



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**LABORATÓRIO DE TELECOMUNICAÇÕES E CIÊNCIA E ENGENHARIA**  
**DE MATERIAIS – LOCEM**

**JOÃO PAULO COSTA DO NASCIMENTO**

**ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE  $Zn^{2+}$  E DE ÍONS TERRAS-RARAS  
( $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  E  $Tm^{3+}$ ) NAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E DE FLUORESCÊNCIA  
DA MATRIZ CERÂMICA  $LaNbO_4$**

**FORTALEZA**

**2014**

**JOÃO PAULO COSTA DO NASCIMENTO**

**ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE  $Zn^{2+}$  E DE ÍONS TERRAS-RARAS  
( $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  E  $Tm^{3+}$ ) NAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E DE FLUORESCÊNCIA  
DA MATRIZ CERÂMICA  $LaNbO_4$**

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

**FORTALEZA**

**2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

---

N195e Nascimento, João Paulo Costa do.  
Estudo dos efeitos da adição de  $Zn^{2+}$  e de ions terras-raras ( $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  e  $Tm^{3+}$ ) nas propriedades dielétricas e de fluorescência da matriz cerâmica  $LaNbO_4$  / João Paulo Costa do Nascimento. – 2014.  
82 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

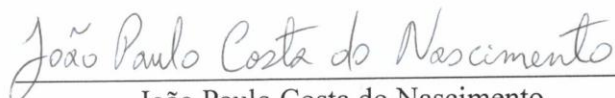
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2014.  
Área de Concentração: Química Inorgânica.  
Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

1. Propriedades dielétricas. 2. Raman, Espectroscopia de. 3. Fluorescência. 4. I. Título.

---

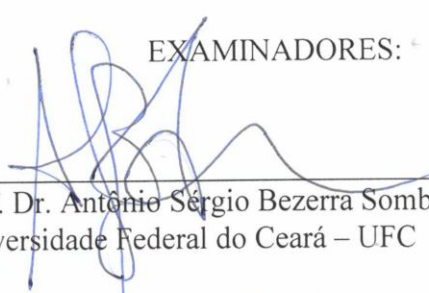
CDD 545

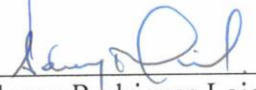
Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química Inorgânica, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

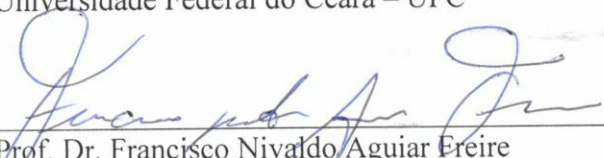
  
João Paulo Costa do Nascimento

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 17/07/2014.

EXAMINADORES:

  
Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra  
Universidade Federal do Ceará – UFC

  
Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola  
Universidade Federal do Ceará – UFC

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

A Deus.

Aos meus pais, João Eudásio e Maria Eliane, e a todos da minha família que confiaram que eu conseguiria.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, saúde, força e discernimento.

Ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará pela oportunidade e pelo suporte oferecido para a conclusão do Mestrado.

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

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

Ao Dr. Júlio César Góes pela ajuda na obtenção e análise das micrografias apresentadas neste trabalho, que foram obtidas no Laboratório de Central Analítica do Departamento de Física da UFC.

Ao Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC sob a coordenação do Prof. Dr. José Marcos Sasaki pelas medidas de difração de raios-x.

Aos funcionários do curso de Pós-Graduação em Química, Orlando e Célia, pela atenção e favores prestados.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire e Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola pelas valiosas colaborações e sugestões que enriqueceram este trabalho.

A minha esposa Ana, que me apoiou e incentivou em todos os momentos difíceis que surgiram durante esta jornada.

A minha família e a todos os meus amigos, em especial ao meu amigo Wellington. Todos eles me apoiaram, incentivaram e confiaram em mim.

Aos colegas de pós-graduação, em especial, ao Denis pelas conversas e discussões que me ajudaram em muitos momentos neste trabalho.

Aos colegas do LOCEM: Cauby; Miranda; Alex Sander; Rubens; Antônio Filho; Herbert; Mucio, Paulo William, Armando; Roger, Guilherme; Djalma; Jeferson; Eduardo e Marcelo; pela amizade, disposição em ajudar, contribuições e discussões realizadas.

A CAPES pelo auxílio financeiro concedido durante o mestrado.

“Acredite em você mesmo e chegará um dia em que os outros não terão outra escolha, senão acreditar em você.”

*Cynthia Kersey*

## RESUMO

Com o rápido crescimento de tecnologias sem fio, a indústria de telecomunicações tem buscado constantemente materiais que possuam excelentes características dielétricas para ser à base de novos dispositivos. Devido a essa demanda sempre crescente, pesquisas em busca de novos e melhores materiais cerâmicos têm ocupado cada vez mais lugar de destaque no interesse da comunidade científica mundial. O uso de materiais cerâmicos em busca de materiais fluorescentes também vem recebendo destaque, já que materiais desse tipo apresentam diversas aplicações, tais como lasers; diodo emissor de luz (LED); como fonte de luz sensores; estocagem de dados óticos e até mesmo na área médica. Neste trabalho foram estudados as propriedades da matriz cerâmica  $\text{LaNbO}_4$  (LNO) modificada pela adição de ZnO e também pela dopagem com íons terras-raras érbio; itérbio e túlio. As amostras de LNO e dopadas foram obtidas através do método reacional do estado sólido utilizando óxidos precursores seguido de tratamento térmico, enquanto as amostras com ZnO foram obtidas através da adição de determinada quantidade de massa deste sobre o LNO. Os resultados de difração de Raios-X e espectroscopia Raman confirmaram a obtenção da fase cerâmica LNO e os valores das propriedades dielétricas desse material foram próximos da literatura. A simulação numérica realizada para o LNO apresentou bom valor de ganho e alta eficiência, mostrando que esse material pode atuar como DRA. Quanto à adição de ZnO, a difração de Raios-X mostrou que praticamente não houve mudanças no padrão de difração da fase LNO. Já com relação às propriedades dielétricas foi observado que essa adição causou aumento nos valores de permissividade e tangente de perda de forma não linear com o aumento da concentração de zinco. Nos sistemas contendo íons terras-raras a difração Raios-X e espectroscopia Raman indicaram que os íons dopantes entraram na estrutura cristalina da fase LNO. Na fluorescência foram observadas bandas na região do verde e vermelho para as amostras com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , referentes às transições dos orbitais 4f do  $\text{Er}^{3+}$ . Enquanto que para o sistema com  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  foram observadas bandas nas regiões do ultra-violeta; azul; verde; vermelho e infravermelho originadas das transições dos orbitais 4f do  $\text{Er}^{3+}$  e 4f do  $\text{Tm}^{3+}$ .

**Palavras-chave:** 1.LNO 2. Terra-rara 3. Fluorescência 4. ZnO



## ABSTRACT

With the rapid growth of wireless technologies, the telecommunications industry has constantly searching materials having excellent dielectric characteristics to be based on new devices. Due to this ever increasing demand, research for new and improved ceramic materials have occupied prominent place in the interest of the scientific community worldwide. The use of ceramic materials in search of fluorescent materials also has received attention, since such materials have several applications, such as lasers; light emitting diode (LED); as a source of light sensors; optical data storage and even in the medical field. In this work were studied the properties of  $\text{LaNbO}_4$  (LNO) matrix modified by adding of ZnO and also by doping with rare-earth ions erbium; ytterbium and thulium. The pure and doped  $\text{LaNO}_4$  samples were obtained by solid state reaction method using oxide precursor followed by heat treatment, while samples with ZnO was obtained by adding of determined quantity of latter on the LNO. The results of x-ray diffraction and Raman spectroscopy confirmed the formation of the ceramic phase LNO and the values of the dielectric properties obtained of this material were close to the values of the literature. The numerical simulation realized for LNO presented good gain value and a high efficiency, showing that this material can act as a DRA. About the addition of zinc, the x-ray diffraction showed that practically not occurred significant changes in the diffraction pattern of LNO phase, being that regarding the dielectric properties was observed that the addition caused increase in the values of the permittivity and loss tangent nonlinearly with the increasing of the concentration of zinc. In the systems containing rare-earth ions the X-ray diffraction and Raman spectroscopy indicated that the dopant ions entered on the crystalline lattice of LNO phase. In the fluorescence were observed bands in the green and red region for the system with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ , concerning the transitions between the 4f orbitals of  $\text{Er}^{3+}$ . While for the system with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  were observed bands in the ultraviolet region; blue; green; red and infrared originated of transitions that occur in the 4f orbitals of  $\text{Er}^{3+}$  and in the 4f orbitals of  $\text{Tm}^{3+}$ .

**Keywords:** 1.LNO 2. Earth Rare 3. Luminescence 4. ZnO.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura da cerâmica $\text{LaNbO}_4$ no sistema cristalino monoclinico.....	16
Figura 2 – Padrão de difração da amostra de LNO e da microficha ICSD 81616.....	26
Figura 3 – Diferença entre os valores experimental e calculado.....	28
Figura 4 – Espectro Raman da amostra de LNO calcinada.....	29
Figura 5 – Perda de retorno experimental e simulada para DRA de LNO.....	33
Figura 6 – Impedâncias de entrada experimental e simulada do LNO.....	34
Figura 7 – Digrama de radiação 3D do LNO.....	34
Figura 8 – Difratomogramas comparativos entre a amostra de LNO pura e as adicionadas com ZnO.....	36
Figura 9 – Micrografias obtidas: (a) LNO puro; (b) LZ25; (c) LZ50 e (d) LZ100.....	37
Figura 10 – Resultado da análise de EDX para a amostra LZ100.....	38
Figura 11 – Valores de densidade medidos para as amostras adicionadas com ZnO.....	39
Figura 12 – Efeito da adição de ZnO na tangente de perda ( $\text{tg } \delta$ ).....	41
Figura 13 – Efeito da adição de ZnO na permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ).....	42
Figura 14 – Medidas de permissividade dielétrica na região de RF.....	43
Figura 15 – Medidas da tangente de perda na região de RF.....	43
Figura 16 – Difratomogramas comparativos entre a amostra de LNO pura e as dopadas com $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ .....	44
Figura 17 – Difratomogramas das amostras pura, LNY25 e LNY100 mostrando o efeito da dopagem sobre os picos de difração.....	45
Figura 18 – Diferença entre os valores experimental e calculado obtido a partir do refinamento de Rietveld.....	47
Figura 19 – Resultados de Williamson-Hall.....	49
Figura 20 – Espectro Raman comparando a matriz LNO com as amostras dopadas com $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ .....	50
Figura 21 – Medidas de fluorescência das amostras dopadas com íons terras-raras $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ obtidos na potência de 8,25 mW.....	52
Figura 22 – Dependência da emissão upconversion em 525, 550 e 660 nm como função da potência do laser para a amostra LNY75.....	54
Figura 23 – Dependência da razão verde/vermelho com a concentração de $\text{Yb}^{3+}$ .....	55
Figura 24 – Diagrama esquemático de transferência de energia upconversion para as amostras dopadas.....	56
Figura 25 – Difratomogramas comparativos entre a amostra de LNO pura e as dopadas com $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}$ .....	57
Figura 26 – Difratomogramas das amostras pura, LNT25 e LNT100 mostrando o efeito da dopagem sobre os	

principais picos de difração.....	58
Figura 27 – Diferença entre os valores experimental e calculado obtido a partir do refinamento de Rietveld.....	59
Figura 28 – Resultados de Williamson-Hall.....	61
Figura 29 – Espectro Raman comparando a matriz LNO com as amostras dopadas com érbio e itérbio.....	62
Figura 30 – Medidas de fluorescência das amostras dopadas com íons terras-raras.....	63
Figura 31 – Dependência da emissão upconversion como função da potência do laser para a amostra LNY75.....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Nomenclatura das amostras adicionadas com ZnO.....	21
Tabela 2 –	Parâmetros de refinamento de Rietveld obtidos para LNO.....	27
Tabela 3 –	Modos vibracionais encontrados na cerâmica LNO.....	30
Tabela 4 –	Resultados obtidos para a picnometria do LNO a 1200 e 1250° C.....	31
Tabela 5 –	Valores das propriedades dielétricas obtidas para a cerâmica LNO.....	32
Tabela 6 –	Valores das propriedades dielétricas obtidas para amostras adicionadas com zinco.....	35
Tabela 7 –	Dados de refinamento das amostras dopadas.....	39
Tabela 8 –	Valores das propriedades dielétricas obtidas para amostras adicionadas com zinco.....	40
Tabela 9 –	Dados de refinamento das amostras dopadas.....	46
Tabela 10 –	Tamanho de cristalito calculado por Scherrer.....	48
Tabela 11 –	Modos vibracionais observados para as amostras dopadas com Er-Yb.....	51
Tabela 12 –	Dados de refinamento das amostras dopadas. ....	59
Tabela 13 –	Tamanho de cristalito calculado por Scherrer. ....	60
Tabela 14 –	Modos vibracionais observados para as amostras dopadas com Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> e Tm <sup>3+</sup> .....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRA	Antena Ressonadora Dielétrica
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MW	Micro-ondas
NIR	Infravermelho próximo
LNO	LaNbO <sub>4</sub>
RF	Rádio frequência
TE	Modo Transversal Elétrico
UV	Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b><i>h</i></b>	Altura do ressoador
<b><i>a</i></b>	Raio do ressoador
<b><i>f</i></b>	Frequência de ressonância
<b><math>\epsilon</math></b>	Permissividade elétrica
<b><math>\text{tg } \delta</math></b>	Tangente de perda dielétrica
<b><math>Z'</math></b>	Impedância (Parte real)
<b><math>Z''</math></b>	Impedância (Parte imaginária)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b> .....	13
1.1	Uso de materiais cerâmicos.....	13
1.2	Fluorescência upconversion e o uso de elementos terras-raras.....	15
1.3	Cerâmica LaNbO <sub>4</sub> .....	16
<b>2</b>	<b>Objetivos</b> .....	18
<b>3</b>	<b>Procedimento Experimental</b> .....	19
3.1	Reagentes Utilizados.....	19
3.2	Preparação da cerâmica LNO.....	19
3.2.1	Adição de ZnO.....	20
3.2.2	Dopagem com íons Terras-Raras Er <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> .....	20
3.2.3	Dopagem do LNO com íons Terras-Raras Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> e Tm <sup>3+</sup> .....	21
3.3	Obtenção de Cilindros e Discos Cerâmicos.....	21
3.4	Caracterização Estrutural.....	22
3.4.1	Difração de Raios-X.....	22
3.4.2	Espectroscopia Raman.....	22
3.4.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	23
3.5	Picnometria.....	23
3.6	Caracterização Dielétrica.....	23
3.6.1	Medidas Dielétricas em Radiofrequência.....	23
3.6.2	Medidas Dielétricas em Micro-ondas.....	24
3.7	Medidas de Fluorescência .....	24
3.8	Simulação Numérica.....	24
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	25
4.1	Síntese do LNO .....	25
4.1.1	Difração de Raios-X .....	25
4.1.2	Espectroscopia Raman.....	27
4.1.3	Picnometria.....	29
4.1.4	Propriedades Dielétricas.....	30
4.1.4.1	Medidas na região de RF.....	30
4.1.5	Simulação numérica.....	31
4.2	Adição de ZnO .....	34
4.2.1	Difração de Raios-X.....	34
4.2.2	MEV.....	35
4.2.3	Picnometria.....	37

4.2.3	Propriedades dielétricas em MW.....	39
4.2.4	Propriedades dielétricas em RF.....	41
4.3	Dopagem com terras-raras Er <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> .....	43
4.3.1	Difração de Raios-X.....	43
4.3.2	Espectroscopia Raman.....	48
4.3.3	Fluorescência.....	51
4.4	Dopagem com terras-raras Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> e Tm <sup>3+</sup> .....	55
4.4.1	Difração de Raios-X.....	55
4.4.2	Espectroscopia Raman.....	60
4.4.3	Fluorescência.....	63
5	<b>Considerações Finais</b> .....	66
6	<b>Perspectivas de Trabalhos Futuros</b> .....	68
7	<b>Referências</b> .....	69
8	<b>Produção científica</b> .....	75



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Uso de materiais cerâmicos

A palavra cerâmica vem do grego *keramos*, que significa objeto ou mercadoria queimada, feita a partir de barro ou argila. Quimicamente, uma cerâmica pode ser definida como um composto sólido formado pela ação de calor ou de calor e pressão, tendo em sua estrutura a presença de pelo menos dois elementos químicos diferentes. Onde um destes elementos é um não metal e o outro, pode ser um metal ou mesmo não metal. São exemplos de materiais cerâmicos o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$  e outros [1,2].

Por muito tempo, o uso das cerâmicas tinha como principal objetivo a fabricação de utensílios como vasos, louças, azulejos, porcelanas, vidros, dentre outros objetos. As cerâmicas passaram a ser utilizadas de forma diferente a partir do momento em que foram realizados estudos e passou-se a ter um melhor entendimento da natureza das propriedades destes materiais. Elas passaram a ser empregadas nas mais diversas áreas, tais como bioquímica; ótica, eletroeletrônica; telecomunicações; dentre outras. A partir desse uso mais tecnológico, passaram a receber o nome de cerâmicas avançadas [2-4].

Dentre as diversas áreas de aplicação dos materiais cerâmicos, vale destacar a grande utilização destes na área de telecomunicações, pois as propriedades elétricas, magnéticas, ou óticas apresentadas por esses materiais, permitem sua utilização nos mais diferentes dispositivos. Com relação aos materiais empregados nessa área, podem ser citadas as ferritas, espinélios, granadas e piezelétricos, já que estes combinam propriedades magnéticas com as de um isolante elétrico. Cerâmicas que são utilizadas na área de telecomunicação recebem nomenclatura de eletrocerâmica [2-4].

Algumas das vantagens da utilização de cerâmicas são o baixo custo, resistência mecânica e elétrica, facilidade de processamento e a possibilidade de realizar modificações em sua estrutura a fim de desenvolver materiais com propriedades distintas de acordo com a necessidade e a aplicação desejada. Ou seja, através de modificações estruturais é possível fazer com que o material passe a apresentar propriedades que antes não possuía, como por exemplo, magnetismo; luminescência; estabilidade térmica etc. Logo, é possível desenvolver cerâmicas para satisfazer necessidades particulares, como maior resistência à temperatura, boas propriedades mecânicas, propriedades elétricas especiais, maior estabilidade química etc [3-5].

De forma geral, os materiais cerâmicos podem possuir as mais diversidades propriedades, para muitas de suas aplicações as propriedades mais interessantes são permissividade dielétrica; tangente de perda dielétrica; fator de qualidade e coeficiente de temperatura da frequência de ressonância para a região de micro-ondas. A permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ) é uma grandeza que está relacionada com a capacidade do material em armazenar carga, ou seja, atuar como capacitor. É um dos principais fatores a ser analisado quando se quer verificar a possibilidade de miniaturização de determinado material como componente de um circuito e dependendo da aplicação desejada o material deverá possuir um valor mínimo de permissividade.

A tangente de perda dielétrica ( $\text{tg } \delta$ ) se refere à dissipação de energia que o material apresenta quando submetido a um campo elétrico. Por isso na grande maioria das aplicações é interessante que os materiais apresentem o menor valor possível dessa propriedade, que geralmente é abaixo de  $1 \times 10^{-3}$ . Relacionado à tangente de perda está o fator de qualidade (Q), que é definido como sendo o inverso desta. Alguns autores utilizam esse fator Q multiplicado pela frequência de operação ( $f$ ) para obter o fator denominado  $Qxf$ , onde em muitos casos é requerido valor de  $Qxf$  seja acima de 50.000 GHz para que o material possa ser empregado na área de telecomunicações.

Vale destacar a grande importância do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância para a região de micro-ondas ( $\tau_f$ ), pois esta propriedade está associada a mudança da frequência de operação do material quando este é submetido a variação de temperatura. Visto que na grande maioria das aplicações é requerido que os dispositivos não apresentem flutuações em sua frequência de operação, os materiais que constituem os dispositivos devem possuir valor desse coeficiente o mais próximo de zero. No geral, são considerados valores de  $\tau_f$  adequados na faixa entre -10 e +10 ppm/°C. Devido à necessidade de um valor tão baixo e pelo fato de muitos materiais apresentarem valores de  $\tau_f$  bem acima dessa faixa, muitas pesquisas são realizadas a fim de obter materiais que apresentem valor de  $\tau_f$  adequado. Essas pesquisas envolvem tanto a modificação de materiais já conhecidos; a obtenção de novos materiais; bem como a união de materiais de dois ou mais para a fim de obter compósitos cerâmicos.

Atualmente, com o rápido crescimento de tecnologias sem fio para celulares, *smartphones*, *tablets*, internet, GPS, a indústria de telecomunicações tem buscado constantemente materiais que possuam excelentes características dielétricas para ser à base de novos dispositivos. Devido a essa demanda cada vez maior, pesquisas em busca de novos e

melhores materiais cerâmicos têm ocupado cada vez mais lugar de destaque no interesse da comunidade científica mundial [4-7].

## 1.2 Orto-niobato $\text{LaNbO}_4$

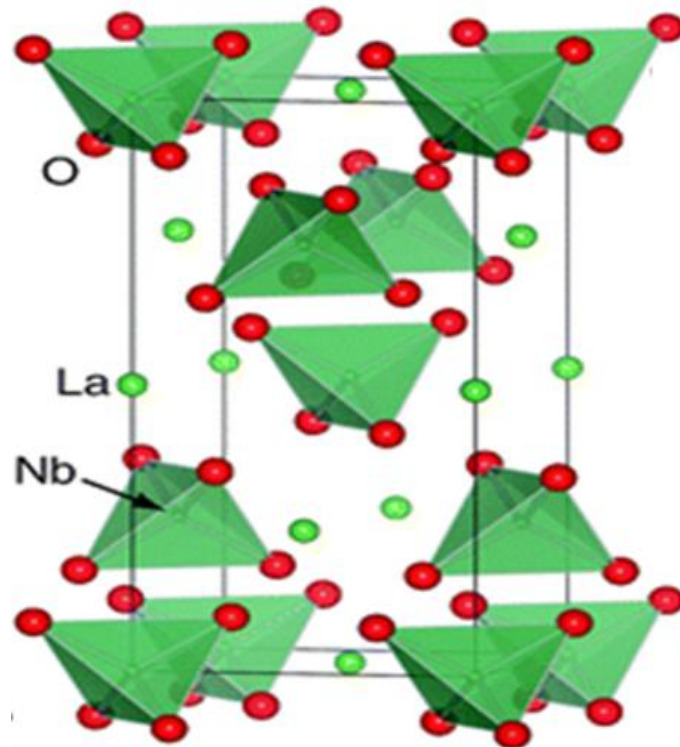
Compostos cerâmicos de estrutura  $\text{ABO}_4$  são bastante conhecidos e diversos trabalhos são citados na literatura usando esses materiais, já que a estes são relacionados as mais diversas características e aplicações, como por exemplo em lasers, antenas, capacitores multicamadas, fotocatalisadores, etc. Diversas famílias de compostos possuem esse tipo de estrutura, dentre eles podem ser citados as ortotungstato, ortovanadatos, ortofosfato, etc. Esses compostos podem estar em diferentes sistemas cristalinos que passam pelo tipo zircão ( $I 4_1/amd$ ) chegando até a se encontrar como fases amorfas.

Dentre os diversos tipos de materiais cerâmicos reportados na literatura, é possível destacar a família de orto-niobatos de terras-raras, cuja fórmula pode ser escrito de forma genérica como  $\text{ANbO}_4$ , em que A representa o íon terra-rara. São elementos terras-raras os elementos pertencentes à família dos lantanídeos, junto com o ítrio (Y) e o escândio (Sc). Os compostos pertencentes a essa família sofrem transição ferroelástica reversível com a mudança de temperatura, onde em temperatura ambiente apresentam estrutura do tipo fergusonita com sistema cristalino monoclinico ( $C 2/ c$ ) e grupo pontual  $C_{2h}$ . Em temperaturas mais elevadas, na faixa de 400 a 525 °C, esses compostos sofrem transição de fase passando a apresentar estrutura do tipo scheelite com sistema cristalino tetragonal ( $I 4/ Ia$ ) e grupo pontual  $D_{4h}$  [22-24]. Essas cerâmicas vêm recebendo bastante atenção devido ao fato de serem materiais eletro-ópticos; não possuem estrutura espacial de investigação complexa e apresentarem processo de síntese relativamente simples, sendo associada a esses compostos uma série de aplicações nas mais diferentes áreas, tais como fotocatalise; meio ambiente e energia renovável; combustíveis etc [25-30].

Dentre os materiais presentes na família dos orto-niobatos pode-se destacar orto-niobato de lantânio ( $\text{LaNbO}_4$ ), que é uma das cerâmicas mais estudadas dessa família. Sua estrutura pode ser entendida como sendo formada por unidades de íons  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{NbO}_4^-$ , em que os cátions  $\text{La}^{3+}$  se encontram presentes nas faces e arestas da célula unitária, enquanto os ânions  $\text{NbO}_4^-$  formam estruturas tetraédricas. Em temperatura ambiente essa cerâmica se apresenta no sistema cristalino monoclinico, sendo que os íons  $\text{La}^{3+}$  encontram-se em sítios

dodecaédricos, enquanto os íons  $\text{Nb}^{+5}$  localizam-se em sítios tetraédricos. A estrutura da célula unitária do  $\text{LaNbO}_4$  no monoclinico é apresentada na Figura 1 [31-34].

Figura 1 - Estrutura da célula unitária da cerâmica  $\text{LaNbO}_4$  no sistema cristalino monoclinico.



Fonte: Próprio autor.

Na literatura é relatado que o LNO quando sinterizado em  $1250^{\circ}\text{C}$  possui as seguintes propriedades dielétricas: valor de permissividade de 19,3; tangente de perda de  $2,75 \times 10^{-4}$ ; coeficiente de temperatura da frequência ressonante de  $9 \text{ ppm}^{\circ}\text{C}$  e valor de  $Q_{xf}$  acima de  $50.000 \text{ GHz}$  [35,36]. Além das propriedades dielétricas citadas, o LNO também possui outras características que fazem com que essa substância tenha diversas aplicações em diferentes áreas, tais como uso em células-solares; sensor de hidrogênio; óptico-eletrônicas; LED's; dentre outras [25,26,28,29]. Devido a essa grande gama de aplicações apresentadas por essa cerâmica, ela vem sendo muito estudada a fim de se obter novas melhorias em suas propriedades para que seja possível aprimorar a utilização deste ou até mesmo encontrar novas possibilidades de aplicação. Essas melhorias poderiam ser realizadas por meio do processo de dopagem com outros íons ou através da formação de compósitos com outros materiais cerâmicos.

### 1.3 Fluorescência upconversion e o uso de elementos terras-raras

Materiais fluorescentes apresentam as mais diversas aplicações, como por exemplo: lasers; diodo emissor de luz (LED); como fonte de luz, que poderiam substituir as lâmpadas incandescentes e fluorescentes. Outras aplicações incluem ainda o uso como sensores; estocagem de dados óticos e até mesmo na área médica, tanto na obtenção de imagem de exames como no tratamento de algumas doenças [8-11]. Muitas pesquisas têm sido realizadas usando cerâmicas a fim de obter novos materiais fluorescentes, devido ao fato desses materiais possuírem processo de síntese relativamente simples; alta estabilidade química e térmica; preço reduzido; etc. Nos últimos anos, a busca por materiais luminescentes está mais concentrada naqueles que apresentem fluorescência do tipo upconversion [12-15].

O fenômeno de fluorescência upconversion pode ser descrito como um processo óptico não-linear caracterizado pela absorção de dois ou mais fótons de baixa energia que são fornecidos por uma fonte externa fazendo com que o elétron passe para um nível eletrônico excitado. Quando o elétron retorna ao seu estado fundamental, ocorre a emissão de radiação em comprimento de onda menor (maior energia) do que o comprimento de onda da fonte de excitação. Se o processo fosse do tipo downconversion aconteceria o oposto, ou seja, a energia emitida apresentaria energia menor do que a da fonte de excitação [16-18]. É possível obter materiais que apresentem o processo de fluorescência, em especial a do tipo upconversion, através da inserção de determinados agentes dopantes (íons) na estrutura cristalina da matriz. Dentre esses dopantes, os que têm sido mais utilizados recentemente são os íons terras-raras, cujos elementos pertencem à família dos lantanídeos e se apresentam na natureza como íons positivos trivalentes. O nome terras-raras vem do fato desses materiais se encontrarem na natureza em baixíssimas concentrações.

O uso cada vez maior dos íons terras-raras para obter materiais fluorescência vem do fato de que esses íons possuem seus orbitais  $4f$  incompletos e apresentam o arranjo dos seus níveis de energia na forma de escada, o que permite que seja obtida uma alta eficiência upconversion sem a necessidade de grandes densidades de excitação. Essa característica faz com que seja possível a utilização de fontes de excitação de baixa energia, como por exemplo, radiação de infravermelho próximo, no processo de fluorescência upconversion [16-18].

Na fluorescência, dependendo da forma de atuação durante o processo upconversion os íons podem agir como sensibilizador ou ativador. Onde sensibilizador será a espécie que, após ser excitado, transfere sua energia para o ativador na forma de fótons.

Enquanto que o ativador é a espécie que efetivamente sofre o processo de emissão de luz através da excitação dos seus níveis eletrônicos, que pode ser explicada por diferentes mecanismos. As diferentes combinações entre os íons sensibilizador e/ou ativador desempenham um papel importante na luminescência, já que dependendo da combinação desses íons é possível obter desde maiores intensidades, até mesmo diferentes perfis de emissão (com a presença ou ausência de determinadas bandas).

Além da importância do uso de íons dopantes, também é de importância crítica a escolha da matriz ou *host* sobre a qual ocorrerá a inserção desses íons. Já que para ser considerado um bom *host* ele deve apresentar alta estabilidade química, alta eficiência upconversion e baixa energia de fônon. Essa energia está associada diretamente a eficiência do processo de fluorescência, de forma que quanto menor a energia de fônon do *host* menor serão as perdas de energia devido a relaxações multifônons.

Dentre os materiais usados como *host* para íons terras-raras pode-se destacar os haletos, que são os materiais que possuem baixas energia de fônon e alta eficiência upconversion. Estes materiais apresentam como pontos negativos a baixa estabilidade térmica e química, o que compromete sua utilização em muitas aplicações. Por isso nos últimos anos, várias pesquisas têm sido realizadas buscando materiais cerâmicos que possam atuar como *host* para íons terras-raras visando à obtenção de materiais fluorescentes. O uso desse tipo de material pode ser justificado devido ao baixo custo, alta estabilidade química e ao fato de que as cerâmicas possuem síntese relativamente simples. Esses fatores levaram muitos grupos de pesquisas a buscarem compostos cerâmicos que possam atuar como *host* [19-21].

Na literatura são relatados estudos das propriedades luminescentes da família cerâmica dos orthoniobatos, puro e dopado com diferentes elementos terras-raras. Nazarov *et al* realizou um estudo em que foi investigado as propriedades luminescentes da  $\text{YNbO}_4$  co-dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , preparado pelo método de reacional do estado sólido. Neste estudo, os materiais quando excitados com raios-X apresentaram luminescência do tipo downconversion nas regiões azul, verde e vermelho. Junli *et al* estudaram as propriedades luminescentes da matriz  $\text{LaNbO}_4$  co-dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$  preparada pelo método da reacional do estado sólido, onde os materiais quando excitados na região UV exibiram luminescência nas regiões verde e vermelho. Yan e Xiao estudaram  $\text{LaNbO}_4$  dopado com  $\text{Tb}^{3+}$  pelo processo de co-precipitação química, onde foi observada emissão no verde quando a matriz foi excitado com UV [13]. Hsiao *et al* observaram que a matriz  $\text{LaNbO}_4$  sintetizada pelo processo sol-gel mostrou luminescência downconversion na região azul quando excitado

em 206 nm [14]. Zhang *et al* observaram que GdNbO<sub>4</sub> co-dopado com Eu<sup>3+</sup> e Bi<sup>3+</sup> através do método de reação do estado sólido, emitiu luz na região do vermelho após ser excitado com radiação UV [15].

Logo, podemos observar que muitos estudos foram realizados a fim de analisar as o comportamento da luminescência downconversion da família dos orthoniobatos. Em contrapartida existem poucos estudos utilizando esses materiais a fim de obter luminescência upconversion. Por esse motivo, decidiu-se utilizar a matriz cerâmica LaNbO<sub>4</sub> dopada com terras-raras para a obtenção de materiais que apresentem luminescência upconversion, o que permite que sejam realizados estudos a fim de determinar a viabilidade dessa matriz como candidato a *host* para esse tipo de luminescência.

## 2 OBJETIVOS

### Objetivo Geral

Estudar o efeito da adição de óxido de zinco (ZnO) sobre as propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica  $\text{LaNbO}_4$  (LNO) e investigar o fenômeno da fluorescência demonstrado por essa matriz após dopagem com íons terras-raras.

### Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar a matriz LNO, obtida a partir dos óxidos  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ativados por moagem;
- Verificar a ocorrência de modificações estruturais na cerâmica LNO, após a adição de óxido de zinco (ZnO);
- Analisar o efeito da dopagem dos íons terras-raras ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ ) sobre a estrutura da cerâmica;
- Estudar as propriedades fluorescentes do material obtido após dopagem para os sistemas contendo os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ .



### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes Utilizados

- Óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), Vetec (99,99% de pureza);
- Óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), Aldrich (99,99% de pureza);
- Óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), Vetec (99% de pureza);
- Óxido de érbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), Aldrich (99,9% de pureza);
- Óxido de itérbio ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ), Aldrich (99,9% de pureza);
- Óxido de túlio ( $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ), Aldrich (99,9% de pureza).

#### 3.2 Preparação da cerâmica LNO

A síntese do composto cerâmico LNO foi realizada através do processo de reação no estado sólido, onde os reagentes  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram pesados em quantidades estequiométricas e em seguida foram colocados em recipientes de poliacetal junto com esferas de óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) para que fossem homogeneizados e tivessem o tamanho de grão reduzido. Dessa forma ocorre o aumento na área superficial e diminuição da energia de ativação fazendo com que a reação entre os reagentes de partida ocorra mais facilmente.

O moinho utilizado na síntese foi do tipo planetário da marca Fritsch modelo Pulverisette 5, onde tempo de moagem usado foi de 3 horas com velocidade de rotação de 360 rpm. A reação de formação do LNO é sugerida na equação (1):



Após a moagem dos óxidos precursores, o material obtido na forma de pó foi colocado em cadinho de alumina para calcinado em  $1100^\circ\text{C}$  por 2 horas em forno resistivo da marca JUNG operando taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . É durante essa etapa que ocorre a reação entre os óxidos para formar a fase cerâmica.

### 3.2.1 Adição de ZnO

Foram realizadas adições em massa de óxido de zinco (ZnO) sobre a matriz cerâmica LNO, em diferentes concentrações: 1; 2,5; 5; 7,5 e 10 m/m %. A nomenclatura das amostras é apresentada na Tabela 1. A homogeneização desses materiais foi realizada com o uso de moinho operando na velocidade de 360 rpm durante 30 minutos.

Tabela 1. Nomenclatura das amostras adicionadas com ZnO.

LNO (%)	ZnO (%)	Nome da Amostra
99,00	1,00	LZ10
97,50	2,50	LZ25
95,00	5,00	LZ50
92,50	7,50	LZ75
90,00	10,00	LZ100

Fonte: Próprio autor.

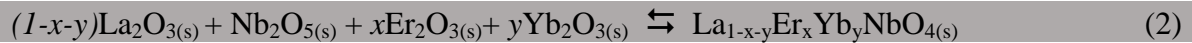
### 3.2.2 Dopagem com íons Terras-Raras $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$

A matriz cerâmica LNO foi modificada através de dopagem para obter materiais que apresentem o fenômeno de fluorescência upconversion. Para realizar as diferentes dopagens dos íons terras-raras sobre a matriz LNO foi empregado o método reacional do estado sólido usando quantidades estequiométricas dos óxidos de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Estes materiais foram colocados em recipientes de poliacetal junto com esferas de óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) para que fossem homogeneizados e ativados por moagem. As mesmas condições de velocidade e tempo de moagem usadas na síntese do LNO foram mantidas.

Na preparação das amostras dopadas a concentração do íon  $\text{Er}^{3+}$  foi mantida constante no valor de 1% em mol, enquanto que a concentração do íon  $\text{Yb}^{3+}$  foi modificada:

$y = 2,5; 5,0; 7,5$  e  $10,0$  % em mol. Essas amostras receberam a seguinte nomenclatura LNY25; LNY50; LNY75 e LNY100, se referindo à variação na concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ .

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

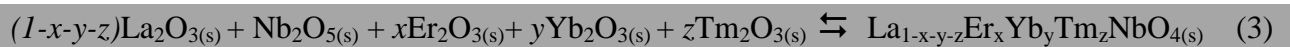


Depois de realizada a moagem, os materiais obtidos foram submetidos a calcinação na em  $1100^\circ\text{C}$  pelo período de duas horas com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.2.3 Dopagem do LNO com íons Terras-Raras $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}$

As mesmas condições de síntese empregadas para as amostras com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  foram mantidas para a obtenção das amostras dopadas contendo  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . Para a preparação das amostras contendo  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , a concentração dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  foram mantidas constantes nos valores de 1% e 2,5% em mol, respectivamente, enquanto que a concentração do íon  $\text{Yb}^{3+}$  foi variada:  $y = 2,5; 5,0; 7,5$  e  $10,0$  % em mol. As amostras receberam então a nomenclatura LNT25; LNT50; LNT75 e LNT100, indicando a variação feita na concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ .

A estequiometria foi realizada considerando a substituição dos íons  $\text{La}^{3+}$  pelos íons de  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . A equação (3) apresenta a reação sugerida para a substituição:



Depois de realizada a moagem, os materiais obtidos foram submetidos a calcinação em  $1100^\circ\text{C}$  pelo período de duas horas com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 3.3 Obtenção de Cilindros e Discos Cerâmicas

Para a obtenção dos cilindros e discos cerâmicos de LNO, o material na forma de pó foi colocado dentro de um molde metálico e em seguida aplicou-se pressão de 110 MPa durante cinco minutos para que o material assumisse a forma geométrica desejada.

Duas amostras do material foram então levadas ao forno resistivo para ser sinterizado na em 1200°C e 1250°C por 6 horas, sendo retirados quando o forno atingiu a temperatura ambiente. Foram realizadas sinterizações em temperaturas diferentes a fim de verificar se o aumento da temperatura causaria alguma mudança sobre as propriedades da cerâmica.

Os cilindros e discos de LNO adicionados com ZnO foram obtidos seguindo praticamente o mesmo procedimento experimental citado para o LNO puro, usando a temperatura de sinterização de 1250°C. Para propiciar melhor visualização do modo TE<sub>011</sub> procurou-se obter cilindros com relação raio/altura de aproximadamente 1:1.

### **3.4 Caracterização Estrutural**

#### **3.4.1 Difração de Raios-X**

Medidas de difração de Raios-X foram realizadas no Laboratório de Raios-X, localizado no Departamento de Física - UFC, usando difratômetro modelo Rigaku D/max-B da Panalytical que utiliza fonte de radiação K $\alpha$  do elemento cobre ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ) operando a 40kV e 40mA na geometria Bragg-Brentano. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (26°C), na faixa angular  $2\theta$  de 20 - 70°, com passo de 0,013° e velocidade de 0,5°/min.

Após a obtenção das medidas de Raios-X foi utilizado o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) para obtenção das microfichas, que foram utilizadas de forma comparativa para identificar as possíveis fases existentes nas amostras estudadas. Utilizou-se o *software* DBWS Tools 2.3 para realizar o refinamento de Rietveld com o intuito de confirmar a obtenção da fase desejada, determinar os parâmetros de rede e verificar a formação de fases secundárias.

#### **3.4.2 Espectroscopia Raman**

Para as medidas de Espectroscopia Raman foi utilizado equipamento de micro Raman usando a geometria de retro espalhamento, em que um laser de He-Ne da marca Witec UHTS 300 foi usado como fonte de excitação operando na linha de 633 nm com potência

máxima de 10 mW e acumulação de 3s. Foi utilizado também um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000, detector CCD (Charge-Coupled Device) resfriado a nitrogênio líquido, câmara de vídeo acoplada a um monitor e microscópio da marca Olympus. As fendas foram ajustadas de modo a se obter uma resolução de aproximadamente  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos na região de 100 a  $1100 \text{ cm}^{-1}$ .

### **3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura**

As micrografias de superfície das amostras de LNO pura e adicionadas com zinco foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, Phillips XL-30, operando com um grupo de elétrons primários a 30 keV e com as amostras sendo recobertas por fina camada de ouro. Durante essas medidas, também foi realizada análise de energia dispersiva de Raios-X (EDX).

### **3.5 Picnometria**

As medidas de densidade foram realizadas em temperatura ambiente ( $26^\circ\text{C}$ ) utilizando picnômetro de 25 mL aferido em conjunto com balança digital analítica de precisão de  $\pm 0,1 \text{ mg}$  e o fluido utilizado foi água destilada ( $\rho_{26^\circ\text{C}} = 0.99681 \text{ g/cm}^3$ ). As amostras foram deixadas em imersas água por 24 horas para que houvesse saturação dos poros.

### **3.6 Caracterização Dielétrica**

#### **3.6.1 Medidas Dielétricas em Radiofrequência**

As medidas dielétricas das partes real ( $\epsilon_r'$ ) e imaginária ( $\epsilon_r''$ ) da permissividade e da perda dielétrica ( $\text{tg } \delta$ ) foram realizadas em temperatura ambiente ( $26^\circ\text{C}$ ), utilizando um analisador de impedância modelo Impedance Analyzer 4294A, para verificar o comportamento dessas propriedades dielétricas em função da frequência na região de 1 kHz

até 10 MHz. As medidas foram realizadas em peças cerâmicas na forma de discos que tiveram as suas superfícies pintadas por tinta condutora de prata para permitir o contato elétrico.

### 3.6.2 Medidas Dielétricas em Micro-ondas

As medidas de permissividade e perda dielétrica foram obtidas em temperatura ambiente (26°) com o uso da metodologia de Hakki-Coleman, onde o equipamento utilizado foi um analisador de rede da Agilent modelo PNA N5230A e as medidas foram obtidas da frequência de ressonância do modo  $TE_{011}$ . As medidas foram realizadas em amostras na forma de cilindros cerâmicos.

### 3.7 Medidas de Fluorescência

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

### 3.8 Simulação Numérica

Foi realizada para validar a aplicação da cerâmica como DRA e para obter os parâmetros de campo distante: ganho, directividade, diagrama de radiação e a eficiência da antena. O *software* utilizado foi HFSS® que utiliza como parâmetros variáveis: os valores das propriedades dielétricas ( $\epsilon_r$  e  $\text{tg } \delta$ ), as dimensões geométricas da DRA e os *gaps* de ar gerados pelas imperfeições do cilindro cerâmico em relação ao plano de terra e ao probe de excitação. A validação do modelo numérico será feita através das medidas de perda de retorno e das impedâncias de entrada das DRAs estudadas.

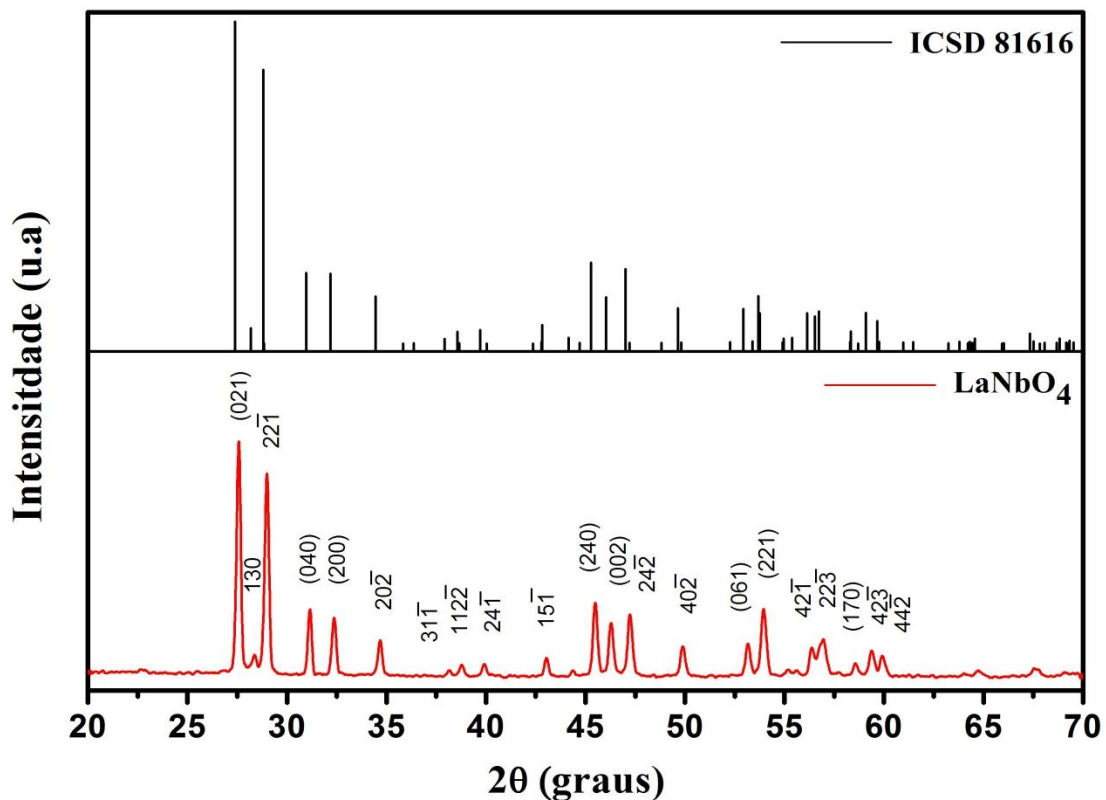
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese do LNO

#### 4.1.1 Difração de Raios-X

O difratograma obtido para a amostra de LNO é apresentado na Figura 2, onde é feita a comparação com o banco de dados do ICSD. Pela análise qualitativa dos difratogramas é possível observar que existe boa concordância entre os picos de difração da amostra e da microficha do ICSD, o que indica a obtenção da fase cerâmica usando o processo de síntese empregado [4,5,11].

Figura 2 – Padrão de difração da amostra de LNO calcinada a 1100°C e da microficha ICSD 81616.



Fonte: Próprio autor.

O refinamento de Rietveld foi usado para confirmar a obtenção da fase cerâmica, verificar a presença de fases secundárias (impurezas) e encontrar os parâmetros de rede do material sintetizado. Os parâmetros de refinamento obtidos são apresentados na Tabela 2.

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

a	5,5556	b	5,2011	c	11,5237
$\alpha$	90,00	$\beta$	86,03	$\gamma$	90,00
$R_{\text{Bragg}}$	5,60	$R_{\text{wp}}$	9,76	S	1,43
Grupo espacial	I C 2/ c	Grupo pontual	$C_{2h}$	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	5,92

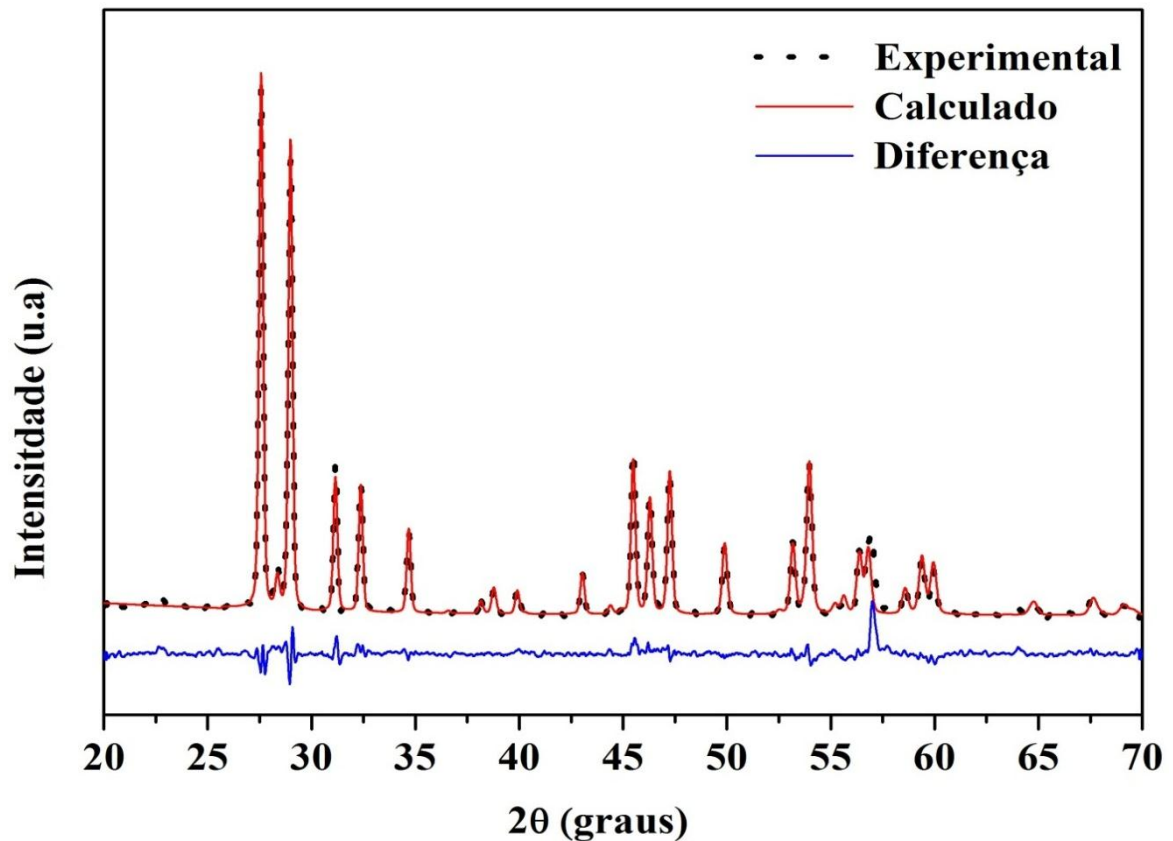
Fonte: Próprio autor.

Para que o refinamento seja considerado adequado é necessário que os valores dos parâmetros estejam dentro de determinada faixa de confiabilidade. Para o parâmetro  $R_{\text{wp}}$  são considerados valores bons quando abaixo de 10%, mas são aceitáveis valores entre 10 e 20%; para o parâmetro S os valores devem estar entre 1,0 e 1,5%; enquanto que o valor do  $R_{\text{Bragg}}$  deve ser menor do que 9 [37-40].

Os valores dos parâmetros obtidos encontram-se dentro das faixas consideradas adequadas, mostrando que o refinamento realizado apresenta boa confiabilidade e confirma a obtenção da fase LNO. Na Figura 3, é apresentado o gráfico da diferença residual entre os valores experimental e calculado usando o refinamento de Rietveld. É possível observar que em praticamente todos os picos a diferença residual foi pequena, o que ratifica que os resultados de refinamento podem ser considerados bons.



Figura 3 - Diferença entre os valores experimental e calculado obtido a partir do refinamento de Rietveld.



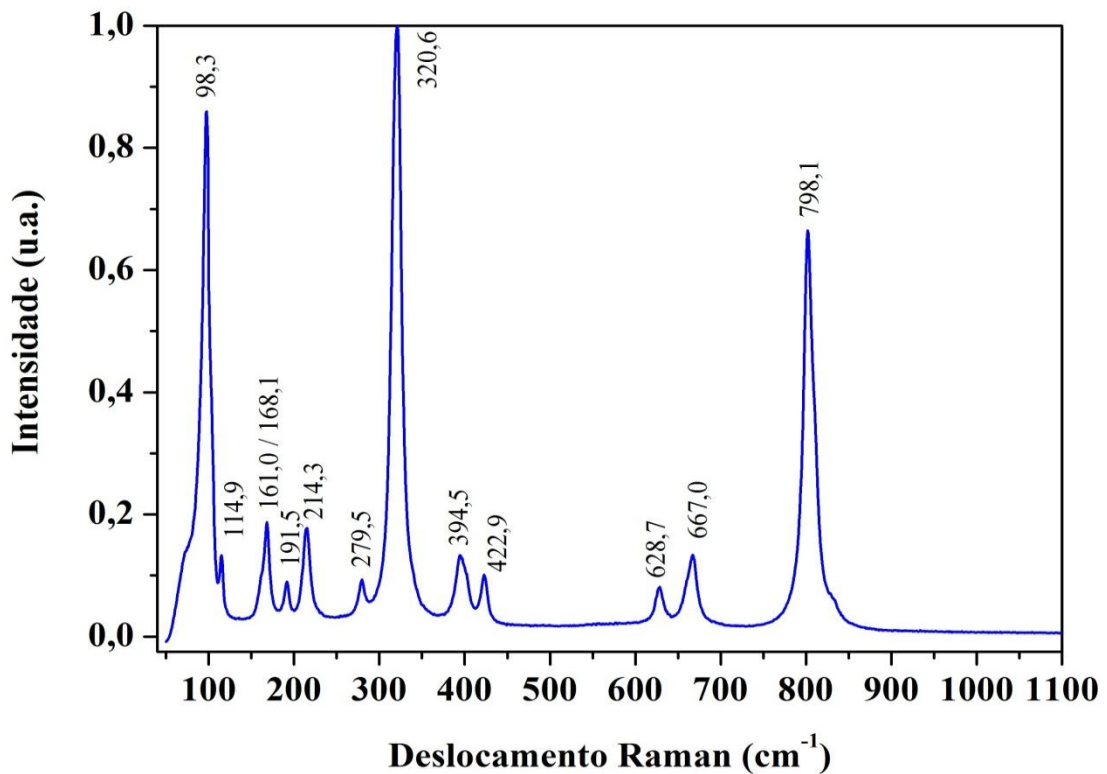
Fonte: Próprio autor.

#### 4.1.2 Espectroscopia Raman

Foi utilizada para investigar os modos vibracionais da matriz LNO. Aplicando a teoria de grupo e sabendo que esse composto possui simetria monoclinica e pertence ao grupo pontual  $C_{2h}$ , pode-se determinar que a representação redutível para os movimentos desse composto será  $8A_g + 10B_g + 8A_u + 10B_u$ . Através da análise da teoria de grupo para os modos vibracionais, pode-se observar que essa substância deve possuir 18 modos ativos no Raman ( $8A_g + 10B_g$ ) e 15 modos ativos no Infravermelho ( $7A_u + 8B_u$ ) [31-34].

O espectro Raman obtido para a fase LNO é apresentado na Figura 4. Neste espectro são observados 13 modos vibracionais, quantidade que é menor do que a prevista pela teoria de grupo. Essa diferença entre o número de modos previsto pela teoria de grupo e os encontrados poderia ser justificada pela sobreposição desses modos com outros próximos.

Figura 4 - Espectro Raman da amostra de LNO calcinada.



Fonte: Próprio autor.

Como é possível considerar que a estrutura da cerâmica LNO é formada por unidade de íons  $\text{La}^{3+}$  associados a íons  $\text{NbO}_4^-$ , onde estes último encontram-se como estruturas tetraédricas, os modos vibracionais observados no espectro Raman da amostra podem ser relacionados da seguinte forma: o modo intenso que ocorre em torno de  $332\text{ cm}^{-1}$ , pode ser atribuído ao movimento simétrico de deformação angular do tetraedro; o modo em  $422,9\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído a deformações assimétricas na estrutura tetraédrica.

Enquanto que os modos que ocorrem em  $628,7$  e  $667\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos aos estiramentos antissimétricos Nb-O. Já o modo intenso detectado em  $801,9\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao movimento de estiramento simétrico das ligações Nb-O no tetraedro. Esse é o modo que possui maior energia de fônon, o que indica que essa matriz pode ser considerada um bom host para fluorescência upconversion [30-32]. A análise dos modos obtidos é apresentada de forma resumida na Tabela 3.

Tabela 3 - Modos vibracionais encontrados na cerâmica LNO.

Frequência observada (cm <sup>-1</sup> )	Modo
98,3	
114,9	
161,0	
168,1	Vibrações externas da rede
191,5	
214,3	
279,5	
320,6	$\delta_{\text{sim}} \text{Nb-O}$
394,5	
422,9	$\delta_{\text{ass}} \text{Nb-O}$
628,7	$\nu_{\text{ass}} \text{Nb-O}$
667,0	
798,1	$\nu_{\text{sim}} \text{Nb-O}$

Fonte: Próprio autor.

#### 4.1.3 Picnometria

Como as propriedades dielétricas de um material estão relacionadas diretamente com a sua porosidade, realizou-se o estudo de densidade através de picnometria para avaliar o grau de porosidade da cerâmica LNO obtida neste trabalho.

Os dados obtidos são apresentados na Tabela 4 e mostram o aumento no valor da densidade relativa quando a temperatura de sinterização foi elevada de 1200 para 1250° C. Esse resultado é coerente, pois com o aumento da temperatura deverá ocorrer uma diminuição no tamanho dos poros presentes no material e dessa forma este se torna mais denso.

Tabela 4 - Resultados obtidos para a picnometria do LNO sinterizada a 1200 e 1250° C.

Temperatura (° C)	Densidade Teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Experimental (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Relativa (%)
1200	5,92	4,79	80,6
1250	5,92	5,17	87,0

Fonte: Próprio autor.

Ainda pela Tabela, é possível notar que os valores das densidades relativas obtidas por picnometria ficaram próximos dos valores de densidade do monocristal obtido nos Raios-X. Uma densidade experimental menor do que a teórica é obtida quando existem espaços vazios entre os grãos do material. Logo, seria possível melhorar o valor da densidade relativa modificando parâmetros experimentais que diminuíssem esses espaços vazios, parâmetros esses tais como: aumentar a pressão aplicada sobre a cerâmica, para que esta sofra maior compactação; aumentar o tempo de moagem para que fosse obtido um material com menor tamanho de grão; aumentar o tempo de sinterização do material etc.

#### 4.1.4 Propriedades Dielétricas

Confirmada a obtenção da fase LNO pelas técnicas de difração de Raios-X e espectroscopia Raman, foram realizadas medidas das propriedades dielétricas do material obtido nas regiões de radiofrequência e micro-ondas. Essas medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

##### 4.1.4.1 Medidas na região de RF

A caracterização dielétrica na região de micro-ondas foi realizada empregando a metodologia de Hakki-Colleman. Para verificar o efeito da temperatura de sinterização sobre as propriedades dielétricas foram realizadas medidas nas duas temperaturas empregadas neste

trabalho. Os resultados obtidos são demonstrados na Tabela 5, junto com o valor descrito na literatura para critério de comparação.

Tabela 5. Valores das propriedades dielétricas obtidas para a cerâmica LNO.

Temperatura (°C)	Raio (mm)	Altura (mm)	$\epsilon$	Frequência (GHz)	tg $\delta$
1200	7,95	7,65	14,18	7,117	$6,95 \times 10^{-4}$
1250	7,67	7,39	16,82	6,799	$5,49 \times 10^{-4}$
1250 [4]	-	-	19,3	14,96	$2,75 \times 10^{-4}$

Fonte: Próprio autor.

É possível observar que com o aumento da temperatura de sinterização houve o aumento no valor da permissividade e diminuição da tangente de perda do material sintetizado. Isso pode ser explicado pelo fato de que com o aumento da temperatura ocorre a diminuição no tamanho dos poros, tornando a peça mais densa e esse aumento resultou na melhoria das propriedades dielétricas. O aumento no valor da densidade do material foi confirmado pelos resultados obtidos no estudo de picnometria.

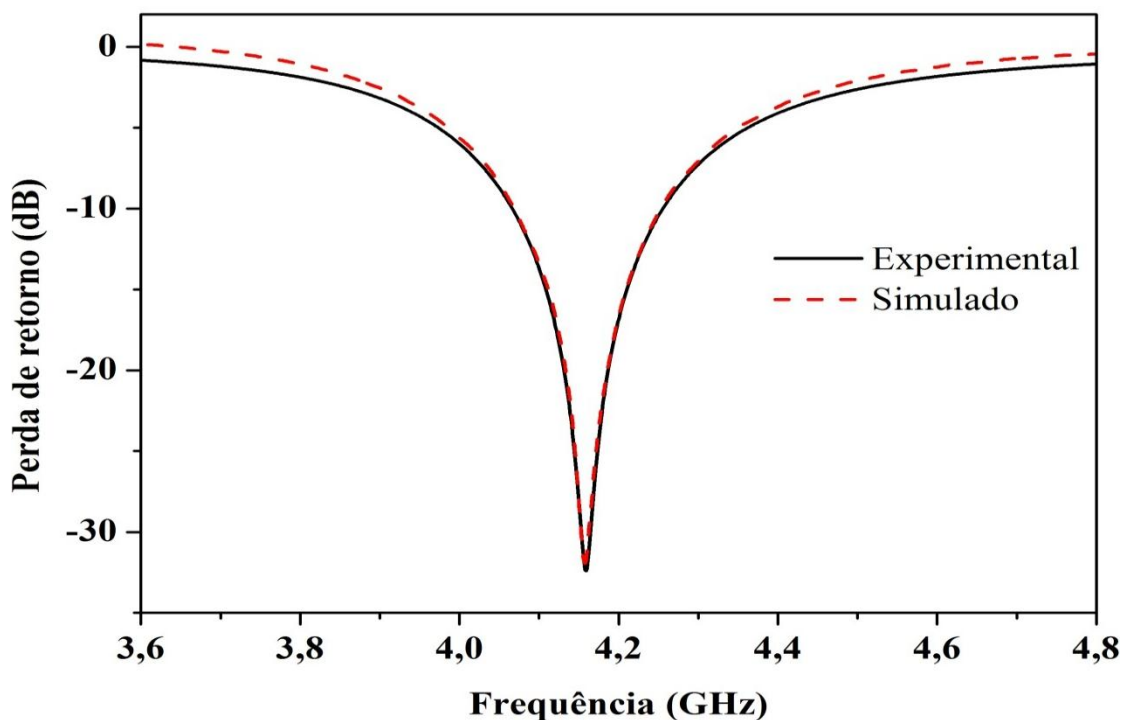
Quando é feita comparação entre os valores das propriedades dielétricas do material obtido a 1250° C com o da literatura, observa-se que existe uma diferença entre eles. Onde o material sintetizado apresentou valor de permissividade menor e perda dielétrica maior do que os valores citados na literatura [32,33]. Essa diferença poderia ser causada pela menor densificação obtida para o material deste trabalho; além de diferenças no procedimento sintético empregado; dentre outros fatores.

#### 4.1.5 Simulação Numérica

O uso da cerâmica LNO como antena ressoadora dielétrica foi realizada neste trabalho para obtenção dos parâmetros de campos distante como ganho, eficiência e padrão de radiação utilizando simulação numérica. Na Figura 5, é apresentado o comparativo entre os valores de perda de retorno experimental e simulada para antena ressoadora dielétrica (DRA) de LNO. É possível observar que o sinal da perda de retorno obtido para o LNO foi abaixo de

-10 dB o que demonstra que o material pode atuar como uma DRA. Além disso, nota-se que a simulação apresentou boa concordância já que os resultados experimental e simulado de perda de retorno apresentaram-se bastante próximos, com erros na frequência de operação, largura de banda a -10 dB e coeficiente de reflexão abaixo de 5%.

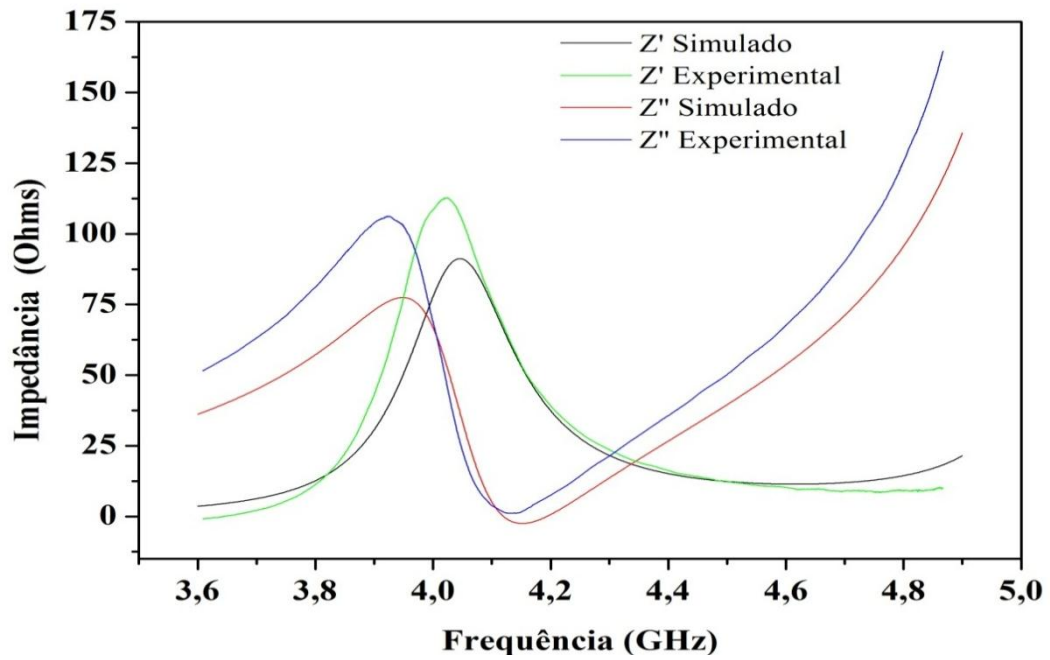
Figura 5. Perda de retorno experimental e simulada para DRA de LNO.



Fonte: Próprio autor.

As impedâncias da antena obtidas experimentalmente e através da simulação numérica são mostradas na Figura 6, diferentemente da perda de retorno, observa-se uma maior diferença entre as impedâncias simulada e a experimental. Isto pode ser explicado pelo fato do modelo usado para simulação numérica utilizar um sistema ideal, ou seja, um ressonador cilindro e plano de terra perfeitos, devido à quase impossibilidade de se reproduzir um sistema real no modelo numérico.

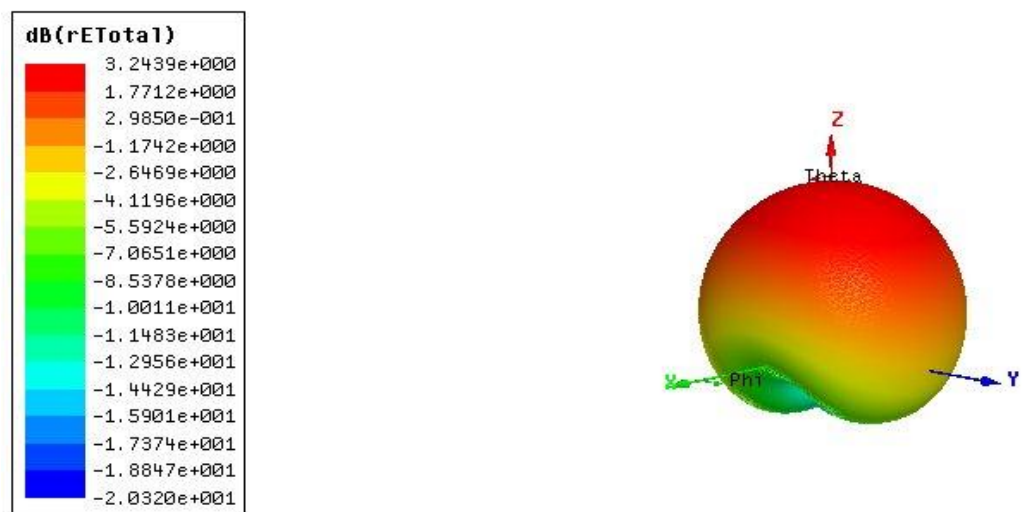
Figura 6. Impedâncias de entrada experimental e simulada do LNO.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 7 demonstra o perfil de radiação em 3D quando a DRA obtida está em operação, que seguiu o perfil padrão para DRA cilíndricas, ou seja, o máximo de radiação na direção de  $\theta = 0^\circ$ .

Figura 7. Digrama de radiação 3D do LNO



Fonte: Próprio autor.

Os valores parâmetros de campo distante obtidos pela simulação numérica são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de simulação obtidos para o LNO.

Parâmetros	LNO
a	7,67
h	7,39
$\epsilon$	16,82
tg $\delta$	$5,49 \times 10^{-4}$
$f_{\text{Experimental}}$ (GHz)	4,159
$f_{\text{Simulado}}$ (GHz)	4,15742
Erro $f$ . (%)	0,04
$Z'_{\text{Experimental}}$	112,79
$Z'_{\text{Simulado}}$	91,22
Erro $Z'$ (%)	19,12
Directividade (dBi)	3,59
Ganho (dBi)	3,55
Eficiência (%)	99,11

Fonte: Próprio autor.

Observa-se pela tabela que o material apresentou directividade de 3,59; ganho de 3,55 dBi e alto valor de eficiência de 99,10%. O valor de eficiência obtido reforça a possibilidade de aplicação do material LNO com uma DRA. Para a maioria das aplicações de um material como antena é necessário que o mesmo apresente valor de ganho de no mínimo 5 dBi. Como o valor de ganho obtido foi menor do que o mínimo requerido seria necessário fazer ajustes para melhorar esse valor, como por exemplo, poderiam ser feitas modificações nas dimensões ou na forma geométrica da DRA.

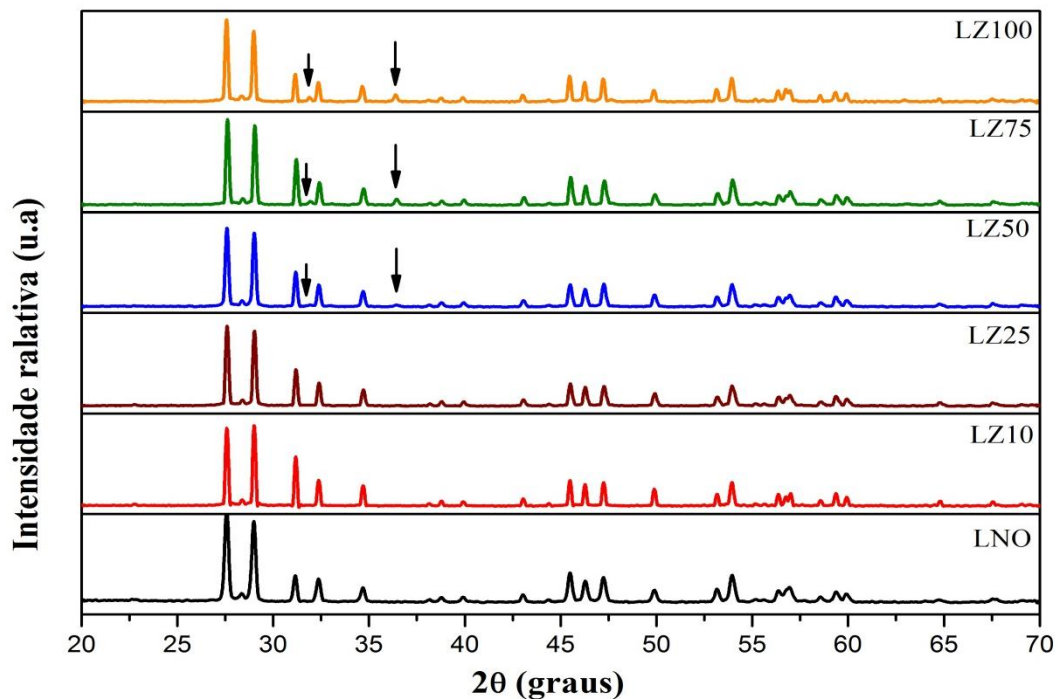


## 4.2 Adição de ZnO

### 4.2.1 Difração de Raios-X

As amostras adicionadas com ZnO foram analisadas por difração de Raios-X para verificar se a adição causou alguma mudança estrutural da fase cerâmica LNO. Os difratogramas obtidos são apresentados junto com a fase LNO na Figura 8. É possível observar que não há alteração visível no perfil dos difratogramas das amostras adicionadas em relação a amostra pura de LNO até 5%. A partir desta concentração observa-se a presença de um pico de difração em torno de  $36^\circ$  que aumenta de intensidade nas concentrações de 7,5 e 10% que poderia indicar a presença de uma fase secundária. Foram realizadas várias tentativas de refinamento com o objetivo de conseguir mais dados sobre a fase ou fases que poderiam estar presentes nas amostras, mas não foi possível obter essa informação usando a técnica de difração de Raios-X. De forma que seria necessário o estudo com outras técnicas de caracterização a fim de determinar as fases presentes.

Figura 8 – Difratogramas comparativos entre a amostra de LNO pura e as adicionadas com ZnO.



Fonte: Próprio autor.

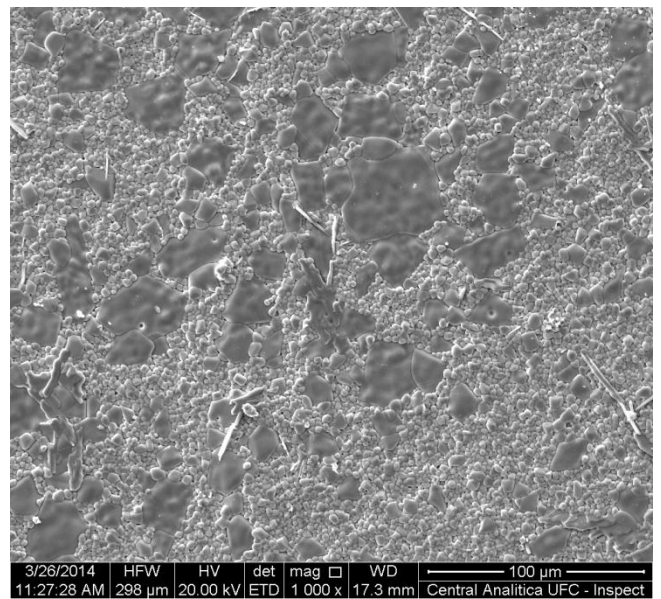
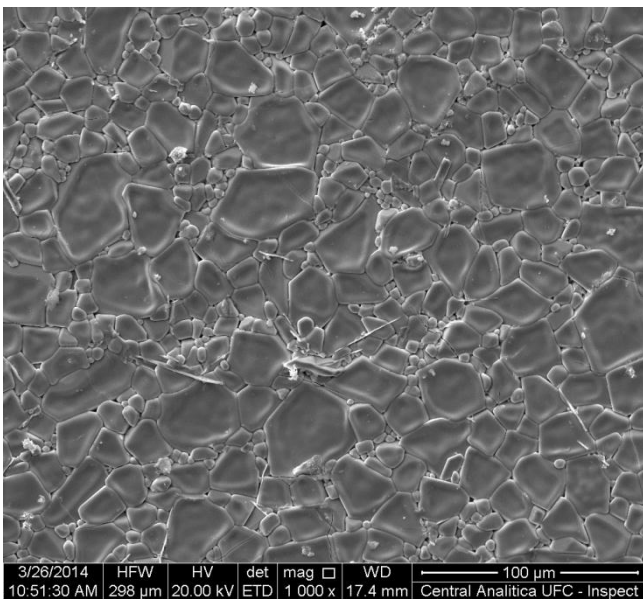
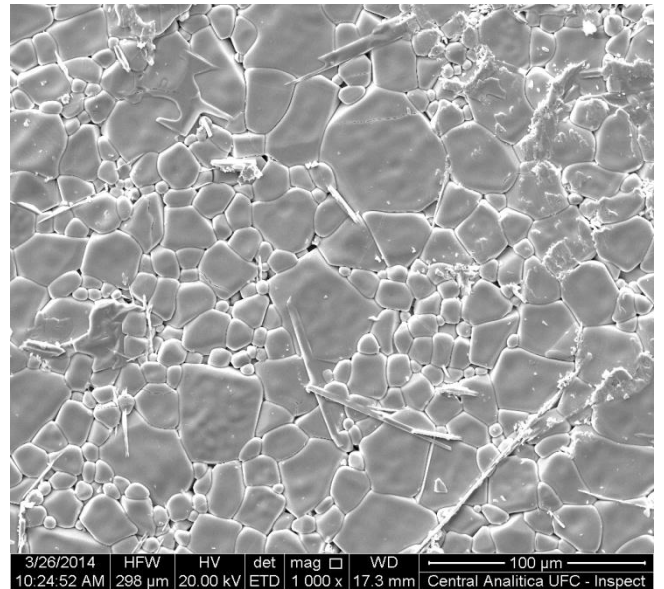
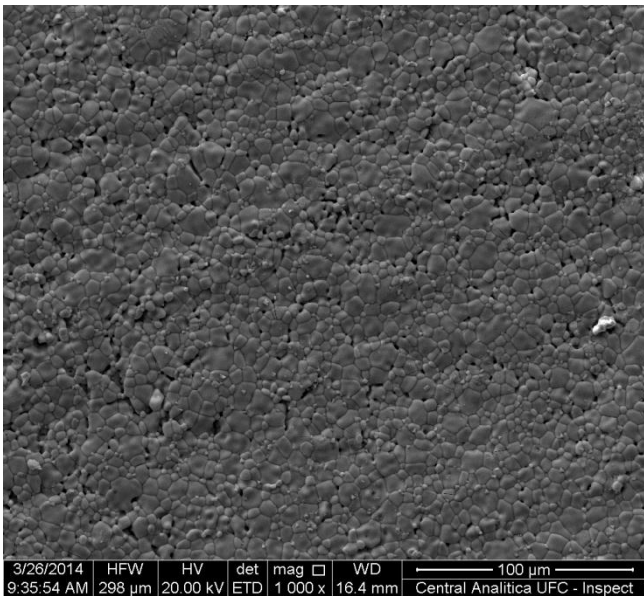
#### 4.2.2 MEV

As micrografias obtidas são apresentadas na figura 9. Nessas micrografias é possível observar que do item a para o b há o aumento no tamanho do grão de forma que ocorre aumento na densificação. Nos itens c e d é possível observar que também há a formação de grãos maiores, mas nessas amostras esse efeito diminui a medida que há o aumento na concentração de ZnO.

Figura 9 – Micrografias obtidas: (a) LNO puro; (b) LZ25; (c) LZ50 e (d) LZ100.

(a)

(b)



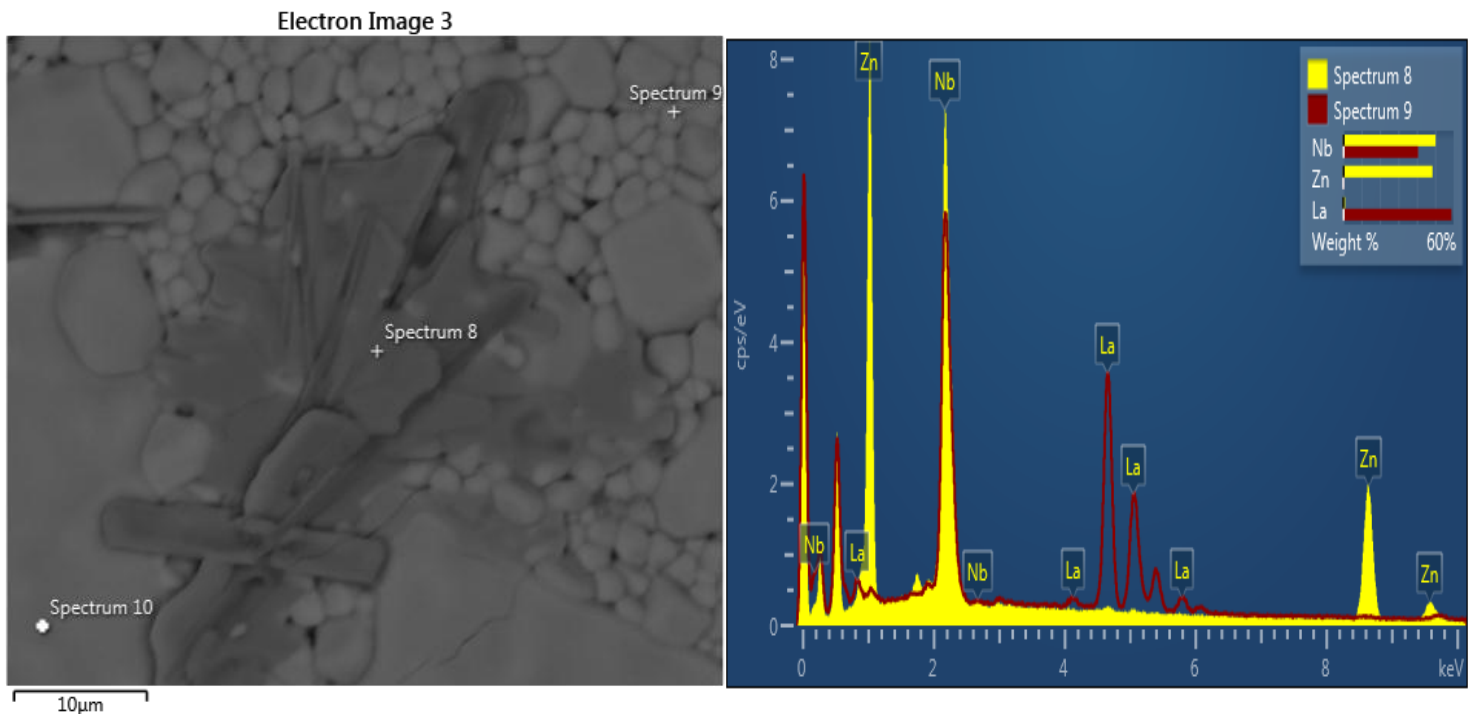
(c)

(d)

Fonte: Próprio autor.

Junto com as medidas de microscopia, foi realizada uma análise de EDX a fim de auxiliar melhor a investigação sobre a possibilidade de reação entre as fases LNO e ZnO. Os resultados de EDX são demonstrados na Figura 10. De forma qualitativa, pode ser observado na região chamada “Spectrum 8” que há a presença dos elementos Nb e Zn e a ausência de La. Esse fato poderia indicar a presença de algum composto contendo niobato e zinco, que seria formado pela reação entre as fases. Na região denominada “Spectrum 9”, é possível observar claramente a presença apenas dos elementos La e Nb que devem se referir ao LNO.

Figura 10 – Resultado da análise de EDX para a amostras LZ100.



Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.2 Picnometria

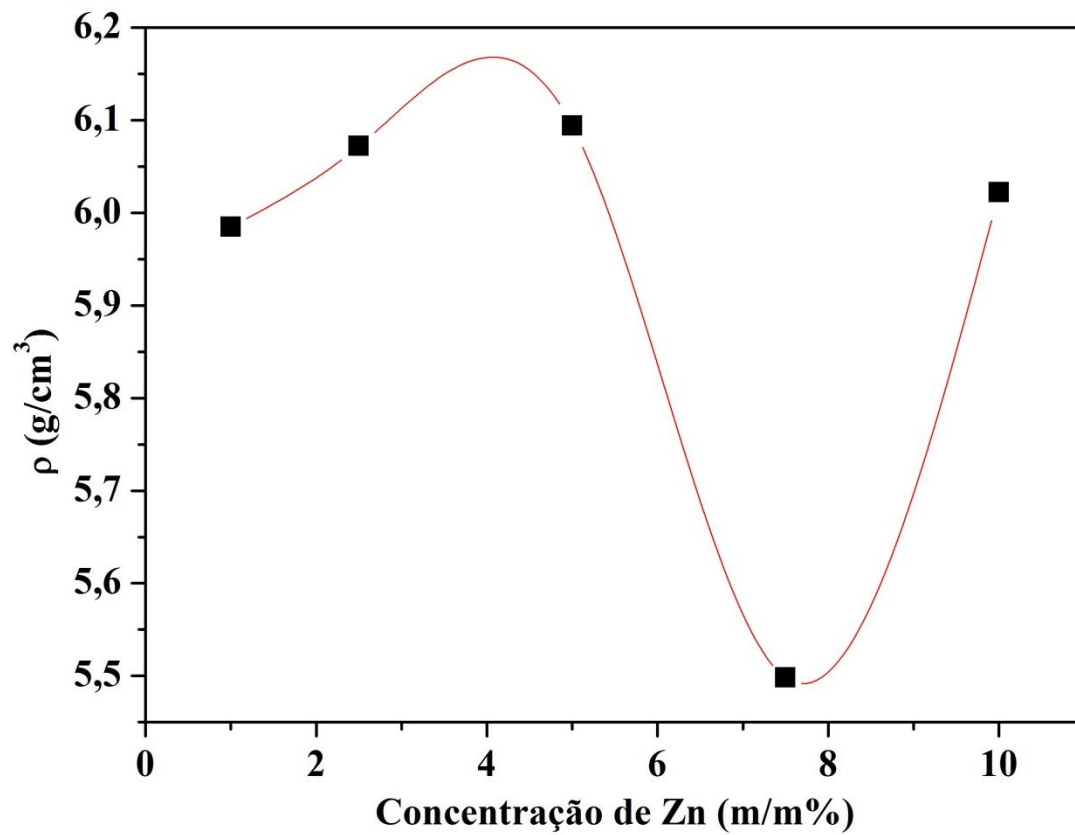
Visto que não foi possível determinar a fase ou fases que estariam presentes nas amostras com adição de ZnO, as medidas de picnometria foram realizadas a fim de verificar como a densidade medida se comportava com o aumento da adição. Os resultados da picnometria são apresentados na Tabela 7 e Figura 11. Como é possível verificar não há uma relação direta entre a densidade medida e a concentração de ZnO adicionada.

Tabela 7 - Valores de densidade medidos para as amostras com adições de ZnO.

Amostra	Densidade experimental (g/cm <sup>3</sup> )
LNO	5,170
LZ10	5,985
LZ25	6,072
LZ50	6,094
LZ75	5,699
LZ100	6,022

Fonte: Próprio autor.

Figura 11 - Valores de densidade medidos para as amostras adicionadas com ZnO.



Fonte: Próprio autor.

### 4.2.3 Propriedades dielétricas em MW

Foi realizado o estudo das propriedades dielétricas a fim de observar o comportamento dessas propriedades com o aumento da concentração de ZnO. Os resultados obtidos para as amostras são apresentados na Tabela 8. Nota-se que não existe comportamento linear dos valores  $\epsilon$  e  $\text{tg } \delta$  com relação a adição de ZnO.

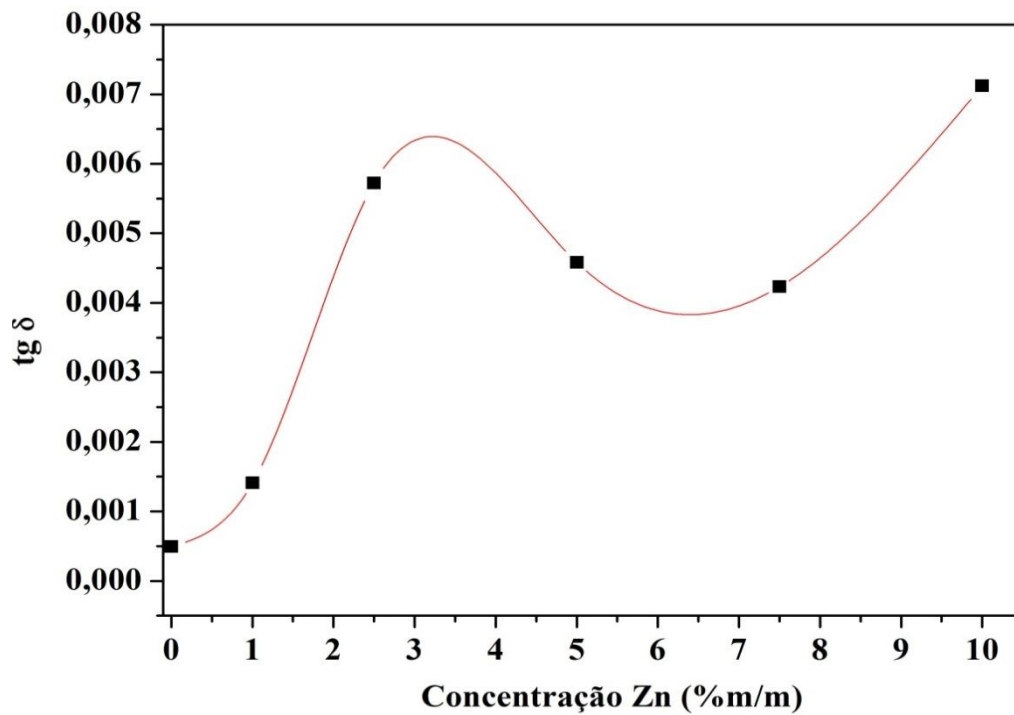
Tabela 8 - Valores das propriedades dielétricas obtidas para amostras adicionadas com zinco.

Amostra	Raio (mm)	Altura (mm)	$\epsilon$	Frequência (GHz)	$\text{tg } \delta$
LNO 1250	7,67	7,39	16,82	6,799	$5,49 \times 10^{-4}$
LZ10	7,32	7,18	18,44	7,613	$1,41 \times 10^{-3}$
LZ25	7,25	7,29	22,10	6,101	$5,72 \times 10^{-3}$
LZ50	7,21	7,32	19,65	6,465	$4,58 \times 10^{-3}$
LZ75	7,42	7,35	23,88	6,735	$4,23 \times 10^{-3}$
LZ100	7,39	7,11	28,69	5,395	$7,12 \times 10^{-3}$

Fonte: Próprio autor.

Para observar mais facilmente o comportamento dessas propriedades os resultados acima são ilustrados nas Figuras 12 e 13. A Figura 12 representa o efeito da adição de ZnO sobre a tangente de perda, onde verifica-se que o perfil obtido foge claramente da linearidade da adição passando a exibir três comportamentos distintos. Nas concentrações entre 0 e 2,5% é possível verificar um perfil crescente; enquanto que entre 5 e 7,5% o perfil se apresenta de forma decrescente e em 10 % o valor volta a se elevar. Como o valor da perda do ZnO [44,45] é bem mais alta do que a da fase LNO, era esperado que com o aumento da adição o valor da perda aumentasse de forma mais constante do que a apresentada. Logo, esse resultado poderia indicar a possibilidade de reação, onde o perfil obtido se assemelha aos resultados de outros sistemas onde houve reação entre as fases [41-43].

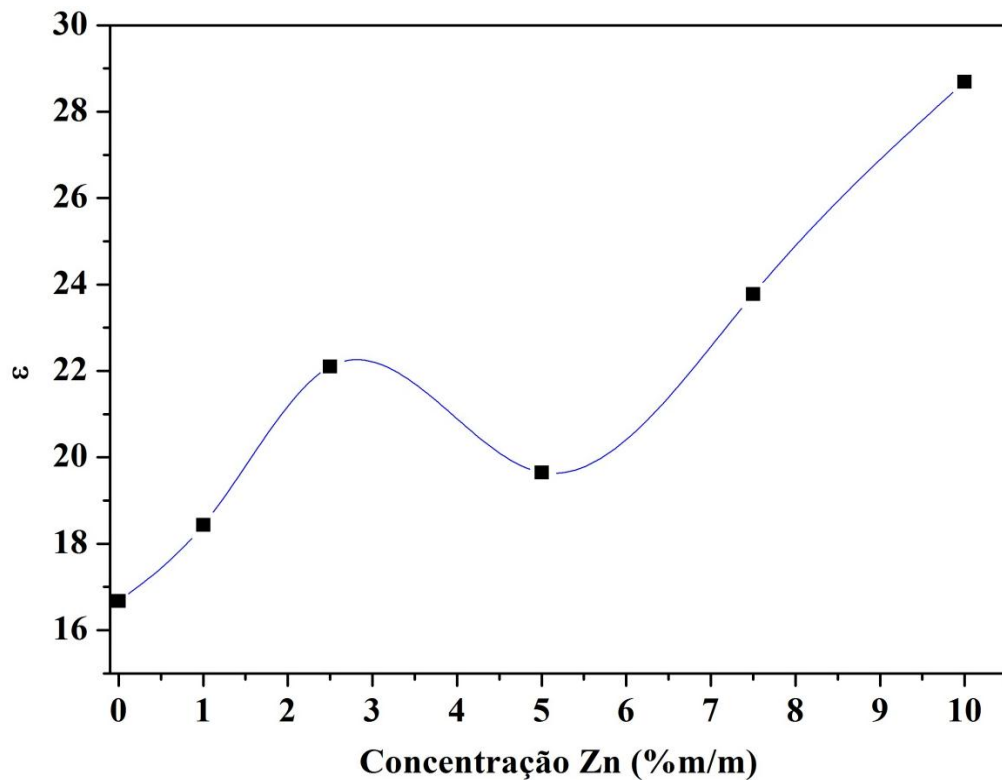
Figura 12- Efeito da adição de ZnO na tangente de perda ( $\text{tg } \delta$ ).



Fonte: Próprio autor.

A Figura 13 demonstra o efeito da adição de ZnO sobre a permissividade. Por ela observa-se que novamente há um perfil não linear, onde nas concentrações entre 0 e 2,5% existem o comportamento crescente, enquanto que em 5% o valor da permissividade diminui e nas concentrações de 7,5 e 10% a permissividade apresenta-se novamente com perfil crescente. Assim como na tangente de perda o perfil obtido nos resultados da permissividade podem indicar a possibilidade de reação entre as fases e são condizentes com outros sistemas em que houve reação.

Figura 13- Efeito da adição de ZnO na permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ).



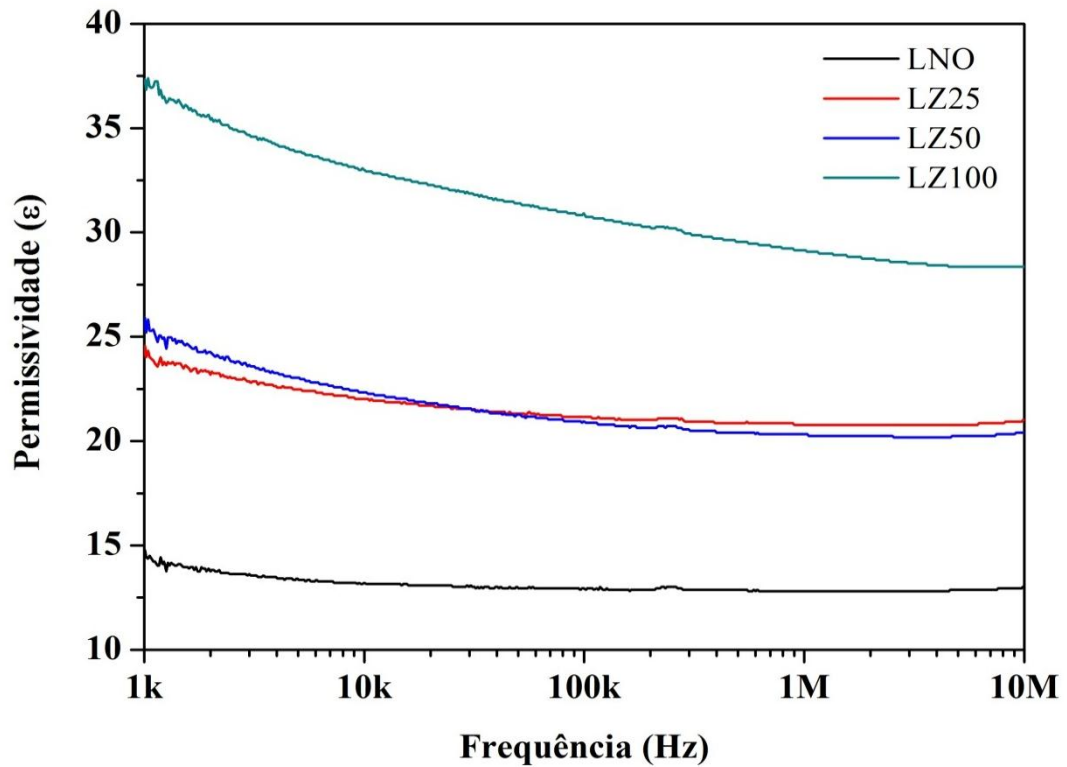
Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.4 Propriedades dielétricas em RF

Foi realizado para determinar como as amostras adicionadas se comportavam na região de radiofrequência na medida em que havia o aumento da concentração de ZnO. Os resultados de permissividade e tangente de perda obtidos para as amostras são ilustrados, respectivamente, nas Figuras 14 e 15.

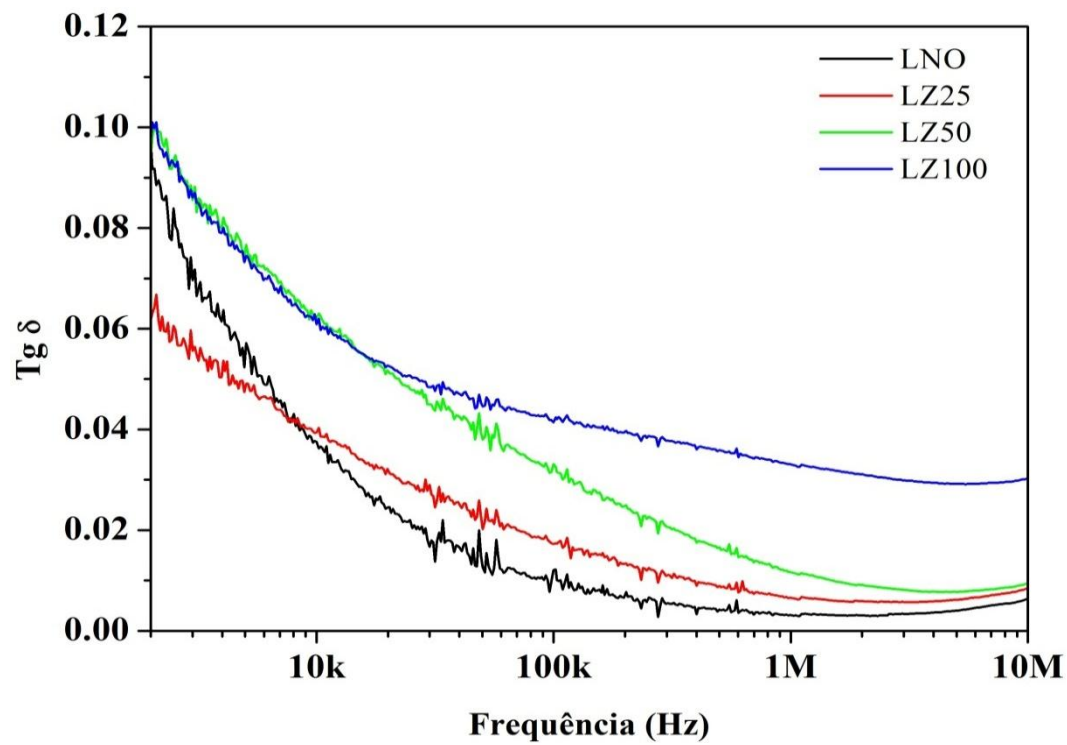
Na Figura 14, pode-se observar que a permissividade para amostra pura praticamente não sofreu variação com a frequência, enquanto que as amostras LZN25 e LZN50 apresentaram leve diminuição na permissividade a medida em que aumentava-se a frequência. Já a amostra de LZN100 sofreu uma queda mais brusca de permissividade com respeito ao aumento da frequência. Comparando o resultado de todas as amostras na faixa de frequência analisada, observa-se que a amostra LNO demonstrou o menor e a amostra LZN100 o maior valor. Com respeito a tangente de perda, observa-se que todas as amostras apresentam comportamento decrescente com relação à frequência, em que as amostras LNO, LZN25 e LZN50 apresentaram valores muito próximos em torno de 10MHz.

Figura 14- Medidas de permissividade dielétrica na região de RF.



Fonte: Próprio autor.

Figura 15- Medidas da tangente de perda na região de RF.



Fonte: Próprio autor.

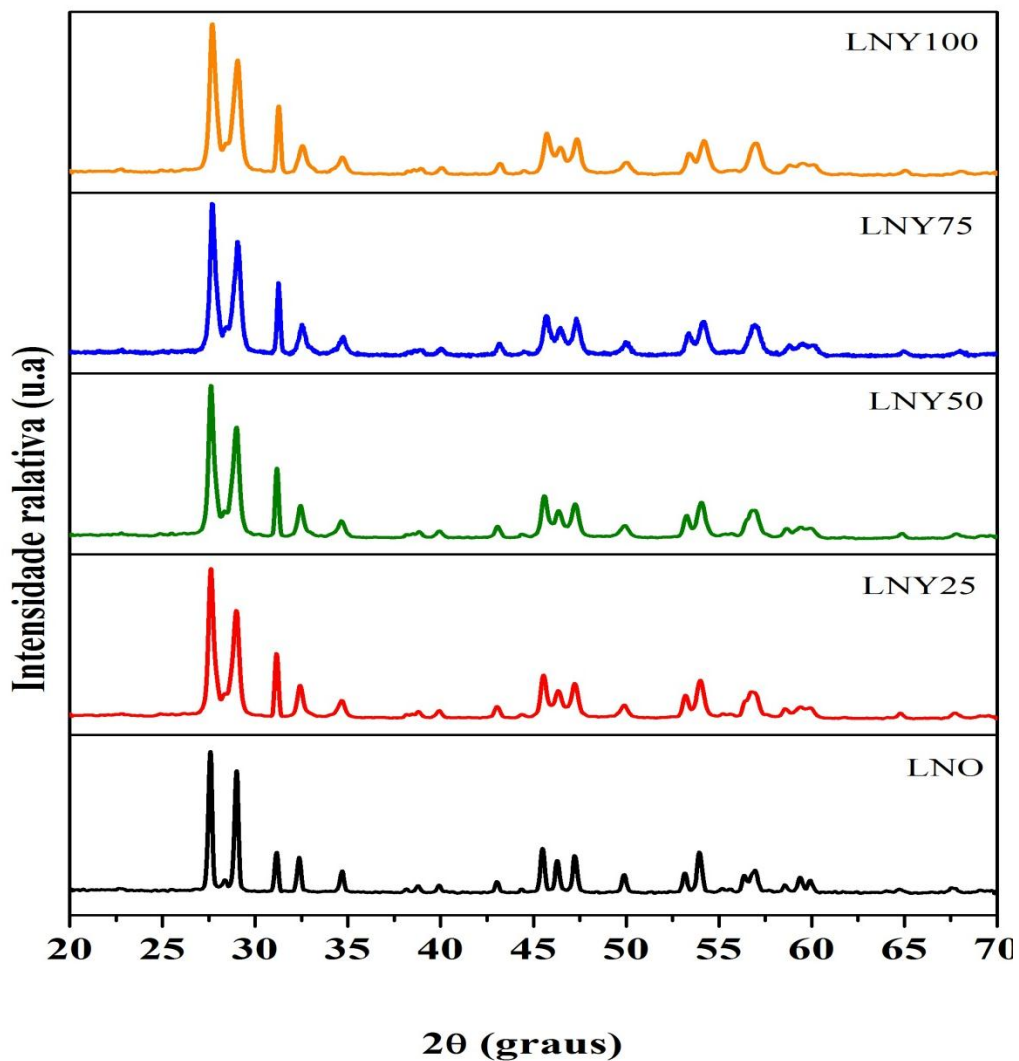


### 4.3 Dopagem com terras-raras Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>

#### 4.3.1 Difração de Raios-X

Análises de Raios-X foram realizadas para verificar se as dopagens com os íons Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> causariam alguma alteração na fase cerâmica LNO, fazendo com que ocorresse o surgimento de fases secundárias ou se estes íons entrariam na rede cristalina do LNO no lugar de íons La<sup>3+</sup>. Os difratogramas das amostras dopadas foram obtidos e são apresentados junto com a fase pura LNO na Figura 16.

Figura 16 – Difratogramas comparativos entre a amostra de LNO pura e as dopadas com Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>.

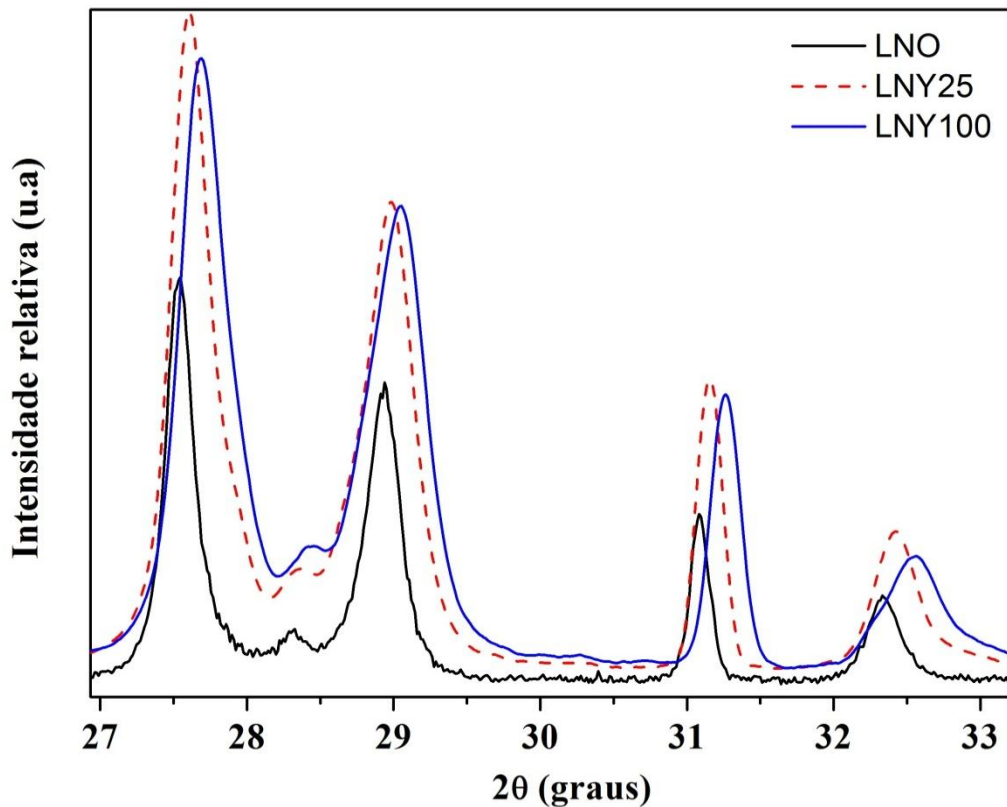


Fonte: Próprio autor.

Através de uma análise qualitativa dos difratogramas, observa-se que os picos de difração relacionados à fase LNO estão presentes nas amostras dopadas e que não houve o aparecimento de novos picos de difração, que indicariam a presença de fases secundárias. Além disso, é possível notar que os picos de difração das amostras dopadas apresentam largura maior do que a do LNO, isso indicaria que houve uma diminuição da cristalinidade dessas amostras. Esses fatos sugerem que houve a inserção dos íons dopantes  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  na estrutura cristalina da fase LNO.

Também foi verificada a influência da dopagem sobre os principais picos de difração. A Figura 17 mostra o difratograma da amostra pura comparada com as amostras dopadas com 2,5 e 10% na região de  $2\theta$  de 27 a 33°.

Figura 17 – Difratogramas das amostras pura, LNY25 e LNY100 mostrando o efeito da dopagem sobre os picos de difração.



Fonte: Próprio autor.

Como é possível notar, à medida que ocorre o aumento no valor da dopagem há o deslocamento dos picos de difração para maiores valores de ângulo. Pela equação de Bragg esse deslocamento pode ser causado devido à diminuição na distância interplanar [39,46]. Visto que os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  são menores do que o íon  $\text{La}^{3+}$ , eles se ligam de forma mais

forte ao ânion  $\text{NbO}_4^{3-}$  causando diminuição no tamanho da ligação e como consequência, diminuição na distância interplanar. Esse fato reforça o argumento de que houve a inserção dos íons terras-raras na rede do LNO.

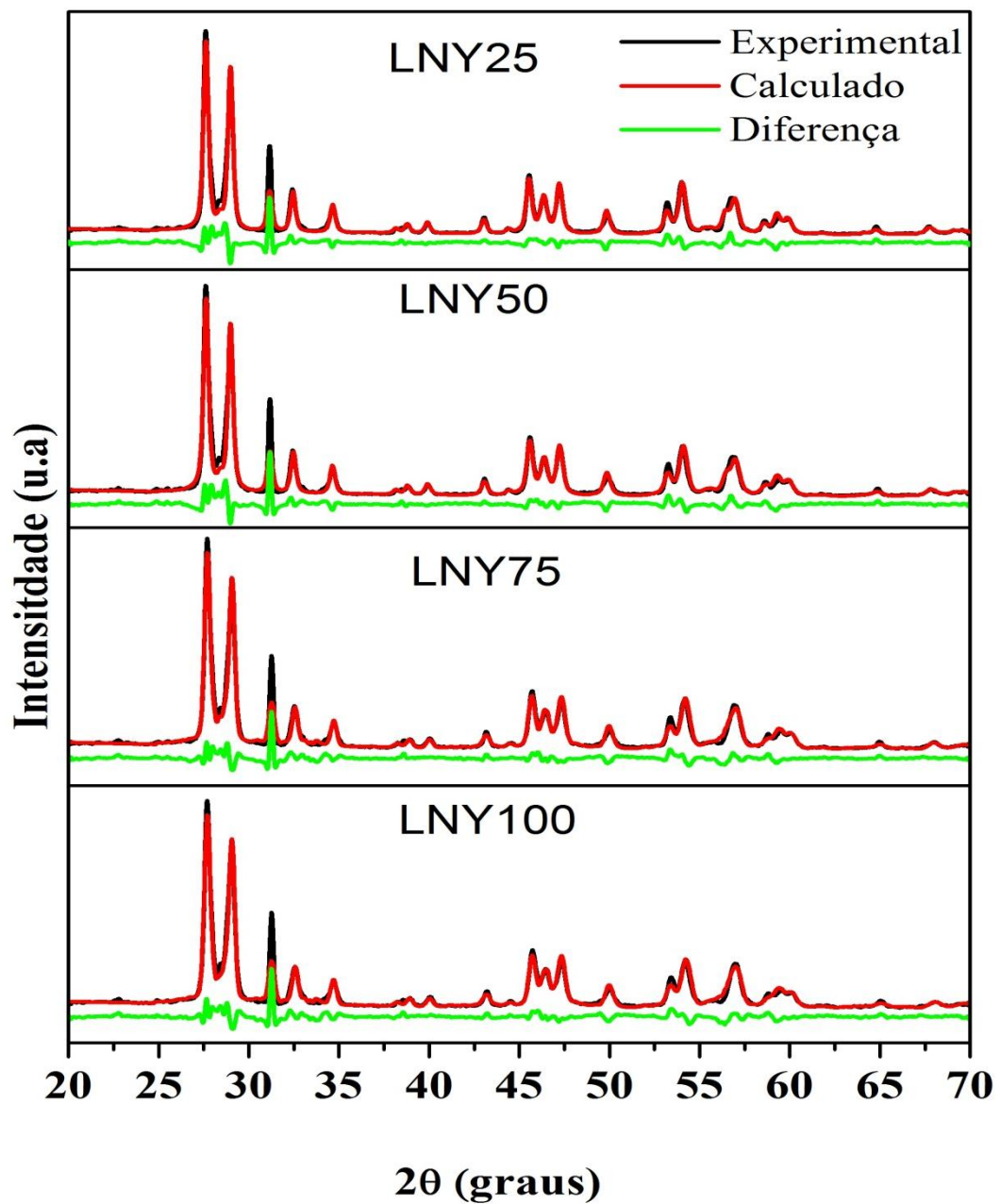
Com o objetivo de avaliar de forma quantitativa a proposta de substituição, foi realizado o refinamento Rietveld sobre todas as amostras dopadas. Para realizar esse refinamento foram realizadas modificações na microficha do LNO de número 81616, a fim de obter uma microficha que apresentasse a fórmula  $\text{La}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{NbO}_4$ , que é a estrutura proposta para as amostras. Essas alterações tiveram que ser realizadas pelo fato de não existir microficha que apresentasse estrutura química similar a que foi proposta. Os resultados obtidos para os parâmetros de refinamento são apresentados na Tabela 9, enquanto que os valores residuais dos refinamentos estão na Figura 18. Nessa figura é possível observar que apenas o pico em torno de  $31,3^\circ$  não foi completamente refinado, apresentando valor residual.

Tabela 9 - Dados de refinamento das amostras dopadas.

Parâmetros	LN25	LN50	LN75	LN100
$R_{wp}$	14,23	14,33	12,09	12,42
$R_p$	10,10	10,03	8,40	8,77
$R_{Bragg}$	8,65	7,71	5,85	5,91
S	2,66	2,77	2,26	2,37

Fonte: Próprio autor.

Figura 18 - Diferença entre os valores experimental e calculado obtido a partir do refinamento de Rietveld.



Fonte: Próprio autor.

Com exceção do parâmetro S, todos os valores dos parâmetros estão coerentes com um refinamento adequado. O alto valor de S poderia ser justificado por alguns fatores, tais como a baixa contagem obtida nos difratogramas de Raios-X, o que dificulta a realização do refinamento de Rietveld; a microficha utilizada não corresponder exatamente à estrutura das amostras dopadas; a formação de alguma fase secundária etc.

A difração de Raios-X ainda foi empregada para calcular o tamanho de cristalito das amostras dopadas através dos métodos de Scherrer e Williamson-Hall. O método de

Williamson-Hall é mais preciso, já que considera as microdeformações que o material analisado pode apresentar. Os valores obtidos pelo método de Scherrer são apresentados na Tabela 10. Com o aumento da substituição dos íons  $\text{La}^{3+}$  pelos  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  na estrutura do LNO ocorreu diminuição no tamanho de cristalito das amostras. Isso está de acordo com os resultados de Raios-X discutidos anteriormente e pode ser justificado pela diferença de raio atômico entre o íon  $\text{La}^{3+}$  e os íons dopantes.

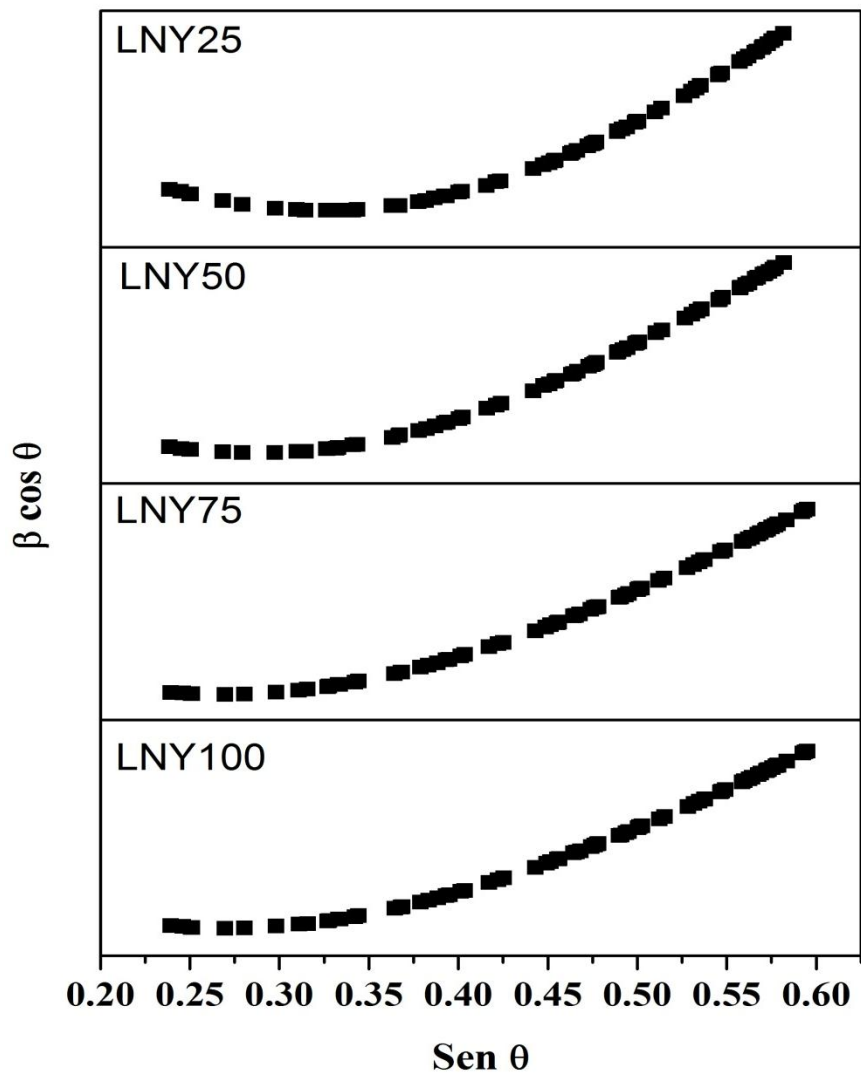
Tabela 10 – Tamanho de cristalito calculado por Scherrer.

Amostra	Tamanho (nm)
LNY25	24,80
LNY50	21,91
LNY75	19,75
LNY100	18,67

Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos por Williamson-Hall são ilustrados na Figura 19. Visto que o perfil desses gráficos não foi linear, pode-se dizer que as amostras são heterogêneas e não possui tamanho de cristalito definido. Com base nesses resultados não foi possível determinar o tamanho e a microdeformação dos cristalitos.

Figura 19. Resultado 10s de Williamson-Hall.

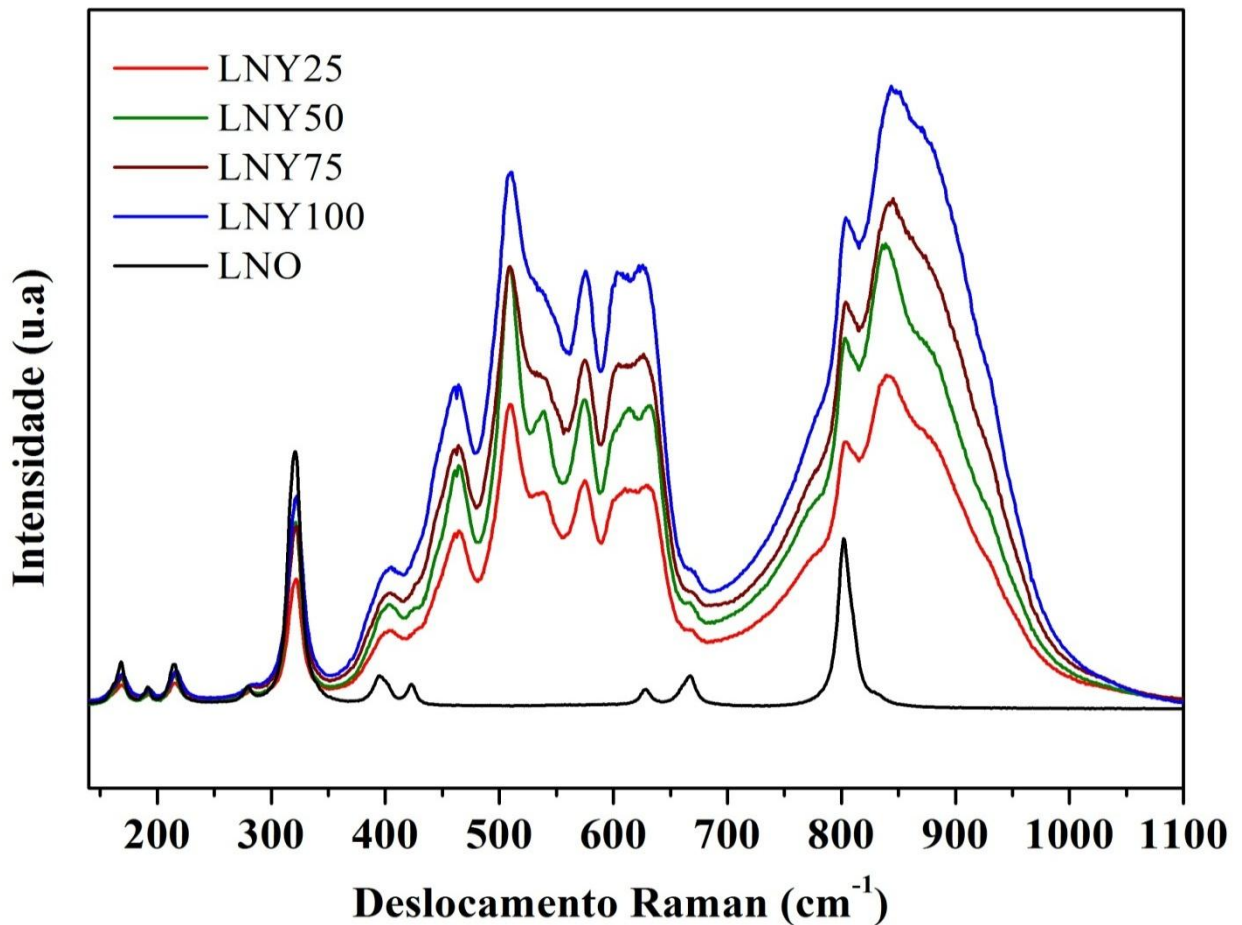


Fonte: Próprio autor.

#### 4.3.2 Espectroscopia Raman

Foi utilizada para verificar o efeito da adição dos íons terras-raras nos modos vibracionais da cerâmica LNO. Os resultados obtidos para as amostras dopadas são demonstrados na Figura 20 em comparação com o espectro da amostra pura.

Figura 20 – Espectro Raman comparando a matriz LNO com as amostras dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .



Fonte: Próprio autor.

No espectro Raman das amostras dopadas é possível verificar a presença dos modos associados à matriz LNO, indicando a presença dessa fase nessas amostras. Além desses modos, é possível observar o surgimento de novos modos nas regiões entre 450 e 620  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$  e  $\nu_4$ ) e após 850  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ), que de acordo com a literatura poderiam ser relacionadas com a inserção dos íons terras-raras na rede cristalina da cerâmica [47-49]. Os valores dos modos obtidos para a amostra LNY75 são apresentados de forma mais detalhada na Tabela 11 junto com os valores do LNO. O aumento no número de modos observado mostra-se coerente, já que com a inserção dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  na rede cristalina da matriz ocorrerá a quebra da degenerescência eletrônica fazendo com que passem a existir novos níveis eletrônicos e vibracionais e devido a isso haja o aumento o número de transições possíveis.

Tabela 11 - Modos vibracionais observados para as amostras dopadas com Er-Yb.

Frequência observada (cm <sup>-1</sup> )		Modo
LNO	LN75	
98,3	98,2	
114,9	114,3	
161,0	159,8	
168,1	168,5	Vibrações externas da rede
191,5	192,3	
214,3	216,3	
279,5	280,4	
321,9	320,6	$\delta_{\text{sim}} \text{Nb-O}$
401,6	404,3	$\delta_{\text{ass}} \text{Nb-O}$
422,9	424,4	
-	462,6	
-	509,4	
-	538,9	
-	574,4	
-	603,2	$\nu_{\text{ass}} \text{Nb-O}$
628,7	626,6	
667,0	668,2	
798,1	799,4	$\nu_{\text{sim}} \text{Nb-O}$
-	836,4	

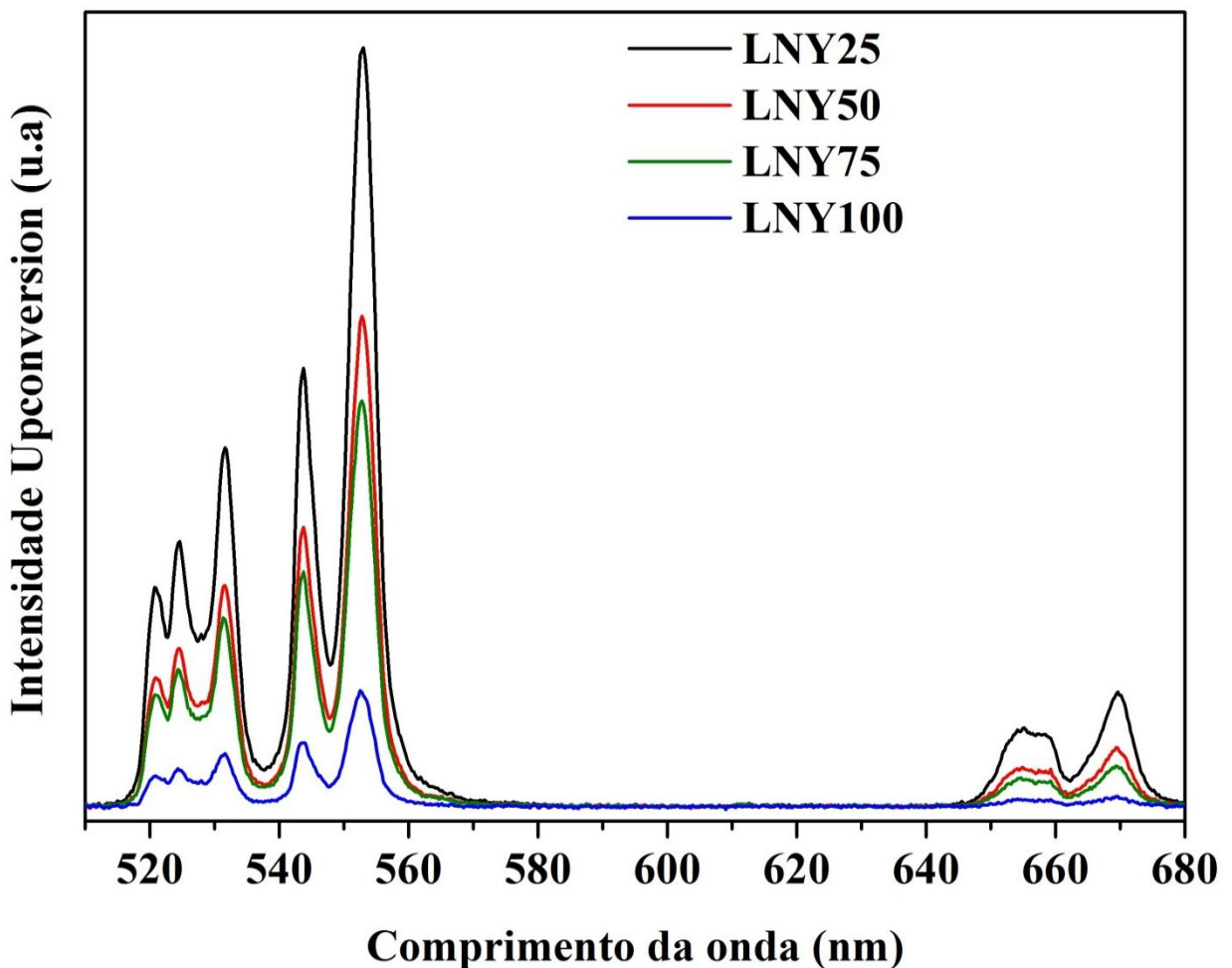
Fonte: Próprio autor.



### 4.3.3 Fluorescência

Foi realizado o estudo das propriedades fluorescentes das amostras de LNO pura e dopadas, a fim de verificar se estes materiais exibiriam ou não o fenômeno da fluorescência upconversion. Os resultados das medidas são apresentados na Figura 21, como a fase LNO pura não demonstrou fluorescência no comprimento de onda testado ela não foi apresentada.

Figura 21 - Medidas de fluorescência das amostras dopadas com íons terras-raras  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  obtidos na potência de 8,25 mW.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Figura 21, observa-se o surgimento de bandas intensas na região do verde, centralizadas em 525 e 550 nm, e de bandas de menor intensidade na região do vermelho, centralizada em 660 nm. Todas essas bandas observadas no espectro de

fluorescência podem ser atribuídas às transições eletrônicas que ocorrem entre os orbitais 4f dos íons  $\text{Er}^{3+}$ , de forma que os resultados obtidos estão coerentes com os de outros trabalhos em que foram utilizados os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  [41-44]. Nas amostras dopadas, a função do íon itérbio é atuar como sensibilizador absorvendo a radiação vinda laser e transferindo essa energia para o érbio que é o íon ativador. Os elétrons do érbio ao receberem essa energia passam para o estado eletrônico excitado e ao retornarem ao estado fundamental por meio de relaxações entre níveis eletrônicos podem emitir fótons na região do visível [50-52].

As bandas na região do verde podem ser associadas principalmente as transições eletrônicas entre os níveis  $^4\text{H}_{11/2}$  para  $^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  para  $^4\text{I}_{15/2}$ . Enquanto que as bandas na região do vermelho correspondem a transição eletrônica do tipo  $^4\text{F}_{9/2}$  para  $^4\text{I}_{15/2}$  [50, 51,53]. Outro ponto que é possível observar na figura é que com o aumento na adição de  $\text{Yb}^{3+}$  ocorre aumento na intensidade tanto das bandas na região do verde como na região do vermelho. Onde a intensidade máxima atingida para as duas bandas foi na dopagem de 10% em mol de  $\text{Yb}^{3+}$ , que foi a maior concentração testada. A relação entre a intensidade observada e a concentração dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  não é diretamente proporcional, pois é possível que em altas concentrações esse íon atue como “trapping centers” induzindo relaxações não-radioativas e dessa forma haja diminuição na intensidade das bandas observadas [51,52].

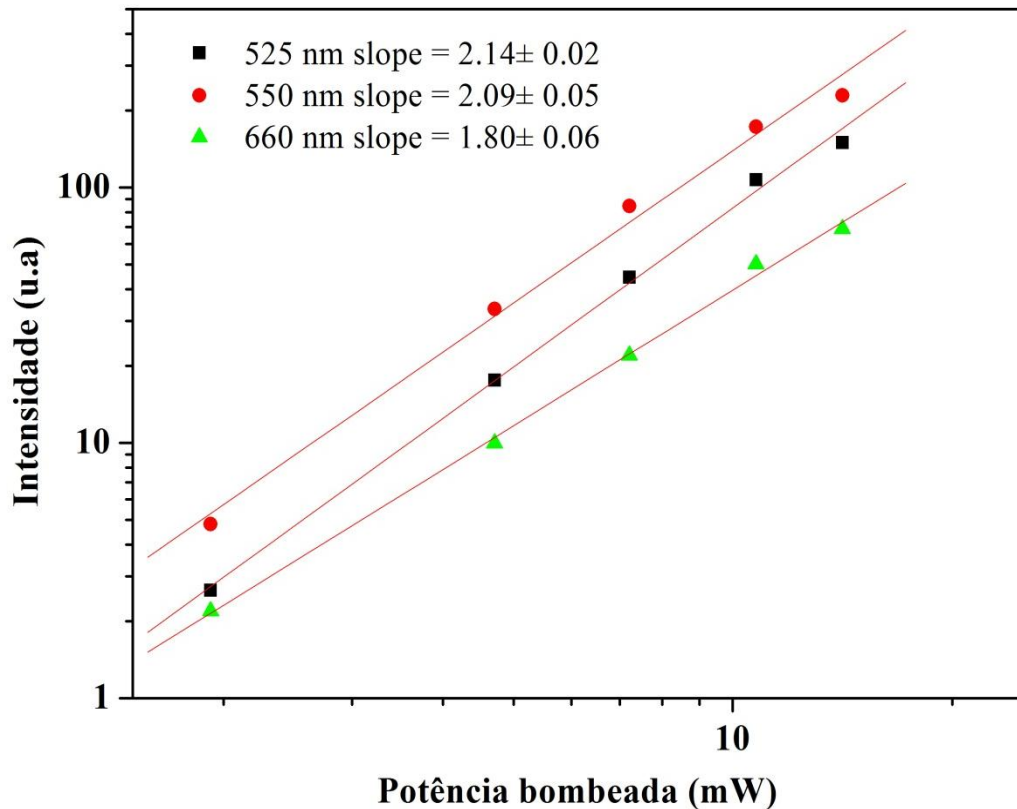
O processo que ocorre na fluorescência upconversion de materiais dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  pode envolver dois fótons. O primeiro fóton excita o  $\text{Er}^{3+}$  do estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  para o estado excitado  $^4\text{I}_{11/2}$ , isso pode ocorrer através da absorção do estado excitado (GSA) ou transferência de energia dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  para  $\text{Er}^{3+}$ . Já que existe aumento na intensidade com o aumento da concentração do  $\text{Yb}^{3+}$ , o processo de transferência de energia é dominante. O segundo fóton excita o  $\text{Er}^{3+}$  do nível  $^4\text{I}_{11/2}$  para  $^4\text{F}_{7/2}$ , nesse nível pode ocorrer relaxação não-radioativa para os níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  que originam a emissão observada na região do verde.

A emissão na região do vermelho pode ser obtida pela transição eletrônica do nível  $^4\text{F}_{9/2}$  para o estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e essa transição pode ser obtida de duas formas diferentes: absorção do estado excitado (ESA), onde ocorrem as transições do nível eletrônico  $^4\text{I}_{15/2}$  para  $^4\text{I}_{11/2}$  e do nível  $^4\text{I}_{11/2}$  para  $^4\text{F}_{9/2}$ . Outra forma desse nível eletrônico  $^4\text{F}_{9/2}$  ser atingido é através da relaxação não-radioativa dos níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ . Em alguns estudos, é demonstrado que altas concentrações de íons  $\text{Yb}^{3+}$  favorecem o mecanismo que permite que os íons  $\text{Er}^{3+}$  sejam excitados para o estado  $^4\text{F}_{9/2}$  e com isso a intensidade na região do vermelho cresce enquanto a do verde diminui, ao ponto da intensidade no vermelho se

torna mais intensa [48, 51]. Neste trabalho, é possível observar que mesmo na concentração de 10% a intensidade da cor verde é maior do que o da cor vermelha, o que indica que o processo que origina a cor verde é o mais intenso.

Também foi realizado um estudo para verificar o efeito da potência do laser sobre a intensidade upconversion como o objetivo de calcular o número de fótons do processo de fluorescência para as bandas na região do verde e vermelho. Os resultados obtidos para a amostra LNY75 são apresentados na Figura 22. Os valores de slope obtidos para as bandas centradas em 525; 550 e 660 nm apresentaram valores próximos de 2, o que indica que o processo upconversion nas regiões do verde e vermelho ocorre com dois de fótons. Esse resultado é coerente para outros sistemas upconversion dopados com os íons érbio e itérbio [51-53].

Figura 22 – Dependência da emissão upconversion em 525, 550 e 660 nm como função da potência do laser para a amostra LNY75.

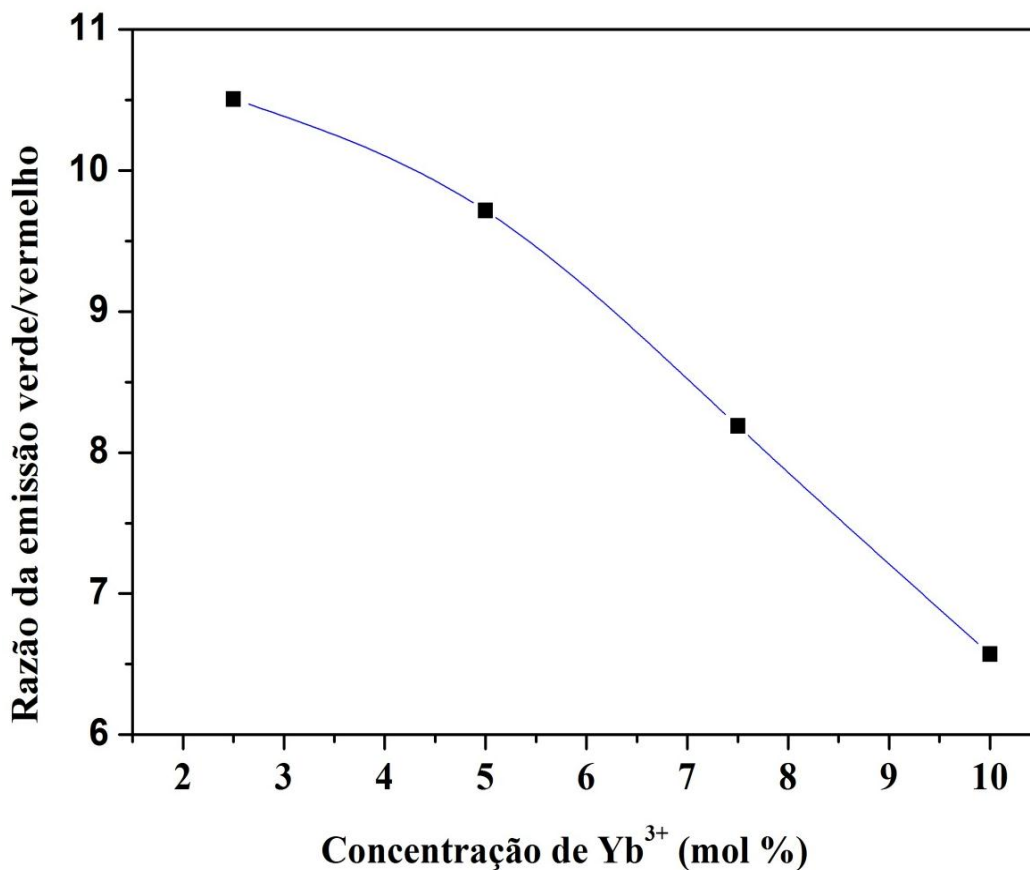


Fonte: Próprio autor.

A razão das intensidades upconversion entre o verde (525 nm) e vermelho (660 nm) também foi calculada para verificar se o aumento da concentração dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  favoreceria mais os mecanismos que originam as cores verde ou vermelha. Os resultados

obtidos são ilustrados na Figura 23, onde se observar que com o aumento da concentração de íons  $\text{Yb}^{3+}$  ocorre diminuição na razão verde/vermelho. Essa diminuição também é observada em outros trabalhos com os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  e pode ser explicada pelo fato de que com o incremento na concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ , os mecanismos que favorecem o aumento da população de elétrons no nível eletrônico  $^4\text{F}_{9/2}$  passam a ser mais favorecidos do que os mecanismos que levariam a formação da cor verde e com isso ocorre aumento na intensidade do vermelho [47,51,52].

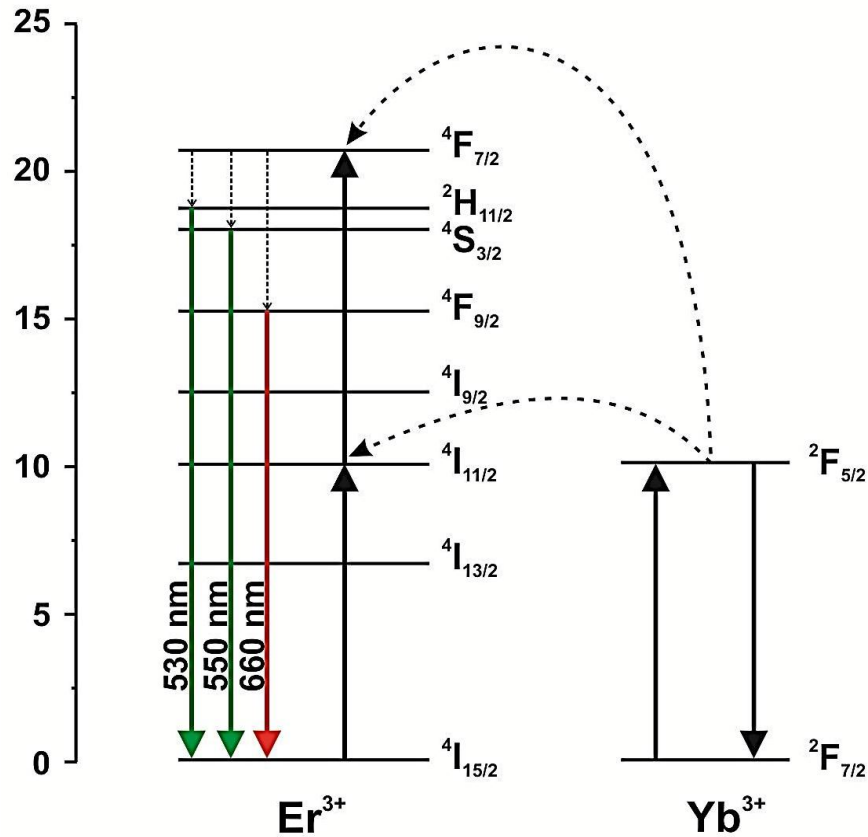
Figure 23- Dependência da razão verde/vermelho com a concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ .



Fonte: Próprio autor.

A Figura 24 ilustra o diagrama esquemático do processo de transferência de energia entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , baseado nos resultados obtidos nas medidas de fluorescência para o número de fótons e nos mecanismos de excitação upconversion discutidos anteriormente.

Figura 24 – Diagrama esquemático de transferência de energia upconversion para as amostras dopadas.



Fonte: Próprio autor.

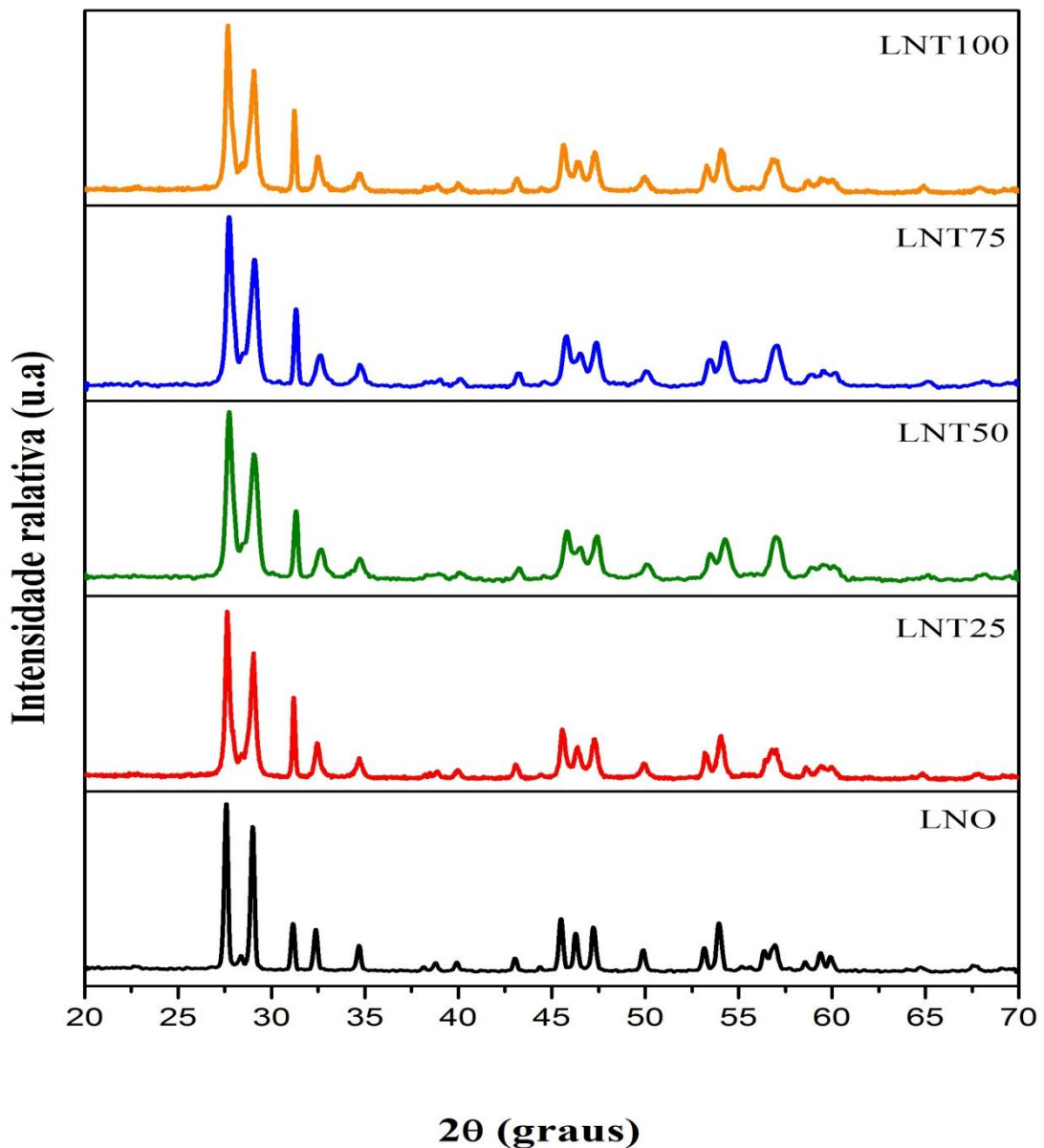
Com os resultados de fluorescência obtidos, os materiais dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  apresentam potencial aplicação como fósforo emissor de cor verde. Sendo necessária a realização de mais estudos para confirmar essa utilização.

#### 4.4 Dopagem com Terras-Raras $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}$

##### 4.4.1 Difração de Raios-X

Análises de difração de Raios-X foram realizadas sobre as amostras para verificar se as dopagens com os íons  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  causariam alguma mudança na matriz cerâmica LNO, tal como o surgimento de fases secundárias, ou se estes íons entrariam na rede cristalina dessa matriz no lugar dos íons  $\text{La}^{3+}$ . Os difratogramas das amostras dopadas foram obtidos e são apresentados junto com a fase pura LNO na Figura 25.

Figura 25 – Difratomogramas comparativos entre a amostra de LNO pura e as dopadas com  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ .

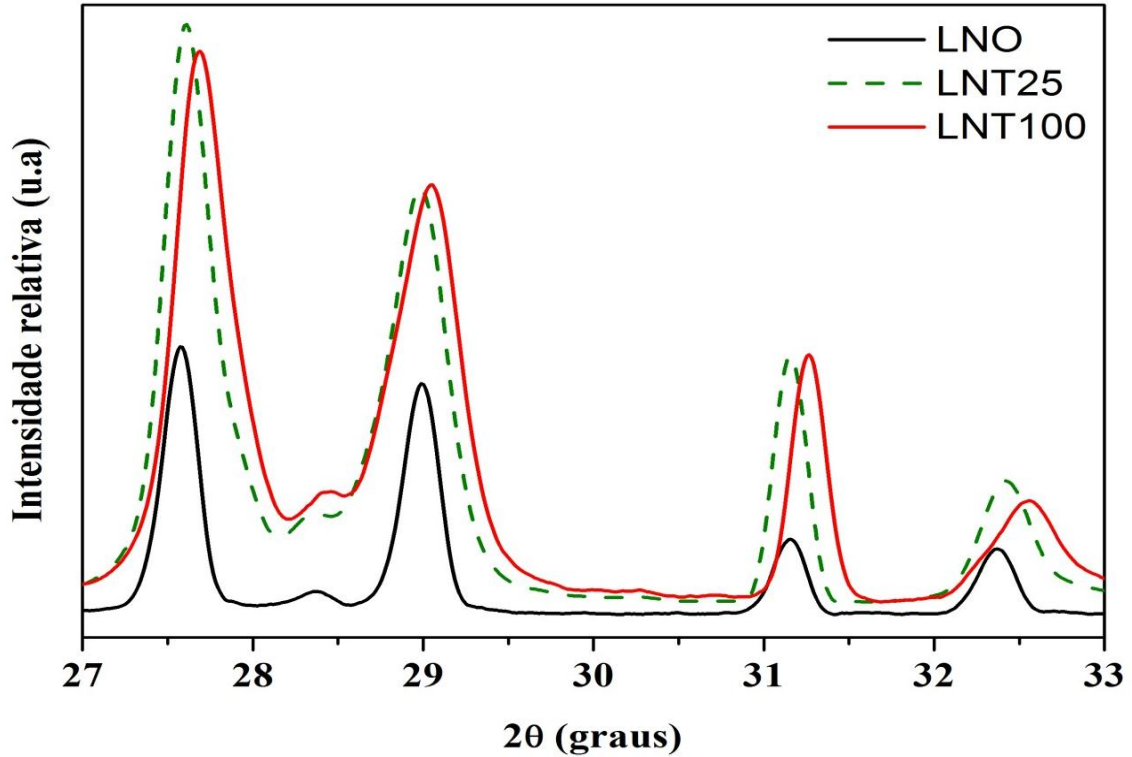


Fonte: Próprio autor.

Assim como nas amostras dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , observar-se que os picos de difração relacionados à fase LNO então presentes em todas as amostras com  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  e que não houve a formação de novos picos de difração, que indicariam a presença de fases secundárias. Esses fatos indicam que houve a inserção dos íons dopantes na estrutura cristalina da matriz LNO.

Também foi observado o efeito da dopagem sobre os principais picos de difração das amostras quando comparadas com a fase LNO. A Figura 26 mostra o difratograma das amostras pura e dopadas com 2,5 e 10% para comparação na região de  $2\theta$  de 27 a 33°.

Figura 26 – Difratomogramas das amostras pura, LNT25 e LNT100 mostrando o efeito da dopagem sobre os principais picos de difração.



Fonte: Próprio autor.

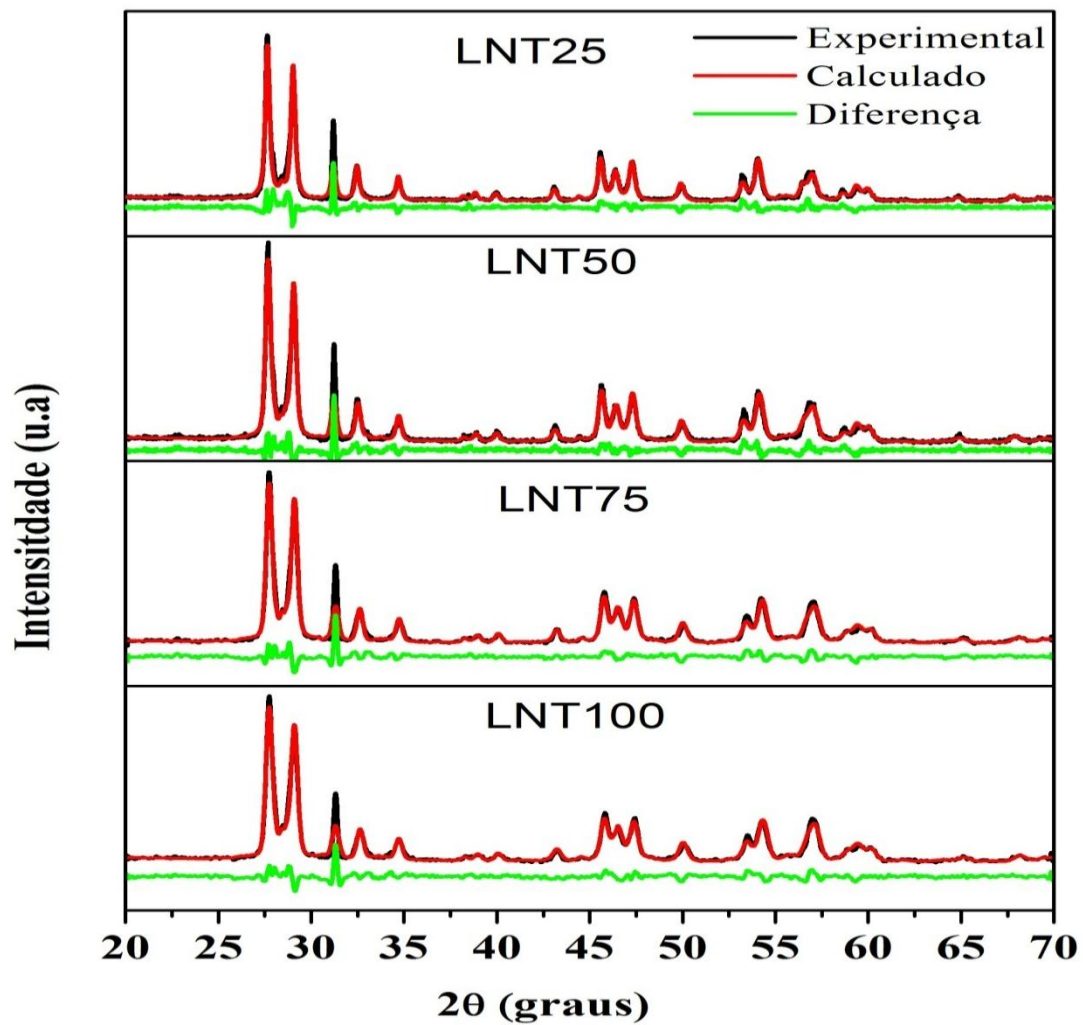
O comportamento observado nos difratogramas, mais uma vez demonstra um deslocamento para maiores valores de ângulo com o aumento da dopagem. Esse fato pode ser relacionado à diminuição na distância interplanar devido à inserção dos íons terras-raras dopantes no lugar dos íons  $\text{La}^{3+}$  presentes na matriz cerâmica LNO [39,46]. O refinamento de Rietveld foi realizado para avaliar quantitativamente a dopagem utilizando a microficha do LNO de número 81616 modificada a fim de obter uma microficha que apresentasse a estrutura proposta para as amostras  $\text{La}_{1-x-y-z}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Tm}_z\text{NbO}_4$ . Essas alterações foram realizadas pelo fato de não existir microficha que apresentasse estrutura química similar a proposta para as amostras dopadas. Os resultados para os parâmetros de refinamento obtidos são apresentados na Tabela 12, enquanto que os valores residuais dos refinamentos estão na Figura 27.

Tabela 12 - Dados de refinamento das amostras dopadas.

Parâmetros	LNT25	LNT50	LNT75	LNT100
$R_{wp}$	13,45	13,55	13,65	13,75
$R_p$	10,01	9,98	9,90	9,87
$R_{Bragg}$	6,35	5,93	5,34	5,17
S	2,09	2,16	2,22	2,28

Fonte: Próprio autor.

Figura 27 - Diferença entre os valores experimental e calculado obtido a partir do refinamento de Rietveld.



Fonte: Próprio autor.



Como é possível observar os valores obtidos estão coerentes com um bom refinamento, sendo a exceção o parâmetro S. O alto valor de S poderia ser explicado pelos fatores já descritos antes para as amostras dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , que seriam a baixa contagem dos difratogramas; a microficha usada não corresponder exatamente à estrutura das amostras e a formação de fase(s) secundária(s).

A difração de Raios-X também foi utilizada para estimar o tamanho de cristalito das amostras dopadas através dos métodos de Scherrer e Williamson-Hall. Os valores obtidos pelo método de Scherrer são apresentados na Tabela 13. Novamente observa-se que com a medida em que ocorre a substituição há diminuição no tamanho de cristalito. Isso poderia ser explicado pelo fato dos íons dopantes possuírem raio atômico menor do que o íon  $\text{La}^{3+}$  e dessa forma a interação entre os cátions dopantes com os ânions  $\text{NbO}_4^-$  ocorreria de forma mais intensa e com isso haveria diminuição no tamanho da ligação entre esses íons. Esse argumento é coerente com os resultados de Raios-X discutidos anteriormente.

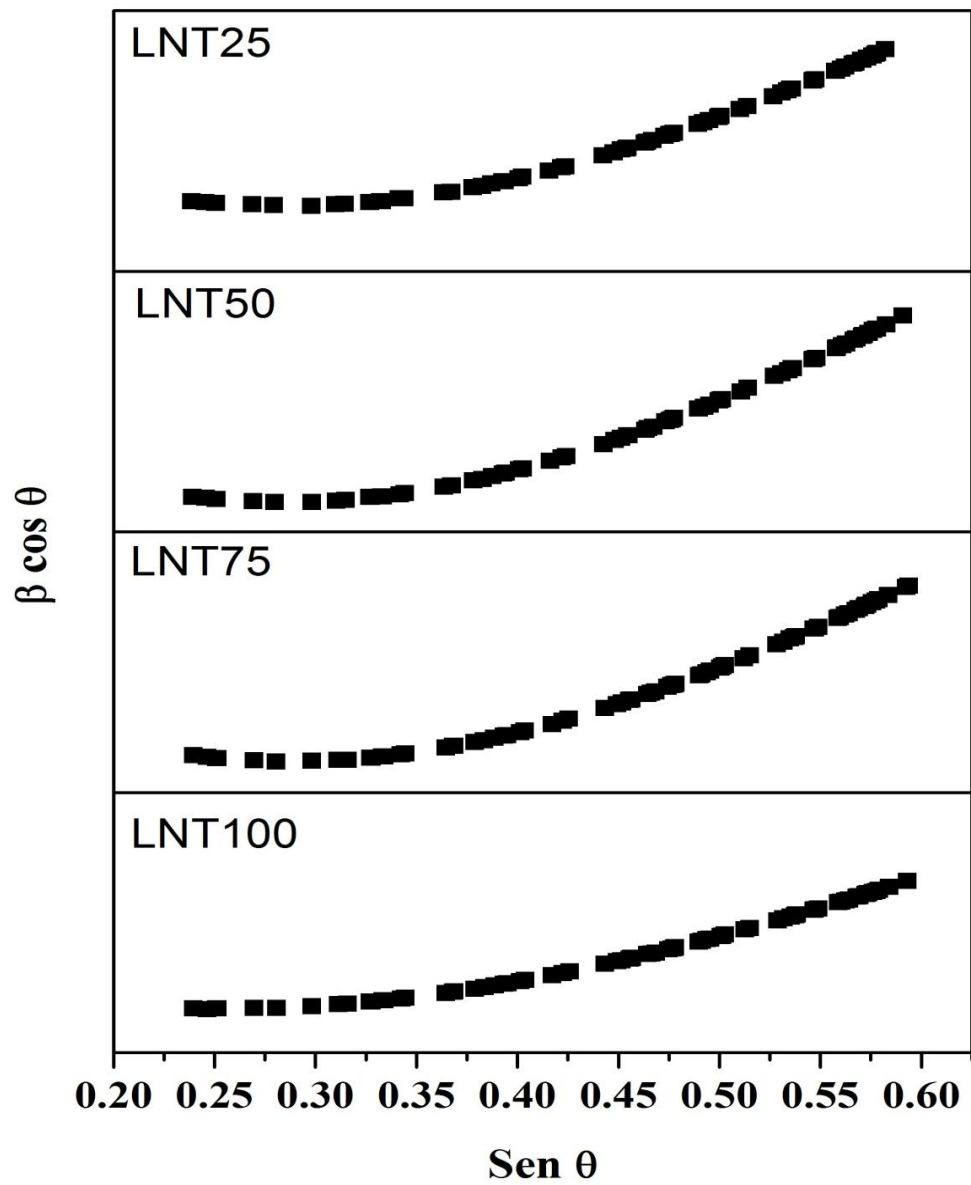
Tabela 13 – Tamanho de cristalito calculado por Scherrer.

Amostra	Tamanho (nm)
LNT25	24,23
LNT50	22,67
LNT75	19,07
LNT100	18,39

Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos por Williamson-Hall são ilustrados na Figura 28. Visto que o perfil desses gráficos não foi linear, pode-se dizer que as amostras apresentam perfil de tamanho de cristalito heterogêneo. Com base nesses resultados não foi possível determinar o tamanho e nem a microdeformação.

Figura 28. Resultados de Williamson-Hall.

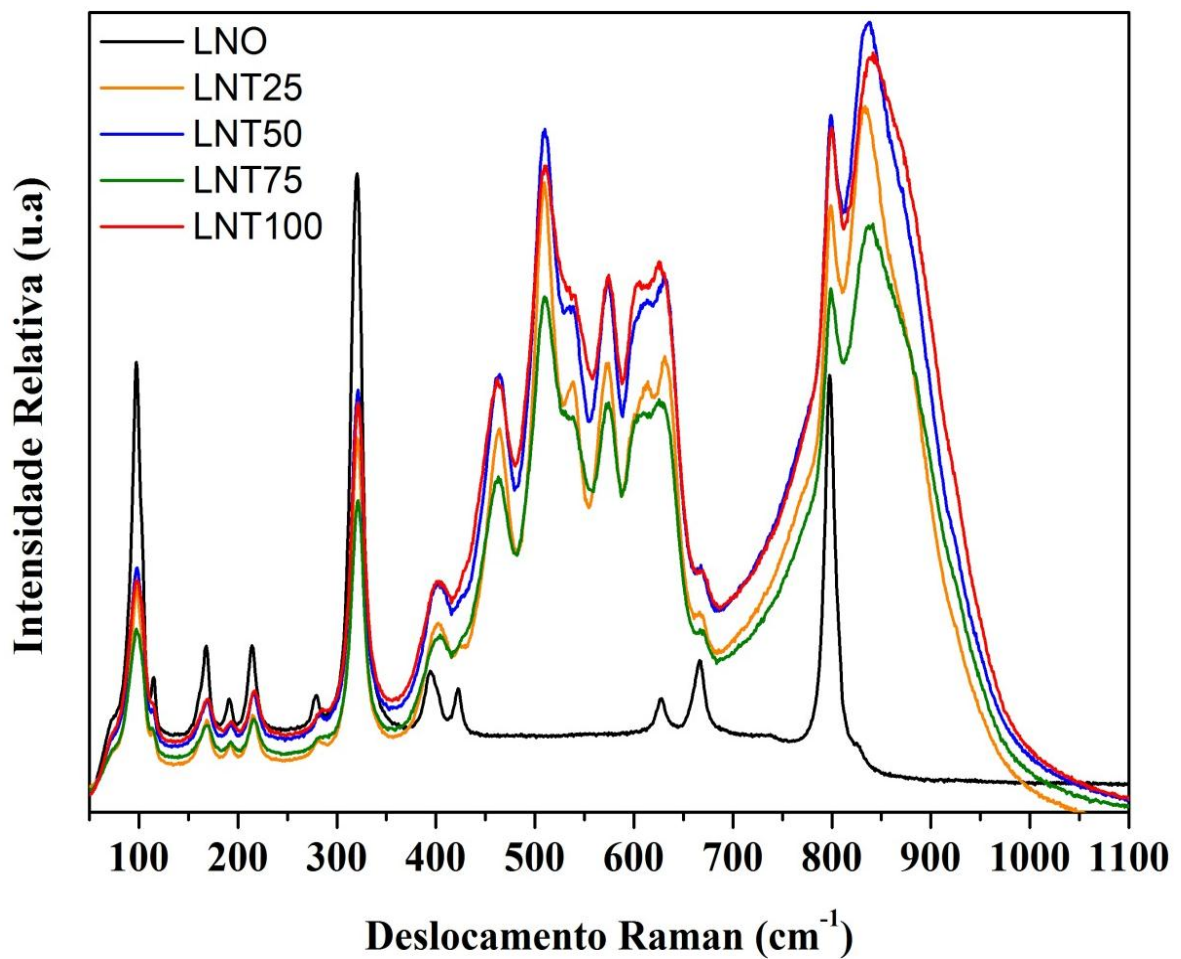


Fonte: Próprio autor.

### 4.3.2 Espectroscopia Raman

Novamente a espectroscopia Raman foi utilizada para verificar se dopagem dos íons terras-raras causaria alguma alteração na rede cristalina da cerâmica LNO. Os resultados obtidos junto com o espectro da amostra pura são apresentados na Figura 29 e Tabela 14.

Figura 29 – Espectro Raman comparando a matriz LNO com as amostras dopadas com érbio e itérbio.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 14 - Modos vibracionais observados para as amostras dopadas com Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup>

Frequência observada (cm <sup>-1</sup> )		Modo
LNO	LNT75	
98,3	97,6	
114,9	113,0	
161,0	168,5	
168,1	162,5	Vibrações externas da rede
191,5	193,3	
214,3	216,1	
279,5	281,7	
321,9	320,7	$\delta_{\text{sim}} \text{Nb-O}$
401,6	402,3	$\delta_{\text{ass}} \text{Nb-O}$
422,9	424,4	
-	463,9	
-	509,4	
-	538,9	
-	574,4	
-	610,6	$\nu_{\text{ass}} \text{Nb-O}$
628,7	631,3	
667,0	668,8	
798,1	798,8	$\nu_{\text{sim}} \text{Nb-O}$
-	841,6	

Fonte: Próprio autor.

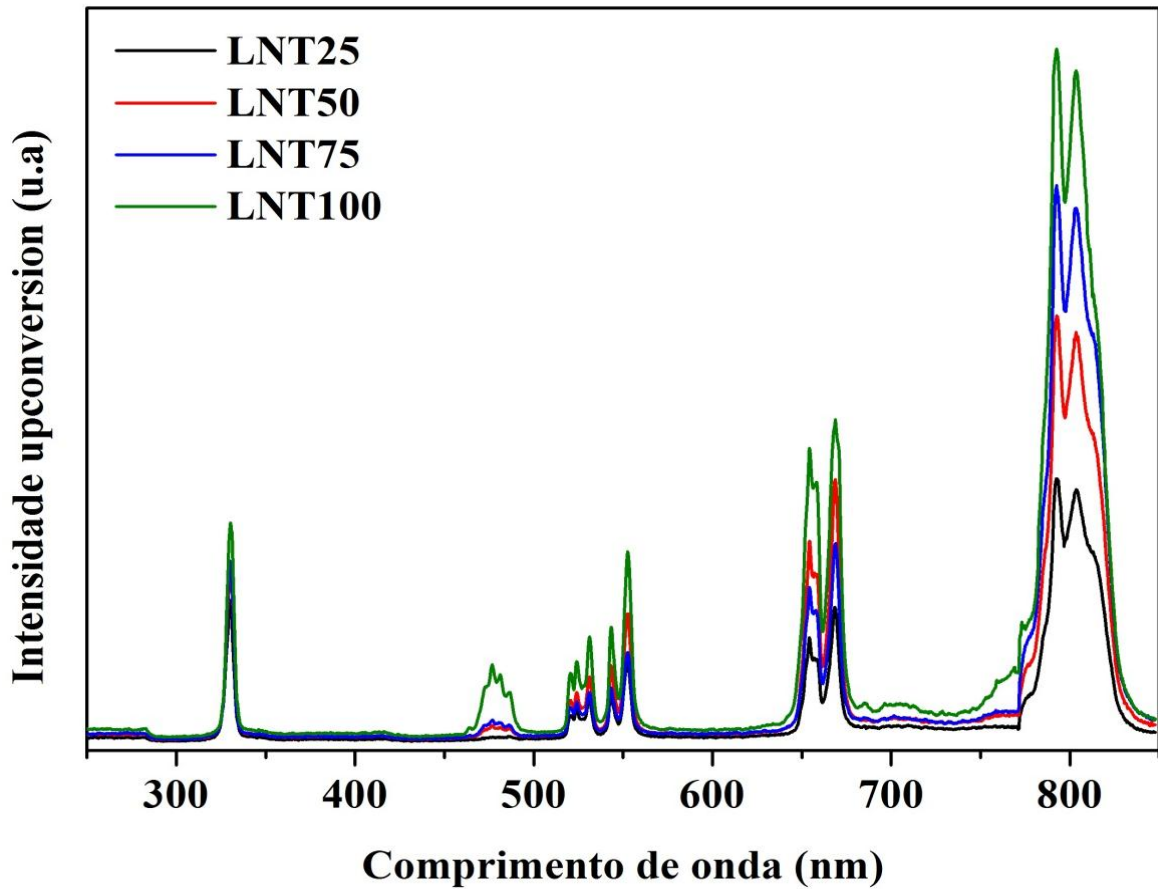
Os resultados obtidos na espectroscopia Raman das amostras com Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> apresentou bastante similaridade com o espectro das amostras com Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>. Onde é novamente observado indícios da permanência da fase LNO após a dopagem, já que os modos referentes a essa fase são observados no espectro Raman das amostras dopadas. Os novos modos que surgem no espectro permanecem na região entre 450 e 620 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3$  e  $\nu_4$ ) e após

850  $\text{cm}^{-1}(\nu_1)$  e que em outros trabalhos são relacionadas a entrada dos íons terras-raras na estrutura cristalina do host [47-49]. Mais uma vez os resultados obtidos mostram-se coerentes e indicam a entrada dos íons terras-raras na rede do LNO, já que com a inserção dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  na rede cristalina da fase LNO ocorrerá a quebra da degenerescência eletrônica fazendo com que passem a existir novos níveis eletrônicos e vibracionais e devido a isso ocorre o aumento no número de transições possíveis.

### 4.3.3 Fluorescência

Foi realizado um estudo das propriedades fluorescentes das amostras de LNO dopadas com  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , a fim de verificar se estes materiais demonstrariam o fenômeno da fluorescência upconversion. Para avaliar o efeito da calcinação foram realizadas medidas de fluorescência sobre amostras que sofreram calcinação e sobre outras que não. Como resultado foi observado que as amostras calcinadas apresentaram diversas bandas no espectro de fluorescência, enquanto que as amostras que não foram calcinadas não apresentaram nenhuma banda. Isso confirma que apenas a moagem mecânica não faz com que haja a inserção dos íons terras-raras na rede da matriz cerâmica LNO e que essa inserção só ocorre após o processo de calcinação. Os resultados das medidas para as amostras calcinadas são apresentadas na Figura 30.

Figura 30 - Medidas de fluorescência das amostras dopadas com íons terras-raras  $\text{Er}^{+3}$ ,  $\text{Yb}^{+3}$  e  $\text{Tm}^{+3}$ .



Fonte: Próprio autor.

É possível observar a presença de bandas nas regiões do ultravioleta, azul, verde, vermelho e infravermelho centralizadas, respectivamente, em 330; 480; 525; 550; 660 e 800 nm. As bandas observadas são atribuídas às transições eletrônicas que ocorrem entre os orbitais 4f dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  e 4f do íon  $\text{Tm}^{3+}$ . O íon  $\text{Yb}^{3+}$  novamente age como sensibilizador absorvendo a radiação vinda do laser e transferindo essa energia para os íons ativadores  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , fazendo com que esses dois íons sejam excitados para outros níveis eletrônicos e apresentem fluorescência [54 -58].

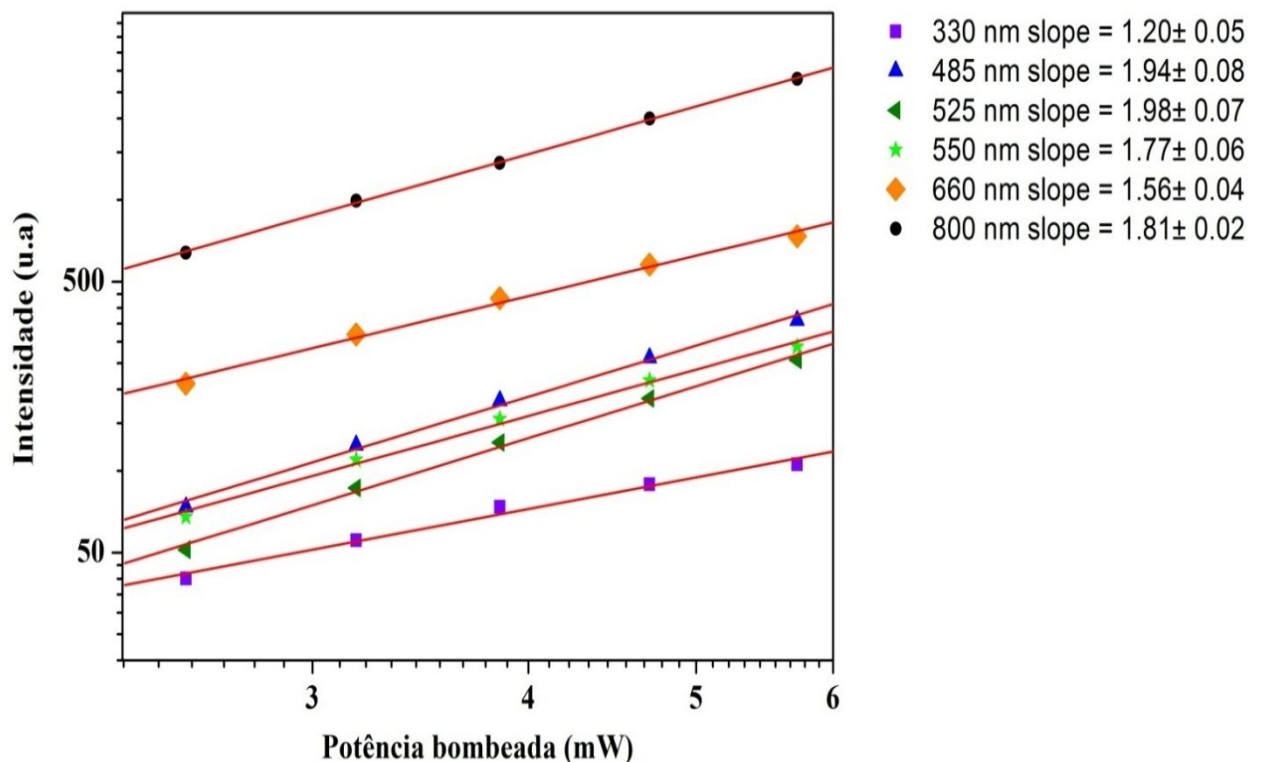
As bandas observadas no espectro de fluorescência podem ser relacionadas às seguintes transições eletrônicas: UV ocorre devido às transições do nível  $^2\text{G}_{9/2}$  para  $^4\text{I}_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ ; o azul é referente à transição do nível eletrônico  $^1\text{G}_4$  para  $^3\text{H}_6$  do  $\text{Tm}^{3+}$ ; as bandas no verde são referentes às transições dos níveis  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  para  $^4\text{I}_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e a banda no vermelho se referem às transições dos níveis  $^4\text{F}_{9/2}$  para  $^4\text{I}_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e dos níveis  $^1\text{G}_4$  para  $^3\text{F}_4$  e  $^3\text{F}_{2,3}$  para  $^3\text{H}_6$  do  $\text{Tm}^{3+}$ . Por fim, a banda observada na região do NIR, que foi a banda que

apresentou a maior intensidade, é referente à transição  $^3H_4$  para  $^3H_6$  que nos íons de  $Tm^{+3}$  [57,59].

Um estudo foi realizado para verificar o efeito da potência do laser sobre a intensidade upconversion das amostras a fim de determinar o número de fótons dos processos de fluorescência para todas as bandas no espectro upconversion. Os resultados obtidos para a amostra LNT75 são apresentados na Figura 31. Observa-se que os valores de slope para as bandas centradas em 525; 550 e 660 nm apresentaram valores próximos de 2, mostrando que o processo upconversion nas regiões do verde e vermelho ocorre com dois de fótons. Os resultados obtidos são coerentes para outros sistemas upconversion dopados com os mesmos íons [54-58].

Para o processo upconversion na região do azul (485 nm), observa-se que o valor de slope obtido foi bem próximo de 2. Na literatura é descrito que esse processo geralmente ocorre com a participação de 3 fótons. Essa diferença observada no número de fótons pode ser atribuída à concorrência entre o decaimento linear e os processos upconversion o que acaba resultando no esgotamento dos estados excitados intermediários, esse fenômeno que é chamado saturação. Esse processo pode ser favorecido com o uso de potências de excitação elevadas [60,61].

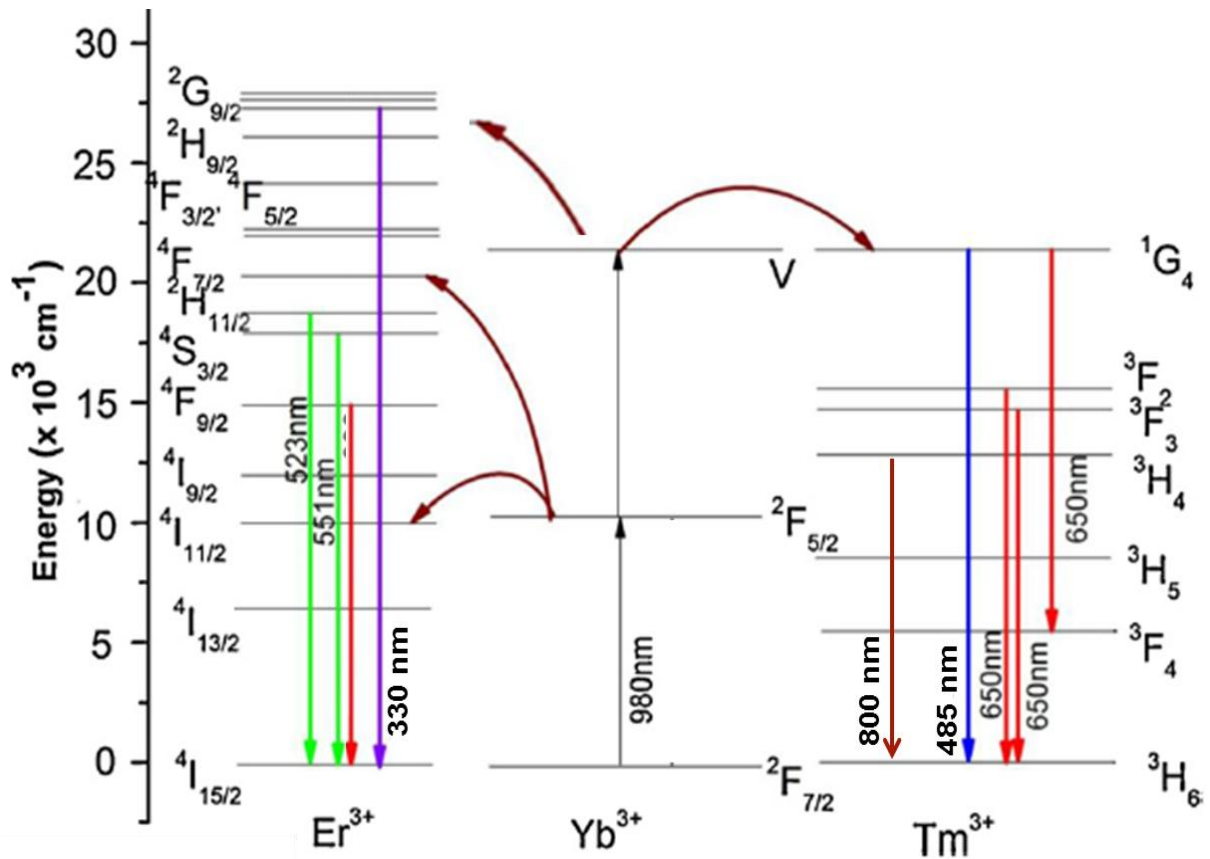
Figura 31 – Dependência da emissão upconversion como função da potência do laser para a amostra LNY75.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 32 ilustra o diagrama esquemático do processo de transferência de energia entre os íons  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , baseado nos resultados obtidos nas medidas de fluorescência.

Figura 32 – Diagrama esquemático demonstrando o processo de transferência de energia upconversion.



Fonte: Próprio autor.

Pelos resultados de fluorescência obtidos, os materiais dopados poderiam apresentar potencial para aplicação como laser de NIR. Sendo necessário mais análises para confirmar essa possibilidade de aplicação.



## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se observar pelos resultados obtidos neste trabalho, que a síntese da matriz cerâmica de LNO foi obtida com sucesso. Os resultados de Raios-X mostraram que os padrões de difração da amostra e do banco de dados do ICSD apresentaram boa concordância. Os valores dos parâmetros do refinamento de Rietveld mostraram-se dentro das faixas consideradas aceitáveis. A espectroscopia Raman confirmou a obtenção da fase LNO já que o espectro vibracional obtido apresentou bastante similaridade ao de outros trabalhos usando essa cerâmica.

O estudo de picnometria para a fase LNO demonstrou que houve aumento na densidade relativa com o aumento da temperatura de sinterização, onde os valores de densidade obtidos ficaram abaixo do citado na literatura. Os valores obtidos das propriedades dielétricas do LNO foram menores do que os valores descritos na literatura. Um dos principais fatores que justificariam esse resultado seria a menor densificação obtida, conforme observado no estudo de densidade.

Nas amostras em que foi realizada a adição de ZnO, a difração de Raios-X demonstrou que não houve variações significativas no picos de difração. Não sendo possível realizar o refinamento de Rietveld para confirmar que fase ou fases poderiam estar presentes nas amostras. Quanto aos valores de densidade foi possível observar que estes não apresentavam comportamento bem definido com o aumento da concentração de ZnO. As propriedades dielétricas também apresentaram comportamento que não era bem definido com respeito a esse aumento da concentração.

Com relação às amostras dopadas com terras-raras, os resultados de difração de Raios-X e espectroscopia Raman indicaram que os íons dopantes entraram na rede cristalina da matriz LNO. Já que os picos de difração observados para as amostras dopadas se referiam a fase cerâmica LNO, não sendo observados outros picos de difração. Enquanto que a espectroscopia Raman demonstrou modos vibracionais adicionais nas amostras dopadas, que podem ser relacionados à presença dos íons dopantes na rede da matriz LNO.

Pelo estudo de fluorescência dos materiais dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  foi possível observar a presença de bandas na região do verde e vermelho relacionados às transições eletrônicas que ocorrem entre os orbitais 4f do íon  $\text{Er}^{3+}$ . Sendo observado que as intensidades dessas duas bandas cresceram com o aumento da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ , com a intensidade máxima obtida no maior valor testado de 10%. Os valores dos slopes do verde e vermelho

ficaram próximos de 2, o que está de acordo com os resultados de outros trabalhos usando materiais fluorescentes. Pelos resultados de fluorescência obtidos os compostos dopados apresentam potencial como fósforo emissor de luz verde.

Quanto aos resultados de fluorescência dos materiais dopados com  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  foi observado a presença de bandas nas regiões do ultravioleta, azul, verde, vermelho e infravermelho atribuídas às transições eletrônicas que ocorrem nos orbitais 4f dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  e 4f do íon  $\text{Tm}^{3+}$ . Sendo novamente observado o aumento das intensidades dessas bandas com o aumento da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ , com a intensidade máxima obtida em 10%. Para o processo upconversion na região do azul (485 nm) observa-se que o valor de slope obtido foi menor do que 3, o que poderia explicado pelo processo de saturação que acaba causando o esgotamento dos estados excitados intermediários.

## 6. PESPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

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

- A simulação dos materiais que tiveram adição de ZnO, para verificar se há alguma melhoria no material quando verificado seu comportamento como DRA;
- Verificar o efeito da temperatura sobre as medidas dielétricas na região de RF;
- Observar o comportamento do  $\tau_f$  com a adição de ZnO;
- Obtenção do diagrama CIE para as amostras dopadas com  $\text{Er}^{+3}$ ,  $\text{Yb}^{+3}$  e  $\text{Tm}^{+3}$  para verificar a qualidade do branco obtido;
- Determinar o rendimento quântico das amostras dopadas para os sistemas com  $\text{Er}^{+3}$  e  $\text{Yb}^{+3}$  e  $\text{Er}^{+3}$ ,  $\text{Yb}^{+3}$  e  $\text{Tm}^{+3}$ .

## REFERÊNCIAS

1. BARSOUM, M.V. **Fundamentals of Ceramics**. IOP Publishing Ltd., 2003.
2. MOULSON, A.J; HERBERT, J.M. **Eletroceramics, Materials, Properties, Applications**. 2ª. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
3. RAHAMAN, M.N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2ª ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
4. CALLISTER, J. H. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 7ª ed LTC, 2008.
5. SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6a Edição, Editora Prentice Hall Brasil, 2008.
6. ZHOU, H.; *et al.* **Sintering behavior, phase evolution and microwave dielectric properties of thermally stable (1-x)Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>-xCaTiO<sub>3</sub> composite ceramic**. *Ceramics International*, v. 40, p. 2103–2107, 2014.
7. ZHOU, H.; LIU, X.; CHEN, X.; FANG, L.. **Preparation, phase structure and microwave dielectric properties of CoLi<sub>2</sub>/3Ti<sub>4</sub>/3O<sub>4</sub> ceramic**. *Materials Research Bulletin*, v. 47, p. 1278–1280, 2012.
8. LIN, M. *et al.* **Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for medical applications**. *Biotechnology Advances*, v. 30, p.1551-1562, 2012.
9. XIAO, X.; Yan, B. **Synthesis and luminescent properties of novel RENbO<sub>4</sub>: Ln<sup>3+</sup> (RE = Y, Gd, Lu; Ln=Eu, Tb) micro-crystalline phosphors**. *Journal of non-crystalline solids*, v. 351, p. 3634-3639, 2005.
10. FENG, W.; ZHU, X.; LI, F. **Recent advances in the optimization and functionalization of upconversion nanomaterials for in vivo bioapplications**. *NPG Asia Materials*, v. 5, p.1-15, 2013.
11. WANG, R.; XU, J.; CHEN, C. **Luminescent characteristics of Sr<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Tb<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> green phosphor**. *Materials Letters*, v.68, p. 307–309, 2012.
12. GAO, D.; *et al.* **Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> codoped β-NaYF<sub>4</sub> microrods: Synthesis and tuning of multicolor upconversion**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 554, p. 395–399, 2013.

13. ADHIKARI, R.; *et al.* **Understanding the infrared to visible upconversion luminescence properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped BaMoO<sub>4</sub> nanocrystals.** Journal of Solid State Chemistry, v. 216, p. 36–41, 2014.
14. DAN, H. K. *et al.* **Effect of Mn<sup>2+</sup> ions on the enhancement red upconversion emission of Mn<sup>2+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> tri-doped in transparent glass-ceramics.** Optics & Laser Technology, v. 64, p. 264–268, 2014.
15. SONG, S. A.; KIM, D. S.; JEONG, H. M.; LIM, K. S. **Upconversion in Nd–Tm–Yb triply doped oxyfluoride glass–ceramics containing CaF<sub>2</sub> nanocrystals.** Journal of Luminescence, v. 152, p. 75–78, 2014.
16. HANNINEN, P.; HARMA, H. **Lanthanide Luminescence - Photophysical, Analytical and Biological Aspects.** Springer, 2011.
17. GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. **Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials.** Springer, 2005.
18. RONDA, C. R. **Luminescence – From theory to applications.** Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
19. HU, H.; BAI, Y. **Upconversion white luminescence of TeO<sub>2</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> nanoparticles.** Journal of Alloys and Compounds, v. 527, p. 25–29, 2012.
20. POKHREL, M.; GANGADHARAN, A. K.; SARDAR, D. K. **High upconversion quantum yield at low pump threshold in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S phosphor.** Materials Letters, v. 99, p. 86–89, 2013.
21. XUE, B.; SUN, J. **Upconversion emission properties and tunable morphologies of Y<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> phosphor.** Infrared Physics & Technology, v. 62, p. 45–49, 2014.
22. HADIDI, K.; *et al.* **Atomistic study of LaNbO<sub>4</sub>; surface properties and hydrogen adsorption.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 6674–6685, 2012.
23. HUSE, M.; *et al.* **Neutron diffraction study of the monoclinic to tetragonal structural transition in LaNbO<sub>4</sub> and its relation to proton mobility.** Journal of Solid State Chemistry, v. 187, p. 27–34, 2012.
24. HUSE, M.; NORBY, T.; HAUGSRUD, R. **Effects of A and B site acceptor doping on hydration and proton mobility of LaNbO<sub>4</sub>.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 8004–8016, 2012.

25. BI, Z.; et al. **Phase stability and electrical conductivity of Ca-doped  $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{4-\delta}$  high temperature proton conductors.** Journal of Power Sources, v. 196, p. 7395–7403, 2011.
26. CAO, Y.; CHI, B.; PU, J.; JIAN, L. **Effect of Ce and Yb co-doping on conductivity of  $\text{LaNbO}_4$ .** Journal of the European Ceramic Society, v. 34, p. 1981–1988, 2014.
27. HAUGRUSD, R.; NORBY, T. **Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates.** Natural Materials., v.5, p. 193-196, 2006.
28. MAGRASÓ, A.; *et al.* **Cathode compatibility, operation, and stability of  $\text{LaNbO}_4$ -based proton conducting fuel cells.** Solid State Ionics, v. 26, p. 382–387, 2014.
29. MAGRASO, A.; HAUGSRUD, R.; NORBY, T. **Preparation and Characterization of Ni– $\text{LaNbO}_4$  Cermet Anode Supports for Proton-Conducting Fuel Cell Applications.** Journal American Ceramic Society, v. 93, p. 2650-2655, 2010.
30. NYMAN, M.; *et al.* **Aqueous Synthesis and Structural Comparison of Rare Earth Niobates and Tantalates:  $(\text{La,K,V})_2\text{Nb}_2\text{O}_{7-x}(\text{OH})_2$  and  $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$  (V= vacancy; Ln =La-Sm).** American Chemistry Society, v.131, p. 11652–11653, 2009.
31. SIQUEIRA, K.P.F.; MOREIRA, R. L.; DIAS, M. **Synthesis and crystal structure of lanthanide orthoniobates studied by vibrational spectroscopy.** Chemistry of Materials, v. 22, p. 2668-2674, 2010.
32. SANTOS, C. C.; SILVA, E. N.; AYALA, A. P.; GUEDES, I. **Raman investigations of rare earth orthovanadates.** Journal of applied physics, v. 101, p. 053511-1 - 053511-5, 2007.
33. SILVA, E.N.; *et al.* **Vibrational spectra of monazite-type rare-earth orthophosphates.** Optical Materials, v. 29, p. 224-230, 2006.
34. SAVCHYN, P.; *et al.* **Vibrational properties of  $\text{LaPO}_4$  nanoparticles in mid- and far-infrared domain.** Journal of Applied Physics, v. 112, p. 124309-1 - 124309-6, 2012.
35. KIM, D. W.; *et al.* **Microwave dielectric properties of rare-earths ortho-niobates with ferroelasticity.** Journal American Ceramic Society., v.89, p. 3861-3864, 2006.
36. LEE, H.W.; *et al.* **Low-temperature sintering of temperature-stable  $\text{LaNbO}_4$  microwave dielectric ceramics.** Materials Research Bulletin, v. 45, p. 21-24, 2010.

37. PASCOAL, C.; MACHADO, R.; PANDOLFELLI, V. C. **Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias.** *Cerâmica*, v. 48, p. 61-69, 2002.
38. GIACOVAZZO, C; *et al.* **Fundamentals of Crystallography**, Oxford Science Publications, 1992.
39. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction.** EUA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
40. AZÁROFF, L. V. **Elements of X-ray Crystallography.** New York: [s.n.], 1968.
41. SEO, B.; YOO, J. **Effect of K<sub>4</sub>CuNb<sub>8</sub>O<sub>23</sub> and ZnO on the Dielectric and the Piezoelectric Properties of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> Ceramics.** *Journal of the Korean Physical Society*, v. 57, p. 967-970, 2010.
42. LI, H.; YANG, Z.; WEI, L.; CHANG, Y. **Effect of ZnO addition on the sintering and electrical properties of (Mn,W)-doped PZT–PMS–PZN ceramics.** *Materials Research Bulletin*, v. 44, p. 638–643, 2009.
43. SOLOMON, S.; JOSEPH, J. T.; KUMAR, H. P.; THOMAS, J. K. **Effect of ZnO doping on the microwave dielectric properties of LnTiNbO<sub>6</sub> (Ln=Sm or Dy) ceramics.** *Materials Letters*, v. 60, p. 2814–2818, 2006.
44. BAERAKY, T.A. **Microwave Measurements of Dielectric Properties of Zinc Oxide at High Temperature.** *Egyptian Journal of Solids.*, v.30, p. 13-18, 2007.
45. CHAARI, M.; MATOUSSI, A.; FAKHFAKH, Z. **Structural and dielectric properties of sintering zinc oxide bulk ceramic.** *Materials sciences and application*, v.2, p. 765-770, 2011.
46. JUNLI, H.; *et al.* **Promising red phosphors LaNbO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> for LED solid-state lighting application.** *Journal of Rare Earths*, v. 28, p. 356, 2010.
47. NAZAROV, M. **Luminescence and Raman studies of YNbO<sub>4</sub> phosphors doped by Eu<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, and Al<sup>3+</sup>,** *Journal of Applied Physics* , v. 107, p. 103104-1–103104-6, 2010.
48. LI, Y.; WEI, X.; YIN, M. **Synthesis and upconversion luminescent properties of Er<sup>3+</sup> doped and Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped GdOCl powders.** *Journal of Alloys and Compounds*, v.509, p. 9865-9868, 2011.
49. Nazarov, M. **Raman Spectroscopy of double activated YNbO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup> and YTaO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> ,Tb<sup>3+</sup>.** *Moldalvian Journal Physics Science*, v. 9, p. 5–15, 2010.

50. PAN, X.; *et al.* **Infrared to visible upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped titanate glass prepared by container less processing.** Journal of Luminescence, v. 132, p. 1025–1029, 2012.
51. CHEN, Z.; *et al.* **Preparation and upconversion luminescence of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanocrystals.** Materials Letters., v.68, p. 137-139, 2012.
52. VETRONE, F.; *et al.* **Significance of Yb<sup>3+</sup> concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> nanocrystals.** Journal of Applied Physics , v. 96, p. 661-667, 2004
53. CHUNG, J. H.; *et al.* **Green upconversion luminescence from poly-crystalline Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> Co-doped CaMoO<sub>4</sub>.** Journal of Alloys and Compounds 522, p. 30–34, 2012.
54. PANG, X. I.; *et al.* **Bright white conversion luminescence from Er<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>- Yb<sup>3+</sup> doped CaSnO<sub>3</sub> powders.** Opticals Materials, v. 34, p. 234-238, 2011.
55. RAI, V. K.; DEY, R.; KUMAR, K. **White upconversion emission in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>- Yb<sup>3+</sup> phosphor.** Materials Research Bulletin, v.48, p. 2232-2236, 2013.
56. ZENG, S.; REN, G.; YANG, Q. **Synthesis and multicolor upconversion of Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped Na(Y<sub>1.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)F<sub>6</sub> single-crystal nanorods.** Journal of Alloys and Compounds 493, p. 476–480, 2010.
57. YADAV, R. S.; VERMA, R. K.; RAI S. B. **Intense white light emission in Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO nano-composite.** Journal of Physics D: Applied Physics 46, p. 1-8, 2013.
58. DOBRINCIC, M. M.; GARCIA, J. A. S.; CANTELAR, E.; CUSSO, F. **LiNbO<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> – power driven Green to blue tunability.** Materials Letters 96, p. 63–66, 2013.
59. LI, J.; *et al.* **Upconversion properties and dynamics study in Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> codoped CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.** Journal of Applied Physics. , v. 113, p. 223507-1–223507-7, 2013.
60. SUN, J.; XUE, B.; DU, H. **White upconversion emission in Li<sup>+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> doped Gd<sub>6</sub>MoO<sub>12</sub> phosphors.** Optics Communications. , v. 299, p. 37–40, 2013.
61. POLLNAU, M.; GAMELIN, D.R.; LÜTHI, S.R.; GÜDEL, H.U.; HEHLEN; M.P. **Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems.** Physical Review B, v. 61, p. 3337-3346, 2000.



## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### Artigos submetidos em periódicos internacionais:

J. P. C. do Nascimento, A. J. M. Sales, D. G. Sousa, M.A.S. da Silva, A. S.B. Sombra. Synthesis and the upconversion fluorescence study of new phosphors of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{LaNbO}_4$ . *Journal of Luminescence*.

### Trabalhos completos publicados em anais de congressos

MENEZES, S. K. O.; SALES, A. J. M.; Romeu, M. C.; **NASCIMENTO, J. P. C.**; SOMBRA, A. S. B. Síntese e caracterização da cerâmica  $\text{MgTiO}_3$  dopada com 1% de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. 58<sup>a</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

**NASCIMENTO, J. P. C.**; PAIVA, D. V. M.; SALES, A. J. M.; MORAIS, J. E. V.; FONTENELE, B. A.; SILVA, M. A. S.; SALES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. . Efeito da adição de 5% de  $\text{ZnO}$  sobre as propriedades dielétricas da cerâmica  $\text{LaNbO}_4$ . In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. 58<sup>a</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

PAIVA, D. V. M.; **NASCIMENTO, J. P. C.**; SALES, A. J. M.; SALES, J. C.; SILVA, M. A. S.; FECHINE, P. B. A.; SOMBRA, A. S. B. Caracterização dielétrica do compósito de YIG e CTO na região de micro-ondas e radiofrequência. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. 58<sup>a</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

SOUSA, D. G.; SILVA FILHO, J. M.; SALES, J. C.; SILVA, M. A. S.; SALES, A. J. M.; **NASCIMENTO, J. P. C.**; RODRIGUES JUNIOR, C. A.; SOMBRA, A. S. B. Caracterização dielétrica da cerâmica ferroelétrica  $\text{Ti}_0.4\text{Fe}_0.3\text{Nb}_0.3\text{O}_2$  (TFNO) com adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . In: 57<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5<sup>o</sup> Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013, Natal. 57<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5<sup>o</sup> Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013.

**Resumos publicados em anais de congressos**

ALMEIDA, J. S.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B.; SALES, A. J. M.; MORAIS, J. E. V.; SALES, J. C.; **NASCIMENTO, J. P. C.** Dielectric Resonator Based on Bismuth Niobate Ceramics: in Antennas Applications. In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014, Costa do Sauipe. XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014.

CASTRO, A. J. N.; MORAIS, J. E. V.; **NASCIMENTO, J. P. C.**; ALMEIDA, J. S.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. Study of Dielectric Properties of ZnO Ceramics Doped with FNT0: Microwave Applications. In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014, Costa do Sauipe. XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014.

MORAIS, J. E. V.; CASTRO, A. J. N.; SILVA, M. A. S.; ALMEIDA, J. S.; SOMBRA, A. S. B.; **NASCIMENTO, J. P. C.** Numerical and Experimental study of dielectric resonator antenna (DRA) based Sr<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub>. In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014, Costa do Sauipe. XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014.

**NASCIMENTO, J. P. C.**; MORAIS, J. E. V.; SOUSA, D. G.; SILVA, M. A. S.; MENEZES, S. K. O. ; SOMBRA, A. S. B. Estudo de cerâmicas LaNbO<sub>4</sub>: Propriedades e aplicações. In: XXXI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2013, Paraíba. XXXI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2013.