMIĆANIN, M. D. Luminescence thermometry below room temperature via up-conversion emission of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanophosphors. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 115, n. 20, p. 203106, 28 maio 2014.

LU, H. *et al.* Optical temperature sensing in $\beta\text{-NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ based on thermal, quasi-thermal and non-thermal coupling levels. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 60, p. 55307–55311, 7 jun. 2016.

LU, H. *et al.* Optical sensing of temperature based on non-thermally coupled levels and upconverted white light emission of a $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ phosphor co-doped with in $\text{Ho}(\text{III})$, $\text{Tm}(\text{III})$, and $\text{Yb}(\text{III})$. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 184, n. 2, p. 641–646, 1 fev. 2017.

LÜ, Y. *et al.* Color-Tunable Luminescence of $\text{YNbO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}$ and/or Eu^{3+}) Nanocrystalline Phosphors Prepared by a Sol–Gel Process. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 2015, n. 31, p. 5262–5271, 2015.

MA, W.; SHI, Z.; WANG, R. Luminescence properties of full-color single-phased phosphors for white LEDs. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 503, n. 1, p. 118–121, 30 jul. 2010.

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

MARCHINI, G. S. *et al.* Infrared Thermometer: an accurate tool for temperature

measurement during renal surgery. **Brazilian journal of urology**, [s. l.], v. 39, n. 4, p. 572–578, jul. 2013.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. California, University Science Books, 1997.

MESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Inorganic Chemistry**. 5^a ed, [s. l.], Pearson Education, 2013.

MIN, Q. *et al.* Temperature sensing based on the up-conversion emission of Tm³⁺ in a single KLuF₄ microcrystal. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 728, p. 1037–1042, 25 dez. 2017.

MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. L. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids. **Physical Review B**, [s. l.], v. 1, n. 7, p. 2961–2969, 1 abr. 1970.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics**. 2^a ed., Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.

NAZAROV, M. *et al.* Luminescence and Raman studies of YNbO₄ phosphors doped by Eu³⁺, Ga³⁺, and Al³⁺. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 107, n. 10, p. 103104, 15 maio 2010.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 80, p. 1–37, jul. 2016.

NISHIURA, S. *et al.* Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED. **Optical Materials**, [s. l.], v. 33, n. 5, p. 688–691, 1 mar. 2011.

NIU, N. *et al.* Rapid microwave reflux process for the synthesis of pure hexagonal NaYF₄:Yb³⁺,Ln³⁺,Bi³⁺ (Ln³⁺ = Er³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺) and its enhanced UC luminescence. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 40, p. 21613, 2012.

NUNES, B. N. *et al.* Recent Advances in Niobium-Based Materials for Photocatalytic Solar Fuel Production. **Catalysts**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 126, 16 jan. 2020.

OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, 20 ago. 1962.

OHTA, N.; ROBERTSON, A. R. CIE Standard Colorimetric System. In: **Colorimetry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. p. 63–114.

ORBACH, R. Phonon sidebands and energy transfer. **Optical Properties of Ions in Crystals**, New York, p. 445–455, 1976.

PANG, T. *et al.* Calibration of optical temperature sensing of Ca_{1-x}Na_xMoO₄:Yb³⁺,Er³⁺ with intense green up-conversion luminescence. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 771, p. 571–577, 15 jan. 2019.

- PEREIRA, A. F. *et al.* Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped NaNbO₃ nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 213, p. 65–71, 5 jul. 2015.
- 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, maio 2013.
- RAI, V. K.; DEY, R.; KUMAR, K. White upconversion emission in Y₂O₃:Er³⁺–Tm³⁺–Yb³⁺ phosphor. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 48, n. 6, p. 2232–2236, 2013a.
- RAI, V. K.; DEY, R.; KUMAR, K. White upconversion emission in Y₂O₃:Er³⁺–Tm³⁺–Yb³⁺ phosphor. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 48, n. 6, p. 2232–2236, jun. 2013b.
- RAMARAO, S. D.; MURTHY, V. R. K. Structural phase transformation and microwave dielectric studies of SmNb_{1-x}(Si_{1/2}Mo_{1/2})_xO₄ compounds with fergusonite structure. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 17, n. 19, p. 12623–12633, 2015.
- RANDALL M. GERMAN. **Sintering Theory and Practice**. [s. l.], Wiley. 1996.
- REY, J. F. Q.; MUCCILLO, E. N. S. Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-ítria. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 307, p. 157–162, set. 2002.
- RISEBERG, L. A.; WEBER, M. J. Relaxation phenomena in rare-earth luminescence. **Progress in Optics**, [s. l.], v. 14, n. C, p. 89–159, 1 jan. 1977.
- RONDA, C. R. **Luminescence: From Theory to Applications**. [s. l.], Wiley-VCH, 2007.
- ROPP, R. C. **Luminescence and the solid state**. [s. l.], Elsevier, 2004.
- 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, 1 jan. 1981.
- SANTOS, L. F.; PEREIRA, C. J. Composição de cores através da calibração radiométrica e fotométrica de LEDs: Teoria e experimento. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 2314, jun. 2013.
- SARIN, P. *et al.* High-Temperature Properties and Ferroelastic Phase Transitions in Rare-Earth Niobates (LnNbO₄). **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 97, n. 10, p. 3307–3319, 2014a.
- SARIN, P. *et al.* High-Temperature Properties and Ferroelastic Phase Transitions in Rare-Earth Niobates (LnNbO₄). **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 97, n. 10, p. 3307–3319, out. 2014b.
- SAVCHYN, P. *et al.* Vibrational properties of LaPO₄ nanoparticles in mid- and far-infrared domain. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 112, n. 12, p. 124309, 15 dez. 2012.
- SCHANDA, J. CIE 1931 and 1964 Standard Colorimetric Observers: History, Data, and

Recent Assessments. In: **Encyclopedia of Color Science and Technology**. New York, NY: Springer New York, 2016. p. 125–129.

SCHUBERT, E. F. Solid-State Light Sources Getting Smart. **Science**, [s. l.], v. 308, n. 5726, p. 1274–1278, 27 maio 2005.

SCHUBERT, E. F. **Light-Emitting Diodes**. Cambridge University Press, 2006. Disponível em: <https://www.cambridge.org/br/academic/subjects/engineering/electronic-optoelectronic-devices-and-nanotechnology/light-emitting-diodes-2nd-edition?format=HB&isbn=9780521865388>. Acesso em: 1 outubro 2020

SHACKELFORD, J. F. **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros**. 6ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, [s. l.], v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.

SILVA, A. G. P. DA; ALVES JÚNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, São Paulo, v. 44, n. 289, p. 171–176, out. 1998.

SILVA, M. A. S. DA. **Estudo de estabilidade térmica da frequência ressonante de micro-ondas (TF) de materiais dielétricos e síntese de cerâmicas com TF próximo de zero**. 2012. Tese (Doutorado em Química) — Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012

SINGH, A. K. *et al.* Probing a highly efficient dual mode: down–upconversion luminescence and temperature sensing performance of rare-earth oxide phosphors. **Dalton Trans.**, [s. l.], v. 42, n. 4, p. 1065–1072, 2013.

SIQUEIRA, K. P. F.; MOREIRA, R. L.; DIAS, A. Synthesis and Crystal Structure of Lanthanide Orthoniobates Studied by Vibrational Spectroscopy. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 22, n. 8, p. 2668–2674, 2010.

SMART, L.; MOORE, E. **Solid state chemistry : an introduction**. 4th. ed. [s.l.] CRC Press, 2012.

SONI, A. K.; RAI, V. K. Thermal and pump power effect in SrMoO₄:Er³⁺-Yb³⁺ phosphor for thermometry and optical heating. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 667, p. 226–232, 1 jan. 2017.

SONI, A. K.; RAI, V. K. Promising light converting BaMoO₄:Er³⁺-Tm³⁺-Yb³⁺ phosphors for display and optical temperature sensing. **Journal of Rare Earths**, [s. l.], v. 36, n. 12, p. 1256–1263, 1 dez. 2018.

SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 9, p. 1841–1847, 2012.

SOUZA, W. S. *et al.* Color tunable green-yellow-orange-red Er³⁺/Eu³⁺-codoped PbGeO₃:PbF₂:CdF₂ glass phosphor for application in white-LED technology. **Journal of**

Luminescence, v. 144, p. 87–90, 2013a.

SPECTOR, N. Spectroscopic Properties of Rare Earths. Brian G. Wybourne. Interscience (Wiley), New York, 1965. 236 pp. **Science**, [s. l.], v. 148, n. 3673, p. 1082–1082, 21 maio 1965.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 32, n. 2, p. 281–289, 1 abr. 1999.

STOUWDAM, J. W.; VAN VEGGEL, F. C. J. M. Near-infrared Emission of Redispersible Er^{3+} , Nd^{3+} , and Ho^{3+} Doped LaF_3 Nanoparticles. **Nano Letters**, [s. l.], v. 2, n. 7, p. 733–737, jul. 2002.

SUN, J.; XUE, B.; DU, H. White upconversion emission in $\text{Li}^+/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -doped $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}$ phosphors. **Optics Communications**, [s. l.], v. 298–299, p. 37–40, 2013a.

SUO, H. *et al.* Thermometric and optical heating bi-functional properties of upconversion phosphor $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 3, n. 28, p. 7379–7385, 28 jul. 2015.

TANG, J. *et al.* Synthesis, structure and upconversion luminescence of Yb^{3+} , Ho^{3+} co-doped $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet phosphor prepared by the Pechini sol-gel method. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 59, p. 54435–54439, 2016.

TIAN, Y. *et al.* Effect of Yb^{3+} concentration on upconversion luminescence and temperature sensing behavior in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped YNbO_4 nanoparticles prepared via molten salt route. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 297, p. 26–34, 1 ago. 2016.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, [s. l.], v. 21, n. 01, p. 67–70, 2006.

VAN VLECK, J. H. The puzzle of rare-earth spectra in solids. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 67–80, 1 jan. 1937.

VERHOEVEN, J. W. Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 68, n. 12, p. 2223–2286, 1 jan. 1996.

WADE, S. A.; COLLINS, S. F.; BAXTER, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 94, n. 8, p. 4743, 15 out. 2003.

WANG, J. *et al.* Enhancing multiphoton upconversion through energy clustering at sublattice level. **Nature Materials**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 157–162, 24 fev. 2014.

WANG, J.; TANNER, P. A. Upconversion for White Light Generation by a Single Compound. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 132, n. 3, p. 947–949, 2010.

WANG, R.; XU, J.; CHEN, C. Luminescent characteristics of $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}$, Li^+ green phosphor. **Materials Letters**, [s. l.], v. 68, p. 307–309, fev. 2012.

- WANG, W.-N. *et al.* Correlations between Crystallite/Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 19, n. 7, p. 1723–1730, abr. 2007.
- WANG, Y. *et al.* One-step synthesis and upconversion luminescence properties of hierarchical $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanorod flowers. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 86, p. 54500–54505, 2017.
- WANG, Y. U. Three intrinsic relationships of lattice parameters between intermediate monoclinic MC and tetragonal phases in ferroelectric $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ and $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ near morphotropic phase boundaries. **Physical Review B**, [s. l.], v. 73, n. 1, p. 014113, 2006.
- WANG, Z.; JIAO, H.; FU, Z. Investigation on the up-conversion luminescence and temperature sensing properties based on non-thermally coupled levels of rare earth ions doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ phosphor. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 206, p. 273–277, 1 fev. 2019.
- WEST, A. **Solid State Chemistry and its Applications, Student Edition**. 2^a ed., Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 2014.
- WILKENING, M. *et al.* Structure and ion dynamics of mechanosynthesized oxides and fluorides. *Zeitschrift für Kristallographie*. **Crystalline Materials**, [s. l.], v. 232, p. 107–127, 22 set. 2016
- WITHNALL, R.; SILVER, J. Physics of Light Emission from Rare-Earth Doped Phosphors. In: **Handbook of Visual Display Technology**. Berlin, Springer, p. 1019–1028, 2012.
- WU, Q. *et al.* Tunable upconversion luminescence of monodisperse $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ nanoparticles. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 424, p. 164–169, dez. 2017.
- XING, L. *et al.* Enhanced and Stable Upconverted White-light Emission in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -doped LiNbO_3 Single Crystal via Mg^{2+} Ion Doping. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 14725, 7 dez. 2017.
- XU, H. *et al.* Preparation and temperature-dependent photoluminescence properties of $\text{ScF}_3:\text{Eu}^{3+}$ submicroparticles. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 16, p. 7915–7923, 2017.
- XU, S. *et al.* Crucial processes for upconversion white emission and ultrahigh sensitivity in $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped double perovskite $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ phosphors. **Optical Materials**, [s. l.], v. 110, p. 110548, 1 dez. 2020.
- YAMADA, S.; TSUCHIDA, R. Absorption Spectra of Coordination Compounds. V. The Hyperchromic Series of Ligands. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 15–19, jan. 1953.
- 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, 27 abr. 2009.
- YANG, M. *et al.* High-temperature high-pressure hydrothermal synthesis of Dy^{3+} -doped YNbO_4 single crystal and its luminescence properties. **Chemical Research in Chinese**

Universities, [s. l.], v. 29, n. 6, p. 1050–1054, 16 dez. 2013.

YEH, C.-W. *et al.* Origin of Thermal Degradation of $\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_x$ Phosphors in Air for Light-Emitting Diodes. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 134, n. 34, p. 14108–14117, 29 ago. 2012.

YOCOM, P. N.; WITTKE, J. P.; LADANY, I. Rare-earth-doped oxysulfides for GaAs-pumped luminescent devices. **Metallurgical Transactions**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 763–767, 1971.

YU, W. *et al.* Temperature-dependent upconversion luminescence and dynamics of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals: influence of particle size and crystalline phase. **Dalton Trans.**, [s. l.], v. 43, n. 16, p. 6139–6147, 2014.

ZHANG, C. *et al.* Controllable and white upconversion luminescence in $\text{BaYF}_5:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$) nanocrystals. **J. Mater. Chem.**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 717–723, 2011.

ZHANG, F. **Photon Upconversion Nanomaterials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.

ZHANG, J. **Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017.

ZHANG, J. *et al.* Upconversion Luminescence and Discussion of Sensitivity Improvement for Optical Temperature Sensing Application. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 57, n. 9, p. 5038–5047, 7 maio 2018.

ZHANG, J. *et al.* Optical temperature sensing using upconversion luminescence in rare-earth ions doped $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 771, p. 838–846, 15 jan. 2019.

ZHANG, J.; HUA, Z. Effect of dopant contents on upconversion luminescence and temperature sensing behavior in $\text{Ca}_3\text{La}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ phosphors. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 201, p. 217–223, 1 set. 2018.

ZHANG, Y. *et al.* Concentration quenching of blue upconversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ phosphors under 980 and 808 nm excitation. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 709, p. 147–157, 30 jun. 2017.

ZHAO, C. *et al.* Li^+ ion doping: an approach for improving the crystallinity and upconversion emissions of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ nanoparticles. **Nanoscale**, [s. l.], v. 5, n. 17, p. 8084, ago. 2013.

ZHOU, A. *et al.* Color-tunable emission by adjusting sensitizer (Yb^{3+}) and excitation power of 980 nm in $\text{NaGdTiO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ phosphors for light emitting diodes. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 194, p. 225–230, fev. 2018.

ZHU, R. *et al.* Temperature sensing behavior of $\text{Tm}^{3+}:^1\text{G}_{4(a)}, ^1\text{G}_{4(b)}$ in oxyfluoride glass ceramics containing $\text{BaYb}_x\text{Y}_{(1-x)}\text{F}_5$ nanocrystals. **Journal of Rare Earths**, [s. l.], v. 38, n. 4, p. 356–361, 1 abr. 2020.

APÊNDICE A – ANÁLISE DO FATOR DE GRUPO

Utilizando o método análise do fator de grupo de Rousseau (ROUSSEAU; BAUMAN; PORTO, 1981) é possível obter as representações de simetria para os sítios locais a partir da redução das representações redutíveis (Γ_r) para as coordenadas atômicas x, y, z de cada sítio local e fazendo as correlações com grupo C_{2h} e seus subgrupos. A Tabela x mostra a correlação do grupo C_{2h} com seus subgrupos e a Tabela x mostra a análise do sítio local

Tabela A1 – Correlação do grupo C_{2h} com seus subgrupos

C_{2h}	C_2	C_s	C_i
A_g	A	A'	A_g
B_g	B	A''	A_g
A_u	A	A''	A_u
B_u	B	A'	A_u

Fonte: o autor

Tabela A2 – Análise do sítio local

Simetria Local	Γ_r para x, y, z	Representação de simetria	Correlação para a representação de simetria
C_2 [Y]	E C_2 3 -1	$A \oplus 2B$	$A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus 2B_u$
C_2 [Nb]	E C_2 3 -1	$A \oplus 2B$	$A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus 2B_u$
C_2 [O1]	E 3	3A	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
C_1 [O2]	E 3	3A	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
$\Gamma_{Total} = 8 A_g \oplus 10 B_g \oplus 8 A_u \oplus 10 B_u$			

Fonte: o autor

Conforme a tabela de caracteres irreduzíveis do grupo pontual C_{2h} (Anexo I), os modos acústicos obtidos das representações das translações (x, y, z) são:

$$\Gamma_{\text{Acústicos}} = \mathbf{A}_u \oplus 2\mathbf{B}_u$$

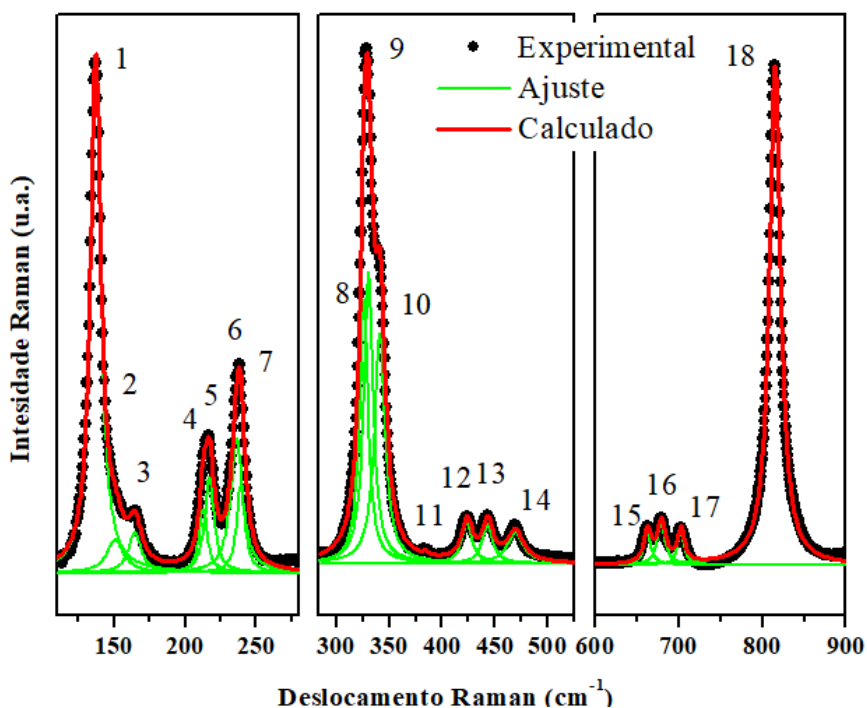
Excluindo esses modos, os modos ativos previstos no Raman e infravermelho são:

$$18 \text{ modos ativos no Raman: } 8 \mathbf{A}_g \oplus 10 \mathbf{B}_g$$

$$15 \text{ modos ativos no infravermelho: } 7 \mathbf{A}_u \oplus 8 \mathbf{B}_u$$

Os 18 modos vibracionais ativos no Raman foram identificados através de ajuste matemático (deconvolução espectral) por meio de curvas Lorentzianas nos dados experimentais. A Figura X mostra o ajuste para a amostra pura em diferentes regiões do espectro para uma melhor visualização.

Figura A1 – Deconvolução do espectro Raman para a amostra pura.



Fonte: o autor

APÊNDICE B – PUBLICAÇÕES

Artigos publicados decorrentes da Tese

1 - DO CARMO, Felipe F.; DO NASCIMENTO, João P.C. ; FAÇANHA, Marcello X. ; SALES, T.O. ; SANTOS, W.Q. ; GOUVEIA-NETO, Artur S. ; JACINTO, Carlos ; SOMBRA, Antonio S.B. . 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**, v. 204, p. 676-684, 2018.

2 – DO CARMO, Felipe F., DO NASCIMENTO, João P. C.; FAÇANHA, Marcello X., SOMBRA, Antonio S. B. Warm-white light emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped YNbO_4 phosphor under 808 nm excitation: A synergistic upconversion effect. **MATERIALS LETTERS**, v. 254, p. 65-68, 2019

Outras publicações realizadas durante o doutorado

Artigos

3 - FAÇANHA, Marcello X. ; DO CARMO, Felipe F. ; DO NASCIMENTO, João P.C. ; SALES, Tasso O. ; SANTOS, Wesley Q. ; GOUVEIA-NETO, Artur S. ; DA SILVA, Carlos J. ; SOMBRA, Antonio S.B. . 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. **JOURNAL OF LUMINESCENCE**, v. 204, p. 539-547, 2018.

4 - DO NASCIMENTO, João P. C. ; DO CARMO, Felipe F. ; FAÇANHA, Marcello X. ; SALES, Juscelino C. ; GOUVEIA, Daniel X. ; DE ANDRADE, Humberto D. ; QUEIROZ JÚNIOR, Idalmir S. ; SOMBRA, Antonio S. B. . Up-Conversion Luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped LaNbO_4 Phosphors. **JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS**, v. X, p. 1, 2020.

5 – DO NASCIMENTO, João P. C. ; DO CARMO, Felipe F. ; FAÇANHA, Marcello X. ; VASCONCELOS, Sebastião J. T. ; SALES, Juscelino C. ; SOMBRA, Antonio S. B. . On the synthesis and down-conversion luminescence of the LaNbO_4 : Pr^{3+} phosphor. **FERROELECTRICS**, v. 545, p. 55-61, 2019.

6 - DO NASCIMENTO, João P.C. ; DO CARMO, Felipe F. ; FAÇANHA, Marcello X. ; DE MORAIS, José E.V. ; SALES, Antonio J.M. ; DE ANDRADE, Humberto D. ; QUEIROZ JÚNIOR, Idalmir S. ; SOMBRA, Antonio S.B. . Visible and near-infrared luminescent properties of $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lanthanum ortho-niobate phosphors. **OPTICAL**

MATERIALS, v. 97, p. 109399, 2019.

7 - DO NASCIMENTO, João P. C. ; OLIVEIRA, Ronaldo G. M. ; DO CARMO, Felipe F. ; DE MORAIS, João E. V. ; SALES, Juscelino C. ; SILVA, Marcelo A. S. ; GOUVEIA, Daniel X. ; DE ANDRADE, Humberto D. ; QUEIROZ JÚNIOR, Idalmir S. ; SOMBRA, Antonio S. B. . Effect of (Pr-Yb) Co-doping on the Luminescence and Dielectric Behaviour of LaNbO₄ Ceramic. **JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS**, v. X, p. 1, 2020.

8 - DE MORAIS, José E. V. ; OLIVEIRA, Ronaldo G. M. ; BESSA, Valéria L. ; FREITAS, Daniel B. ; SALES, Juscelino C. ; DO CARMO, Felipe F. ; GOUVEIA, Daniel X. ; SILVA, Marcelo A. S. ; SOMBRA, Antonio S. B. . Effects of TiO₂ Addition on the Radio-Frequency Properties of the Sr₂CoNbO₆ Matrix. **JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS**, v. x, p. 1-11, 2020.

9 - DE MORAIS, José E. V. ; DE CASTRO, Antônio J. N. ; OLIVEIRA, Ronaldo G. M. ; DO CARMO, Felipe F. ; SALES, Antônio J. M. ; SALES, Juscelino C. ; SILVA, Marcelo A. S. ; GOUVEIA, Daniel X. ; COSTA, Mauro M. ; RODRIGUES, A. R. ; SOMBRA, Antonio S. B. . Magneto Tuning of a Ferrite Dielectric Resonator Antenna Based on LiFe₅O₈ Matrix. **JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS**, v. 47, p. 3829-3835, 2018.

10 - MARTINS, Vitor C. ; OLIVEIRA, Ronaldo G.M. ; CARMO, Felipe F. ; SILVA, Marcelo A.S. ; PEREIRA, S.A. ; GOES, Júlio C. ; COSTA, Mauro M. ; GOUVEIA, Daniel X. ; SOMBRA, Antonio S.B. . High thermal stability OF Li₂TiO₃-Al₂O₃ composite in the microwave C-Band. **JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS**, v. 125, p. 51-56, 2018.

11 - BESSA, Valéria L. ; DE MORAIS, José E. V. ; OLIVEIRA, Ronaldo G. M. ; FREITAS, Daniel B. ; SALES, Juscelino C. ; DO CARMO, Felipe F. ; SILVA, Marcelo A. S. ; GOUVEIA, Daniel X. ; SOMBRA, Antonio S. B. . Enhancing the electrical properties of Bi₄Ti₃O₁₂ (BiT) matrix by special alloying and sintering. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS**, v. 32, p. 1-9, 2020.

Patentes

1 - CARMO, F. F.; NASCIMENTO, J. P. C. ; VASCONCELOS, S. J. T. ; FACANHA, M. X. Um novo compósito de niobato de ítrio (YNbO₄) e titanato de cálcio (CaTiO₃) com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (tf) próximo de zero na região de micro-ondas para

aplicação em micro-ondas. 2017, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020170075699, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 12/04/2017

2 - SOMBRA, A. S. B. ; MARTINS, V. C. ; F.F. do Carmo ; OLIVEIRA, R. G. M. . Novo compósito cerâmico de Li_2TiO_3 e Al_2O_3 com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) próximo de zero na frequência de micro-ondas. 2018, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR102018000974, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 17/01/2018

3 - DO CARMO, F. F.; REIS, W. V. L. ; NASCIMENTO, J. P. C. ; BARROS, H. O. ; ABREU, T. O. . Um novo compósito de niobato de ítrio (YNbO_4) e dióxido de titânio (TiO_2) com coeficiente de temperatura da frequência de ressonante (τ_f) próximo de zero para aplicações em Engenharia de micro-ondas. 2019, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201902491, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 26/11/2019

4 - DO CARMO, F.F.; VASCONCELOS, S. J. T. ; OLIVEIRA, R.G.M. ; SILVA, M. A. S. . Obtenção da cerâmica $\text{LFO}_{0,32}\text{CTO}_{0,68}$ com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) próximo de zero para operar em dispositivos na faixa de micro-ondas.. 2019, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020190109351, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 28/05/2019