



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

Simone Araújo Vieira

# Síntese e propriedades luminescentes de pós cristalinos de $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ e $\text{Y}_2\text{O}_3$ dopadas com os íons $\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}$

Recife

2019

Simone Araújo Vieira

# Síntese e propriedades luminescentes de pós cristalinos de $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ e $\text{Y}_2\text{O}_3$ dopados com os íons $\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}$

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do grau de doutor em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais Luminescentes

Orientador: Prof. Dr. Edilson Lucena Falcão Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo

Co-orientador externo: Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez

Recife

2019

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

V658s Vieira, Simone Araújo

Síntese e propriedades luminescentes de pós cristalinos de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopados com os íons  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  / Simone Araújo Vieira. – 2019.

104 f.: il., fig., tab.

Orientador: Edilson Lucena Falcão Filho

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.

CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2019.

Inclui referências e apêndice.

1. Terras raras. 2. Conversão ascendente de energia. 3. Absorção multifotônica. 4. Termometria óptica. I. Falcão Filho, Edilson Lucena (orientador). II. Título.

620.11

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2019-61

SIMONE ARAÚJO VIEIRA

**SÍNTESE E PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE PÓS CRISTALINOS DE  
Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> E Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DOPADOS COM OS ÍONS Tb<sup>3+</sup> E Eu<sup>3+</sup>**

Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 15/08/2019.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profº. Dr. Edilson Lucena Falcão Filho (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Dr. Anderson Stevens Leônidas Gomes (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Dr. Joaquim Ferreira Martins Filho (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a *Deus* por ter me dado força e saúde, para realização desse trabalho e pelas incontáveis graças que tem me concedido.

A minha mãe *Maria de Fátima da Silva Araújo*, pelo amor incondicional, paciência e dedicação em todos os momentos que esteve presente na minha vida.

Ao meu orientador, prof. *Edilson Falcão* e ao co-orientador prof. *Cid de Araújo* e também ao meu co-orientador externo prof. *Nikifor Rakov* pelo apoio, dedicação, paciência e ensinamentos.

Aos professores da PPGMtr, pelo conhecimento compartilhado.

A todos os amigos que estiveram presentes nessa jornada.

A todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a conclusão deste trabalho.

A FACEPE, FINEP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro concedido.

## RESUMO

Neste trabalho, foram preparadas, através da síntese por combustão, amostras de ortosilicato de ítrio dopado com térbio e európio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ) e óxido de ítrio dopado com európio ( $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ ). As amostras foram caracterizadas por: DRX, MEV, análise térmica TGA e caracterizações ópticas. Além disto, também foram realizados experimentos explorando a absorção multifotônica e termometria óptica. De fato, na primeira parte de nosso trabalho, realizamos um estudo de absorção multifotônica nas amostras de ortosilicato de ítrio dopadas com térbio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$ ) e óxido de ítrio dopadas com európio ( $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ ). Neste estudo as amostras foram excitadas utilizando pulsos ópticos de femtosegundos de duração. As amostras de ortosilicato de ítrio dopadas com térbio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$ ) apresentaram uma absorção de 4 e 5 fótons. Nas amostras de óxido de ítrio dopadas com európio ( $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ ) mostraram absorção de 3, 4, e 5 fótons. Na segunda parte foi feito o estudo de termometria óptica nas matrizes de ortosilicato de ítrio dopada com európio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Eu}^{3+}$ ) e óxido de ítrio dopada com európio ( $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ ), onde foi investigada a emissão da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  do európio em função da temperatura. As amostras foram excitadas usando LEDs comerciais nos comprimentos de onda de 595 nm (amarelo) e 625 nm (vermelho), aquecidas no intervalo entre 293 e 343 K. As amostras apresentaram um fator de calibração com uma sensibilidade de 0,6-1,8 que se mostram competitivos em relação a outros sistemas estudados na literatura.

Palavras-chave: Terras raras. Conversão ascendente de energia. Absorção multifotônica. Termometria óptica.

## ABSTRACT

In this work, samples of terbium and europium doped yttrium orthosilicate ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ :  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) and europium doped yttrium oxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ) were prepared by combustion synthesis. The samples were characterized by: DRX, SEM, TGA thermal analysis and optical characterization. In addition, experiments were also carried out exploring multiphoton absorption and optical thermometry. In fact, in the first part of our work, a multiphoton absorption study was performed doped terbium on yttrium orthosilicate ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ :  $\text{Tb}^{3+}$ ) and doped europium yttrium oxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ). In this study the samples were excited using femtosecond optical pulses of duration. Yttrium orthosilicate doped with terbium ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ :  $\text{Tb}^{3+}$ ) presented 4 and 5 photons absorption. On the other hand, yttrium oxide doped europium samples ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ) exhibited 3, 4, and 5 photons absorption. In the second part of our work optical thermometry study was carried out in yttrium orthosilicate doped europium ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ) and europium doped yttrium oxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ). In this case, the emission of the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  transition from europium as a function of temperature was investigated. Samples were excited using commercial LEDs at wavelengths of 595 nm (yellow) and 625 nm (red), and heated in the temperature range between 293 and 343 K. The samples present a thermal sensitivity of 0.6 -1.8 that are competitive in relation to other systems studied in the literature.

Keywords: Rare earths. Energy up-conversion. Multiphoton absorption. Optical thermometry.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1- a) Representação do sistema hospedeiro + ativador, b) representação em níveis de energia. NR relaxação não radiativa [adaptada 13].....                                                                                                                                                                                                              | 21 |
| Figura 2- Representação da transferência de energia (TE). a) ilustração de um material co-dopado com um íon sensibilizador S, transferindo energia para o ativador A. b) esquema de níveis de energia com transições envolvidas: seta azul representa excitação de S, as setas tracejadas indicam a TE e NR significa relaxação não radiativa [adaptada 13]... | 22 |
| Figura 3- Estrutura cristalina da matriz ortossilicato de ítrio ( $Y_2SiO_5$ ) e seus respectivos átomos [30].....                                                                                                                                                                                                                                             | 24 |
| Figura 4- Estrutura cubica da matriz $Y_2O_3$ [36].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 26 |
| Figura 5- Tabela periódica com destaque para os elementos terras raras [36].....                                                                                                                                                                                                                                                                               | 28 |
| Figura 6- Localização das camadas 4f, 5s, 5p e 6s; tendo em conta o raio e a densidade de probabilidade radial de se encontrar seus elétrons [44].....                                                                                                                                                                                                         | 30 |
| Figura 7- Desdobramento do nível $f^N$ [46].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 31 |
| Figura 8- Diagrama reduzido de níveis de energia de íons terras raras [48]....                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 32 |
| Figura 9- Diagrama simplificado de níveis de energia para os íons $Tb^{3+}$ e possíveis transições no visível [51].....                                                                                                                                                                                                                                        | 33 |
| Figura 10- Diagrama simplificado de níveis de energia para os íons $Eu^{3+}$ e possíveis transições [Adaptado 53].....                                                                                                                                                                                                                                         | 34 |
| Figura 11- Difração de raios-X por uma família de planos com espaçamento interplanar d [60].....                                                                                                                                                                                                                                                               | 38 |
| Figura 12- Difratoograma da amostra $Y_2SiO_5$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 39 |
| Figura 13- Refinamento Rietveld da amostra $Y_2SiO_5$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 40 |
| Figura 14- Difratoograma da amostra $Y_2O_3$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 41 |

|                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 15- Refinamento Rietveld da amostra $Y_2O_3$ .....                                                                           | 42 |
| Figura 16- Difratoograma da amostra $Y_2SiO_5$ .....                                                                                | 42 |
| Figura 17- Micrografias das amostras a) $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$ b) $Y_2SiO_5: Eu^{3+}$ c) $Y_2O_3: Eu^{3+}$ .....                       | 44 |
| Figura 18- Espectros de EDS das amostras a) $Y_2O_3: Eu^{3+}$ , b) $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$ , c) $Y_2SiO_5: Eu^{3+}$ .....               | 45 |
| Figura 19- Esquema básico de uma termobalança [64].....                                                                             | 47 |
| Figura 20- Curva de TGA e DTA da amostra $Y_2O_3: Eu^{3+}$ .....                                                                    | 48 |
| Figura 21- Esquema do aparato experimental utilizado para as medidas anti-Stokes [Fonte autor].....                                 | 49 |
| Figura 22- Aparato experimental para as medidas de luminescência variando a temperatura [Fonte autor].....                          | 50 |
| Figura 23- Espectros dos LEDs, a) LED amarelo (580 nm), b) LED vermelho (611 nm).....                                               | 51 |
| Figura 24- a) Fluorescência por absorção de um fóton, b) fluorescência por absorção de multifotônica [77].....                      | 54 |
| Figura 25- Esquema simplificado do processo CAE [13].....                                                                           | 57 |
| Figura 26- CAE por absorção simultânea de fótons [46].....                                                                          | 58 |
| Figura 27- Espectro de fotoluminescência da amostra $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$ [Fonte autor].....                                          | 59 |
| Figura 28- Espectro de excitação da amostra $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$ e suas possíveis transições. [Fonte autor].....                     | 60 |
| Figura 29- Espectro do comportamento temporal da fluorescência em 550 nm, na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ [Fonte autor]..... | 60 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 30- Diagrama de níveis de energia do $Tb^{3+}$ , para os comprimentos de onda de 1800 nm, 2340 nm e 2000 nm e o processo de emissão da fluorescência [Fonte autor].....                                                                                            | 61 |
| Figura 31- Gráficos de log-log da intensidade de emissão $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ em função da intensidade do laser para excitação no comprimento de onda 1800 nm a) $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$ (1,5 %) b) $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$ (3,0 %).....                                     | 62 |
| Figura 32- Gráficos de log-log da intensidade de emissão $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ em função da intensidade do laser para excitação no comprimento de onda 2000 nm a) $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$ (1,5 %) b) $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$ (3,0 %).....                                     | 64 |
| Figura 33- Fotoluminescência da amostra $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$ , obtida com um monocromador [Fonte autor].....                                                                                                                                                               | 65 |
| Figura 34- Gráficos de log-log da intensidade de emissão $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ em função da intensidade do laser para excitação no comprimento de onda 2340 nm, usando o monocromador na amostra a) $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$ (1,5 %) e b) $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$ (3,0 %)..... | 66 |
| Figura 35- Espectros, a) emissão e b) excitação da amostra $Y_2O_3: Eu^{3+}$ , e suas respectivas transições [Fonte autor].....                                                                                                                                           | 67 |
| Figura 36- Gráficos de log-log da intensidade da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função da intensidade do laser. a) $Y_2O_3: Eu^{3+}$ (0,5%), b) $Y_2O_3: Eu^{3+}$ (1,0%) e c) $Y_2O_3: Eu^{3+}$ (3,0%), para excitação com comprimento de onda 1275 nm.....         | 69 |
| Figura 37- Diagrama de níveis de energia do $Eu^{3+}$ , para excitação em 1275 nm [Fonte autor].....                                                                                                                                                                      | 71 |
| Figura 38- Gráficos de log-log da intensidade da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função da intensidade do laser. a) $Y_2O_3: Eu^{3+}$ (0,5%), b) $Y_2O_3: Eu^{3+}$ (1,0%) e c) $Y_2O_3: Eu^{3+}$ (3,0%), para excitação com comprimento de onda 1500 nm.....         | 72 |
| Figura 39- Diagrama de níveis de energia do $Eu^{3+}$ , para excitação em 1500 nm [Fonte autor].....                                                                                                                                                                      | 74 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 40- Representação esquemática do uso da razão de intensidade de fluorescência na termometria óptica [Adaptada 98].....                                                                                                                                                                                                                                                           | 77 |
| Figura 41- Níveis de energia do $\text{Eu}^{3+}$ [56].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 79 |
| Figura 42- Mostra os espectros de emissão dos nanocristais $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ na faixa 690 a 715 nm da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ excitada a (A) 611 nm e (B) 580 nm. (C) Parâmetro térmico. Pontos são os valores experimentais do parâmetro $\Delta$ obtidos dos espectros em (A) e (B), (D) Sensibilidade relativa do termômetro [56]..... | 80 |
| Figura 43- Espectro de emissão do $\text{Eu}^{3+}$ e suas transições características, nas matrizes, a) $\text{Y}_2\text{O}_3$ e b) $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [Fonte autor].....                                                                                                                                                                                                          | 81 |
| Figura 44- Espectros do comportamento da intensidade de luminescência das amostras, a) espectro do LED de excitação, b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (3%), c) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1%), d) $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ (3%).....                                                                                                                 | 82 |
| Figura 45- Espectros do comportamento da intensidade de luminescência das amostras, a) espectro do LED de excitação, b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (3%), c) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1%), d) $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ (3%).....                                                                                                                 | 83 |
| Figura 46- Espectros das amostras excitadas simultaneamente com os dois LEDs, a) espectro dos LEDs de excitação, b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (3%), c) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1%), d) $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ (3%).....                                                                                                                     | 84 |
| Figura 47- Esquema de níveis de energia do íon $\text{Eu}^{3+}$ [adaptada 56].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 85 |
| Figura 48- Parâmetros termométricos para intensidade de luminescência integrada dependente da temperatura, usando o LED vermelho (~620 nm). Os pontos são os valores experimentais e a linha reta é a curva calculada pela equação 9, (a) amostra $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (3%), (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (1%), (c) $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}$ (3%).....    | 87 |

|                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 49- Parâmetros termométricos para intensidade de luminescência integrada dependente da temperatura, usando a razão entre os LED' vermelho e amarelo (620/595), (a) amostra $Y_2O_3:Eu$ (3%), (b) $Y_2O_3:Eu$ (1%), (c) $Y_2SiO_5:Eu$ (3%)..... | 88 |
| Figura 50- Espectros dos LEDs vermelho e amarelo, variando a intensidade do led amarelo [Fonte autor].....                                                                                                                                            | 89 |
| Figura 51- Curvas de sensibilidade relativa com base nos dados experimentais.....                                                                                                                                                                     | 91 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1- Configurações eletrônicas dos elementos TR neutros e triplamente ionizados. A configuração eletrônica do Xenônio é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ [Fonte autor]..... | 29 |
| Tabela 2- Valores, em gramas dos reagentes da matriz $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$ [Fonte autor].....                                                                                                                     | 36 |
| Tabela 3- Valores, em gramas dos reagentes da matriz $Y_2O_3:Eu^{3+}$ [Fonte autor].....                                                                                                                       | 36 |
| Tabela 4- Valores, em gramas dos reagentes da matriz $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ [Fonte autor].....                                                                                                                     | 36 |
| Tabela 5- Refinamento Rietveld mostrando as determinadas fases do material e seus respectivos percentuais.....                                                                                                 | 40 |
| Tabela 6- Mostrando a variação dos parâmetros A e B para as amostras $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (1 e 3%) e $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ (3%) e suas variações com relação a potência do led amarelo.....                           | 89 |
| Tabela 7- Mostrando o aumento da sensibilidade média de acordo com a variação da potência do led amarelo.....                                                                                                  | 90 |
| Tabela 8- Mostra trabalhos reportados na literatura que fazem estudos de termometria com íons de európio.....                                                                                                  | 93 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

|                          |                                       |
|--------------------------|---------------------------------------|
| $\text{Al}^{3+}$         | Íon alumínio trivalente               |
| $\text{CaF}_2$           | Fluoreto de cálcio                    |
| CAE                      | Conversão ascendente de energia       |
| $\text{Ce}^{3+}$         | Íon cério trivalente                  |
| DRX                      | Difração de raios-X                   |
| EDS                      | Espectroscopia por energia dispersiva |
| ESA                      | Excited state absorption              |
| $\text{Eu}^{3+}$         | Íon európio trivalente                |
| $\Delta E$               | Variação de energia                   |
| $h$                      | Constante de Planck                   |
| K                        | Constante Boltzman                    |
| $\text{LaCl}_3$          | Cloreto de lantânio                   |
| MEV                      | Microscopia eletrônica de Varredura   |
| OPA                      | Amplificador paramétrico óptico       |
| R                        | Razão de intensidade                  |
| S                        | Sensibilidade                         |
| TGA                      | Análise termogravimétrica             |
| $\text{Tb}^{3+}$         | Íon térbio trivalente                 |
| $\nu$                    | Frequência de fótons                  |
| $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ | Ortosilicato de ítrio                 |
| $\text{Y}_2\text{O}_3$   | Óxido de ítrio                        |

## SUMÁRIO

|          |                                                                                                                                                                             |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b> .....                                                                                                                                                     | <b>16</b> |
| <b>2</b> | <b>LUMINESCÊNCIA E MATRIZ HOSPEDEIRA</b> .....                                                                                                                              | <b>18</b> |
| 2.1      | LUMINESCÊNCIA.....                                                                                                                                                          | 18        |
| 2.1.1    | Materiais luminescentes.....                                                                                                                                                | 20        |
| 2.1.2    | Matrizes hospedeiras.....                                                                                                                                                   | 22        |
| 2.1.2.1  | $Y_2SiO_5$ .....                                                                                                                                                            | 23        |
| 2.1.2.2  | $Y_2O_3$ .....                                                                                                                                                              | 25        |
| <b>3</b> | <b>TERRAS RARAS</b> .....                                                                                                                                                   | <b>27</b> |
| 3.1      | HISTÓRIA.....                                                                                                                                                               | 27        |
| 3.1.1    | Propriedades gerais dos terras raras.....                                                                                                                                   | 27        |
| 3.1.2    | Propriedades dos íons $Tb^{3+}$ e $Eu^{3+}$ .....                                                                                                                           | 32        |
| 3.1.2.1  | <i>Íon térbio (<math>Tb^{3+}</math>)</i> .....                                                                                                                              | 32        |
| 3.1.2.2  | <i>Íon európio (<math>Eu^{3+}</math>)</i> .....                                                                                                                             | 33        |
| <b>4</b> | <b>SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE <math>Y_2SiO_5: Tb^{3+}</math>, <math>Y_2SiO_5: Eu^{3+}</math> e <math>Y_2O_3: Eu^{3+}</math></b> .....                         | <b>35</b> |
| 4.1      | SÍNTESE.....                                                                                                                                                                | 35        |
| 4.1.1    | Preparação das amostras de $Y_2SiO_5$ dopada com 1,5 e 3,0% de $Tb^{3+}$ , $Y_2O_3$ dopada com 0,5, 1,0 e 3,0% de $Eu^{3+}$ e $Y_2SiO_5$ dopada com 3,0% de $Eu^{3+}$ ..... | 35        |
| 4.1.2    | Caracterização estrutural e morfológica das amostras.....                                                                                                                   | 37        |
| 4.1.2.1  | <i>Difração de Raio-X (DRX)</i> .....                                                                                                                                       | 37        |
| 4.1.2.2  | <i>Caracterização das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....                                                                                      | 43        |

|          |                                                                                                                                                                     |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.1.3    | Caracterização da amostra $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ por análise térmica TGA.....                                                                        | 47         |
| 4.1.4    | Caracterização óptica das amostras.....                                                                                                                             | 48         |
| <b>5</b> | <b>ESTUDO DA ABSORÇÃO MULTIFOTÔNICA NAS AMOSTRAS DE <math>\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}^{3+}</math> e <math>\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}</math> .....</b> | <b>52</b>  |
| 5.1      | ABSORÇÃO MULTIFOTÔNICA.....                                                                                                                                         | 52         |
| 5.1.2    | Conversão Ascendente de energia (CAE).....                                                                                                                          | 56         |
| 5.1.3    | Resultados para o estudo da absorção multifotônica nas matrizes de $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ .....            | 58         |
| 5.1.3.1  | <i>Medidas com excitação realizada em 1800 nm.....</i>                                                                                                              | <i>62</i>  |
| 5.1.3.2  | <i>Medidas com excitação realizada em 2000 nm.....</i>                                                                                                              | <i>63</i>  |
| 5.1.3.3  | <i>Medidas com excitação realizada em 2340 nm.....</i>                                                                                                              | <i>64</i>  |
| 5.1.4    | Resultados das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ .....                                                                                              | 67         |
| 5.1.4.1  | <i>Medidas com excitação realizada em 1275 nm.....</i>                                                                                                              | <i>68</i>  |
| 5.1.4.2  | <i>Medidas com excitação realizada em 1500 nm.....</i>                                                                                                              | <i>71</i>  |
| <b>6</b> | <b>TERMOMETRIA USANDO AS AMOSTRAS DE <math>\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}</math> e <math>\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}</math> .....</b>                | <b>75</b>  |
| 6.1      | TERMOMETRIA.....                                                                                                                                                    | 75         |
| 6.1.2    | Distribuição de população de Boltzmann: Razão de intensidade de fluorescência.....                                                                                  | 76         |
| 6.1.3    | Termometria com íon de $\text{Eu}^{3+}$ .....                                                                                                                       | 78         |
| 6.1.4    | Resultados de termometria para as amostras $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (1 e 3%) e $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ (3%).....                       | 80         |
| <b>7</b> | <b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>                                                                                                                               | <b>94</b>  |
|          | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                                                                                             | <b>95</b>  |
|          | <b>APÊNDICE A- PRODUÇÕES DECORRENTES DESTA TESE.....</b>                                                                                                            | <b>103</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as propriedades luminescentes de materiais dopados com íons de terras raras têm despertado um enorme interesse da comunidade científica, devido às características das transições eletrônicas 4f dos íons terras raras [1-3]. De fato, estes materiais se apresentam bastantes promissores para serem utilizados em aplicações na fotônica [4], displays [5, 6], lasers [7] e em imageamento de sistemas biológicos [8, 9].

As amostras preparadas e estudadas neste trabalho de Tese foram pós cristalinos de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  sintetizados pela síntese de combustão e caracterizadas por DRX, MEV, espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e análise termogravimétrica (TGA). Em particular, quanto à apresentação, esta tese foi dividida em duas partes, na primeira parte apresentamos um estudo de conversão ascendente de energia (CAE) através do mecanismo de absorção multifotônica de alta ordem. Esse estudo foi feito utilizando pulsos ópticos de femtosegundos para excitação das amostras de ortossilicato de ítrio dopada com térbio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{: Tb}^{3+}$ ) e óxido de ítrio dopado com európio ( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{: Eu}^{3+}$ ). A escolha dessas matrizes se deu, principalmente, por apresentarem baixa energia de fônons e boa estabilidade térmica e química, o que resulta, em ótimas propriedades luminescentes quando dopadas por íons ativadores [10]. Por sua vez os íons trivalentes de európio e térbio são comumente utilizados em estudos de fotoluminescência, por possuírem bandas de absorção e emissão estreitas e de alta intensidade [11].

Na segunda parte do trabalho foi feito termometria óptica, com o objetivo de estudar o comportamento da luminescência em função da temperatura nas amostras de óxido de ítrio dopado com európio ( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{: Eu}^{3+}$ ) e ortossilicato de ítrio dopado com európio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{: Eu}^{3+}$ ), essas amostras foram excitadas com LEDs comerciais no vermelho (~620 nm) e no amarelo (~595 nm), no mesmo tempo que foi monitorada a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  do íon európio em função da temperatura.

No primeiro capítulo temos uma descrição geral sobre luminescência, materiais luminescentes e suas aplicações.

O segundo capítulo apresentamos informações sobre os íons terras-raras, mostrando um breve histórico da origem desses íons, seguido de informações sobre suas propriedades gerais.

No terceiro capítulo é mostrada uma breve introdução da síntese utilizada para preparação das amostras e descreve um pouco das caracterizações usadas para determinar as propriedades das amostras discutidas neste trabalho.

No quarto capítulo é apresentado o estudo da absorção multifotônica nas matrizes de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ :  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ . Há uma pequena introdução sobre conversão ascendente de energia (CAE) e mostramos os resultados obtidos.

O quinto capítulo apresentamos o estudo sobre termometria nas matrizes  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ :  $\text{Eu}^{3+}$ , havendo uma pequena introdução sobre termometria que é seguida dos resultados obtidos.

## 2 LUMINESCÊNCIA E MATRIZ HOSPEDEIRA

### 2.1 LUMINESCÊNCIA

Luminescência é o fenômeno pelo qual alguns corpos emitem luz, no visível, ultravioleta, infravermelha, raios-X, mediante alguma forma de excitação. A excitação pode ser realizada por absorção de radiação eletromagnética, por feixe de elétrons de alta energia, ou ainda através de energia mecânica, química e outras. Os fótons emitidos são gerados por meio de transições eletrônicas no material. Ou seja, após receber o estímulo (excitação), o material tem alguns de seus elétrons promovidos para estados de energia excitados e depois retornam ao estado fundamental liberando fótons [12].

O fenômeno da luminescência pode ser encontrado nas lâmpadas fluorescentes e de neon; telas de fluoroscópio de raios-X; em substâncias orgânicas, como o luminol ou a luciferina em vagalumes; em fenômenos naturais como o relâmpago, na aurora boreal entre outros [13]. Inicialmente os únicos fenômenos de luminescência conhecidos pela humanidade, eram a luz de vaga-lumes e de alguns fungos, entretanto, alguns outros materiais naturais começaram a despertar, com o passar do tempo, curiosidade devido às suas características luminescentes. Em 1565, por exemplo, um médico espanhol e botânico, Nicoles Monardes, relatou o surgimento de uma cor azul peculiar a partir de uma infusão de uma madeira, que era utilizada com fins medicinais. Esse fenômeno que acontecia com a típica madeira, que posteriormente foi chamada de *Lignum nephriticum*, chegou a ser estudado por vários cientistas da época, como Boyle, Newton, Grimaldi e outros, mas o brilho azul do extrato da madeira não foi compreendido na época [13].

De forma mais sistemática as primeiras investigações de luminescência, descritas na literatura, começaram com um material sintético, pelo alquimista bolonhês Vincenzo Cascariolo (1603) que, após aquecer uma mistura de sulfeto de bário, extraída do minério bário e carvão, observou um brilho azul intenso no material [14].

Depois vieram os estudos de F. Goppelsroder (1867), fluorescência em íons de  $\text{Al}^{3+}$ . Dai por diante, com o surgimento de espectrômetros mais

desenvolvidos e posteriormente com o advento dos lasers (1960) o estudo da luminescência ganhou forte impulso com diversas aplicações tecnológicas [15].

Também é atribuída a Wiedemann a classificação segundo a natureza da energia usada no processo de excitação do material luminescente, o que designa o prefixo utilizado junto ao termo luminescência e que é utilizada até os dias atuais. Assim, ela pode ser classificada em fotoluminescência (excitação por fótons), eletroluminescência (emissão de luz em resposta a passagem de corrente elétrica ou aplicação de um campo elétrico intenso), catodoluminescência (luz emitida a partir do bombardeamento por um feixe de elétrons), radioluminescência (provocada pela excitação com radiação ionizante), triboluminescência (excitação por energia mecânica), quimiluminescência (excitação proveniente de reações químicas), bioluminescência (produzida por alguns seres vivos em seus processos vitais), termoluminescência (emissão de luz após aquecimento de um material previamente exposto à radiação ionizante) [16, 17].

No contexto desta classificação, nos concentramos na fotoluminescência, na qual radiação eletromagnética incide sobre um meio, sendo absorvida de modo a gerar um excesso de energia no material, em um efeito chamado de foto-excitação. A foto-excitação faz com que os elétrons do material sofram transições para estados excitados com energias maiores que as dos estados de equilíbrio. Quando esses elétrons retornam aos seus estados fundamentais o excesso de energia pode ser liberado do material em forma de emissão de luz (relaxação radiativa) [18].

A energia da radiação emitida está relacionada com a diferença entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição segundo a relação:  $h\nu_{12} = E_2 - E_1$ , onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu_{12}$  é a frequência característica do fóton, e  $E_2$  e  $E_1$  são as energias dos estados excitados e fundamental, respectivamente.

A fotoluminescência ainda pode ser classificada em fluorescência e fosforescência. Uma definição mais precisa apresentada pela primeira vez por Francis Perrin em 1929 quanto a estes fenômenos, relaciona-se às transições

eletrônicas envolvidas no material. Assim, a fluorescência ocorre quando a transição do estado excitado para o estado fundamental se dá sem nenhuma mudança na multiplicidade de spin, enquanto que na fosforescência a emissão se dá através de uma transição que envolve estados com diferentes multiplicidades de spin (triplete para singlete). Por essa razão, em geral, a fosforescência possui o estado excitado com maior tempo de vida em relação à fluorescência [19].

### 2.1.1 Materiais luminescentes

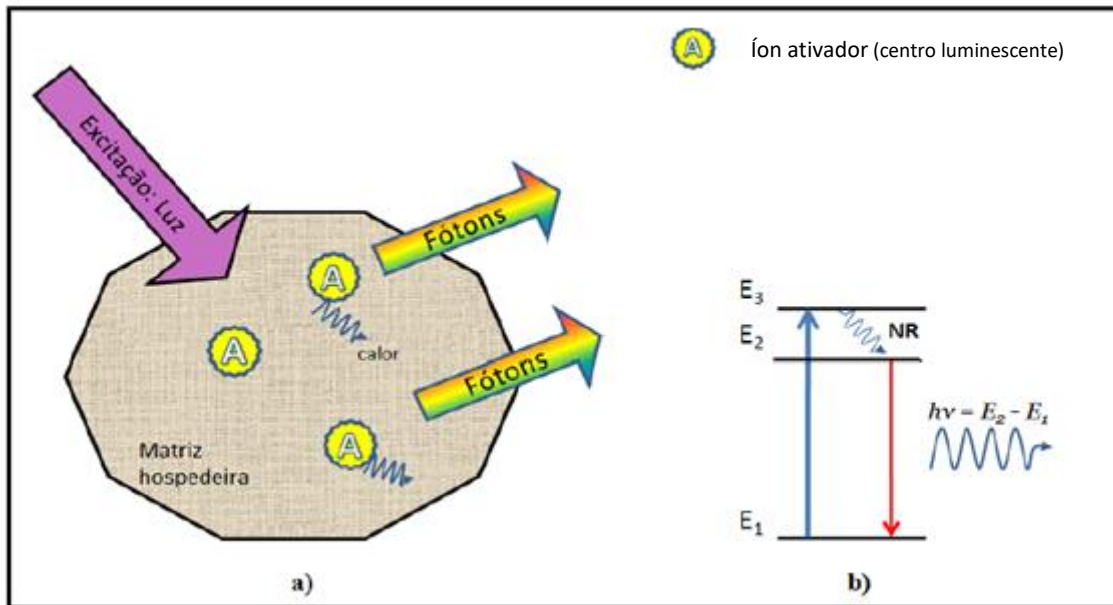
Os materiais luminescentes são constituídos em geral por uma matriz hospedeira, um composto inorgânico, cristalino ou vítreo, por exemplo, com íons dopados em pequenas quantidades, chamados de ativadores, que são os centros de ativação da luminescência, normalmente um metal de transição ou um íon de terras raras. Um material desse tipo, bem conhecido é o rubi, que tem a composição  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , onde o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é a matriz hospedeira e o  $\text{Cr}^{3+}$  é o íon ativador [16].

Os materiais luminescentes amplamente utilizados para gerar luz têm diversas aplicações difundidas nas áreas de displays ópticos, sensores, lâmpadas fluorescentes, lasers, células solares e diversas outras, tornando estes materiais cada vez mais importantes na vida do ser humano e da indústria [20].

A figura 1 (a) mostra um sistema compreendido como hospedeiro + ativador que funciona de tal forma, a rede se torna transparente à radiação incidente, excitando assim o íon ativador, que absorve energia e, conseqüentemente, pode emitir fótons. O íon ativador absorve radiação, indo para o estado energético excitado, posteriormente, o íon retorna ao estado fundamental emitindo radiação [13].

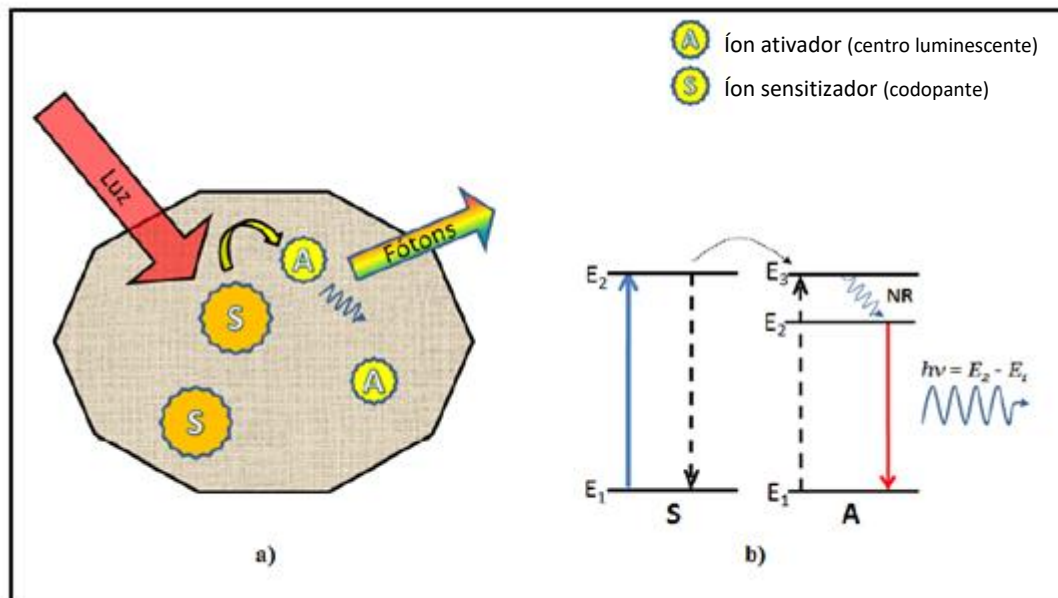
Em geral, nem toda energia absorvida é convertida em radiação, sendo uma parte dessa energia dispersada na matriz hospedeira, sob a forma de calor, o que está representado pela seta curvada [13]. Este fenômeno é conhecido como relaxação não radiativa. Outro modo de representar este processo é através do diagrama de energia como mostra a figura 1(b).

Figura 1- a) Representação do sistema hospedeiro + ativador, b) representação em níveis de energia. NR relaxação não radiativa [adaptada 13].



Entretanto, para muitos outros materiais a situação é mais complicada, por que nem sempre a radiação de excitação é absorvida pelo íon ativador (o íon não tem um nível energético ressonante com a energia do fóton ou a absorção direta é menos eficiente). Neste caso é acrescentado à matriz outro íon chamado de sensibilizador, que é capaz de absorver mais eficientemente a energia irradiada sobre o material e, posteriormente, transferi-la ao ativador, possibilitando, assim, sua excitação a um estado de maior energia. Este processo é denominado transferência de energia (TE) e está esquematizado na figura 2 a, b [16].

Figura 2- Representação da transferência de energia (TE). a) ilustração de um material codopado com um íon sensibilizador S, transferindo energia para o ativador A. b) esquema de níveis de energia com transições envolvidas: seta azul representa excitação de S, as setas tracejadas indicam a TE e NR significa relaxação não radiativa [adaptada 13].



Em outros casos, há, ainda, a possibilidade de a própria matriz hospedeira absorver a energia de excitação e em seguida transferir para o íon ativador, que, por vez, desempenhará seu papel de centro luminescente [16].

### 2.1.2 Matrizes hospedeiras

Ao iniciar um trabalho envolvendo as propriedades luminescentes, um primeiro questionamento que ocorre é sobre qual material será utilizado, tanto no que se refere à matriz hospedeira quanto ao centro luminescente. Na busca pela resposta a este questionamento diversas matrizes hospedeiras foram investigadas, procurando-se otimizar a eficiência da luminescência. Tanner *et al.* (2006) [21], descrevem as características que uma matriz deve apresentar para servir como um bom hospedeiro: apresentar uma baixa energia de fônons; uma larga janela de transparência espectral; boa resistência mecânica e estabilidade química. Neste trabalho foram utilizadas como matrizes hospedeiras o ortosilicato de ítrio ( $Y_2SiO_5$ ) e o óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ). A matriz  $Y_2SiO_5$  é um bom material hospedeiro por apresentar uma baixa energia de fônons,  $400\text{ cm}^{-1}$  [12], comparada a algumas matrizes existente na literatura como CASM (vidros à base de aluminato de cálcio), com energia de fônon de

$\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  [22], ZBLAN (vidro de fluoreto), com  $580 \text{ cm}^{-1}$  [23], entre outras. A matriz de ortossilicato de ítrio possui uma janela de transparência que cobre toda a região do visível e infravermelho [24], importantes propriedades térmicas e químicas, assim como, boas propriedades luminescentes quando dopados por diferentes ativadores [10].

Por sua vez, o óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) possui bandgap de  $\sim 5,8 \text{ eV}$ , o que propicia uma larga faixa de transparência óptica ( $0,8\text{-}0,2 \mu\text{m}$ ), um alto índice de refração ( $< 1,9$ ) [26] e uma baixa energia de fônons, da ordem de  $550 \text{ cm}^{-1}$  [25], além de ótimas propriedades ópticas e mecânicas, tais como, alta eficiência luminescente, boa resistência química, e alta estabilidade térmica [27].

#### 2.1.2.1 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$

A família dos silicatos é uma atraente classe de materiais com ampla gama de aplicações devido às suas propriedades, tais como a resistência química, transparência à luz visível, resistência a altas temperaturas e baixa expansão térmica [28]. Dentre eles, o ortossilicato de terras-raras,  $\text{TR}_2(\text{SiO}_5)$  é um cristal monoclinico constituído por dois diferentes tipos de ânions, os íons  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , e os íons oxi ( $\text{O}^{2-}$ ) ligados aos íons de terras raras [10].

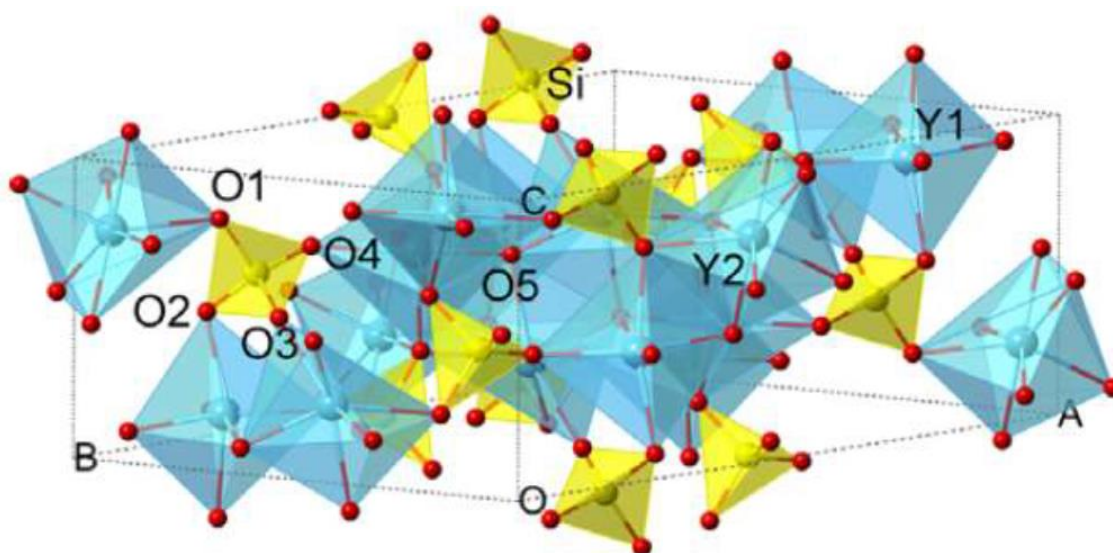
A estrutura  $\text{TR}_2(\text{SiO}_5)$  cristaliza-se em duas formas diferentes, denotada por X1 e X2. A fase X1 cristaliza para íons de terras raras com maior raio iônico (La-Tb) com grupo espacial  $\text{P}_{21/c}$ , já a fase X2 cristaliza para terras raras com menor raio iônico (Dy-Lu) com grupo espacial  $\text{C}_{2/c}$ . Ambas as estruturas tem dois sítios cristalográficos com simetria C1 e números de coordenação diferentes [10]. No ortossilicato de ítrio,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , o ítrio ( $\text{Y}^{3+}$ ) substitui o íon TR e forma tanto a estrutura X1 quanto a X2, dependendo da temperatura usada no seu tratamento térmico. A estrutura X1- $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  é formada em temperaturas de recozimento até  $1190^\circ\text{C}$ , já a fase X2- $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  é obtida para temperaturas acima de  $1190^\circ\text{C}$ , limitada ao seu ponto de fusão a  $1980^\circ\text{C}$  [10].

Quando a matriz  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  é dopada com íons de terras raras exibe emissões no ultravioleta, visível ou infravermelho, de acordo com os esquemas de níveis de energia dos íons de terras raras. Podendo ocorrer por via direta ou por mecanismo de conversão ascendente de energia, possibilitando ser utilizada

em diversas aplicações, por exemplo, em displays, como matriz hospedeira para laser e como dispositivos cintiladores [13].

Devido às suas propriedades químicas e termomecânicas,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  dopada com  $\text{Er}^{3+}$  tem sido investigado para aplicação em laser de estado sólido [29]. Devido à sua forte luminescência a matriz de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  dopado com  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  são materiais fosforescentes utilizados em tubos de raios catódicos [13]. Portanto a matriz  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  é uma matriz promissora para dispositivos ópticos [28]. Conforme ilustrado na figura 15, a estrutura de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  contém 64 átomos, entre os quais há dois sítios de Y, um sítio de Si e cinco sítios de O. O átomo de Y ocupa dois sítios não equivalentes com seis ou sete átomos de O coordenados e formam poliedros  $\text{YO}_6$  ou  $\text{YO}_7$ , respectivamente. Quatro tipos não equivalentes de átomos de O formam um tetraedro de  $\text{SiO}_4$  e o quinto tipo de O é coordenado por átomos de Y sem átomos de Si na sua vizinhança mais próxima [30].

Figura 3- Estrutura cristalina da matriz ortossilicato de ítrio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ) e seus respectivos átomos [30].

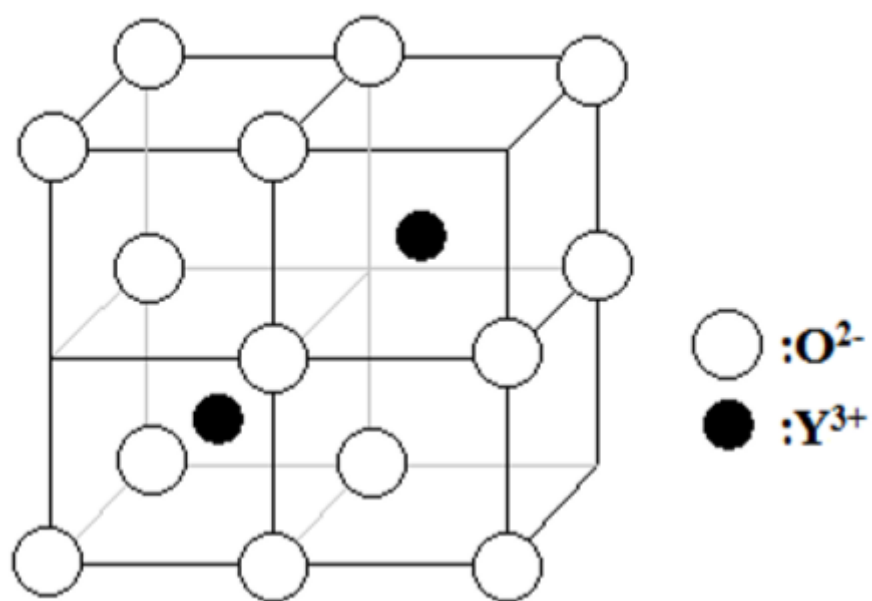


### 2.1.2.2 $Y_2O_3$

O óxido de ítrio é um material cerâmico que vem ganhando espaço em diversas aplicações tecnológicas, devido as suas características químicas e físicas, como: alto ponto de fusão (aproximadamente  $2410^{\circ}C$ ), alta condutividade térmica, transparência óptica para uma grande faixa de comprimento de onda, sendo empregado em diversas aplicações como termometria, lasers de estado sólido, displays ópticos, tubos de raios catódicos, materiais lasers com alta condutividade térmica [31, 32, 33].

Nos cristais de óxidos de ítrio dopados com TR, em geral, os íons trivalentes de terras raras tendem a substituir o íon de ítrio (uma vez que os raios iônicos desses íons são muito semelhantes) sendo encontrados distribuídos aleatoriamente em ambos os sítios  $C_2$  e  $C_{3i}$  do ítrio [32]. Quando a estrutura cúbica  $Y_2O_3$  é dopada com  $Eu^{3+}$  torna-se um emissor de luz vermelha [28]. Quando o íon de  $Eu^{3+}$  ocupa o sítio  $C_{3i}$ , a emissão de transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  é proibida. Por outro lado, quando íon de  $Eu^{3+}$  ocupa o sítio  $C_2$ , a emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  é permitida [34, 35]. O óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ) tem uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado que pertence ao grupo especial Ia3 e se assemelha ao fluoreto de cálcio ( $CaF_2$ ) com um quarto dos sítios de ânions vazios e arranjados periodicamente, como mostrado na figura 4. A célula unitária contém 48 oxigênios e 32 íons de ítrio; estando cada ítrio situado no centro aproximado de um cubo com oxigênio em seis dos oito vértices [36].

Figura 4- Estrutura cubica da matriz  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [36].



### 3 TERRAS RARAS

#### 3.1 HISTÓRIA

A denominação “terra rara” foi dada aos elementos, que constituem hoje basicamente o grupo dos lantanídeos. Foram chamados de “terra” porque foram encontrados em forma de óxidos, designação dada aos óxidos de metais pelos cientistas do século XVIII. Por apresentarem propriedades muito similares, serem de difícil separação e encontrados apenas em minerais, na época raros, foram considerados “raros”, terminação ainda hoje utilizada. Apesar do nome sugestivo, os terras raras não são raros e compõem em grande abundância a crosta terrestre, sendo o cério (Ce) o mais abundante e o túlio (Tm) o mais raro, que ainda assim é mais abundante que metais como a prata e o mercúrio [37, 38].

Os terras raras estão presentes em mais de duzentas espécies de minerais. Dentre os principais têm-se a monazita, bastnaesita, xenotima e argilas portadoras de terras-raras [38, 39]. Os elementos de terras raras nunca são encontrados como metais puros, ao contrário, eles são encontrados em uma variedade de minerais, incluindo silicatos, óxidos, carbonatos, fosfatos e haletos [38]. A dificuldade da identificação dos elementos terras-raras se justifica por constituírem uma família que apresenta propriedades físicas e químicas semelhantes, o que dificulta o processo de separação para obtenção de espécies relativamente puras [38, 40].

##### 3.1.1 Propriedades gerais dos terras raras

Os terras raras são integrados por dois elementos do grupo III B o escândio (Sc) e ítrio (Y) e por quinze elementos da série dos lantanídeos que vai do lantânio (La) ao lutécio (Lu). A figura 5 destaca a posição dos elementos terras raras na tabela periódica.

Figura 5- Tabela periódica com destaque para os elementos terras raras [41].

|                                      |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| 1<br><b>H</b><br>hidrogênio<br>1,008 |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        | 2<br><b>He</b><br>hélio<br>4,0026        |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| 3<br><b>Li</b><br>lítio<br>6,94      | 4<br><b>Be</b><br>berílio<br>9,0122   |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          | 5<br><b>B</b><br>boro<br>10,81        | 6<br><b>C</b><br>carbono<br>12,011   | 7<br><b>N</b><br>nitrogênio<br>14,007 | 8<br><b>O</b><br>oxigênio<br>15,999      | 9<br><b>F</b><br>flúor<br>18,998     | 10<br><b>Ne</b><br>neônio<br>20,180     |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| 11<br><b>Na</b><br>sódio<br>22,990   | 12<br><b>Mg</b><br>magnésio<br>24,305 | 13<br><b>Al</b><br>alumínio<br>26,982 | 14<br><b>Si</b><br>silício<br>28,085      | 15<br><b>P</b><br>fósforo<br>30,974 | 16<br><b>S</b><br>enxofre<br>32,06     | 17<br><b>Cl</b><br>cloro<br>35,45   | 18<br><b>Ar</b><br>argônio<br>39,948    | 19<br><b>K</b><br>potássio<br>39,098   | 20<br><b>Ca</b><br>cálcio<br>40,078(4)  | 21<br><b>Sc</b><br>escândio<br>44,956   | 22<br><b>Ti</b><br>titânio<br>47,887    | 23<br><b>V</b><br>vanádio<br>50,942  | 24<br><b>Cr</b><br>cromo<br>51,996    | 25<br><b>Mn</b><br>manganês<br>54,938  | 26<br><b>Fe</b><br>ferro<br>55,845(2)   | 27<br><b>Co</b><br>cobalto<br>58,933   | 28<br><b>Ni</b><br>níquel<br>58,693      | 29<br><b>Cu</b><br>cobre<br>63,546(2) | 30<br><b>Zn</b><br>zinco<br>65,38(2) | 31<br><b>Ga</b><br>gálio<br>69,723    | 32<br><b>Ge</b><br>germânio<br>72,630(2) | 33<br><b>As</b><br>arsênio<br>74,922 | 34<br><b>Se</b><br>selênio<br>78,971(8) | 35<br><b>Br</b><br>bromo<br>79,904 | 36<br><b>Kr</b><br>criptônio<br>83,798(2) |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| 37<br><b>Rb</b><br>rubídio<br>85,468 | 38<br><b>Sr</b><br>estrôncio<br>87,62 | 39<br><b>Y</b><br>ítrio<br>88,906     | 40<br><b>Zr</b><br>zircônio<br>91,224(2)  | 41<br><b>Nb</b><br>nióbio<br>92,906 | 42<br><b>Mo</b><br>molibdênio<br>95,94 | 43<br><b>Tc</b><br>tecnécio<br>[98] | 44<br><b>Ru</b><br>rútenio<br>101,07(2) | 45<br><b>Rh</b><br>ródio<br>102,91     | 46<br><b>Pd</b><br>paládio<br>106,42    | 47<br><b>Ag</b><br>prata<br>107,87      | 48<br><b>Cd</b><br>cádmio<br>112,41     | 49<br><b>In</b><br>índio<br>114,82   | 50<br><b>Sn</b><br>estanho<br>118,71  | 51<br><b>Sb</b><br>antimônio<br>121,76 | 52<br><b>Te</b><br>telúrio<br>127,60(2) | 53<br><b>I</b><br>iodo<br>126,90       | 54<br><b>Xe</b><br>xenônio<br>131,29     | 55<br><b>Cs</b><br>césio<br>132,91    | 56<br><b>Ba</b><br>bário<br>137,33   | 57-71<br>Lantânio e sêries            | 72<br><b>Hf</b><br>hafnio<br>178,49(2)   | 73<br><b>Ta</b><br>tântalo<br>180,95 | 74<br><b>W</b><br>tungstênio<br>183,84  | 75<br><b>Re</b><br>rênio<br>186,21 | 76<br><b>Os</b><br>ósio<br>190,23(2)      | 77<br><b>Ir</b><br>irídio<br>192,22 | 78<br><b>Pt</b><br>platina<br>195,08 | 79<br><b>Au</b><br>ouro<br>196,97 | 80<br><b>Hg</b><br>mercúrio<br>200,59 | 81<br><b>Tl</b><br>talio<br>204,38 | 82<br><b>Pb</b><br>chumbo<br>207,2 | 83<br><b>Bi</b><br>bismuto<br>208,98 | 84<br><b>Po</b><br>polônio<br>[209] | 85<br><b>At</b><br>astato<br>[210] | 86<br><b>Rn</b><br>radônio<br>[222] |
| 87<br><b>Fr</b><br>frâncio<br>[223]  | 88<br><b>Ra</b><br>rádio<br>[226]     | 89-103<br>Atômios não classificados   | 104<br><b>Rf</b><br>rutherfordio<br>[261] | 105<br><b>Db</b><br>dubnio<br>[268] | 106<br><b>Sg</b><br>seabórgio<br>[269] | 107<br><b>Bh</b><br>bohrio<br>[270] | 108<br><b>Hs</b><br>hásio<br>[277]      | 109<br><b>Mt</b><br>meitnério<br>[278] | 110<br><b>Ds</b><br>darmstádio<br>[281] | 111<br><b>Rg</b><br>roentgênio<br>[281] | 112<br><b>Cn</b><br>copernício<br>[285] | 113<br><b>Nh</b><br>nihônio<br>[286] | 114<br><b>Fl</b><br>fleróvio<br>[289] | 115<br><b>Mc</b><br>moscóvio<br>[289]  | 116<br><b>Lv</b><br>livermório<br>[293] | 117<br><b>Ts</b><br>tenessino<br>[294] | 118<br><b>Og</b><br>oganessônio<br>[294] |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sêries                    |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |
| Lantânio e sê                        |                                       |                                       |                                           |                                     |                                        |                                     |                                         |                                        |                                         |                                         |                                         |                                      |                                       |                                        |                                         |                                        |                                          |                                       |                                      |                                       |                                          |                                      |                                         |                                    |                                           |                                     |                                      |                                   |                                       |                                    |                                    |                                      |                                     |                                    |                                     |

A configuração eletrônica desses elementos está apresentada na tabela 1. Nesta tabela, apenas os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y) não derivam da configuração do gás nobre xenônio (Xe). Todos os outros elementos possuem a configuração base do xenônio descrita pela configuração eletrônica  $[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ , seguida da camada 4f, com exceção do lantânio, e das camadas mais externas 5d e 6s.

Os íons de terras raras apresentam-se mais estáveis no estado de oxidação trivalente (3+), no qual o íon tem três elétrons de valência a menos do que sua configuração neutra [42]. No entanto, alguns íons podem se apresentar nos estados bivalentes (2+) e tetravalentes (4+).

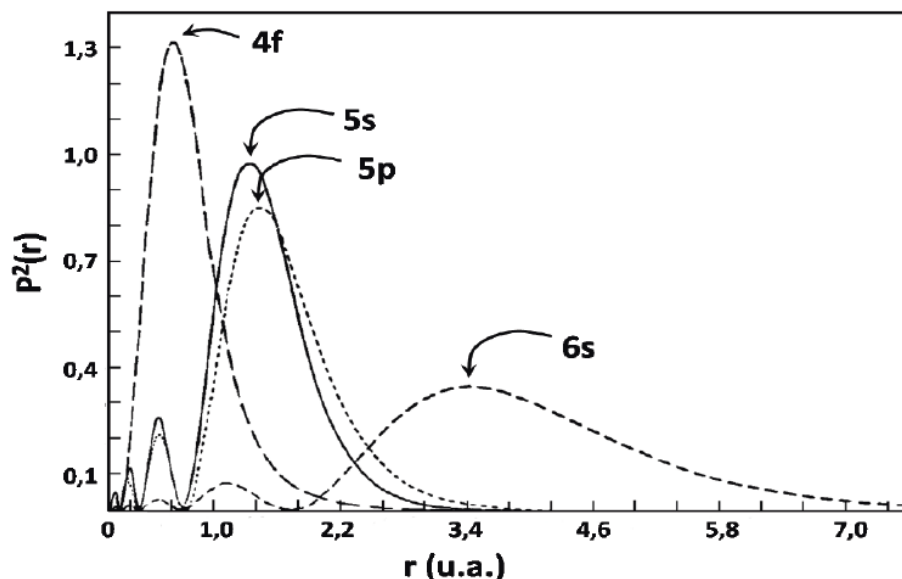
Com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos os elementos terras raras possuem a camada 4f incompleta. Esta camada é mais interna que as camadas 6s e 5d. Os orbitais 6s e 5d, por sua vez, são mais externos e possuem uma extensão radial maior que a 4f [43]. As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas como mostra a figura 6 [43]. Esta blindagem reduz a perturbação do campo cristalino sobre as transições 4f dos terras raras. Em geral, os íons terras raras possuem

um grande número de transições 4f que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível.

Tabela 1- Configurações eletrônicas dos elementos TR neutros e triplamente ionizados. A configuração eletrônica do Xenônio é  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$  [Fonte autor].

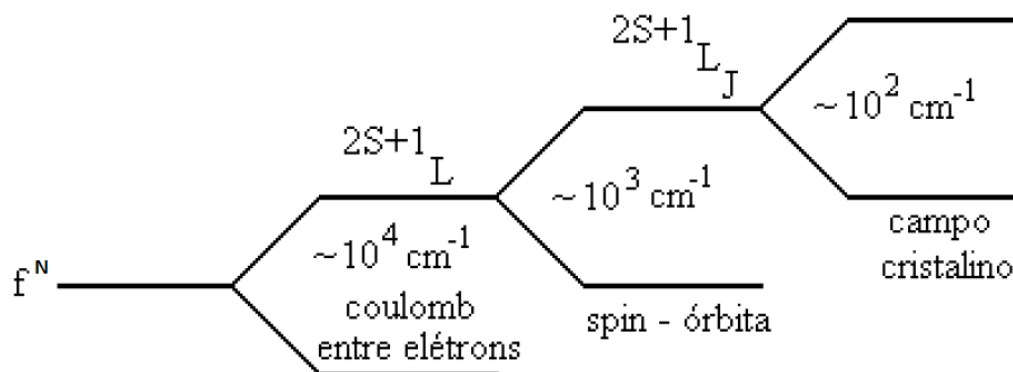
| Elemento         | Número atômico | Configuração            |
|------------------|----------------|-------------------------|
| Escândio (Sc)    | 21             | $[Ar]3d^1 4s^2$         |
| Ítrio (Y)        | 39             | $[Kr]4d^1 5s^2$         |
| Lantânio (La)    | 57             | $[Xe]5d^1 6s^2$         |
| Cério (Ce)       | 58             | $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$    |
| Praseodímio (Pr) | 59             | $[Xe]4f^3 6s^2$         |
| Neodímio (Nd)    | 60             | $[Xe]4f^4 6s^2$         |
| Promécio (Pm)    | 61             | $[Xe]4f^5 6s^2$         |
| Samário (Sm)     | 62             | $[Xe]4f^6 6s^2$         |
| Európio (Eu)     | 63             | $[Xe]4f^7 6s^2$         |
| Gadolínio (Gd)   | 64             | $[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$    |
| Térbio (Tb)      | 65             | $[Xe]4f^9 6s^2$         |
| Disprósio (Dy)   | 66             | $[Xe]4f^{10} 6s^2$      |
| Hólmio (Ho)      | 67             | $[Xe]4f^{11} 6s^2$      |
| Érbio (Er)       | 68             | $[Xe]4f^{12} 6s^2$      |
| Túlio (Tm)       | 69             | $[Xe]4f^{13} 6s^2$      |
| Itérbio (Yb)     | 70             | $[Xe]4f^{14} 6s^2$      |
| Lutécio (Lu)     | 71             | $[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$ |

Figura 6- Localização das camadas 4f, 5s, 5p e 6s; tendo em conta o raio e a densidade de probabilidade radial de se encontrar seus elétrons [43].



Apesar de envolverem estados 4f, as principais transições dos íons terras raras observadas em sólidos são de natureza dipolar elétrica. Por oportuno, lembramos que pela regra de Laporte, as únicas transições permitidas seriam aquelas acompanhadas por uma mudança de paridade. Assim as transições intraconfiguracionais 4f seriam proibidas. Contudo, estas transições podem ser possíveis dentro da banda 4f, quando um campo cristalino não apresenta centro de inversão local, conforme a observação experimental de B.Judd e G. Ofelt [44]. Eles consideram que as transições dipolares elétricas são possíveis quando há uma mistura dos estados de configuração  $4f^N$  com a configuração oposta, por exemplo  $4f^{N-1} 5d$ . Surgindo assim o conceito das transições de dipolo elétrico forçado da teoria de Judd-Ofelt, como é conhecida na atualidade [44]. A estrutura de níveis dos íons terras raras é fortemente dependente das interações coulombiana e spin-orbita, como mostra a figura 7. A interação coulombiana trata-se da repulsão eletrostática entre os elétrons que provoca uma separação da camada 4f em diferentes níveis de aproximadamente  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Por sua vez, a interação spin-orbita tem origem no acoplamento do momento de dipolo magnético do spin dos elétrons com o momento angular do orbital, levando, também a um desdobramento dos níveis de energias de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  [45].

Figura 7- Desdobramento do nível  $f^N$  devido as interações coulombiana e spin-órbita [46].

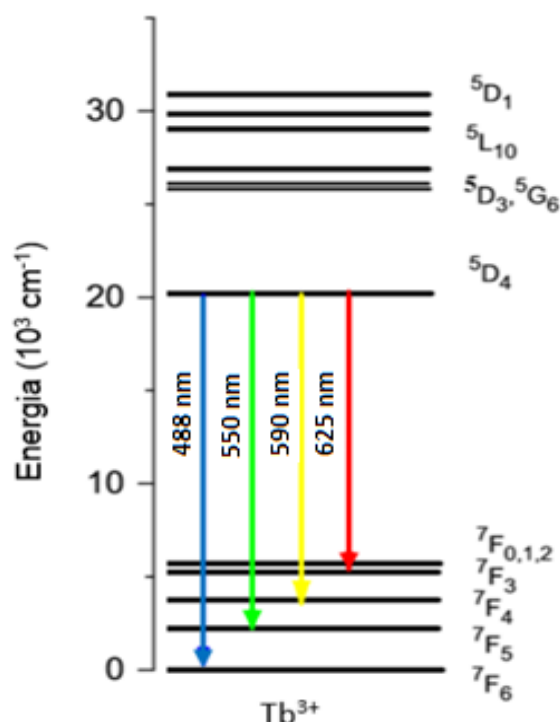


Assim, os níveis de energias dos íons TR são determinados por três efeitos de desdobramento do nível  $4f^N$ , em concordância com a notação de Russel-Saunders, são desdobrados em estados que dependem dos valores dos números quânticos  $S$  (momento angular de spin) e  $L$  (momento angular orbital) sendo representado por  $^{2S+1}L$ , separados em energias de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , devido a interação coulombiana. Por sua vez, a interação spin-órbita acopla os momentos  $S$  e  $L$  formando o momento angular total  $J = S + L$ , o qual quebra a degenerescência dos níveis  $^{2S+1}L$  em um conjunto de multipletos  $^{2S+1}L_J$ , separados em  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ [2]. Sob a ação de um campo cristalino os níveis podem ainda se desdobrar em, no máximo  $2J+1$  subníveis dependendo da simetria local e do número de elétrons envolvidos, representados na figura 7. Esse desdobramento é denominado efeito Stark [47].

A figura 8 mostra o resultado do trabalho de Dieke e Crosswhite (1963) [48], sobre a influência do campo cristalino no sistema de níveis de energia dos íons terras raras no cristal de  $\text{LaCl}_3$  (cloreto de lantânio). Os níveis de energia que apresentam linhas mais largas correspondem à divisão do estado  $^{2S+1}L_J$ , que são decorrentes da interação do íon terra rara com o campo cristalino (ou campo ligante) da matriz hospedeira, gerado pela distribuição de cargas dos sítios do cristal, sendo este fenômeno denominado de efeito Stark. O referido campo atua como uma perturbação, levantando a degenerescência dos níveis  $J$  em multipletos de no máximo  $(2j+1)$  subníveis Stark. Este número depende da simetria do cristal e de  $J$  [49].



Figura 9- Diagrama simplificado de níveis de energia para os íons  $\text{Tb}^{3+}$  e possíveis transições no visível [51].



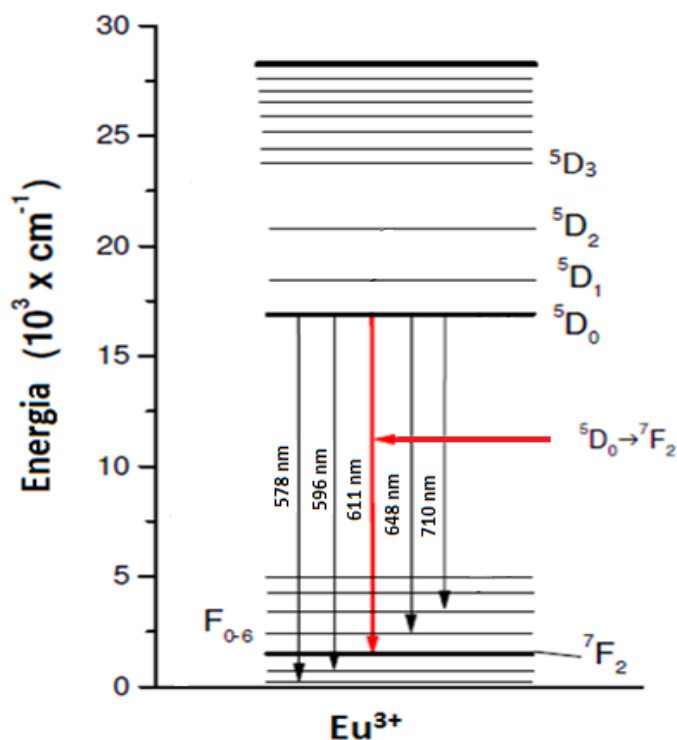
Atualmente, há um grande interesse no desenvolvimento de lasers compactos que emitam na região do visível devido às suas possíveis aplicações, dentre as quais armazenamento de dados, leitores ópticos, etc. O  $\text{Tb}^{3+}$  é um ótimo candidato, pois tem uma emissão muito forte no verde ( $\sim 550$  nm). Yamashita *et al* [52] reportaram a ação laser em fibra de fluoreto dopada com  $\text{Tb}^{3+}$ . Outra aplicação do íon  $\text{Tb}^{3+}$  muito presente no nosso cotidiano são as lâmpadas fluorescentes e monitores, que apresentam emissão na região do verde devido ao óxido de ítrio dopado com  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ) [51].

### 3.1.2.2 Íon európio ( $\text{Eu}^{3+}$ )

O elemento európio (Eu) é um terra rara que apresenta configuração eletrônica [Xe]  $4f^6$ . Íons trivalentes de európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) são eficientes emissores no vermelho, correspondente à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  com emissão em  $\sim 611$  nm. Os íons trivalentes de európio são mais comumente utilizados em estudos de fotoluminescência, por possuírem banda estreita de absorção e emissão e de alta intensidade [11]. A figura 10 mostra o diagrama de níveis de energia do

európio trivalente e as transições correspondentes do nível  $^5D_0$  para os níveis  $^7F_j$  ( $J=0-6$ ).

Figura 10- Diagrama simplificado de níveis de energia para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e possíveis transições [Adaptado 53].



Devido a essas características os íons de európio são empregados em várias aplicações no campo da óptica e da eletrônica, como dispositivos luminescentes [54], sensores [55], marcadores [56] entre outras. Outra característica do európio é que ele pode ser encontrado reduzido ao íon divalente ( $\text{Eu}^{2+}$ ) os espectros de emissão do európio divalente geralmente consistem de uma banda larga. A posição do comprimento de onda de emissão de  $\text{Eu}^{2+}$  depende fortemente da composição do hospedeiro e pode variar de faixa espectral ultravioleta a amarelo [11], aumentando ainda mais a gama de aplicações para este terra rara [20].

## 4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ : $\text{Tb}^{3+}$ , $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ : $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3$ : $\text{Eu}^{3+}$

### 4.1 SÍNTESE

O método usado para a preparação das amostras utilizadas neste trabalho de tese foi a síntese por combustão. Este processo envolve uma reação exotérmica de um oxidante, como nitratos metálicos, nitratos de amônio [57], e um combustível orgânico, tipicamente ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), carbohidrazina ( $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ ) ou glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) [57]. O início da reação ocorre a temperaturas na faixa de 300 a 500<sup>0</sup>C dependendo do ponto de ignição do combustível usado na reação. Durante a síntese a mistura se decompõe, desidrata e inflama após cerca de 3 a 5 minutos, liberando uma quantidade grande de gases e formando um produto poroso [57].

A energia liberada pela reação pode aquecer o sistema a temperaturas de 1600<sup>0</sup>C [57], produzindo partículas com uma distribuição de tamanhos muito heterogênea em escala micrométrica e submicrométrica [58]. A síntese por combustão se destaca devido ao custo relativamente baixo, ao controle estequiométrico, e ao número reduzido de etapas, o que resulta em uma síntese curta capaz de fornecer um alto grau de pureza e produzir pós-cristalinos. [58].

#### 4.1.1 Preparação das amostras de $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ dopada com 1,5 e 3,0% de $\text{Tb}^{3+}$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ dopada com 0,5, 1,0 e 3,0% de $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ dopada com 3,0% de $\text{Eu}^{3+}$

Os reagentes usados para preparação das amostras foram nitrato de térbio [ $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 99,9%], nitrato de európio [ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 99,9%], nitrato de ítrio [ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 98%], dióxido de silício  $\text{SiO}_2$  (0,014  $\mu\text{m}$  de diâmetro) e ureia [ $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , Sigma, 99,5%].

Nas tabelas 2, 3, 4, encontram-se os valores, em gramas, de cada reagente, de acordo com a dopagem do íon utilizado.

Tabela 2 - Valores, em gramas dos reagentes da matriz  $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$  [Fonte autor].

| Matriz $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$ |         |         |
|---------------------------|---------|---------|
| Porcentagem (%)           | 1,5%    | 3,0%    |
| $Tb(NO_3)_3$              | 0,046 g | 0,092 g |
| $SiO_2$                   | 0,209 g | 0,207 g |
| $Y(NO_3)_3$               | 2,621 g | 2,564 g |
| Ureia (Combustível)       | 2,30 g  | 2,30 g  |

Tabela 3- Valores, em gramas dos reagentes da matriz  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  [Fonte autor].

| Matriz $Y_2O_3:Eu^{3+}$ |         |         |         |
|-------------------------|---------|---------|---------|
| Porcentagem (%)         | 0,5%    | 1,0%    | 3,0%    |
| $Eu(NO_3)_3$            | 0,007 g | 0,014 g | 0,041 g |
| $Y(NO_3)_3$             | 1,177 g | 1,167 g | 1,127 g |
| ureia (Combustível)     | 1,020 g | 1,016 g | 1,002 g |

Tabela 4- Valores, em gramas dos reagentes da matriz  $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$  [Fonte autor].

| Matriz $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ |         |
|---------------------------|---------|
| Porcentagem (%)           | 3,0%    |
| $Eu(NO_3)_3$              | 0,040 g |
| $Y(NO_3)_3$               | 0,083 g |
| $SiO_2$                   | 1,021 g |
| ureia (Combustível)       | 0,8 g   |

Os reagentes utilizados, nitratos, dióxido de silício e a ureia foram misturados em ~25 ml de água deionizada. A solução foi misturada sob constante agitação durante 10 minutos, transformando-as em um gel transparente. Depois o gel resultante foi colocado em um forno pré-aquecido a 500°C.

Alguns minutos após a termalização da amostra, a reação de combustão tem início, onde ocorrem as seguintes etapas: a decomposição da mistura inicial, desidratação e ignição que é seguida de uma grande liberação de gases como

N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO e O<sub>2</sub>. De fato, a rápida expansão destes gases contribui para a desaglomeração do produto final, aumentando sua porosidade. Por fim, com o objetivo de eliminar resíduos decorrentes da reação, foi realizado um tratamento térmico nas amostras a 1100<sup>0</sup>C durante 3 horas.

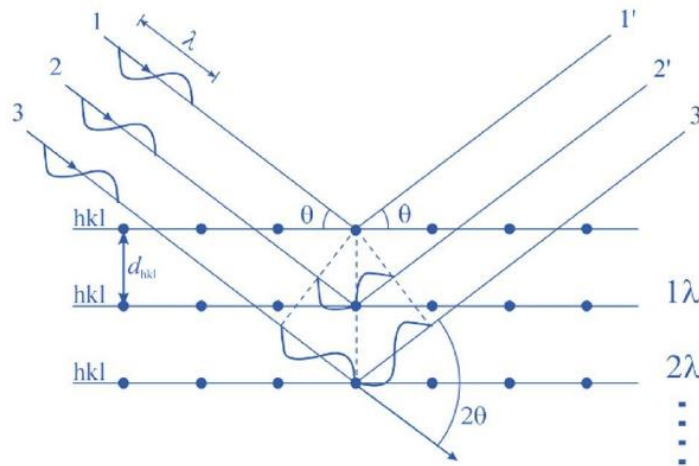
#### 4.1.2 Caracterização estrutural e morfológica das amostras

##### 4.1.2.1 Difração de Raio-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X desempenha um papel importante na determinação das propriedades estruturais dos materiais. A partir dos difratogramas de raios-X podem ser identificados parâmetros de rede, tamanho de grãos, orientação preferencial e grau de cristalinidade dos materiais [59].

O princípio básico da técnica de difração de raios-X consiste na incidência de raios-X sobre um determinado material, onde o fóton da radiação incidente é espalhado pelos íons constituintes do material, tendo sua trajetória modificada sem perda de energia. Se a amostra possuir um arranjo cristalino bem definido, com distâncias interplanares próximas ao comprimento de onda da radiação incidente, pode-se observar que as relações de fases entre os vários espalhamentos se tornam periódicas, o que pode resultar numa interferência construtiva para alguns ângulos [60]. De fato este fenômeno que está associado à lei de Bragg, descreve os princípios básicos da técnica de difração de raio-X, uma vez que a mesma é estruturada no espalhamento elástico dos raios-X por uma rede periódica, como mostra a figura 11.

Figura 11- Difração de raios-X por uma família de planos com espaçamento interplanar  $d$  [60].



A partir da imagem tem-se, para a condição de interferência construtiva, a lei de Bragg que é dada pela seguinte equação:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

onde  $n$  é o número inteiro, que designa a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  é a distância interplanar que é função dos índices de Miller ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ ) que por sua vez, estão relacionados aos planos da estrutura cristalina, e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios-X [60].

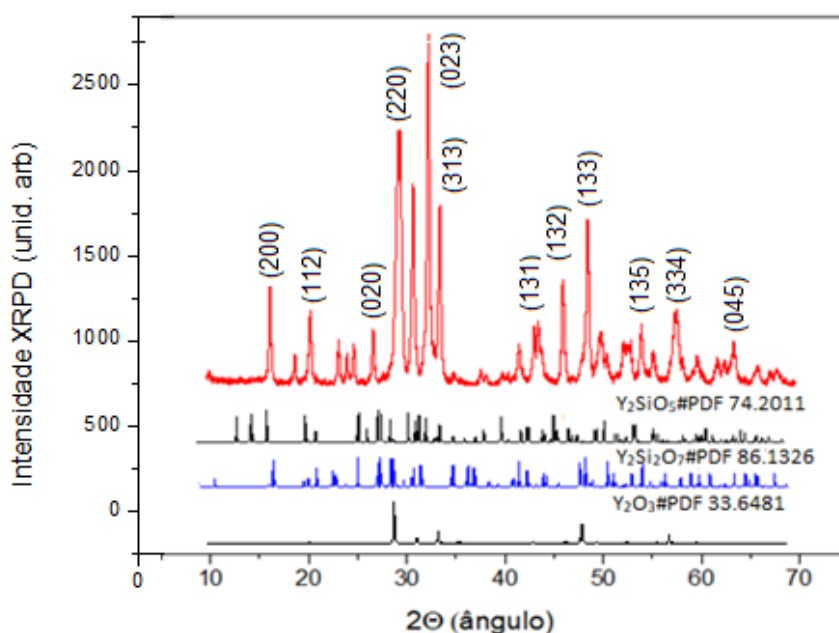
Numa determinada estrutura cristalina há várias famílias de planos, e para cada distância interplanar teremos um ângulo  $\theta$  que irá satisfazer a lei de Bragg. Além disto, a intensidade difratada é dependente da densidade de átomos ou elétrons em cada plano específico. Estas características, juntamente com a distância interplanar, são próprias de cada material, de tal forma que cada material possui um difratograma único [61]. Assim, a partir de um dado padrão de difração, é possível se obter informações inequívocas da estrutura cristalina do material estudado. Basicamente, a sistemática consiste em comparar o padrão obtido no DRX com um padrão difratométrico pré-estabelecido, retirado de um banco de dados, contendo as informações cristalográficas básicas e algumas outras propriedades cristalinas de diversos compostos conhecidos a fim de identificar as estruturas presentes nas amostras analisadas.

Em amostras que exibem mais de uma estrutura cristalina a técnica de refinamento de Rietveld permite determinar o quantitativo de cada fase a partir do difratograma da amostra. Esta técnica consiste de um ajuste numérico feito, ponto a ponto, pelo método dos mínimos quadráticos atribuindo pesos aos diferentes padrões de difração de cada fase cristalina identificada no DRX da amostra [59].

Em nosso caso, a análise de difração de raios-X das amostras  $Y_2SiO_5$  e  $Y_2O_3$  dopadas com  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  foram realizadas no departamento de Física da UFPE, onde foi utilizado um difratômetro de raios-x Shimadzu modelo XRD 7000. A medida foi realizada utilizando a emissão  $K\alpha$  do cobre a 40 kV e 30 mA, na faixa de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  com a velocidade de análise igual a 0,01 passos por minutos. Para esta análise foram utilizados 60 mg das amostras de  $Y_2SiO_5$  e  $Y_2O_3$  dopadas com  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ . Por sua vez, o refinamento Rietveld das amostras foi feito utilizando o software GSAS e a interface gráfica EXPGUI.

A análise da amostra  $Y_2SiO_5$  dopada com 1,5% e 3,0% de  $Tb^{3+}$  obtida pelo método de síntese por combustão a  $500^\circ C$  e calcinados a  $1100^\circ C$  por 3 horas, são mostrados na figura 12. A amostra apresenta picos bem definidos, mostrando que o material é cristalino.

Figura 12- Difratograma da amostra ortosilicato de ítrio ( $Y_2SiO_5$ ).



A figura 13 mostra a análise do refinamento Rietveld, onde podemos verificar a presença de três fases cristalinas a  $Y_2SiO_5$ ,  $Y_2Si_2O_7$ ,  $Y_2O_3$ , sendo a fase predominante na estrutura a  $Y_2SiO_5$ , com 87,05%, como mostra a tabela 5.

Figura 13- Refinamento Rietveld da amostra ortosilicato de ítrio ( $Y_2SiO_5$ ).

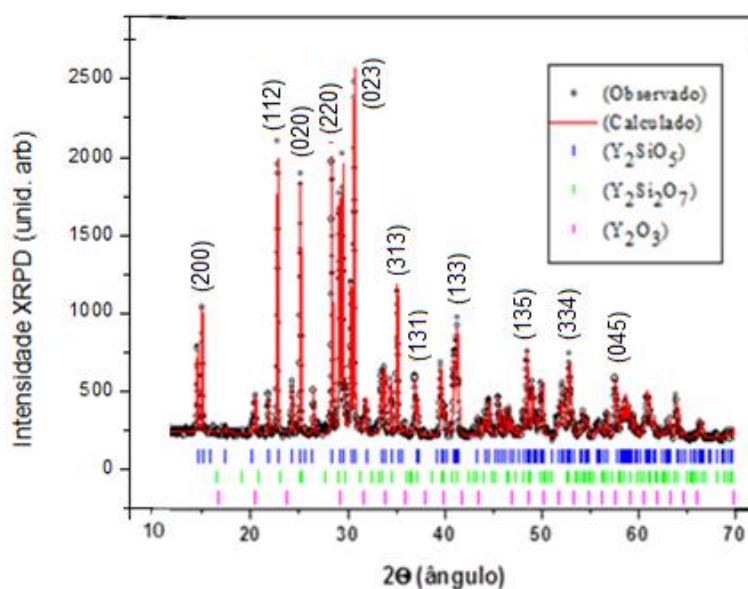
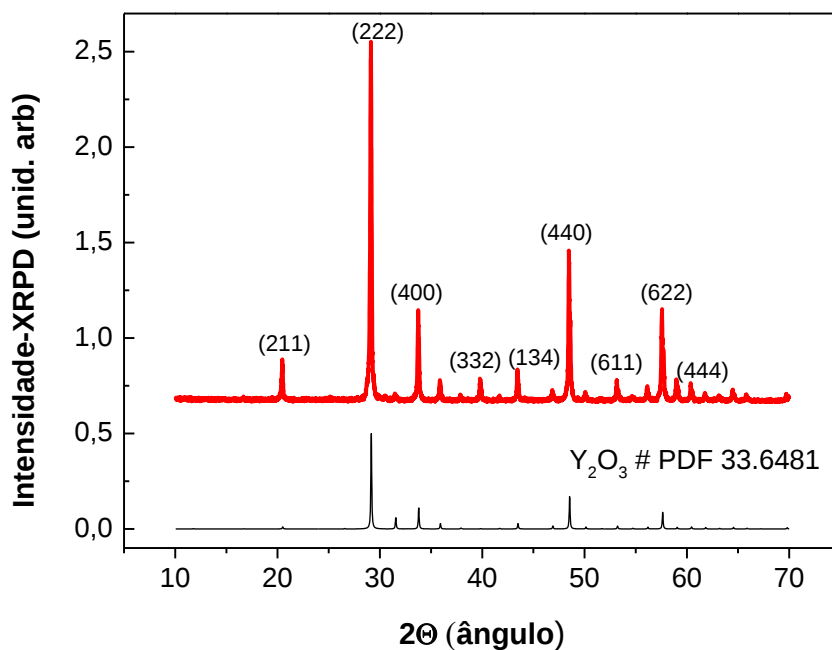


Tabela 5- Refinamento Rietveld mostrando as determinadas fases do material e seus respectivos percentuais.

| fase                  | a (Å)      | b (Å)      | c (Å)      | Peso<br>Fração<br>(%) | Número<br>do cartão<br>de PDF |
|-----------------------|------------|------------|------------|-----------------------|-------------------------------|
| <b>grupo espacial</b> |            |            |            |                       |                               |
| <b>simetria</b>       |            |            |            |                       |                               |
| $Y_2SiO_5$            | 10,4161(8) | 6,7247(2)  | 12,4923(7) | <b>87,05</b>          | 74,2011                       |
| <b>I121/a</b>         |            |            |            |                       |                               |
| <b>Monoclinica</b>    |            |            |            |                       |                               |
| $Y_2Si_2O_7$          | 5,4934(1)  | 10,8059(2) | 4,6794(9)  | <b>10,35</b>          | 86,1326                       |
| <b>P21/c</b>          |            |            |            |                       |                               |
| <b>Monoclinica</b>    |            |            |            |                       |                               |
| $Y_2O_3$              | 10,6012(5) | 10,6012(5) | 10,6012(5) | <b>2,60</b>           | 74,2163                       |
| <b>Ia-3</b>           |            |            |            |                       |                               |
| <b>Cubica</b>         |            |            |            |                       |                               |

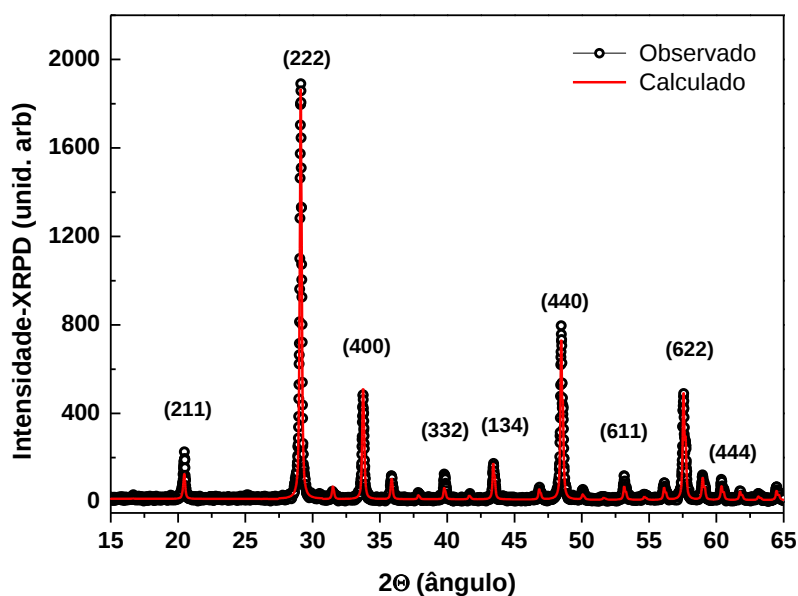
Os resultados para as amostras de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopada com 0,5%, 1,0% e 3,0% de  $\text{Eu}^{3+}$ , como mostrados na figura 14, também apresentam picos intensos e bem definidos o que demonstra o alto grau de cristalinidade do material.

Figura 14- Difratoograma da amostra óxido de ítrio  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



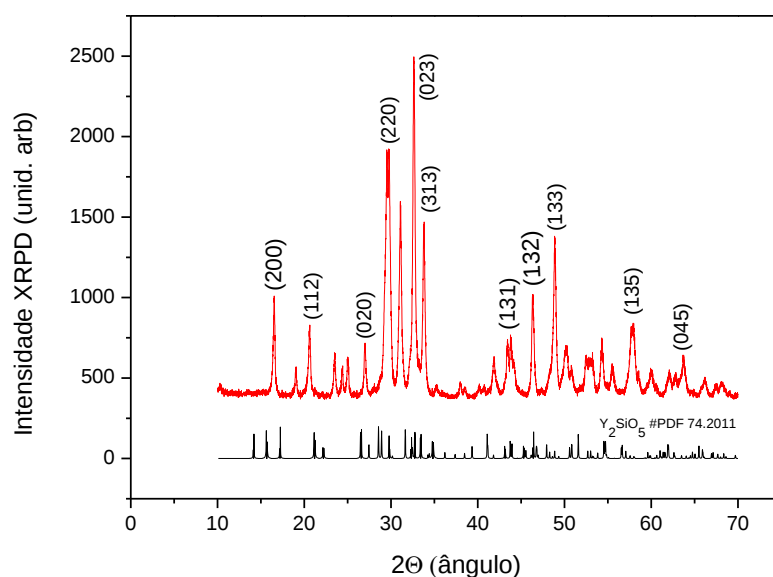
Da análise do refinamento Rietveld, apresentado na figura 15, concluímos que o material possui apenas uma única fase que é a fase I2-13, sendo uma fase cúbica de acordo com ICSD<sup>#</sup> PDF 33.6481.

Figura 15- Refinamento Rietveld da amostra óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).



A figura 16 mostra o difratograma da amostra  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  dopada com 3,0 % de  $\text{Eu}^{3+}$ , com picos bem definidos, mostrando a cristalinidade do material. Nessa amostra não foi feita a análise de refinamento Rietveld, porém acreditamos que por ser a mesma matriz usada com íon de térbio descrita na figura 12, deva possuir as mesmas características.

Figura 16- Difratograma da amostra ortosilicato de ítrio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ).



#### 4.1.2.2 Caracterização das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

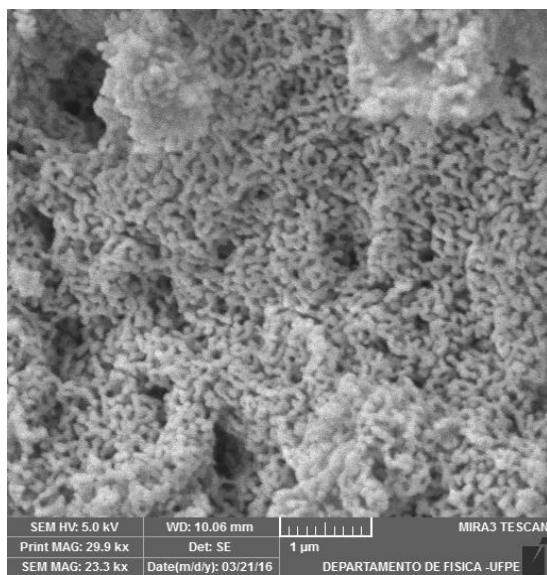
O fundamento básico da técnica de microscopia eletrônica consiste na incidência de feixe de elétrons sobre a amostra, o que ocasiona a emissão de diversos sinais decorrentes da interação do feixe de elétrons com amostra. Por exemplo, como resultados da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, são emitidos elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, etc. Estas emissões quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra, como, topografia da superfície e composição. Por sua vez os elétrons transmitidos fornecem imagens a nível atômico [62]. Tipicamente a microscopia eletrônica pode operar no modo varredura ou transmissão, em particular, a microscopia eletrônica de varredura tem sido amplamente empregada na caracterização de materiais cerâmicos constituídos por micropartículas. Sua utilização consiste na observação direta da superfície, de bordas ou contornos de grãos e também, na caracterização de porosidade intragranular [62]. A morfologia das superfícies das amostras  $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$ ,  $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$  e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  foram investigadas utilizando um microscópio Tescan Mira 3 com uma aceleração 5 kV no Departamento de Física UFPE. Análise de composição elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X também foi realizada utilizando este microscópio eletrônico.

Para a análise cerca de 30 mg das amostras foram depositadas em uma fita de carbono e submetidas a metalização com íons de ouro com espessura 10 nm. A metalização é necessária para deixar as amostras condutoras. Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, alguns elétrons são absorvidos pela amostra que deve conduzi-los para o fio terra, por isso, é preciso que as amostras sejam condutoras [62]. Caso isso não ocorra é possível torná-las condutoras através de vários processos físicos como vaporização ou a deposição de íons metálicos [62]. Outro motivo para a metalização das amostras, é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando na construção das imagens [62].

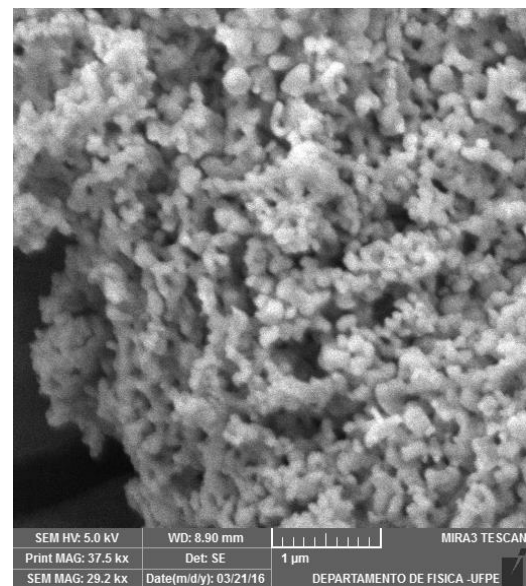
A figura 17 (a, b, c) mostra as imagens de MEV das amostras de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . Pode-se observar que as amostras apresentam um aglomerado de partículas em formato de flocos com a superfície porosa, devido à produção de gases típicos da síntese por combustão. Também, igualmente característico da síntese, percebe-se partículas com tamanhos variados entre 100 nm e alguns micrometros.

Figura 17- Microscopia eletrônica de varredura das amostras a)  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$  b)  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$  c)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ .

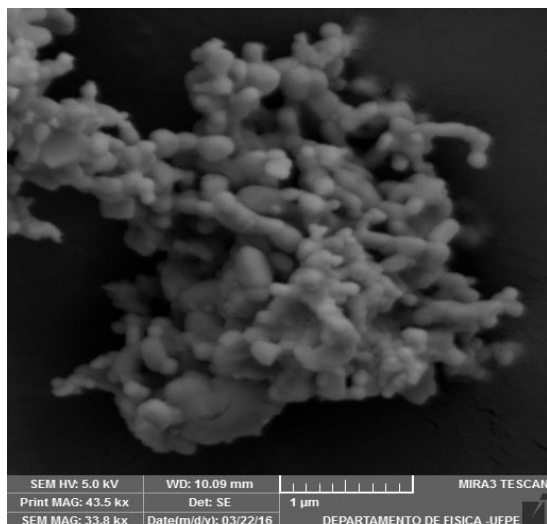
a)



b)



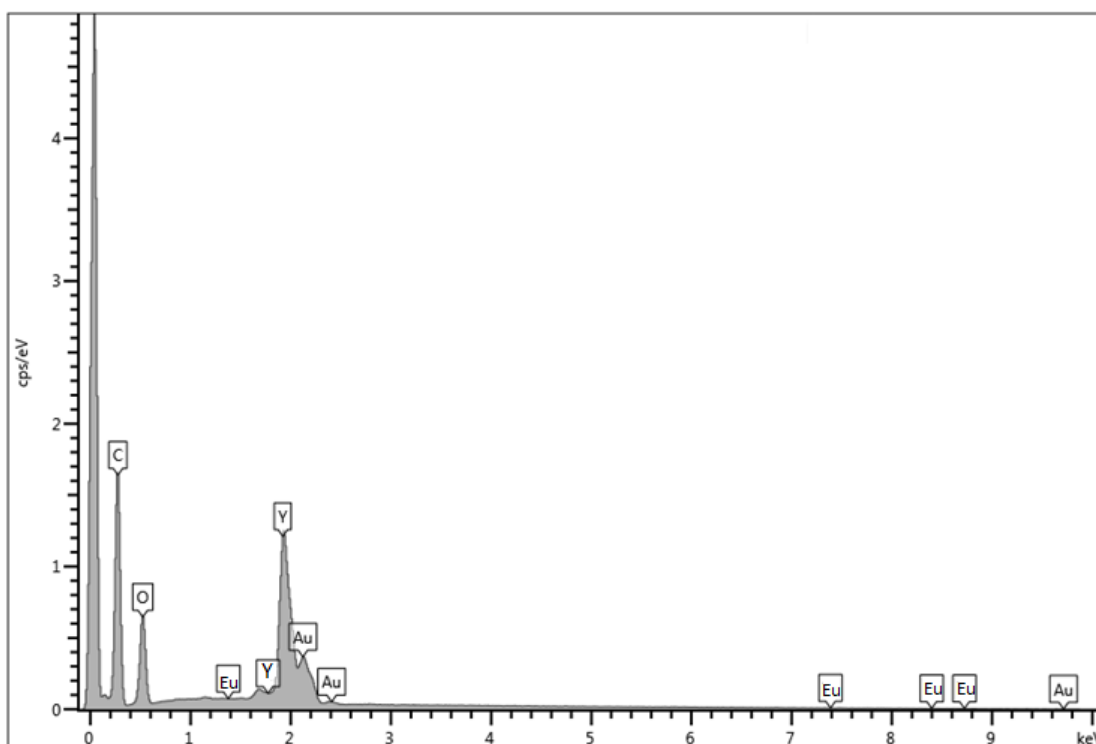
c)



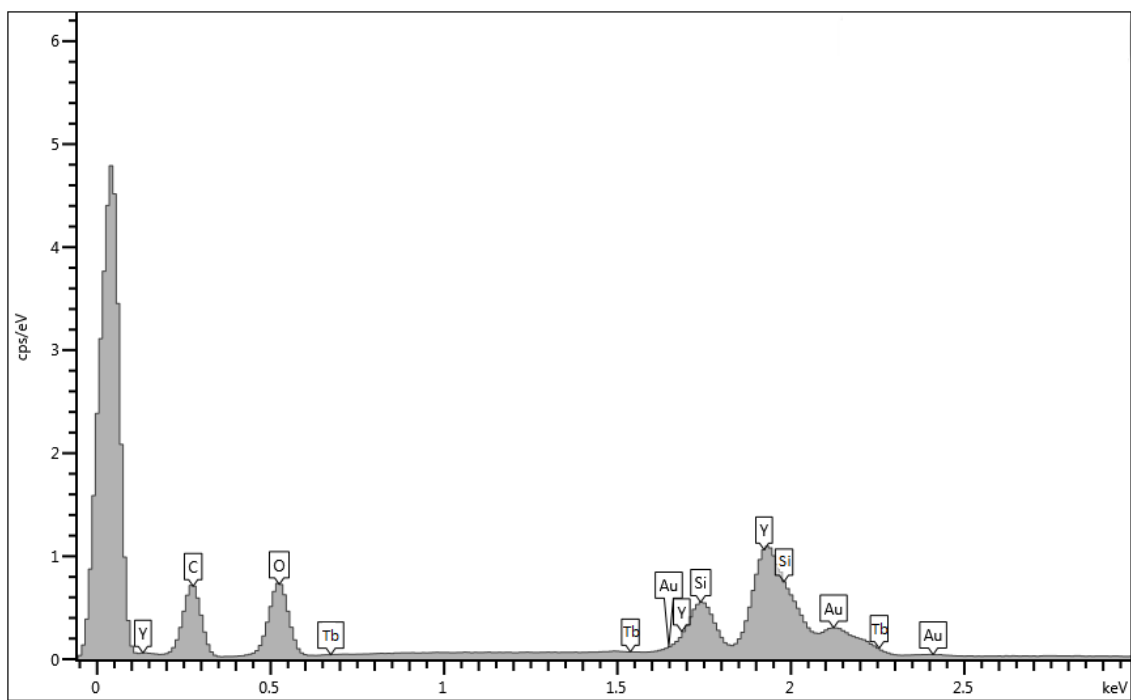
Uma das análises comumente disponíveis conjuntamente com a microscopia eletrônica é a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) que é bastante útil para investigação da composição química dos materiais. A análise de EDS para as amostras utilizadas nesse trabalho estão apresentadas na figura 18 (a, b, c) onde, pode-se observar a composição elementar das mesmas. Foram observados picos referentes ao ítrio, európio e oxigênio. O pico de európio é menos intenso devido à baixa concentração utilizada na preparação da amostra. O pico do carbono é referente à fita de carbono utilizada e o pico do ouro é referente à metalização que a amostra foi submetida. Esses picos são observados para amostra de  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ , como mostra a figura 18 (a). A figura 18 (b) mostra os picos de ítrio, silício, térbio, referente à amostra  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$ . Na figura 18 (c) podemos observar picos de ítrio, silício, európio e característicos da amostra  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Eu}^{3+}$ .

Figura 18- Espectros de EDS das amostras a)  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ , b)  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$ , c)  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Eu}^{3+}$ .

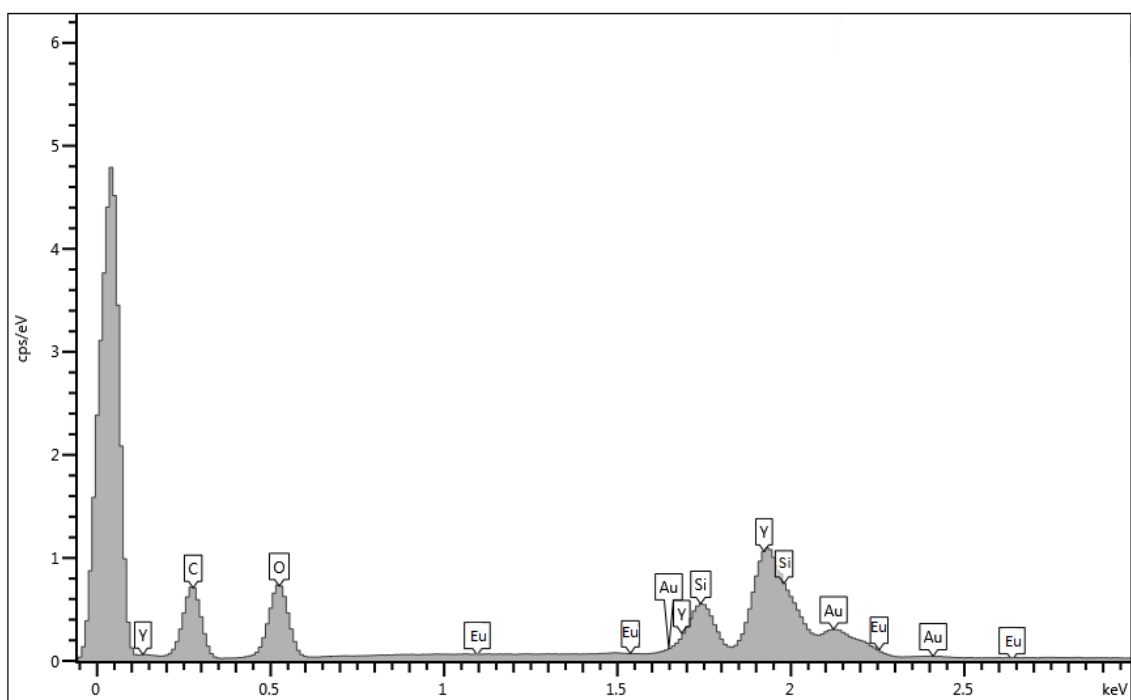
a)



b)



c)

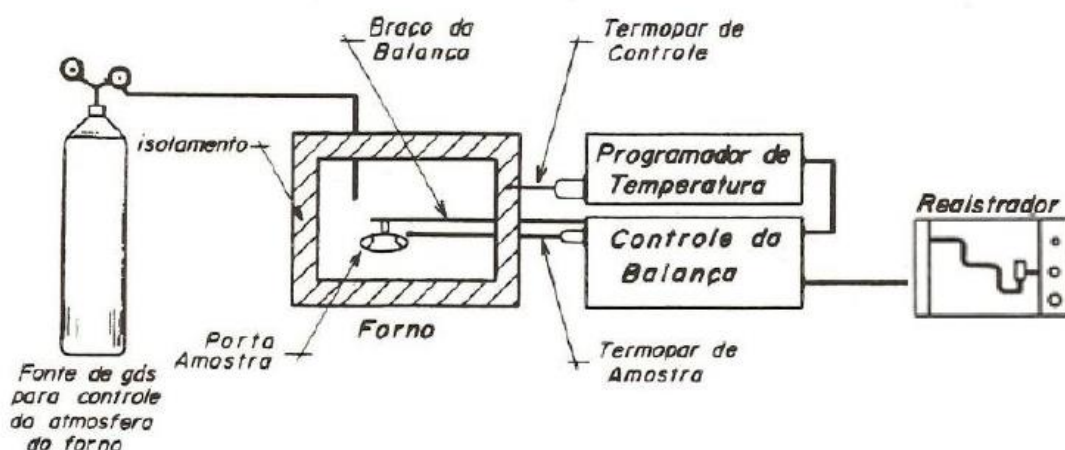


#### 4.1.3 Caracterização da amostra $Y_2O_3: Eu^{3+}$ por análise térmica TGA

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica tradicional que é utilizada de forma abrangente durante a caracterização termofísica de materiais. Na termogravimetria é investigada a perda de massa em função da temperatura ou do tempo. Esta técnica possibilita conhecer a faixa de temperatura em que a amostra apresenta estabilidade térmica, a temperatura em que se decompõe e o andamento das reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição etc [63]. Os resultados são apresentados em forma de uma curva termogravimétrica, que registra a variação de peso em função da temperatura ou tempo. Quando se registra a primeira derivada da variação de massa, tem-se a DTG [63].

O instrumento básico é um equipamento denominado termobalança que possibilita medidas de massa em função da variação da temperatura ou com o tempo. Os principais componentes da termobalança são: balança registradora, forno, suporte de amostra, sensor de temperatura e sistema registrador e controle da atmosfera do forno, como mostra a figura 19.

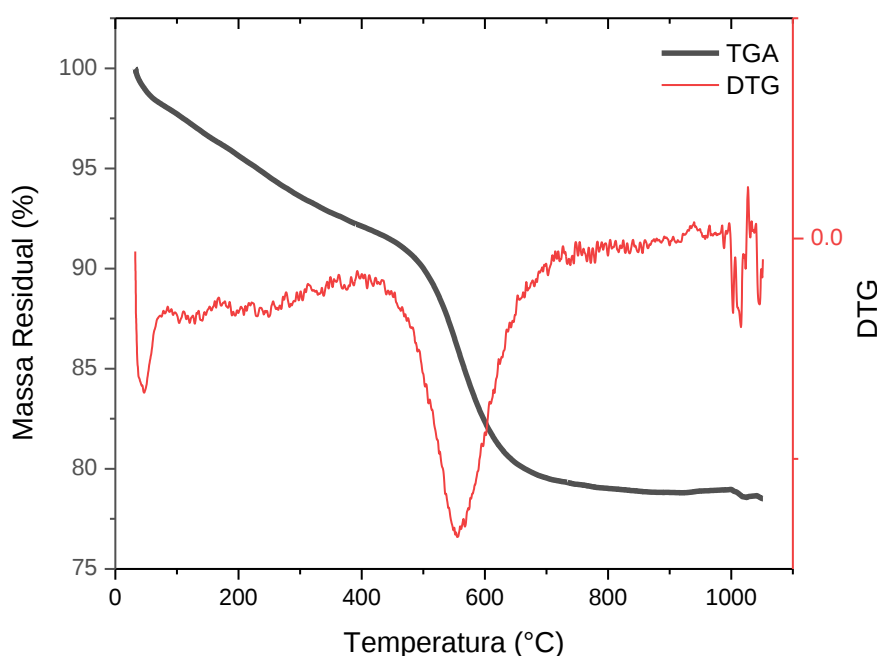
Figura 19- Esquema básico de uma termobalança [64].



Para análise de TGA foi utilizado em torno de 10 miligramas da amostra de  $Y_2O_3: Eu^{3+}$ , usando o equipamento Shi Madzu DTG-60H, operando na faixa de temperatura de 20 a 1100°C. Na figura 20 podemos observar à esquerda a

curva TGA e a direita a curva da segunda derivada da variação de massa (DTG), mostrando os possíveis eventos ocorridos na análise. Para o primeiro evento que ocorre em torno de 40-100<sup>0</sup>C temos uma aparente perda de água, através de uma reação endotérmica, o segundo evento ocorre na faixa de temperatura entre 400-750<sup>0</sup>C estando associado a uma perda de componentes orgânicos residuais do material utilizado na síntese de combustão. Por fim, somente a partir de 1000<sup>0</sup>C teríamos a formação do material esperado.

Figura 20- Curva de TGA e DTA da amostra Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>.

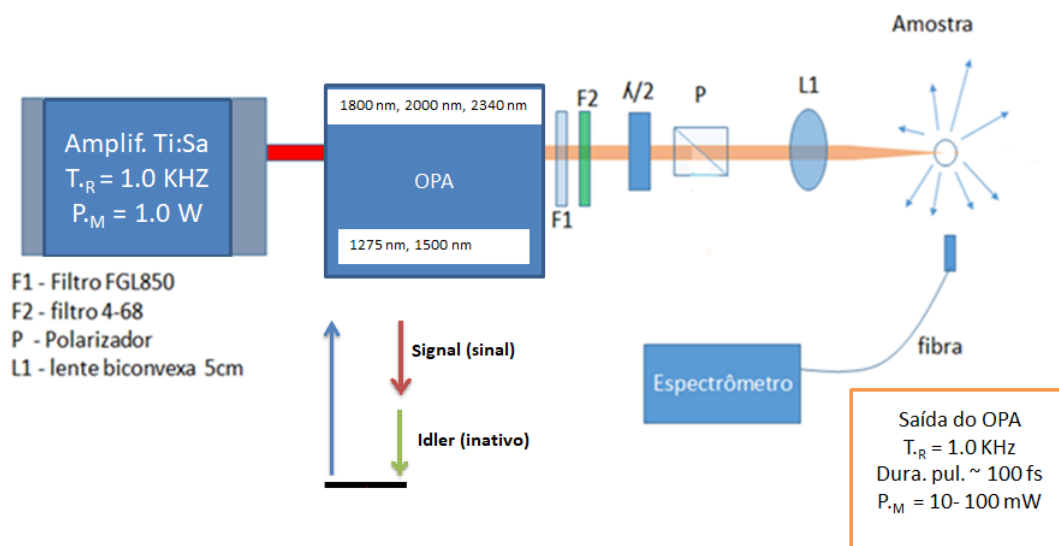


#### 4.1.4 Caracterização óptica das amostras

As caracterizações ópticas realizadas nas amostras de Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Tb<sup>3+</sup> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> foram: o espectro de excitação, o espectro de emissão, fluorescência anti-Stokes e luminescência resolvida no tempo. Para as medidas de fluorescência anti-Stokes ou “upconversion”, que ocorre quando a frequência óptica de excitação é menor que a frequência de emissão, foi utilizado o sistema amplificado de Ti: safira (800 nm, 1,0 KHz, 100 fs), juntamente com o OPA (amplificador paramétrico óptico), que através de processos paramétricos de

soma e diferença de frequência dá origem à formação de dois feixes: o signal que opera 1000-1500 nm e o “idler” que opera de 1600-2400 nm. Para as medidas realizadas neste trabalho a excitação das amostras foi feita em 1800 nm, 2000 nm e 2340 nm, para a amostra de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$ , e em 1275 nm e 1500 nm para amostra de  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ . Na saída do OPA foram usados os filtros FGL850 da Thorlabs e o filtro (4-68) da Corning, para eliminar a emissão residual de outros comprimentos de onda resultantes de processos de mistura de onda no OPA. A potência do bombeamento foi ajustada usando uma placa de  $\lambda/2$  seguida de um polarizador. Uma lente com distância focal de 5 cm foi usada para focalização. A potência foi medida utilizando um medidor de potência Field Max II da Coherent. A luminescência, coletada por uma fibra óptica multimodo posicionada próximo da amostra, era então analisada por um espectrômetro portátil ou por um monocromador acoplado com fotomultiplicadora. A figura 21 mostra o aparato experimental para a realização das medidas de luminescência anti-Stokes.

Figura 21- Esquema do aparato experimental utilizado para as medidas anti-Stokes [Fonte autor].



Os espectros de excitação, emissão e luminescência resolvida no tempo foram realizados utilizando um fluorímetro SPEX Fluorolog (0,22 m, Spex/1680) equipado com uma lâmpada de xenônio (Xe) como fonte de excitação e uma fotomultiplicadora (Hamamatsu/ R928) para detecção dos sinais.

Nas medidas de termometria óptica das amostras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ , as amostras foram colocadas em um porta amostra metálico em contato com uma chapa aquecedora. Para o controle de temperatura foi utilizado um termopar. Foram feitas medidas de temperatura no intervalo de 20- 70°C. Para a excitação óptica das amostras foram utilizados LEDs comerciais nas cores vermelho, comprimento de onda central de (620 nm), e amarelo, comprimento de onda central de (595 nm), com potências de ~5,5 mW para o LED vermelho e 3,5 mW para o LED amarelo. No aparato experimental, como mostra a figura 22, foi utilizado um divisor de feixes proporcionando que os dois feixes cheguem ao mesmo ponto na amostra, uma lente com distância focal de 10 cm focalizando os feixes na amostra, uma fibra óptica para coletar o sinal e enviar para uma câmara CCD, obtendo-se o espectro de luminescência. A figura 23 (a, b) mostra os espectros dos LEDs de 580 e 611 nm.

Figura 22- Aparato experimental para as medidas de luminescência variando a temperatura [Fonte autor].

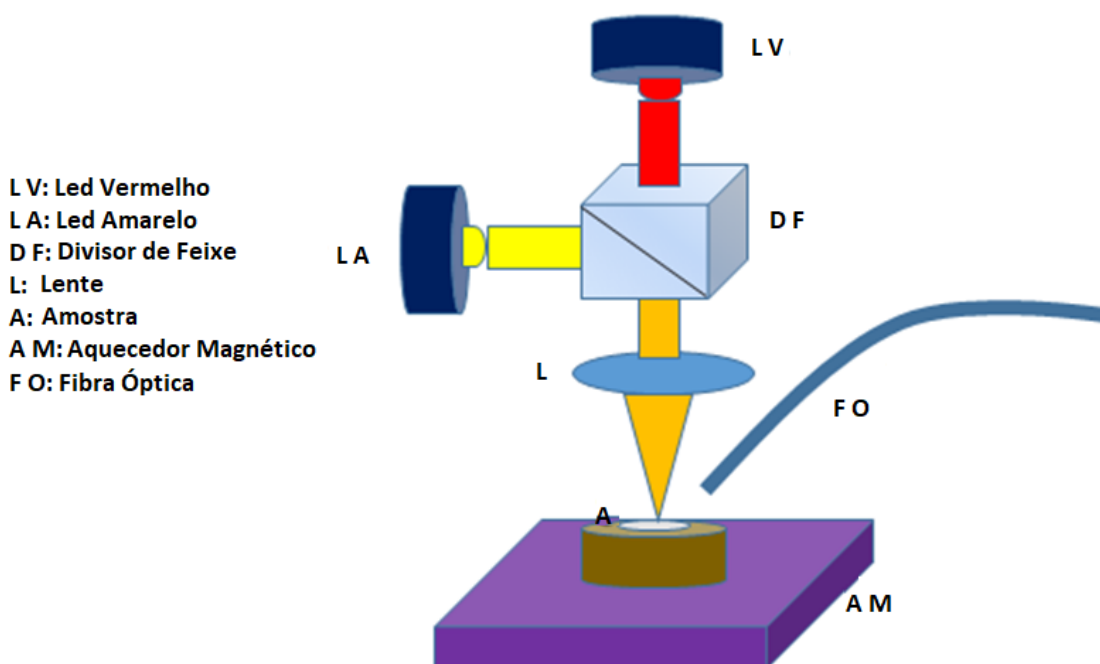
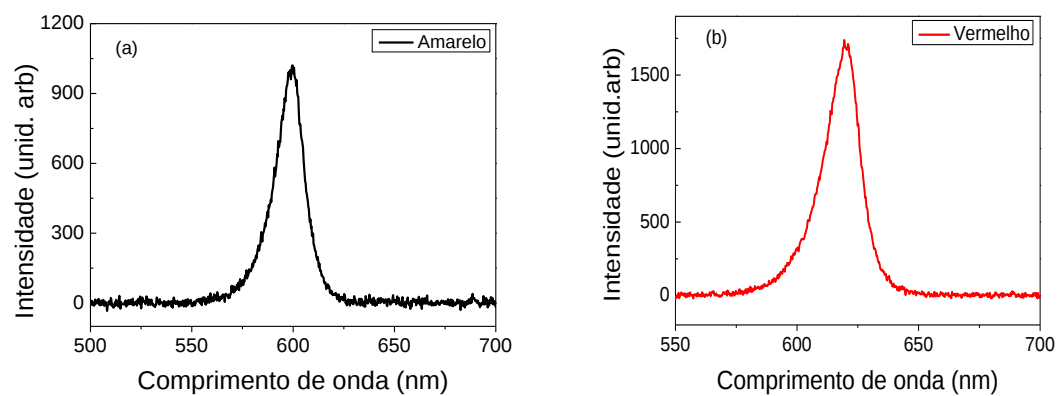


Figura 23- Espectros dos LEDs, a) LED amarelo (595 nm), b) LED vermelho (620 nm).



## 5 ESTUDO DA ABSORÇÃO MULTIFOTÔNICA NAS AMOSTRAS DE $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

### 5.1 ABSORÇÃO MULTIFOTÔNICA

Um dos avanços científicos mais relevantes em Física e Química no começo do século XX foi o estabelecimento das teorias quânticas da radiação e da matéria e suas interações. Neste contexto, o quantum da radiação eletromagnética, (luz) denominado de fóton, é peça chave para correta descrição da interação luz-matéria [65].

No estágio inicial de desenvolvimento das teorias quânticas, os cientistas consideraram principalmente apenas os processos de absorção de um fóton ou emissão de um fóton; ambos os processos são facilmente observados em condições experimentais comuns e em nossa vida diária [65]. O processo de absorção de um fóton ocorre quando uma molécula (ou átomo) absorve um fóton da luz incidente e simultaneamente faz uma transição de um nível de energia mais baixo para um nível mais alto, ou inversamente, a molécula pode emitir um fóton através de uma transição de um nível de energia mais alto para um nível mais baixo [65].

Em 1931, o conceito do processo de absorção de dois fótons foi proposto pela primeira vez por M. Goppert-Mayer em sua tese de doutorado na Universidade Gotingen, neste documento foi demonstrado teoricamente que um processo simultâneo de dois fótons também deveria levar a uma transição entre um nível de energia inferior e superior de um átomo ou molécula. Em 1961, um ano após a invenção do primeiro dispositivo a laser [66], Kaiser e Garrett relataram a primeira observação da absorção de dois fótons em uma amostra  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ , excitada por um laser pulsado de rubi [67].

Esta foi a primeira confirmação experimental do processo da absorção de dois fótons [65]. Desde então, uma nova área importante de pesquisa de processos multifotônicos foi aberta para cientistas e engenheiros. Agora é possível observar não apenas os processos de absorção de dois fótons também de três, quatro e até de ordens superiores [65, 68].

No processo de absorção multifotônica observado em íons de terras raras a conversão de fótons de baixa energia para fótons de alta energia pode ocorrer [69]. A depender da ordem do processo não linear, a absorção multifotônica pode apresentar uma dependência quadrática, cúbica ou de ordem superior com a intensidade de bombeamento. Ela também é restritiva espacialmente, uma vez que ocorre predominantemente na região focal no qual a intensidade de pico é bastante elevada (centenas de  $\text{GW}/\text{cm}^2$ ). Isto permite que esse processo seja empregado na fabricação de micro e nanomateriais [70]. Existem também diversas outras aplicações envolvendo a absorção multifotônica, as quais destacamos a limitação óptica, microscopia de fluorescência, memória óptica, terapia fotodinâmica, ação laser por conversão ascendente de energia, sondas de bioimagens e aplicações biológicas e médicas [71, 65, 72]. A seguir fazemos breves comentários sobre algumas delas:

#### Limitação óptica

A limitação óptica encontra aplicações em dispositivos protetores para olhos e sensores ópticos contra luz intensa [73]. Um limitador óptico ideal é aquele que é perfeitamente transparente em baixas intensidades luminosas, mas ao se elevar a intensidade, a partir de certo limiar, a intensidade transmitida permanece constante. A absorção multifotônica para limitação óptica tem sido predominantemente estudada em semicondutores, em moléculas que apresentam alta seção de choque de absorção [74]. Materiais orgânicos que apresentam absorção de três e quatro fótons também já foram propostos como limitadores ópticos [75].

#### Microscopia multifotônica

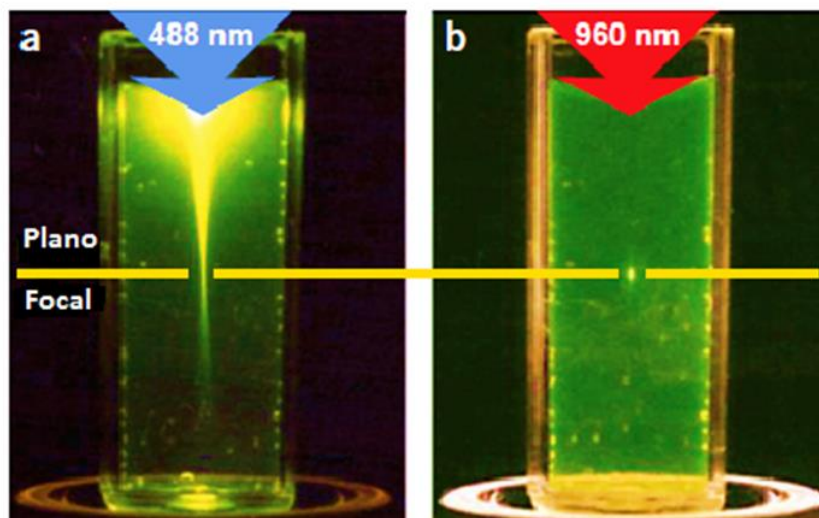
Na microscopia multifotônica proposta inicialmente em 1990 por Webb *et al* [76], o material é excitado via absorção multifotônica, e a fluorescência, obtida por conversão ascendente de energia, é utilizada para obter a imagem da amostra [72]. É uma forma de microscopia de varredura a laser, que usa a excitação localizada devido ao processo não linear, excitando a fluorescência somente dentro de uma pequena região em torno do foco do feixe [77]. Uma característica importante da microscopia multifotônica de alta resolução é que a

fluorescência está limitada ao volume focal, conforme pode ser visto na figura 24 [78].

Por esta razão, na microscopia multifotônica, tem-se uma melhoria no contraste da imagem e uma redução da região de foto-interação diminuindo a foto-degradação da amostra [78]. A microscopia multifotônica tem sido aplicada a uma variedade de situações [77], como por exemplo: os neurocientistas usam-na para medir a dinâmica do cálcio em fatias de cérebro [79], e em animais vivos [80]. Além disso, ela é usada também para se estudar a plasticidade neural [81], e em monitoramento de doenças neurodegenerativas [82,83].

A microscopia multifotônica provou também ser uma boa ferramenta em pesquisa sobre câncer, usada em estudos in vivo de angiogênese [84], metástase [85] e no diagnóstico para câncer de pele [86]. Estas aplicações definem o nicho mais importante para microscopia multifotônica de alta resolução de imagens de fisiologia, morfologia e interações célula-célula em tecidos intactos ou animais vivos [77].

Figura 24- a) Fluorescência por absorção de um fóton, b) fluorescência por absorção de multifotônica [77].



### Memória óptica

Armazenamento óptico em 3D consiste na gravação de informação num sólido volumétrico por meio óptico (por exemplo, modificação das propriedades do meio através de irradiação de luz focalizada), de maneira que esta informação

possa ser lida após gravação. Os principais mecanismos utilizados para gravação em memórias ópticas via absorção multifotônica são: reação fotocrômica, reação de fotoablação, reação fotorefrativa e reação de fotopolimerização [87]. Vale ressaltar que a absorção multifotônica é um processo ideal para o armazenamento óptico, já que seu efeito é restrito à região focal do laser, aumentando a capacidade de gravação do meio [72].

### Terapia fotodinâmica

Terapia fotodinâmica é um tratamento que envolve o uso de um fotosensibilizador na presença de luz para produzir um efeito citotóxico em células cancerosas [72]. Esta técnica requer a utilização de três componentes básicos: fotosensibilizador, oxigênio e luz. Ao absorver a luz, o fotosensibilizador é levado para um estado excitado a partir do qual o mesmo pode seguir três caminhos: relaxar para o estado fundamental através de uma transição radiativa ou não radiativa, participar de uma reação química no estado excitado ou sofrer um cruzamento intersistema para o estado tripleto, sendo o processo dominante para os sensibilizadores mais eficientes. Na presença de oxigênio molecular, que se encontra em seu estado tripleto, pode ocorrer reação de aniquilação tripleto-tripletto com o fotosensibilizador [73]. Isto faz com que ele retorne ao estado fundamental, gerando oxigênio singleto, o qual é altamente reativo e causa danos irreversíveis ao tecido vivo.

Os fotosensibilizadores mais utilizados para a terapia fotodinâmica, como o Photofrin®, apresentam pico de absorção em 400- 500 nm. Uma vez que o tecido humano apresenta uma grande absorção nesta região espectral, a profundidade de penetração da luz é baixa, tornando o tratamento pouco eficiente [72]. Assim, o ideal é utilizar comprimentos de onda mais deslocados para o infravermelho próximo, de 800 a 1100 nm, que é uma janela espectral de transparência do tecido humano. Estes comprimentos de onda podem ser utilizados para excitar os fotosensibilizadores através da absorção multifotônica, com o objetivo de utilizar intensidades de luz que não danifiquem o tecido humano [73].

### Microfabricação por polimerização via absorção multifotônica

Devido à alta seletividade espacial da absorção multifotônica, este processo tem sido utilizado na polimerização de micro e nano estruturas, com diferentes tipos de dopantes, visando aplicações variadas, desde microengrenagens até cristais fotônicos [72].

#### 5.1.2 Conversão Ascendente de energia (CAE)

Conforme comentado na seção anterior a absorção multifotônica pode contribuir para conversão ascendente de energia (CAE), ou fluorescência anti-Stokes. Refere-se aos processos de fluorescência com fótons de energias maiores do que aqueles correspondentes à fonte de excitação, ou seja, o comprimento de onda da luz emitida é maior do que a absorvida ( $\lambda_{\text{emis}} > \lambda_{\text{exc}}$ ) [88, 90]. O estudo sobre CAE ganhou relevância após as observações feitas por Auzel e Ovsyanki [85], independentemente. Auzel observou emissões nas regiões do verde e azul a partir da excitação de amostras de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  com luz infravermelha, atribuindo a estas emissões um processo de soma sequencial de dois e três fótons, onde o princípio da conservação de energia era observado [89].

Na CAE a intensidade de emissão,  $I_{\text{CAE}}$ , é proporcional à intensidade de bombeamento sobre a amostra elevada a razão entre o número de fótons absorvidos e gerados,  $I^n$ , sendo a razão maior que um ( $n > 1$ ):

$$I_{\text{CAE}} \propto I^n, \quad (2)$$

onde com  $n = 2, 3, 4, \dots$ , temos respectivamente a absorção de 2, 3, 4... fótons, para cada fóton gerado.

Na figura 25 pode-se observar um esquema simples de CAE. Nela, temos a representação de alguns níveis eletrônicos de um íon hipotético, com estado fundamental A e os estados excitados B e C. Neste exemplo, a diferença de energia entre o nível fundamental A e o nível B é igual a diferença de energia entre os níveis B e C. Assim, primeiro, o íon no estado A é excitado, absorvendo um fóton, até o nível B. Em seguida, outro fóton pode ser absorvido pelo íon no estado B, que chega ao nível C. A partir desse último

pode ocorrer a relaxação para o nível fundamental, com emissão de radiação com o dobro da energia dos fótons inicialmente absorvidos. Se, por exemplo, a energia do fóton absorvido corresponde a  $10000\text{ cm}^{-1}$  (equivalente a diferença entre os níveis A-B e B-C), então a emissão ocorre com energia de  $20000\text{ cm}^{-1}$ . Deste modo, a partir de uma excitação no infravermelho ( $10000\text{ cm}^{-1}$ ) obtém-se uma emissão de luz visível, na faixa do verde ( $20000\text{ cm}^{-1}$ ). Entretanto, deve-se ressaltar que, para ocorrer esta emissão, é necessário que o estado intermediário do íon tenha um tempo de vida longo o suficiente para permitir que uma nova absorção de fóton ocorra, caso contrário, o material não será eficiente na CAE, uma vez que os íons inicialmente excitados até o nível B retornariam ao estado fundamental antes de serem novamente excitados, emitindo com a mesma radiação da excitação.

Figura 25- Esquema simplificado do processo CAE [13].



Como explanado anteriormente, tipicamente, no processo de CAE, são necessários dois ou mais fótons absorvidos pelo mesmo íon para se obter a emissão de um único fóton mais energético. Contudo, a condição de ressonância entre a energia de excitação e a diferença de energia dos níveis envolvidos na transição nem sempre é satisfeita, sendo necessária a assistência de fônons da matriz para manter o balanço energético [90]. Também é possível haver conversão ascendente de energia através da excitação não linear em um único íon, ou por agregados, os quais são caracterizados por processos cooperativos, de modo que vários mecanismos CAE são possíveis. Os mais comuns são: CAE por transferência de energia

entre os íons, CAE por sensibilidade cooperativa, CAE por luminescência cooperativa entre outros [13, 91].

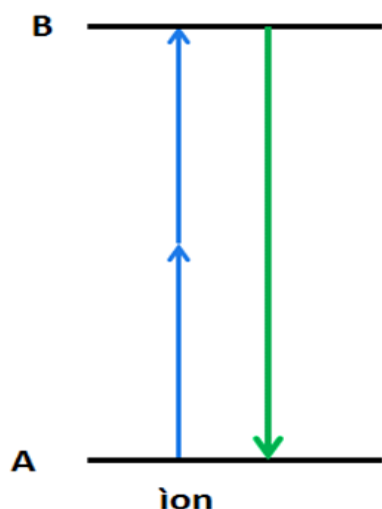
#### CAE por absorção sequencial de fótons

Também chamada de absorção de estado excitado (ESA- Excited State Absorption), é o processo de conversão ascendente de energia mais estudado e conhecido na literatura ilustrado na figura 25 e acabamos de descrever na seção anterior.

#### CAE por absorção simultânea de fótons

Diferentemente do processo de absorção sequencial descrito na figura 25, a absorção simultânea não possui um estado intermediário que possibilite uma absorção sequencial. Assim, o íon em um estado fundamental 'A' é excitado pela absorção simultânea de dois ou mais fótons para o estado excitado 'B', como mostra a figura 26.

Figura 26- CAE por absorção simultânea de fótons [46].



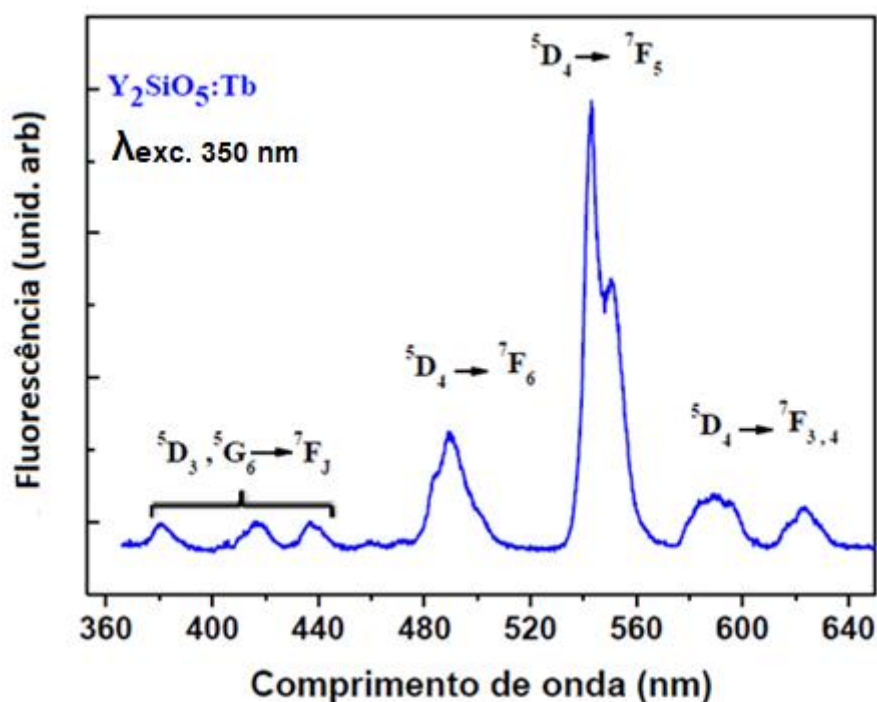
#### 5.1.3 Resultados para o estudo da absorção multifotônica nas matrizes de $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{: Tb}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{: Eu}^{3+}$

Nesta parte da tese foram feitos estudos de absorção multifotônica de alta ordem nas matrizes de ortossilicato de ítrio dopado com térbio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{: Tb}^{3+}$  1,5 e 3,0%) e óxido de ítrio dopado com európio ( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{: Eu}^{3+}$  0,5, 1,0 e 3,0%). Para isto, as amostras foram excitadas, no infravermelho, nos comprimentos de onda de 1275, 1500, 1800, 2000 e 2340 nm, sendo inovador a observação da luminescência no visível a partir da excitação das amostras nestes

comprimentos de onda. Esse estudo foi feito utilizando pulsos ópticos de femtosegundos para excitação das amostras. O aparato experimental utilizado para fazer as medidas encontra-se descrito em mais detalhes no capítulo 3 desta tese. Resumidamente, as amostras de ortossilicato de ítrio dopados com térbio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$  1,5 e 3,0%) foram excitadas por um sistema composto por um laser Ti:safira (800 nm, 1,0kHz, 100 fs) em conjunto com o OPA, operando nos comprimentos de onda de 1800 nm, 2000 nm e 2340 nm.

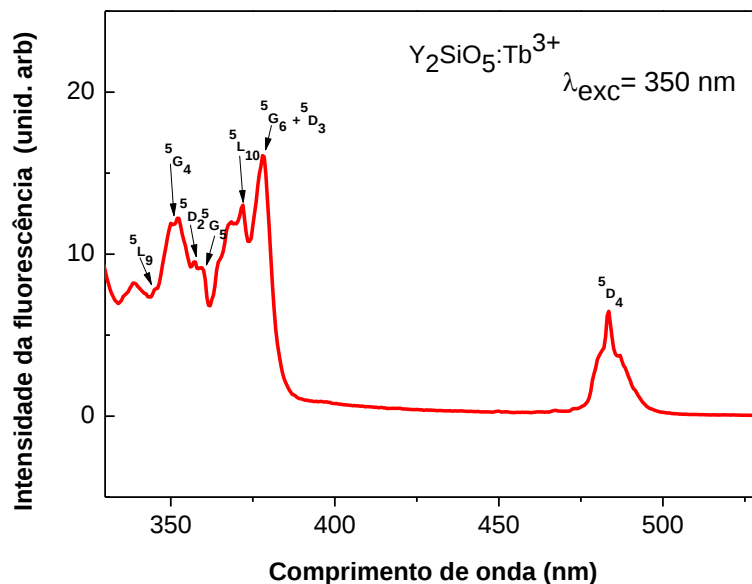
A figura 27 mostra o espectro de emissão da amostra de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$  e as transições características do íon  $\text{Tb}^{3+}$ , correspondente às transições a partir dos estados excitados de maior energia para os estados excitados de menor energia. As emissões mais intensas no intervalo de 470- 650 nm correspondem às transições:  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  (1, 3, 4, 5, 6) e as menos intensas, no intervalo de 350-450 nm, correspondente as transições: ( $^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6 \rightarrow ^7\text{F}_j$  (3, 4, 5, 6).

Figura 27- Espectro de fotoluminescência da amostra  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$  [Fonte autor].



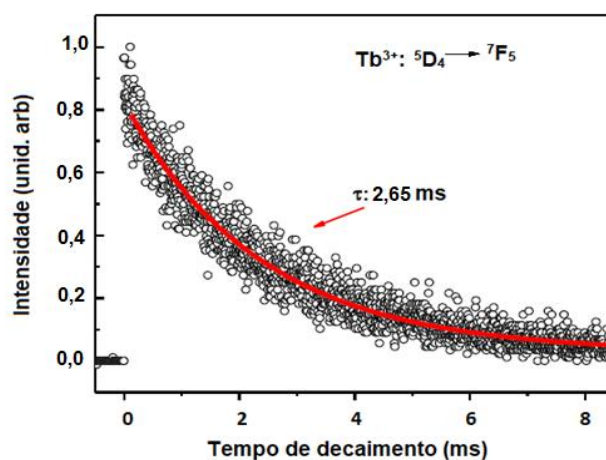
Na figura 28 mostramos o espectro de excitação monitorando a emissão em 611 nm, da amostra  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$  com as possíveis bandas de absorção do íon  $\text{Tb}^{3+}$ .

Figura 28- Espectro de excitação da amostra  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$  e suas possíveis transições. [Fonte autor].



A figura 29 mostra o comportamento temporal da fluorescência de 550 nm correspondente à transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  da amostra  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ . Os ajustes aplicados às curvas da dinâmica temporal da amostra foram obtidos usando a função de decaimento exponencial de primeira ordem, obtendo tempo de vida de ( $\sim 2,65$  ms).

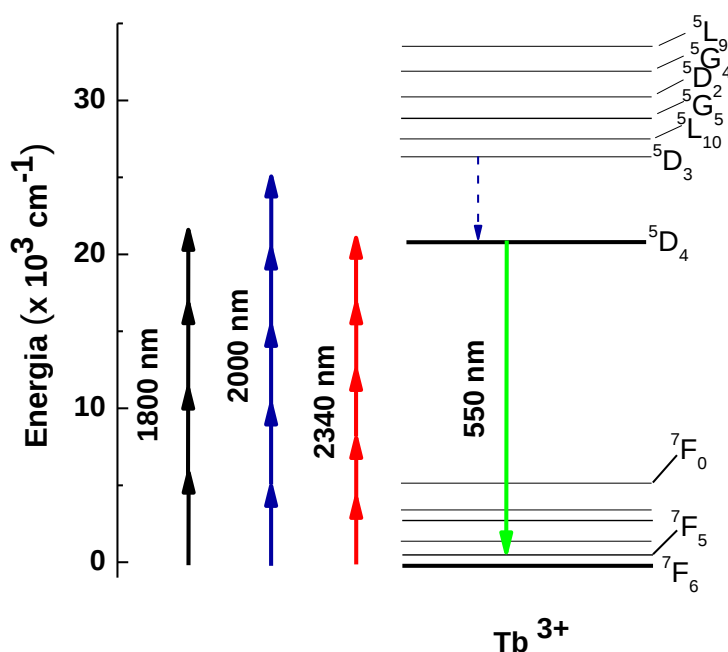
Figura 29- Espectro do comportamento temporal da fluorescência em 550 nm, na transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  [Fonte autor].



A figura 30 mostra a representação esquemática do mecanismo proposto para emissão da amostra de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$ , quando excitada nos comprimentos de onda de 1800 nm, 2340 nm e 2000 nm. Para a excitação em 1800 nm temos a energia dos fótons de  $\sim 5556 \text{ cm}^{-1}$ , sendo observado a absorção de quatro fótons pela amostra. Para a excitação em 2000 e 2340 nm com energia dos fótons para 2000 nm de  $\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$  e de  $\sim 4275 \text{ cm}^{-1}$  para 2340 nm, temos a absorção de cinco fótons para as duas excitações.

Para as excitações com os comprimentos de onda de 1800 e 2340 nm ocorre o seguinte mecanismo: o íon é excitado do seu estado fundamental para o estado excitado que nesse caso é o nível  $^5\text{D}_4$ . Logo após decai para níveis de mais baixa energia emitindo fótons, correspondentes às transições indicadas na figura 30. Para a excitação com 2000 nm o íon é excitado a uma energia de  $\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ , onde esse íon absorve fônons da matriz e vai para o estado  $^5\text{D}_3$ , ocorrendo uma absorção de cinco fótons. Após esta etapa o íon decai para o nível  $^5\text{D}_4$  por relaxações não radiativas e a seguir decai para o estado fundamental.

Figura 30- Diagrama de níveis de energia do  $\text{Tb}^{3+}$ , para os comprimentos de onda de 1800 nm, 2340 nm e 2000 nm e o processo de emissão da fluorescência [Fonte autor].

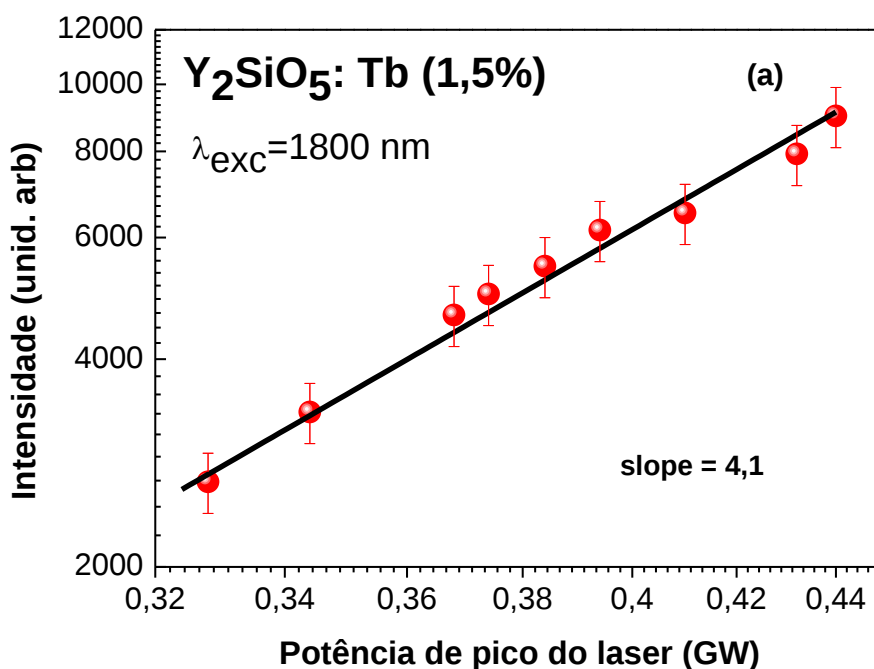


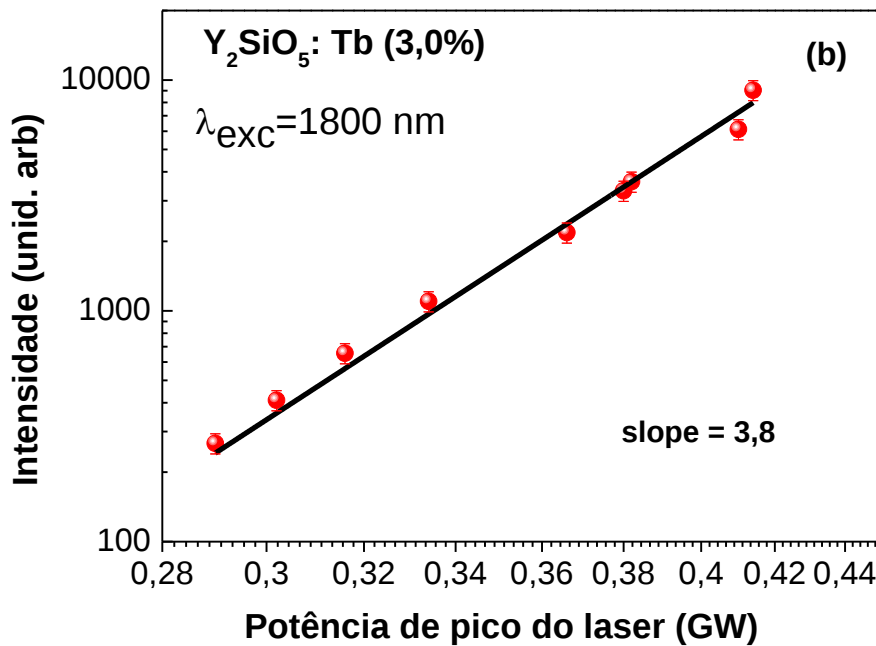
Os dados para as medidas realizadas com 1800 nm e 2000 nm foram adquiridos com um espectrômetro portátil da Ocean Optics.

### 5.1.3.1 Medidas com excitação realizada em 1800 nm

Os resultados foram analisados considerando a dependência da área sob a curva de emissão, em torno de 550 nm, (transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ), em função da potência de bombeamento do feixe incidente. A figura 31 (a, b), mostra os resultados para a amostra de  $Y_2SiO_5$  nas concentrações de 1,5 e 3,0 % de  $Tb^{3+}$ , com inclinação de 3,8 e 4,1 mostrando que quando o material é excitado em 1800 nm, os íons de térbio estão em ressonância com o nível  $^5D_4$  como mostra o espectro de excitação na figura 28, ocorrendo a absorção de quatro fótons pela amostra.

Figura 31- Gráficos de log-log da intensidade de emissão  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  em função da intensidade do laser para excitação no comprimento de onda 1800 nm a)  $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$  (1,5 %) b)  $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$  (3,0 %).

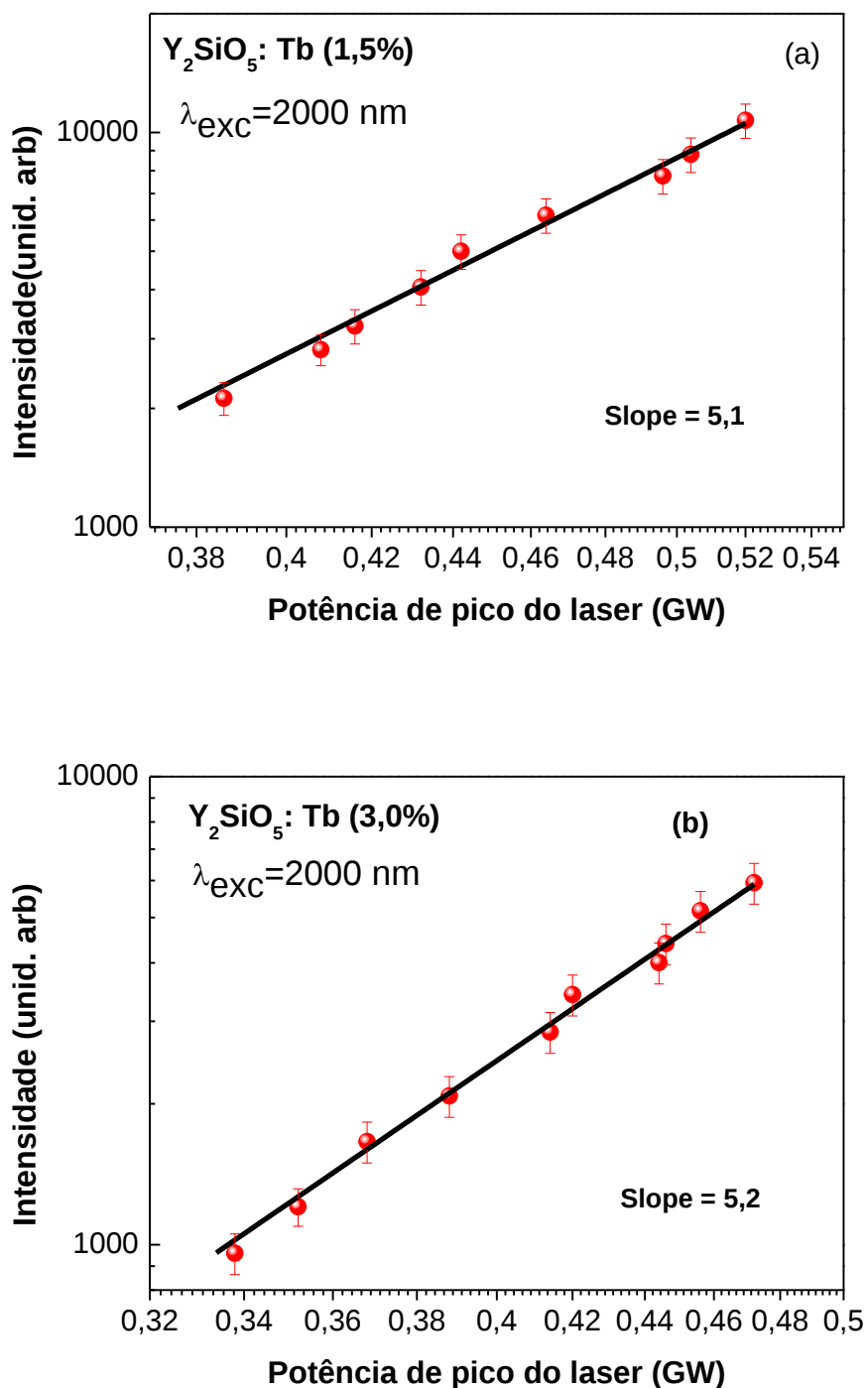




#### 5.1.3.2 Medidas com excitação realizada em 2000 nm

Para as amostras excitadas em 2000 nm, as análises dos resultados foram feitas utilizando os mesmos procedimentos realizados com as medidas em 1800 nm. A figura 32 (a, b), mostra os resultados para a amostra de Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> nas concentrações de 1,5 e 3,0 % de Tb<sup>3+</sup>, com inclinação de 5,1 e 5,2 para determinadas concentrações, onde podemos observar que quando a amostra foi excitada a 2000 nm, temos a ressonância de íons de térbio com o nível <sup>5</sup>D<sub>3</sub> como pode ser observado na figura 30 e a absorção de cinco fótons pelo material.

Figura 32- Gráficos de log-log da intensidade de emissão  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  em função da intensidade do laser para excitação no comprimento de onda 2000 nm a)  $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$  (1,5 %) b)  $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$  (3,0 %).



#### 5.1.3.3 Medidas com excitação realizada em 2340 nm

Os resultados com a excitação da amostra em 2340 nm foram obtidos utilizando um monocromador com uma fotomultiplicadora, para um ganho na

resolução do sinal, em conjunto com o motor de passo, que é controlado através de arduino. O sinal é coletado através de uma fibra óptica acoplada ao monocromador e sincronizado ao osciloscópio; o motor de passo faz a varredura. A figura 33 mostra o espectro de fotoluminescência da amostra de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ , obtido pelo monocromador. A figura 34 (a, b) mostra os resultados para a amostra de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  nas concentrações de 1,5 e 3,0 % de  $\text{Tb}^{3+}$ , com inclinação de 4,8 e 5,3 quando excitada em 2340 nm, mostrando que os íons de térbio estão ressonantes com o nível  $^5\text{D}_4$ , como pode ser observado na figura 30, ocorrendo à absorção de cinco fótons pela amostra, confirmando que quando o material é excitado nos comprimentos de onda de 2000 e 2340 nm, pode absorver até cinco fótons.

Figura 33- Fotoluminescência da amostra  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ , obtida com um monocromador [Fonte autor].

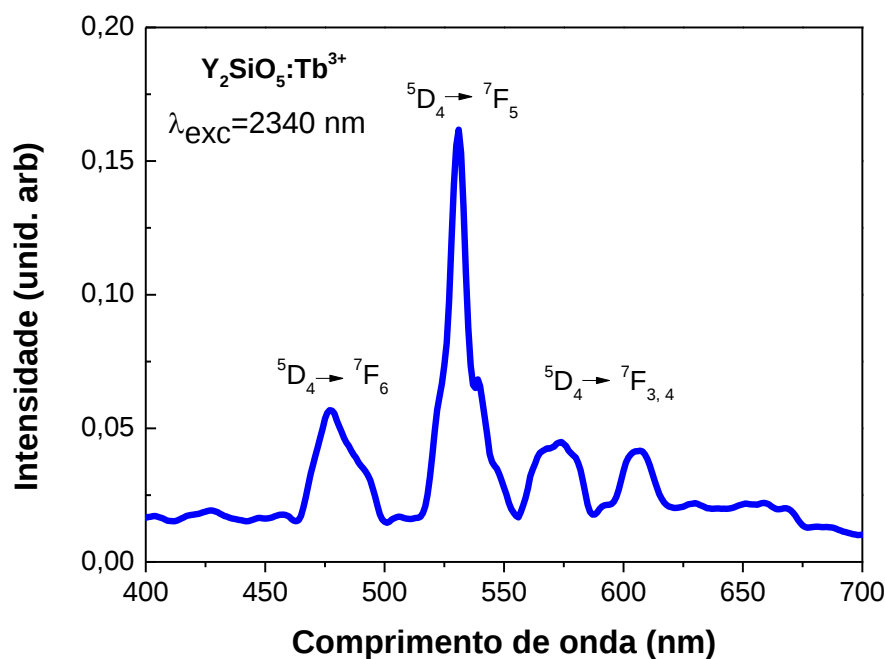
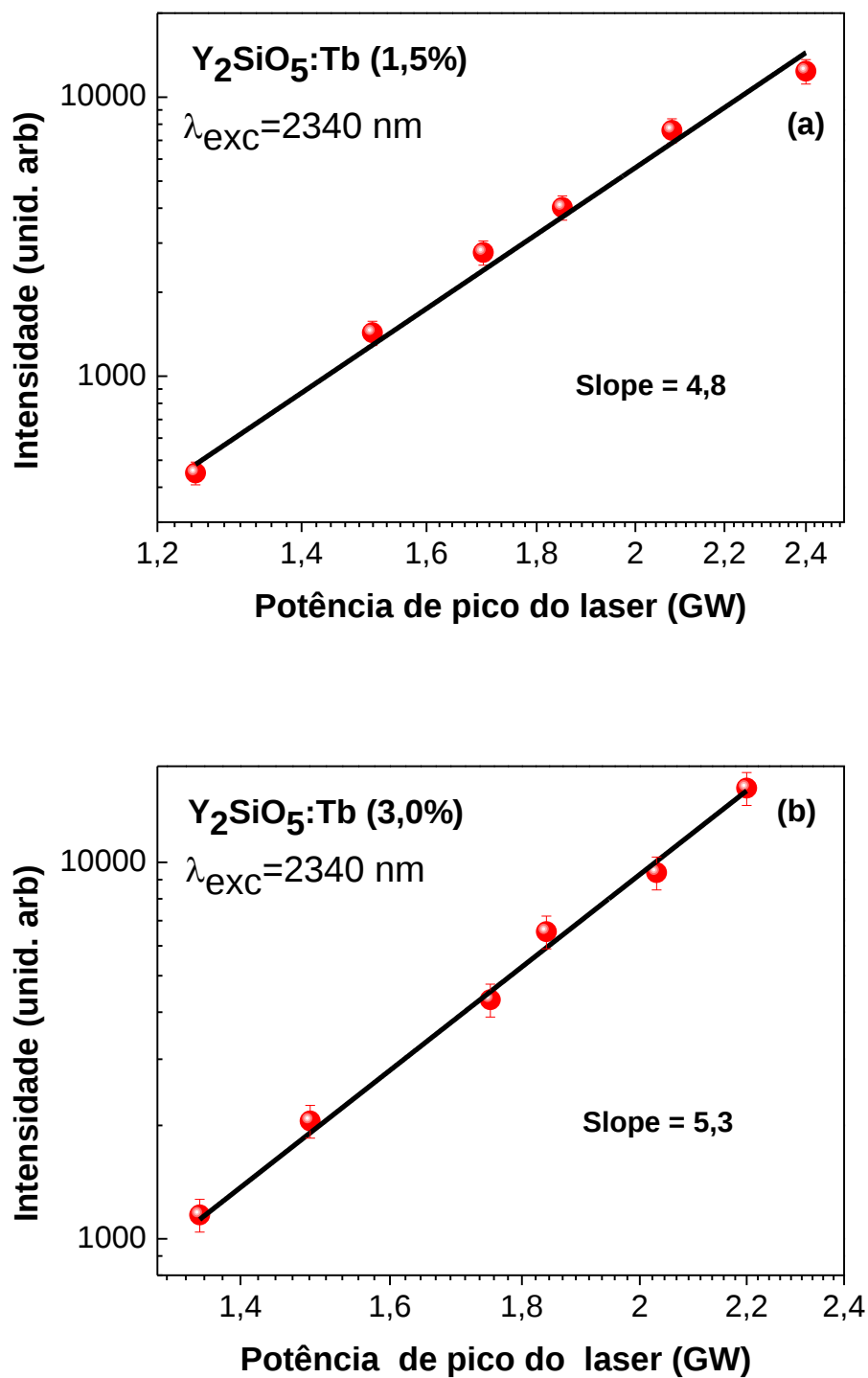


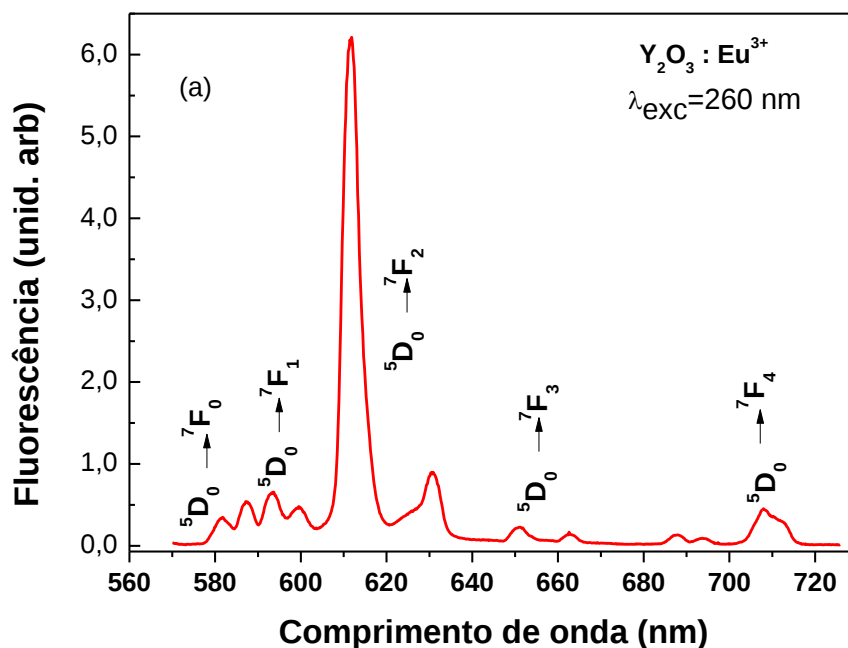
Figura 34- Gráficos de log-log da intensidade de emissão  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  em função da intensidade do laser para excitação no comprimento de onda 2340 nm, usando o monocromador na amostra a)  $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$  (1,5 %) e b)  $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$  (3,0 %).

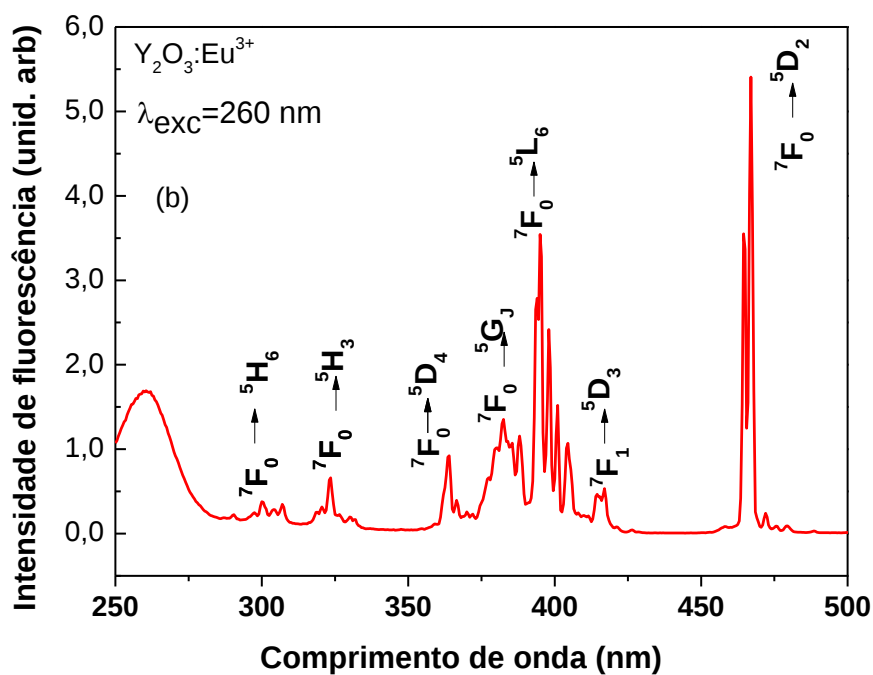


#### 5.1.4 Resultados das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Nessa seção serão apresentados os resultados da amostra de óxido ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), dopada com 0,5, 1,0 e 3,0% de  $\text{Eu}^{3+}$ . Os resultados foram obtidos utilizando o sistema de laser Ti: safira (800 nm, 1,0 kHz, 100 fs) em conjunto com o OPA, operando nos comprimentos de onda de 1275 nm e 1500 nm. Sendo utilizado para análise dos resultados os programas e procedimentos descritos anteriormente para a amostra de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ . Na figura 35 (a, b) temos os espectros de emissão mostrando as transições características do európio e excitação da amostra  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  sendo monitorado o sinal 550 nm mostrando as bandas de absorção do európio.

Figura 35- Espectros, a) emissão e b) excitação da amostra  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , e suas respectivas transições [Fonte autor].

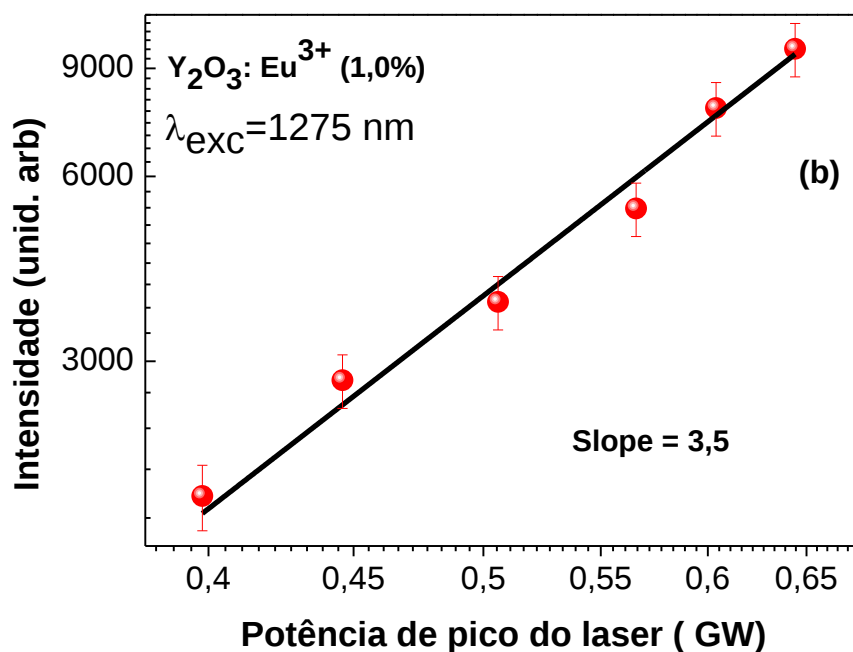
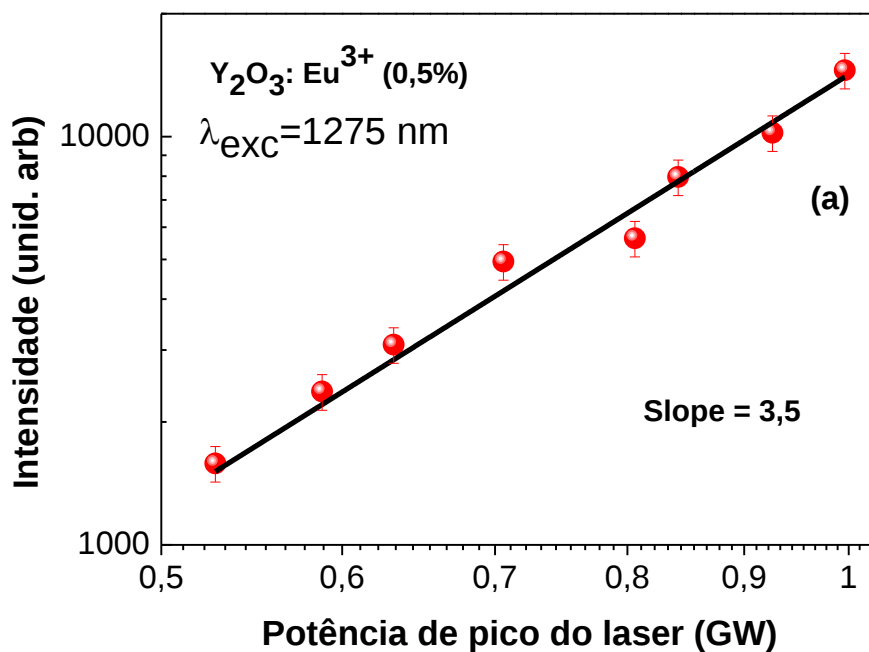


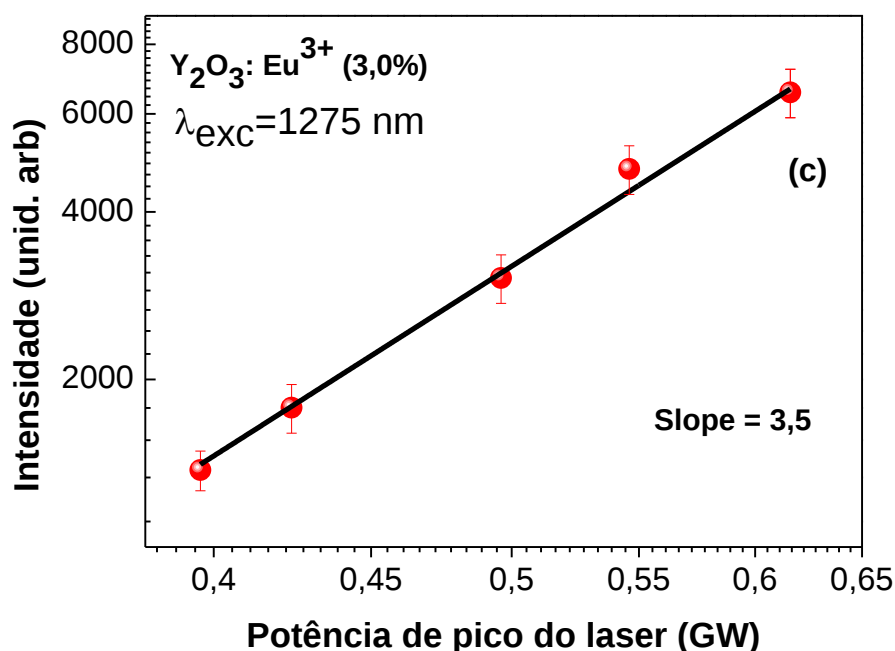


#### 5.1.4.1 Medidas com excitação realizada em 1275 nm

Os resultados das amostras de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopada com 0,5, 1,0 e 3,0% de Eu<sup>3+</sup>, excitadas no comprimento de onda de 1275 nm, com energia do fóton de  $\sim 7843 \text{ cm}^{-1}$ , mostram de acordo com a figura 36 (a, b, c), uma inclinação de 3.5 para todas as concentrações do íon Eu<sup>3+</sup>, sugerindo uma absorção simultânea de três e quatro fótons pela amostra.

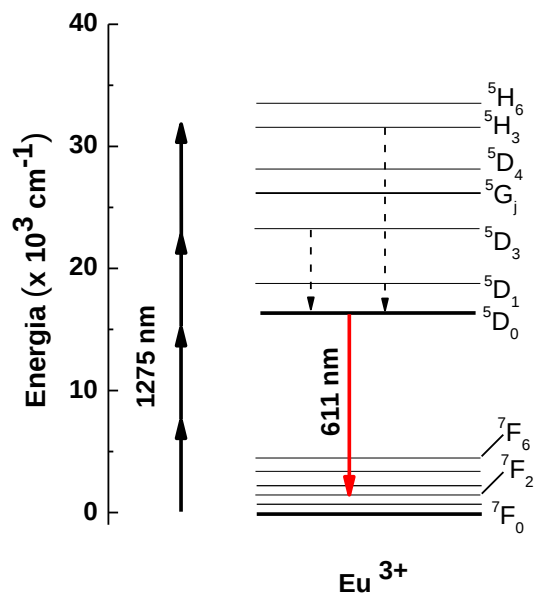
Figura 36- Gráficos de log-log da intensidade da emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em função da intensidade do laser. a)  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (0,5%), b)  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (1,0%) e c)  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (3,0%), para excitação com comprimento de onda 1275 nm.





Para mostrar os processos envolvidos, um diagrama de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  que está representado na figura 37, mostra as possíveis vias de excitação envolvidas no processo de conversão ascendente de energia. De acordo com as inclinações mostradas na figura 36, as possíveis vias de conversão ascendente para a amostra de  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ , excitada 1275 nm, ocorre através da absorção de três fótons onde os níveis do európio estão ressonantes com a transição  $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_3$ , que corresponde ao comprimento de onda de ( $\sim 416 \text{ nm}$ ), e para absorção de quatro fótons há uma ressonância com a transição  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_3$ , que corresponde ao comprimento de onda de ( $\sim 320 \text{ nm}$ ), como mostra o espectro de excitação na figura 35. Para os dois casos, após sucessivas etapas de relaxações não radiativas, os íons excitados decaem para o estado emissor  $^5\text{D}_0$  e logo após para o estado fundamental, como pode ser observado na figura 37.

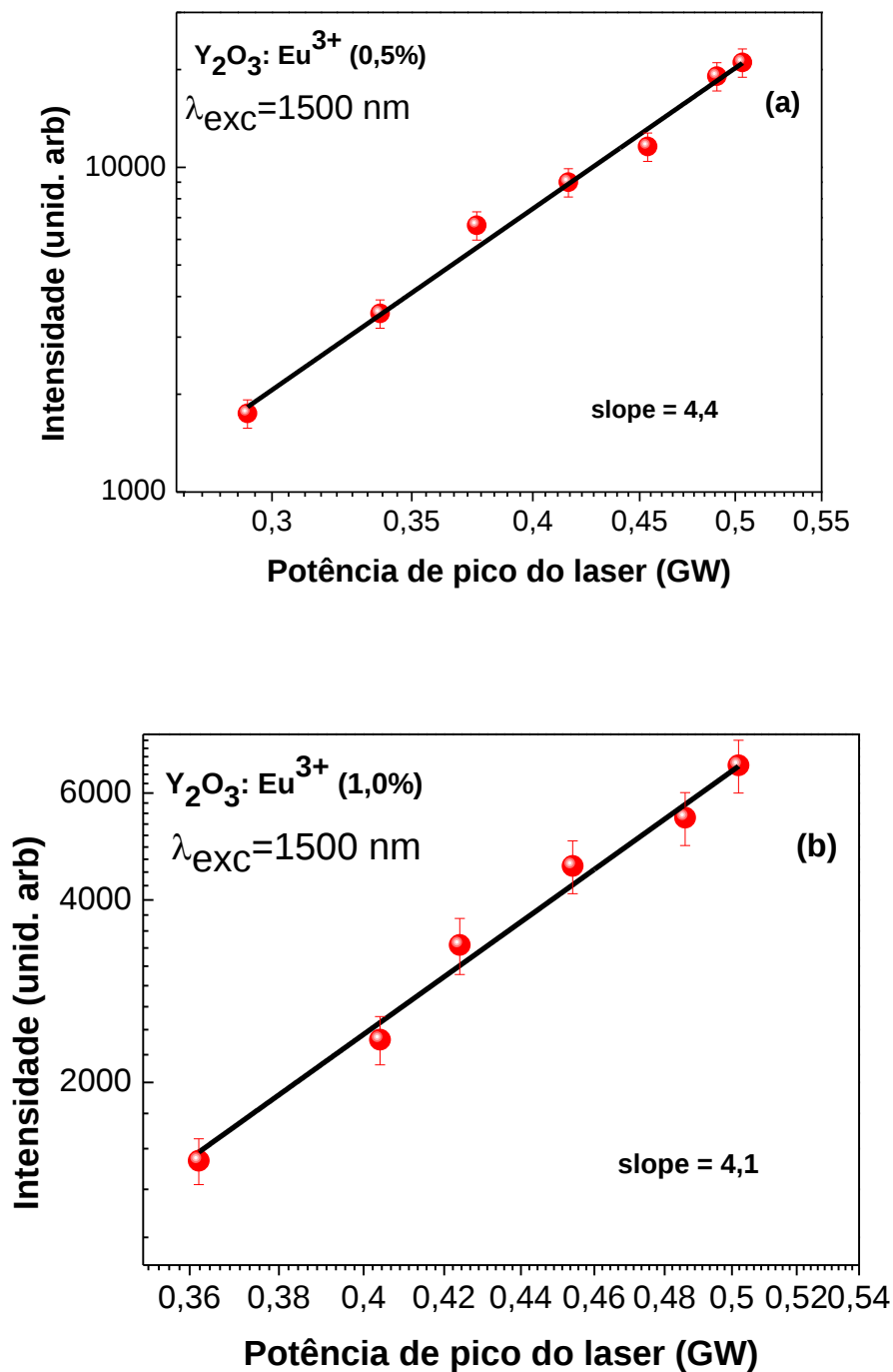
Figura 37- Diagrama de níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$ , para excitação em 1275 nm [Fonte autor].

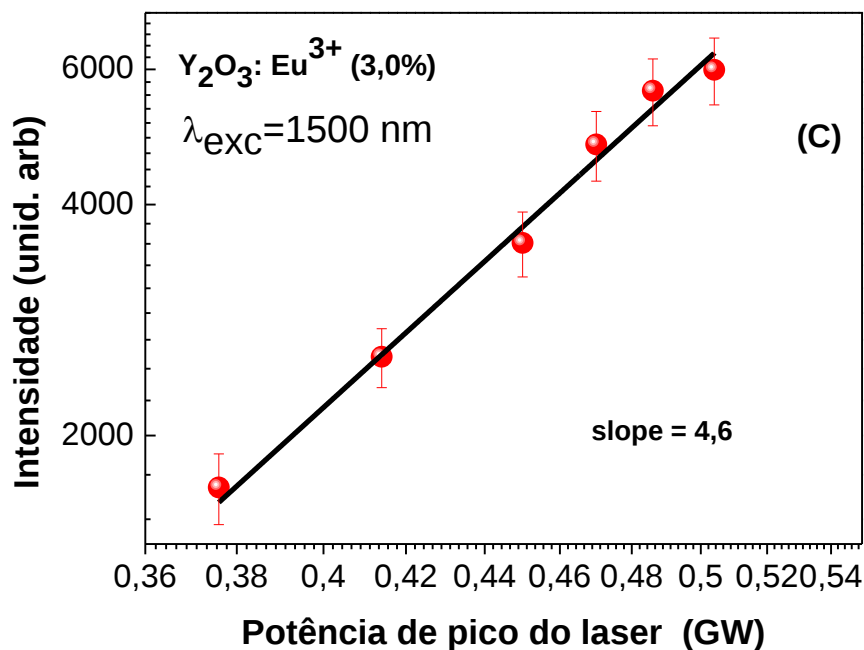


#### 5.1.4.2 Medidas com excitação realizada em 1500 nm

Para os resultados obtidos com a excitação em 1500 nm com energia dos fótons de  $\sim 6666 \text{ cm}^{-1}$ , temos inclinações que variam 4,1 a 4,6, como mostra a figura 38 (a, b, c), sugerindo a absorção de quatro e cinco fótons pela amostra.

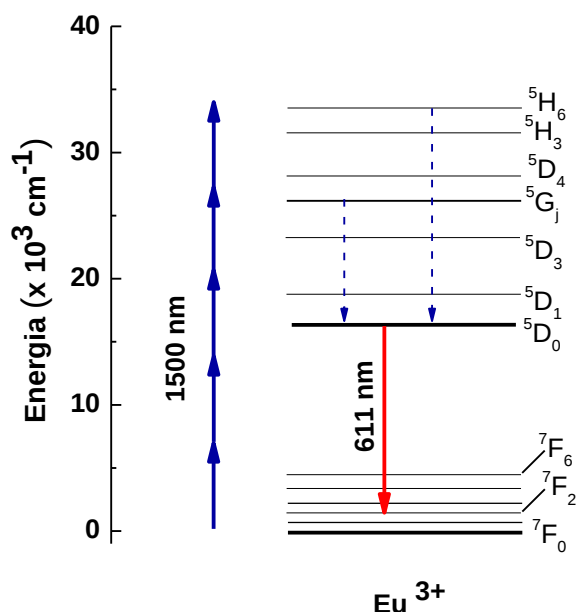
Figura 38- Gráficos de log-log da intensidade da emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em função da intensidade do laser. a)  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (0,5%), b)  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (1,0%) e c)  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (3,0%), para excitação com comprimento de onda 1500 nm.





O diagrama de níveis de energia do európio, descrito na figura 39, mostra os possíveis mecanismos de conversão ascendente de energia para esse processo. Por sua vez, o espectro de excitação da amostra  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  na figura 35 mostra, que a absorção de 4 fótons é ressonante com a transição  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_1$ , que corresponde ao comprimento de onda ( $\sim 375$ ) nm, e já na absorção de 5 fótons os íons de európio são ressonantes com a transição  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_6$ , no comprimento de onda ( $\sim 300$  nm).

Figura 39- Diagrama de níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$ , para excitação em 1500 nm [Fonte autor].



De uma maneira geral, as amostras de ortosilicato de ítrio dopadas com térbio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$ ), foram excitadas nos comprimentos de onda de 1800, 2000 e 2340 nm. Quando excitamos as amostras 1800 nm, com a energia dos fótons de aproximadamente  $5556 \text{ cm}^{-1}$ , observamos a absorção de 4 fótons pela amostra. Para as excitações em 2000 e 2340 nm com energia dos fótons para 2000 nm de  $\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$  e de  $\sim 4275 \text{ cm}^{-1}$  para 2340 nm, temos a absorção de cinco fótons para as duas excitações. Já as amostras de óxido de ítrio dopadas com európio ( $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ ), foram excitadas nos comprimentos de onda de 1275 e 1500 nm. Para as medidas realizadas em 1275 nm com a energia do fóton de  $\sim 7843 \text{ cm}^{-1}$ , tivemos a absorção de 3 e 4 fótons pela amostra. Para a excitação em 1500 nm com energia dos fótons de  $\sim 6666 \text{ cm}^{-1}$ , observamos a absorção de 3 e 4 fótons. As amostras  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$  mostraram um grande potencial de absorção multifotônica de alta ordem, podendo ser empregadas em diversas aplicações como microscopia por fluorescência, sondas de bioimagens e aplicações biológicas e médicas.

## 6 TERMOMETRIA USANDO AS AMOSTRAS DE $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Eu}^{3+}$

### 6.1 TERMOMETRIA

A determinação da temperatura é de importância fundamental para uma grande variedade de aplicações em investigações científicas, desenvolvimentos tecnológicos, aplicações biomédicas e controle de muitos processos industriais. Para atender a todas essas necessidades, foi desenvolvido um grande número de sensores e dispositivos que utilizam métodos diferentes. Em particular, nos últimos anos, os termômetros ópticos baseados em nanocristais dielétricos dopados com íons de terras raras estão recebendo atenção especial devido a sua capacidade de monitorar temperaturas em micro e nanoescala [92, 93].

Com o avanço das pesquisas em óptica, sobretudo com a criação do laser, as técnicas e princípios ópticos permitiram a construção de sensores baseados em grandezas ópticas [94]. O sensoriamento remoto baseado em parâmetros ópticos passou a ser aplicado em várias áreas da ciência e tecnologia. De fato, com o surgimento e aperfeiçoamento das fibras ópticas, e dos materiais fotônicos, estas aplicações se tornaram ainda mais sofisticadas [94].

Um sensor óptico é um dispositivo que determina alguma grandeza física como, por exemplo, temperatura ou pressão, baseado em algum parâmetro óptico (padrão de interferência, intensidade de luminescência, etc). As principais vantagens em sensoriamento óptico, quando comparados aos sensores elétricos e mecânicos são, por exemplo: maior distância entre o sensor e o objeto, menor tempo de resposta, opera com baixos níveis de ruído, menor influência do ambiente, não apresenta interferência eletromagnética, baixíssimo custo de produção, permite medições em sistemas extremamente pequenos, medidas sob pressão e/ou temperaturas extrema, etc [94]. Estas características conferem aos sensores ópticos grandes vantagens sobre sensores elétricos e mecânicos.

Em particular, quando falamos de sensores ópticos, existe na literatura um grande número de aplicações e diversos tipos diferentes de sensores [95,93]. Entre as aplicações com sensoriamento óptico, uma das mais exploradas é em termometria. De uma forma em geral podemos dizer que qualquer parâmetro físico sensível a uma variação de temperatura pode ser usado como um

indicador de temperatura. Contudo, considerando os casos mais usuais de sensores ópticos luminescentes, os principais parâmetros ópticos empregados, são: mudança no tempo de vida de luminescência e mudança na intensidade de fluorescência [97]. Deste modo, a sensibilidade térmica destes sensores relaciona-se com as propriedades de luminescência, já que as características luminescentes podem ser fortemente influenciadas por pequenas mudanças na temperatura local [98].

Em geral, os sensores luminescentes fornecem a temperatura do meio a partir da análise do espectro de emissão observado. Os parâmetros de luminescência que vem sendo empregados para medida de temperatura são: intensidade de fluorescência; forma de banda do espectro; mudança do tempo de vida de luminescência; deslocamento espectral e largura de banda [99]. Para sistemas dopados com íons terras raras, existe um grande número de mecanismos que relacionam a intensidade de luminescência desses íons com a temperatura. Dentre eles, a leitura térmica pode ser obtida a partir da redistribuição de população de Boltzmann, através da razão de intensidade de fluorescência de dois níveis energéticos termicamente acoplados. Recentemente, Souza e colaboradores estudaram a dependência térmica com a razão de intensidade de fluorescência em nanocristais e microcristais de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopada com  $\text{Eu}^{3+}$ , a partir da emissão no infravermelho próximo referente ao  $\text{Eu}^{3+}$  e observaram uma sensibilidade térmica semelhante a sistemas comumente estudados na literatura [56].

#### 6.1.2 Distribuição de população de Boltzmann: Razão de intensidade de fluorescência

A razão de intensidade de fluorescência é um método que leva em consideração a dependência da distribuição de população eletrônica dos íons com a temperatura [100]. Esta metodologia é baseada em se utilizar a razão entre duas linhas de emissões do espectro fotoluminescente que estão acopladas termicamente, conforme mostrado na figura 40 [101]. Quando dois níveis de energia são bastante próximos, separados por algumas centenas de número de onda, eles são termicamente acoplados, pois a diferença de energia é da mesma ordem da energia térmica do meio, ou seja, é comparável a energia dos fônons da matriz [99]. Nessa situação, a razão entre a densidade

de população destes níveis pode ser descrita pela distribuição de população de Boltzmann. Assim sendo, a proporcionalidade da intensidade fluorescente com as populações dos níveis eletrônicos, é representada pela seguinte equação (3) [101, 102]:

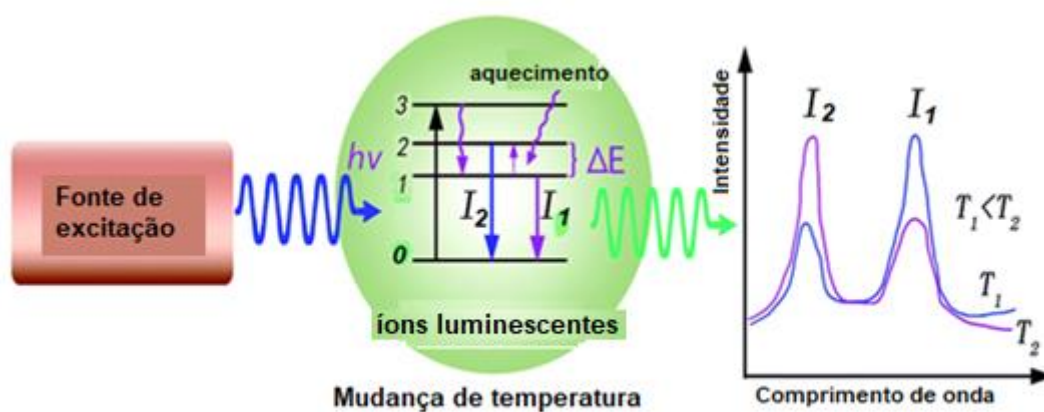
$$\frac{N_2}{N_1} = C \times \exp \left( \frac{-\Delta E}{KT} \right), \quad (3)$$

onde,  $N_2$  e  $N_1$  são as populações dos íons nos níveis energéticos 2 e 1, respectivamente,  $C$  é uma constante que depende de propriedades intrínsecas dos níveis emissores,  $\Delta E$  é a diferença de energia que separa os dois estados excitados,  $K$  é a constante de Boltzmann, e  $T$  é a temperatura absoluta [102].

Como a intensidade de fluorescência a partir de um determinado nível energético é proporcional ao número de íons neste nível, a expressão acima pode ser expressa em termos da razão entre as intensidades da fluorescência, onde  $I_2$  e  $I_1$  são as intensidades emitidas a partir de dois níveis energéticos acoplados termicamente, de forma que:

$$R = \frac{I_2}{I_1} = C \times \exp \left( \frac{-\Delta E}{KT} \right). \quad (4)$$

Figura 40- Representação esquemática do uso da razão de intensidade de fluorescência na termometria óptica [Adaptada 92].



O método da razão de intensidade de fluorescência apresenta várias vantagens em relação aos métodos convencionais. Por exemplo, esse método não é afetado por problemas de flutuações das fontes de luz de excitação,

além disso, apresenta uma alta sensibilidade e um baixo custo. Desta forma oferece uma maior precisão nas medidas de temperaturas [103] e devido a estas vantagens vem sendo amplamente utilizado em termometria [104].

Outro parâmetro importante em sensores de temperatura é o quanto sensível ele é em uma dada variação de temperatura, que é a sensibilidade térmica do sistema [94]. A sensibilidade ( $S$ ) é um parâmetro que indica a variação da razão de emissão diante de uma mudança de temperatura e é definida como a derivada da razão de emissão com respeito à temperatura, ou seja,  $S = dR/dT$ . Assim, usando a equação (4), temos:

$$S = R \times \left( \frac{\Delta E}{K_B T^2} \right) \quad (5)$$

onde,  $R$  é a razão de intensidade de fluorescência e  $\Delta E/K_B$  seria o coeficiente angular obtido em um ajuste linear da razão de intensidade de fluorescência de dois níveis em função do inverso do quadrado da temperatura.

Outra forma utilizada para medir a sensibilidade térmica do termômetro segundo alguns autores como Benayas e colaboradores [105], é a sensibilidade média como mostra a equação (6):

$$S = \frac{1}{R_0} \frac{dR}{dT} \quad (6)$$

onde,  $R$  é razão de intensidade de fluorescência,  $R_0$  é a razão de intensidade de fluorescência a temperatura ambiente e a derivada de  $R$  em função de  $T$  pode ser obtida pelo coeficiente angular a partir do ajuste (fitting) linear do gráfico da razão de intensidade de fluorescência de dois níveis em função da temperatura.

### 6.1.3 Termometria com íon de $\text{Eu}^{3+}$

Dentre os íons lantanídeos, o íon de európio é um dos que tiveram suas propriedades luminescentes mais estudadas na literatura. O  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta emissão intensa na região do vermelho, com transições finas e tempo de vida na ordem de milissegundos. O espectro de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  tem como principais linhas as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( como pode ser observado na figura

10), sendo os estados  ${}^7F_0$ ,  ${}^7F_1$ ,  ${}^7F_2$  acoplados termicamente [55]. Essas características oferecem excelentes perspectivas para o uso do  $\text{Eu}^{3+}$  na termometria. De fato, Souza et al (2016) [56], relatam termometria óptica com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  em  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a partir da excitação dos estados termicamente acoplados  ${}^7F_0$ ,  ${}^7F_1$  e  ${}^7F_2$ , como pode ser observado na figura 41. O protocolo de medidas proposto na referência [56] para se medir temperatura envolve duas medidas independentes da luminescência da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  em função da temperatura. Essas medidas são realizadas separadamente com excitação banda estreitas nos comprimentos de 611 nm e 580 nm. Em seguida, é feita a razão entre as intensidades de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , das duas medidas, para a determinação do parâmetro térmico e da sensibilidade, como mostra a figura 42 [55]. Destacamos que, diferentemente do termômetro descrito na figura 40, os níveis termicamente acoplados neste termômetro **não** são os luminescentes.

Figura 41- Níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  [56].

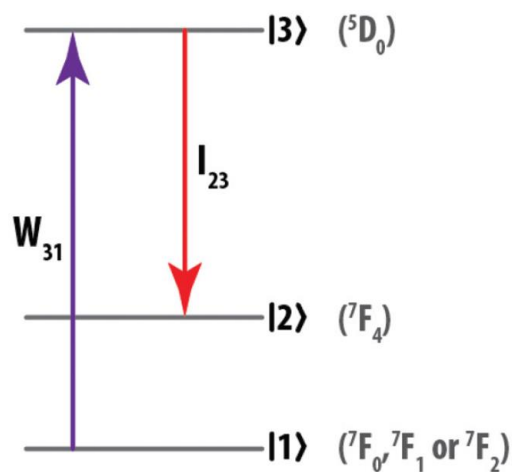
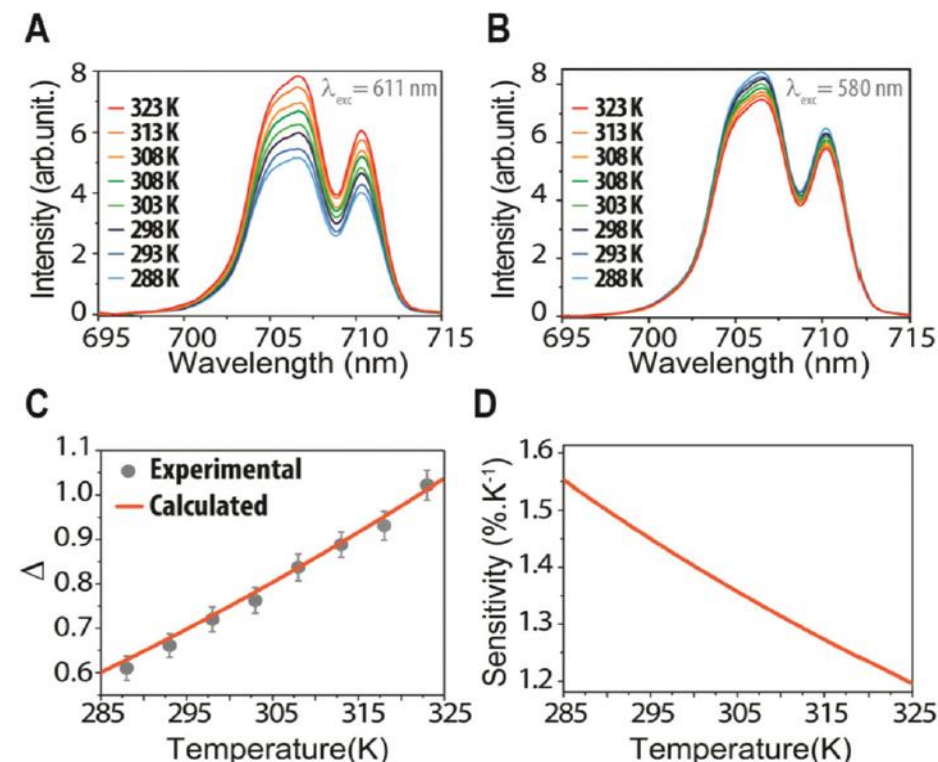


Figura 42- Mostra os espectros de emissão dos nanocristais  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$  na faixa 690 a 715 nm da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  excitada a (A) 611 nm e (B) 580 nm. (C) Parâmetro térmico. Pontos são os valores experimentais do parâmetro  $\Delta$  obtidos dos espectros em (A) e (B), (D) Sensibilidade relativa do termômetro [56].



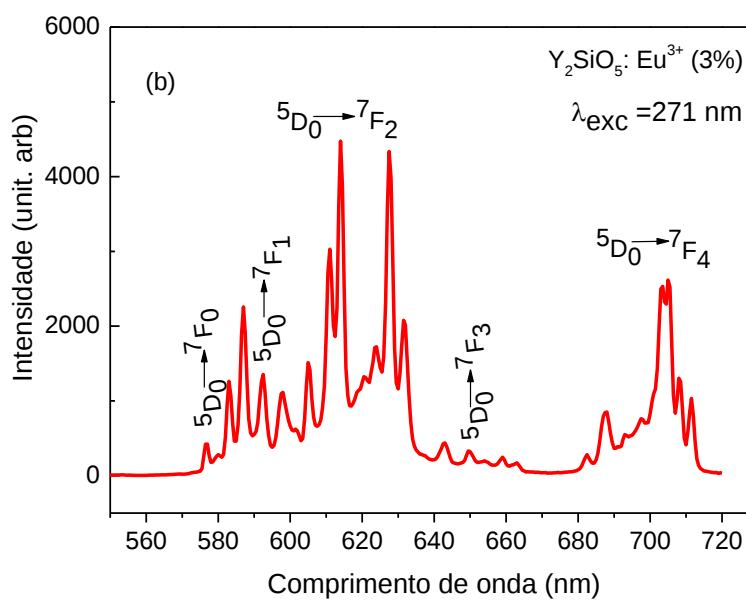
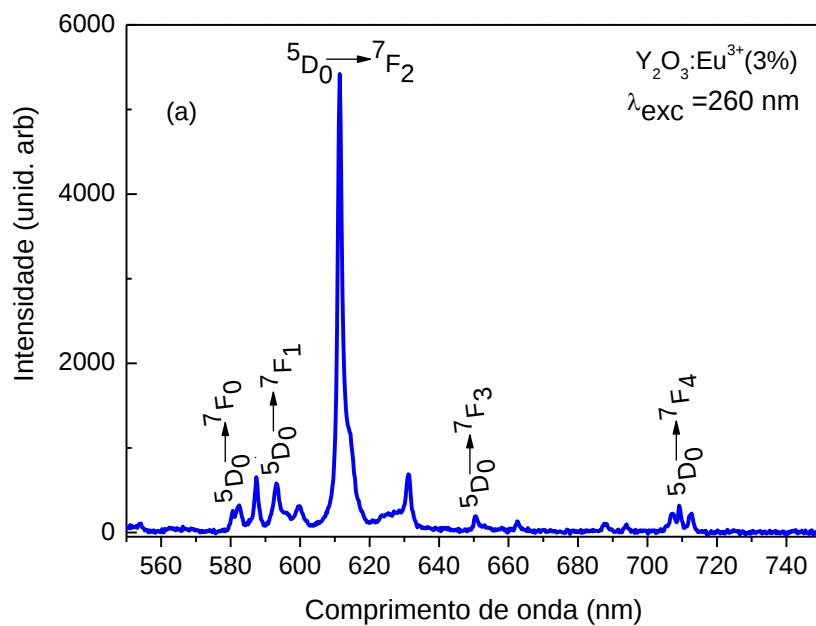
#### 6.1.4 Resultados de termometria para as amostras $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ (1 e 3%) e $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Eu}^{3+}$ (3%).

Nesta seção da tese foram feitos estudos de termometria nas matrizes de óxido de ítrio dopado com európio ( $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$  1 e 3%) e ortossilicato de ítrio dopado com európio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Eu}^{3+}$  3%). Nosso objetivo neste trabalho é fazer um estudo sistemático utilizando fontes banda larga para excitação do  $\text{Eu}^{3+}$ . Deste modo, buscamos simplificar a sistemática, fazendo uma única medida, tentamos também baratear o custo através do uso de LEDs como fonte de excitação das amostras e procuramos aferir o impacto que o uso destas fontes trariam para a sensibilidade do termômetro.

Sob excitação no vermelho ( $\lambda > 600 \text{ nm}$ ), os íons de európio no nível  $^7\text{F}_2$ , podem ser excitados ressonantemente para o nível  $^5\text{D}_0$ . Assim, quando a temperatura varia, a população de íons de európio situado no nível  $^7\text{F}_2$  muda, consequentemente, a população de íons no nível  $^5\text{D}_0$  também varia, levando a

uma emissão dependente da temperatura da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  [33]. A figura 43 (a, b) mostra os espectros de emissão do európio nas matrizes  $Y_2O_3$  e  $Y_2SiO_5$  e suas transições.

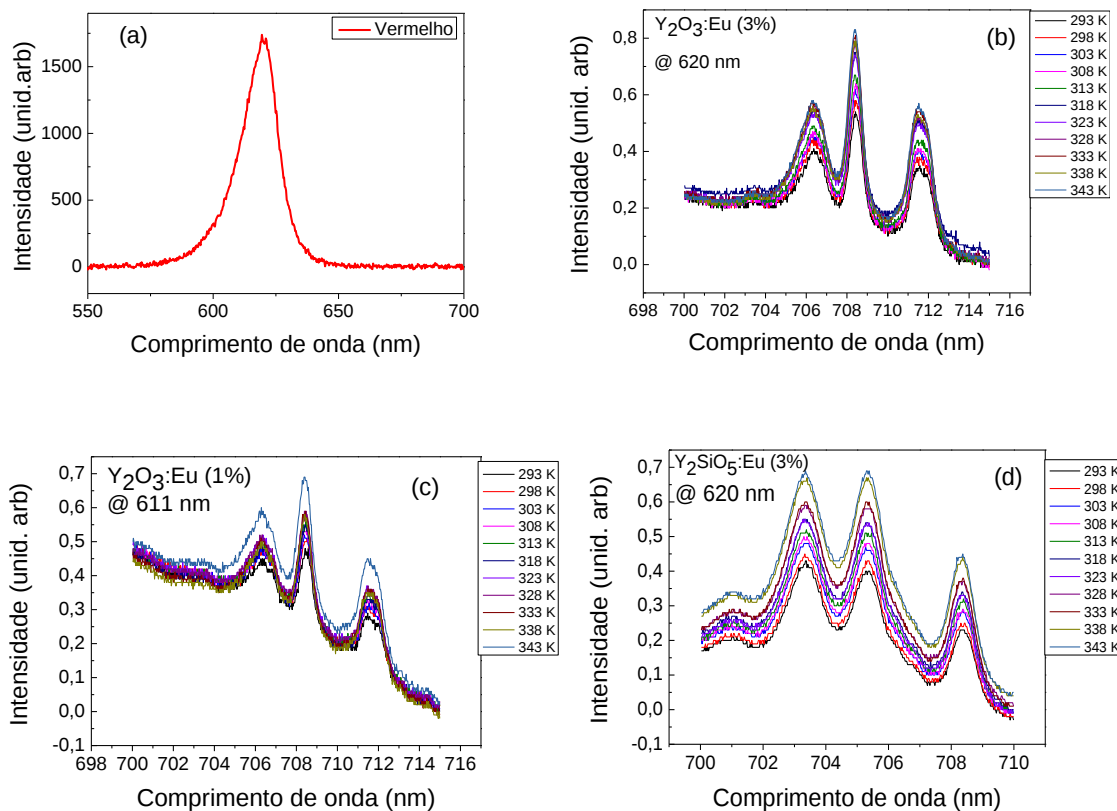
Figura 43- Espectro de emissão do  $Eu^{3+}$  e suas transições características, nas matrizes, a)  $Y_2O_3$  e b)  $Y_2SiO_5$  [Fonte autor]



Nosso trabalho investiga a emissão dependente de temperatura da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  nas amostras de  $Y_2O_3$  dopada com (1 e 3 % de  $Eu^{3+}$ ) e  $Y_2SiO_5$  dopada com (3% de  $Eu^{3+}$ ), excitadas com LEDs comerciais, banda larga, com pico de emissão centrado nos comprimentos de onda de  $\sim 595$  nm (amarelo) e  $\sim 620$  nm (vermelho).

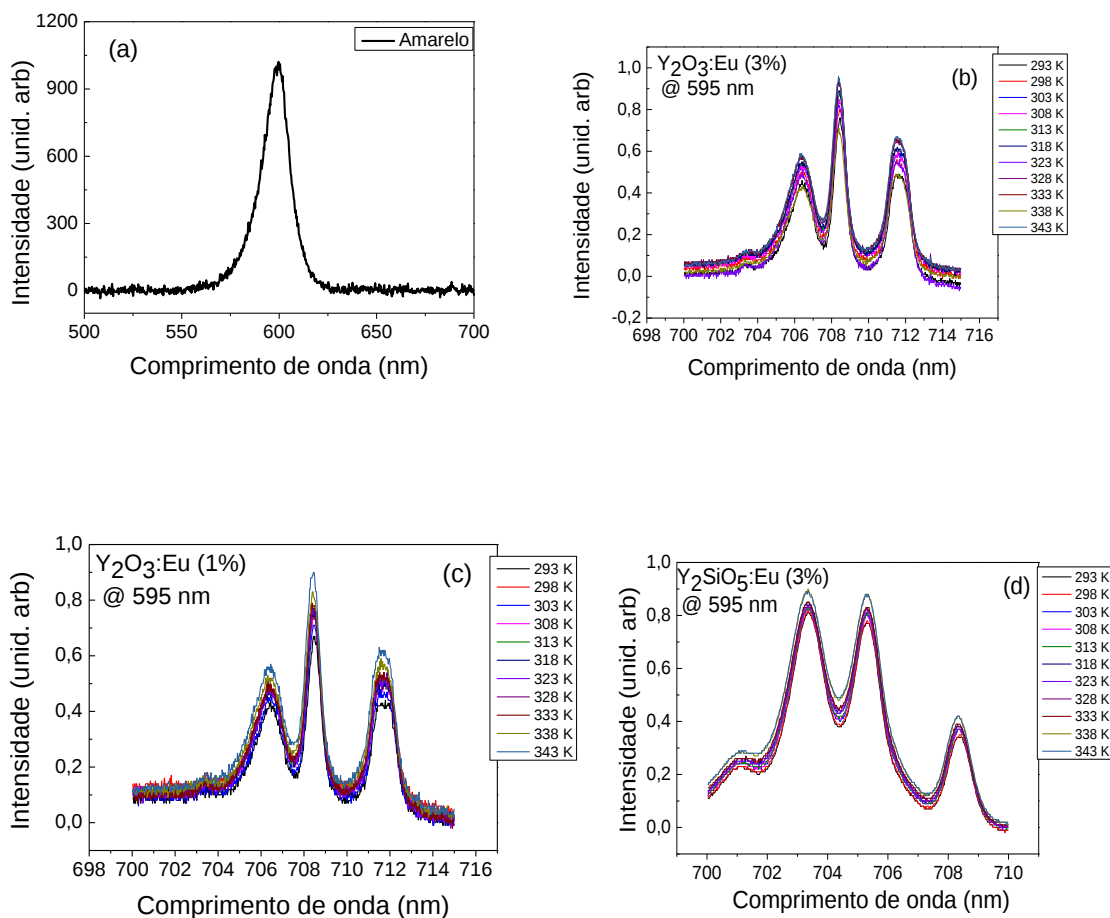
Os espectros de emissão de 704-714 nm para a amostra de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (1 e 3%) e 702-710 nm para amostra de  $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$  (3%) que corresponde a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  do európio, foram medidas em várias temperaturas de 293 a 343 K. Foi observado claramente que a intensidade da luminescência aumenta com a variação da temperatura. Quando as amostras são excitadas com o LED vermelho observamos um aumento da intensidade de luminescência da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , em função do aumento da temperatura. Isto ocorre devido ao aumento da população térmica do nível  $^7F_2$ , como mostra a Figura 44 (a, b, c, d).

Figura 44- Espectros do comportamento da intensidade de luminescência das amostras, a) espectro do LED de excitação, b)  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (3%), c)  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (1%), d)  $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$  (3%)



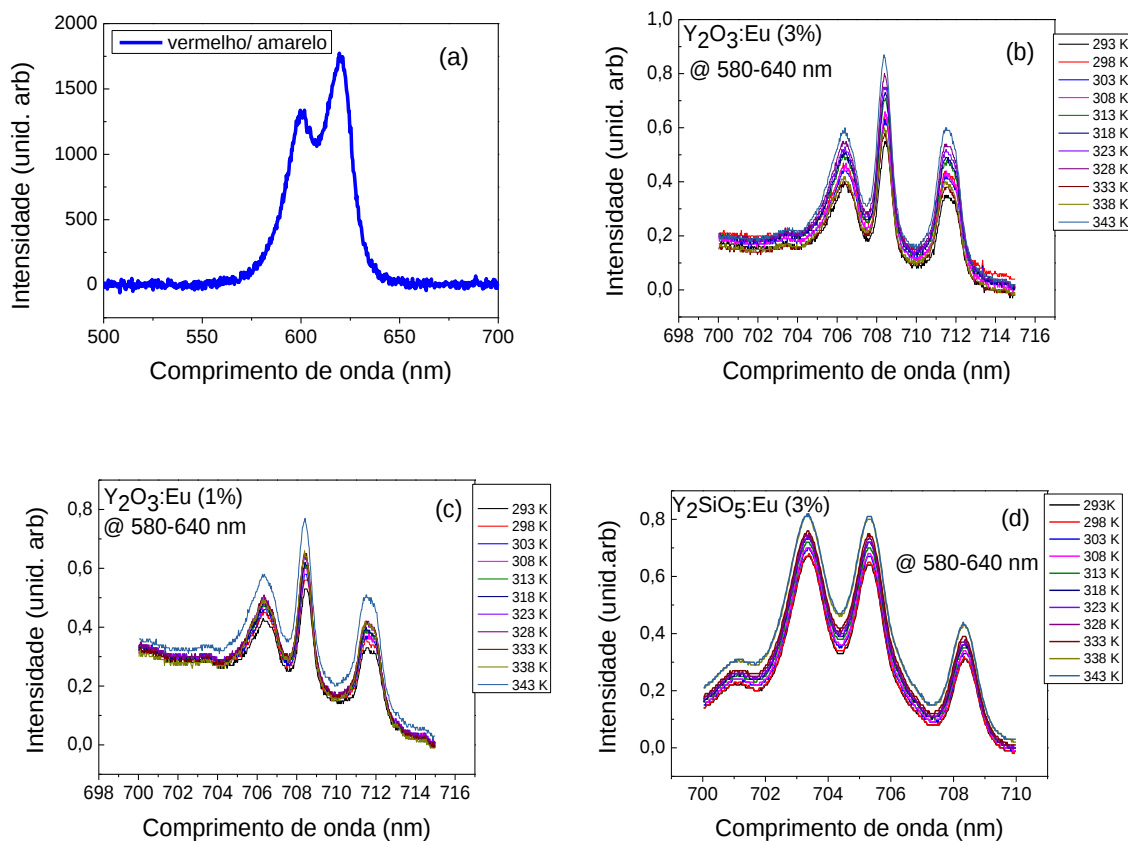
Para excitação com o LED amarelo observamos que a intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  possui uma pequena variação, permanecendo praticamente constante como pode ser observado na figura 45 (a, b, c, d). Neste caso esta variação está associada à “despopulação” térmica do estado fundamental  $^7F_0$ .

Figura 45- Espectros do comportamento da intensidade de luminescência das amostras, a) espectro do LED de excitação, b)  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (3%), c)  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (1%), d)  $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$  (3%).



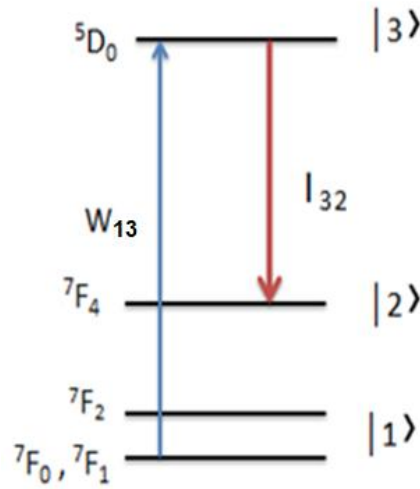
Também foram feitas medidas nas amostras usando simultaneamente os dois LEDs vermelho e amarelo, na porcentagem de 100% do LED amarelo, mostrando um aumento de intensidade pelas amostras, como pode ser observado na figura 46 (a, b, c).

Figura 46- Espectros das amostras excitadas simultaneamente com os dois LEDs, a) espectro dos LEDs de excitação, b)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (3%), c)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (1%), d)  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$  (3%).



Em nossa análise quantitativa sobre a sensibilidade utilizamos as áreas sob as curvas de intensidade, integrando de 704-714 para amostra  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  e de 702-710 para amostra de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ . A figura 47 mostra a representação esquemática do processo onde  $W_{13}$  representa a taxa de bombeamento do nível 1 ao nível 3 e  $I_{32}$  representa o sinal detectado, ou seja, a intensidade da transição do nível 3 para o nível 2.

Figura 47- Esquema de níveis de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$  [adaptada 56].



As equações de taxa para o sistema acima descrito são as seguintes:

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_3}{dt} &= W_{13}N_1 - (W_{32} + \gamma_3)N_3 \\
 \frac{dN_2}{dt} &= W_{32}N_3 - \gamma_2N_2 \\
 \frac{dN_1}{dt} &= (\gamma_2N_2 + \gamma_3N_3) - W_{13}N_1
 \end{aligned} \tag{7}$$

onde,  $N_1$ ,  $N_2$  e  $N_3$  são as populações envolvidas no sistema,  $W_{13}$  é a taxa de bombeamento de  $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ ,  $W_{32}$  é a taxa de relaxação de  $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$ ,  $\gamma_{3,2}$  são as taxas de relaxação dos níveis  $|3,2\rangle$  para o nível fundamental  $|1\rangle$ , e a intensidade da emissão  $I_{32} \propto N_3$ .

Desta maneira, considerando o conjunto de equações de taxa descrito em (7), é possível escrever que:

$$I_{32} \propto p(^7F_2)W_{13}(^7F_2) + p(^7F_0)W_{13}(^7F_0) , \tag{8}$$

ou

$$I_{32} \propto p(^7F_0)W_{13}(^7F_0) \times \left( 1 + \frac{p(^7F_2)W_{13}(^7F_2)}{p(^7F_0)W_{13}(^7F_0)} \right) , \tag{9}$$

que pode ser reescrito como:

$$I_{32} = A[1 + \Delta(T)] \quad ; \quad (10)$$

$$\Delta(T) = B \times \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right),$$

onde,  $I_{32}$  corresponde a intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ,  $A$  é um parâmetro associado ao bombeamento do LED amarelo,  $B$  está associado a razão entre as taxas de bombeamento  $W_{13}(^7F_2)$  e  $W_{13}(^7F_0)$ . Da razão entre as populações,  $p(^7F_2)/p(^7F_0)$ , temos o termo da distribuição de Boltzmann,  $\exp[-\Delta E / K_B T]$ .

O parâmetro térmico que será analisado,  $I_{32}$ , foi determinado experimentalmente calculando as áreas de intensidade sob a curva de emissão da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , conforme já mencionado, os dados experimentais foram bem ajustados através da equação 9. A figura 48 (a-c) mostra os ajustes numéricos obtidos com a equação 9, para as medidas usando apenas o LED vermelho como fonte de excitação. A figura 49 (a-c) mostra os resultados obtidos a partir da razão entre os LEDs vermelho e amarelo e tivemos resultados semelhantes aos reportados na literatura. Os dados foram ajustados usando a metodologia da referência [56].

Figura 48- Parâmetros termométricos para intensidade de luminescência integrada dependente da temperatura, usando o LED vermelho (~620 nm). Os pontos são os valores experimentais e a linha reta é a curva calculada pela equação 9, (a) amostra  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  (3%), (b)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  (1%), (c)  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$  (3%).

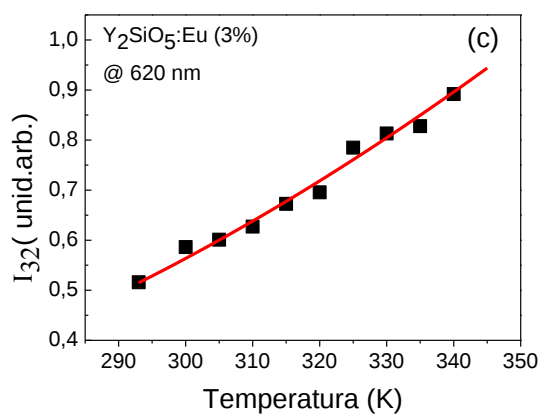
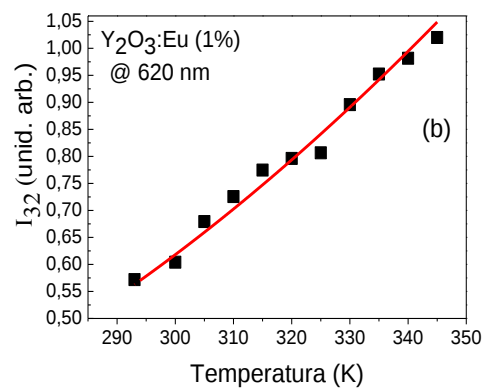
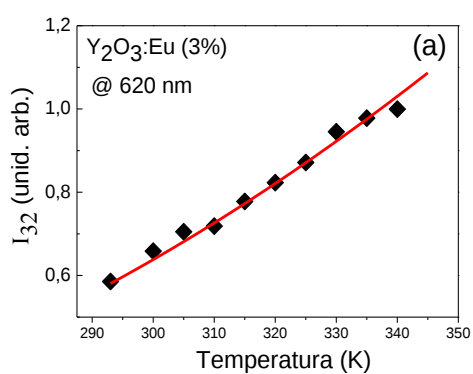
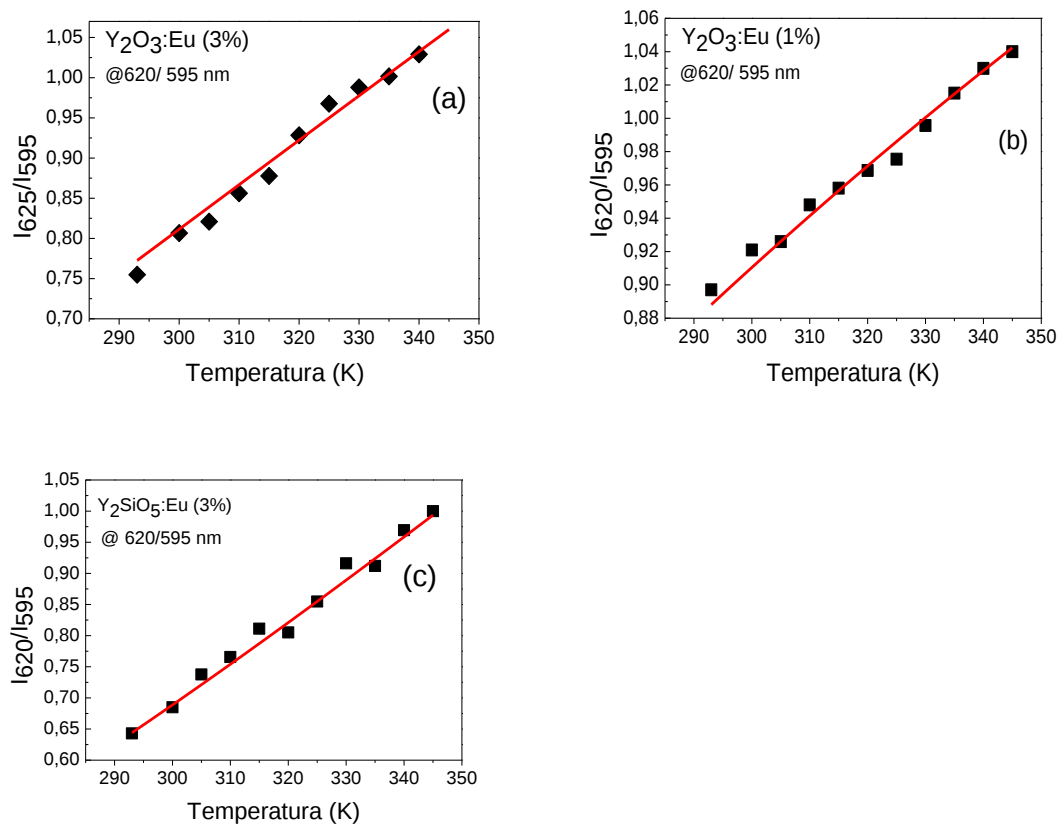
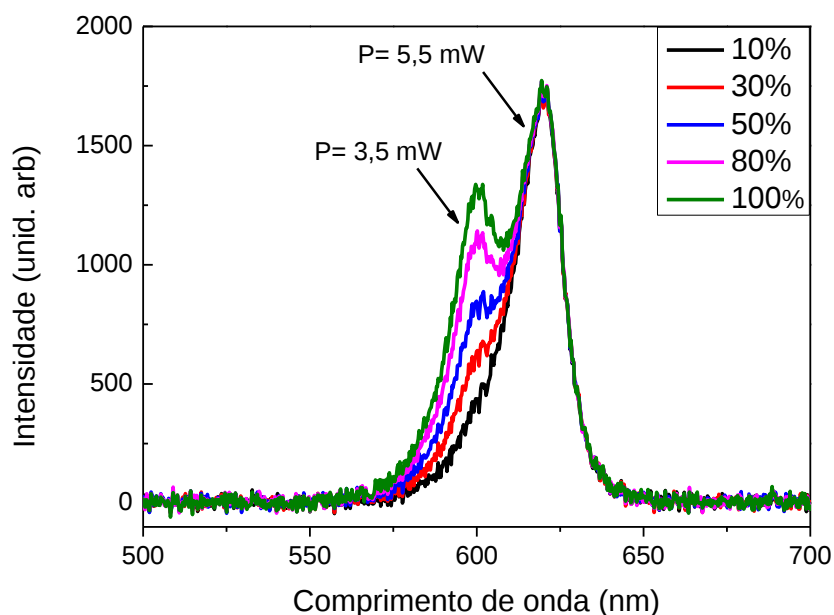


Figura 49- Parâmetros termométricos para intensidade de luminescência integrada dependente da temperatura, usando a razão entre os LED' vermelho e amarelo (620/595), (a) amostra  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (3%), (b)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (1%), (c)  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}$  (3%).



Foram feitas medidas variando a intensidade de excitação do Led amarelo entre 100, 80, 50, 30 e 10 % de intensidade, com o objetivo de analisar o quanto a intensidade do Led amarelo influenciava no desempenho do termômetro, como pode ser observado na figura 50.

Figura 50- Espectros dos LEDs vermelho e amarelo, variando a intensidade do led amarelo [Fonte autor].



Observamos que à medida que variamos a intensidade do LED amarelo o parâmetro B descrito na equação (9) que corresponde à razão entre os níveis  ${}^7F_2$  e  ${}^7F_0$ , aumenta de acordo com a diminuição da intensidade do LED amarelo como mostra a tabela 6. A tabela 6 mostra as variações dos parâmetros A que corresponde à proporção da taxa de bombeamento do LED amarelo e B que correspondem à razão entre os níveis  ${}^7F_2$  e  ${}^7F_0$ , para as amostras  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (1 e 3%) e  $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$  (3%).

Tabela 6- Mostrando a variação dos parâmetros A e B para as amostras  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (1 e 3%) e  $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$  (3%) e suas variações com relação a potência do led amarelo.

| Led amarelo<br>variação de potência | Amostras         |     |                  |     |                    |     |
|-------------------------------------|------------------|-----|------------------|-----|--------------------|-----|
|                                     | $Y_2O_3:Eu$ (3%) |     | $Y_2O_3:Eu$ (1%) |     | $Y_2SiO_5:Eu$ (3%) |     |
|                                     | Parâmetros       |     | Parâmetros       |     | Parâmetros         |     |
|                                     | A                | B   | A                | B   | A                  | B   |
| 100%                                | 0,462            | 58  | 0,479            | 45  | 0,480              | 50  |
| 80%                                 | 0,354            | 91  | 0,367            | 74  | 0,414              | 68  |
| 50%                                 | 0,286            | 118 | 0,297            | 114 | 0,335              | 100 |
| 30%                                 | 0,165            | 244 | 0,171            | 244 | 0,193              | 209 |
| 10%                                 | 0,084            | 569 | 0,087            | 528 | 0,098              | 436 |
| Led vermelho                        | 0,069            | 703 | 0,072            | 649 | 0,081              | 509 |

Esse aumento do parâmetro B proporciona uma melhoria na sensibilidade do termômetro, como pode ser observado na tabela 7, onde mostra que à medida que o parâmetro B aumenta, temos um aumento também na sensibilidade média do termômetro. A sensibilidade média é feita usando uma temperatura de referência, geralmente é usada a temperatura ambiente.

Tabela 7- Mostrando o aumento da sensibilidade média de acordo com a variação da potência do led amarelo.

| Led amarelo<br>Variação de potência | AMOSTRAS                                                                                                           |                                        |                                          |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|
|                                     | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu (3%)                                                                             | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu (1%) | Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Eu (3%) |
|                                     | Sensibilidade (S <sub>m</sub> ) [X10 <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]<br>S <sub>m</sub> = S <sub>r</sub> (T = 300K) |                                        |                                          |
| 100%                                | 0,55                                                                                                               | 0,47                                   | 0,5                                      |
| 80%                                 | 0,71                                                                                                               | 0,64                                   | 0,61                                     |
| 50%                                 | 0,82                                                                                                               | 0,8                                    | 0,75                                     |
| 30%                                 | 1,06                                                                                                               | 1,06                                   | 1,01                                     |
| 10%                                 | 1,27                                                                                                               | 1,26                                   | 1,22                                     |
| Led vermelho                        | 1,31                                                                                                               | 1,3                                    | 1,25                                     |

Outra maneira de analisar os desempenhos dos termômetros pode ser através da sensibilidade relativa  $S_r$ , que é definida como a variação relativa da intensidade integrada em relação à variação de temperatura, para a nossa proposta de trabalho usando uma única medida com o LED vermelho, ela é definida:

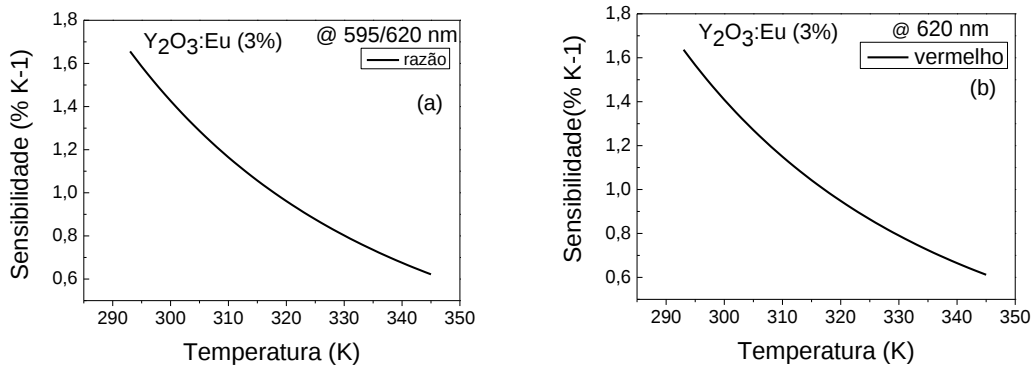
$$S_r = \frac{\Delta E}{K_B T^2} \times \frac{1}{1 + \left( \frac{1}{B} \times \exp^{\frac{+ \Delta E}{K_B T}} \right)} \quad (11)$$

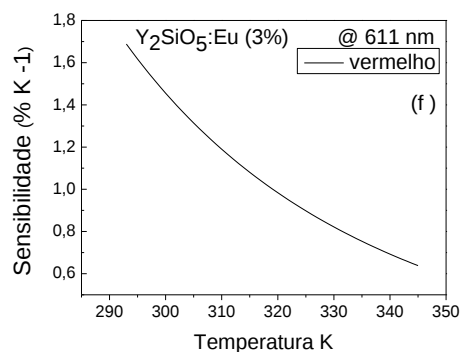
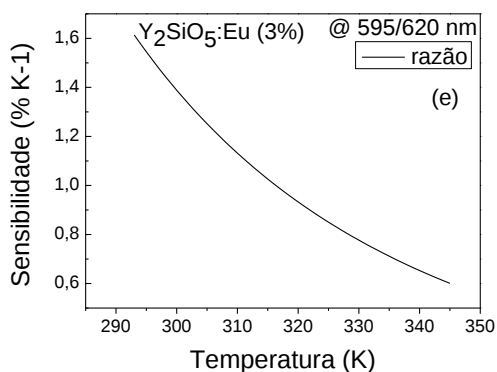
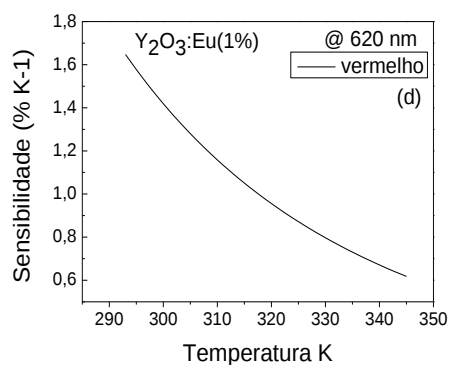
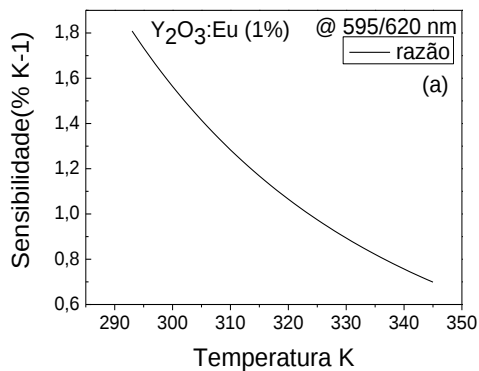
Para as sensibilidades usando a razão entre os LEDs vermelho e amarelo usamos esta equação descrita na referência [56].

$$Sr = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \quad (12)$$

Os valores de sensibilidade observados tanto para as medidas envolvendo os dois comprimentos de onda de excitação (595 e 620 nm) e a razão entre eles, como somente para um comprimento de onda de excitação (620 nm), mostraram valores de ~0,6-1,8 de sensibilidade relativa para todas as amostras. Para as medidas de sensibilidades usando o Led vermelho temos uma perda de aproximadamente 10% nas sensibilidades, mas por outro lado o nível de ruído na medida é menor. A figura 51 (a-f) mostra as curvas de sensibilidade para as amostras  $Y_2O_3:Eu$  (3%),  $Y_2O_3:Eu$  (1%),  $Y_2SiO_5:Eu$  (3%).

Figura 51- Curvas de sensibilidade relativa com base nos dados experimentais, a) sensibilidade relativa usando os dois comprimentos de onda de excitação (595 e 620 nm), razão entre eles para amostra  $Y_2O_3:Eu$  (3%), b) sensibilidade relativa dos dados experimentais excitados em 620 nm  $Y_2O_3:Eu$  (3%), c) sensibilidade relativa da razão entre os comprimentos de onda de excitação (595 e 620 nm) para amostra  $Y_2O_3:Eu$  (1%), d) sensibilidade relativa dos dados experimentais excitados em 620 nm  $Y_2O_3:Eu$  (1%), e) sensibilidade relativa da razão entre os comprimentos de onda de excitação (595 e 620 nm) para amostra  $Y_2SiO_5:Eu$  (3%), f) sensibilidade relativa dos dados experimentais excitados em 620 nm  $Y_2SiO_5:Eu$  (3%).





Observamos que ao excitarmos as amostras com um único LED, banda larga, centrado em 620 nm, obtivemos resultados de sensibilidade semelhantes aqueles obtidos a partir da razão dos sinais para diferentes comprimentos de onda de excitação (595 e 620 nm).

Esses valores de sensibilidade relativa, obtidos em nosso trabalho estão competitivos em relação a outros valores encontrados na literatura, como mostra a tabela 8. A tabela 8 mostra alguns trabalhos que fazem estudo de termometria usando íons de európio e os valores de sensibilidade obtidos nesses trabalhos. Os valores em vermelho na tabela são os valores obtidos em nosso trabalho.

Tabela 8- Mostra trabalhos reportados na literatura que fazem estudos de termometria com íons de európio.

| Composto                                                                     | Sensibilidade                | Referência                 |
|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$                               | 1,18- 1,19 % $\text{K}^{-1}$ | Chen et al (2019) [106]    |
| $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$                                        | 0,7- 1,7% $\text{K}^{-1}$    | Souza et al (2016) [56]    |
| $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$                                               | 0,5- 2,7 % $\text{K}^{-1}$   | Dacanin et al (2014) [107] |
| $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ | 0,6- 1,8 % $\text{K}^{-1}$   | Nosso trabalho             |

Em resumo, quando bombeadas exclusivamente pelo LED vermelho, as amostras exibiram um aumento na intensidade de luminescência da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  do európio com a variação de temperatura. Nas medidas em que os dois LEDs foram simultaneamente utilizados, observamos que, com a diminuição da potência do LED amarelo, o parâmetro B, que corresponde à razão das taxas de bombeamento a partir dos níveis  $^7\text{F}_2$  e  $^7\text{F}_0$ , aumenta. Por conseguinte, esse aumento proporciona uma melhora da sensibilidade do termômetro, o que mostra que o LED amarelo, nesta configuração, poderia ser dispensado. Excitando apenas com o LED vermelho obtivemos resultados similares aos da literatura. De fato, para os parâmetros térmicos considerados, as amostras apresentaram um comportamento semelhante, tanto para as medidas usando unicamente o LED vermelho (620 nm) quanto para as medidas obtidas a partir da razão dos dois LEDs (595 e 620). Os valores de sensibilidade para todas as amostras ficaram entre 0,6- 1,8 e se mostram competitivos em relação a outros sistemas estudados na literatura. Assim, mostramos que o funcionamento do termômetro de  $\text{Eu}^{3+}$  pode ser realizado a partir do uso de LEDs comerciais, fato que proporciona um sensor de custo muito baixo.

## 7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho de tese, realizamos estudos de termometria óptica e absorção multifotônica de alta ordem nas matrizes de ortosilicato de ítrio dopada com térbio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ ), ortosilicato de ítrio dopada com európio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ ) e óxido de ítrio dopada com európio ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ). Essas matrizes foram sintetizadas pelo método de síntese por combustão e passadas por um tratamento térmico por três horas. Foram caracterizadas por DRX, MEV, espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e análise termogravimétrica (TGA). Na matriz de ortosilicato dopada com térbio estudamos a absorção simultânea de 4 e 5 fótons, e a absorção de 3, 4 e 5 fótons na matriz de óxido de ítrio dopada com európio. A originalidade desse trabalho está na observação de luminescência no visível das amostras, a partir da excitação das mesmas no infravermelho nos comprimentos de onda de 1275, 1500, 1800, 2000 e 2340 nm. Desta forma, as amostras se mostraram potencialmente promissoras para aplicações em microscopia por fluorescência e como sondas de bioimagens para as áreas da biologia e medicina. Havendo como perspectivas que, no futuro, elas possam ser empregadas para este fim. Também foi realizado um estudo de termometria óptica nas amostras de óxido de ítrio dopadas com európio ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ) e ortosilicato de ítrio dopada com európio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ ), onde investigamos a emissão da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  do európio em função da temperatura. As amostras foram excitadas com LEDs comerciais, banda larga, com comprimento de onda central em 595 e 620 nm. Este sistema apresentou uma sensibilidade que variou entre 0,6- 1,8, podendo ser obtida a partir de uma única medida usando o LED vermelho. Como perspectivas esperamos realizar experimentos com essas amostras em diferentes ambientes tais como em água e etanol.

## REFERÊNCIAS

- [1] Luo, L. Hu, F. Xiong, L. Li, X. Zhou, M. and Wang, Z. Luminescent Properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Nanocrystals Prepared by Molten Salt Synthesis. *Journal of Nanomaterials*. 11, 1- 4, 2013.
- [2] Kenoy, A. J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*. 26, 225-284, 2002.
- [3] Ronda, C. Luminescence: From Theory to Applications. Germany: Wiley Ley-Vch Verlag GmbH & Co. 2008.
- [4] Mayrinck, C. Pereira, D. Santos, S. Ribeiro, J. L. Schiavon, M. A. Ferrari, J. L. Reassessment of the potential applications of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  photoluminescent material in ceramic powder form. *Ceramics International*. 1-7, 2014.
- [5] Jüstel, T. Nikol, H. Ronda, C. New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays. *Angewandte Chemie*. 110, 3084-3103, 1998.
- [6] Downing, E. Hesselink, L. Ralston, J. Macfarlane, R. A three-color Solid-State, Three-Dimensional Display. *Science*. 273, 1185-1189, 1966.
- [7] Li, F. Li, C. Liu, X. Bai, T. Dong, W. Zhang, X. Shi. Z and Feng. S. Microwave-assisted synthesis and up-down conversion luminescent properties of multicolor hydrophilic  $\text{LaF}_3:\text{Ln}^{3+}$  nanocrystals. *Royal Society of Chemistry*. 42, 2015-2022, 2013.
- [8] Feng, J. Shan, G. Maquieira, A. Koivunen, M. E. Guo, B. Hammock, D. B. Kennedy, I. Functionalized Europium Oxide Nanoparticles Used as a Fluorescent Label in an Immunoassay for Atrazine. *Analytical Chemistry*. 75, 5282-5286, 2003.
- [9] Zhou, J. Liu, Z. Li, F. Upconversion nanophosphors for small-animal imaging. *Chemical Society Reviews*. 41,1323-1349, 2012.
- [10] Ricci, P. C.; Carbonaro, C. M.; Corpino, R.; Cannas, C. and Salis, M. J. Optical and Structural Characterization of Terbium-Doped  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  Phosphor Particles. *Physical Chemistry C*. 115, 16630-16636, 2011.
- [11] Kindrat, I.I. Padlyak, B.V. Kukliński, B. Drzewiecki, A. and Adamiv, V. T. Enhancement of the  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  glasses codoped with Eu and Ag. *Journal of Luminescence*. 204, 122-129, 2018.
- [12] Callister, W. D. Rethwisch, D. G. Materials science and engineering: an introduction. John Wiley & Sons Canada, Limited, 2010.
- [13] Coelho, J. A. A. Estudo dos processos de conversão ascendente de energia com  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  dopado com íons  $\text{Er}^{3+}$  e codopados com  $\text{Yb}^{3+}$ . Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro-Ba, 2016.
- [14] Lastusaari, M. Laamanen, T. Malkamäki, M. Eskola, K. O. Aleksei Kotlov, A. Carlson, S. Welter, E. Brito, H. F. Bettinelli, M. Jungner, H. Jorma. The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material. *European Journal of Mineralogy*. 24, 885-890, 2012.

- [15] Neto, B. A. D. S. Síntese de novas moléculas fotoluminescentes com conjugações p-estendidas com potencial para aplicação em sistemas OLEDs. Tese Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- [16] Blasse, G.; Gramaier, B. C. Luminescent materials. Verlag Berlin Heidelberg: Ed. Springer, 1994.
- [17] Campos, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. *Cerâmica*. 44, 244-251, 1998.
- [18] Rodrigues, A. D. G. Galzerani, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. 34, 1-9, 2012.
- [19] Tyminski, A. Grzyb, T. Lis, S. REVO<sub>4</sub>-Based Nanomaterials (RE = Y, La, Gd, and Lu) as Hosts for Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, and Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> Ions: Structural and Up-Conversion Luminescence Studies. *Journal of the American Ceramic*. 99, 3300-3308, 2016.
- [20] Rakov, N. Maciel, G. S. Photoluminescence analysis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders doped with Eu<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup> ions. *Journal of Luminescence*. 127, 703-706, 2007.
- [21] Tanner, P. A. Pan, Z. Rakov, N. Maciel, G. S. Luminescence of Eu<sup>3+</sup> in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. *Journal of Alloys and Compounds*. 424, 347-349, 2006.
- [22] Pecoraro, E. Nunes, L. A. O. Sampaio, J. A. Gama, S. Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio contendo Nd<sup>3+</sup>. *Química Nova*. 23 (2), 61-65, (2000).
- [23] Jagosich, F. H. Estudos dos processos de transferência de energia dos íons de Er<sup>3+</sup> e Ho<sup>3+</sup> para os íons de Nd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup> no cristal de LiYF<sub>4</sub> e no vidro ZBLAN para a otimização de meios laser ativos que operam na região de 3 $\mu$ m. Tese de Doutorado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2006.
- [24] Amaral, D. F. Uso da luminescência do Eu<sup>3+</sup> no estudo da vizinhança local e da transferência de energia Yb<sup>3+</sup> - Eu<sup>3+</sup> em nanocristais óxidos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2010.
- [25] Van Dijk, J. M. F. and Schuurmans M. F. H. On the nonradiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for 4f-4f transitions in rare-earth ions, *Journal of Chemical Physics*. 78, 5317, 1983.
- [26] Nigam, S. Kamal. Ch. S. Rao, K. R. Sudarsan, V. Vatsa, R. K. Eu<sup>3+</sup> ions influence impact on its photoluminescence in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> host. *Journal of Luminescence*. 178, 219-225, 2016.
- [27] Eilers, H. Synthesis and characterization of nanophase yttria co-doped with erbium and ytterbium. *Materials Letters*. 60, 214-217, 2006.
- [28] Song, H. L. Yu, X. F. Huang, Q. Qiao, M. Wang, T. J. Microstructural, mechanical and optical properties research of a carbon Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> crystal. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 1-6, 2017.

- [29] Cardenas, A. G. Estudo da fluorescência infravermelha em 1540 nm da matriz codopada do  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Er}^{3+}\text{:Yb}^{3+}$ . Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF, Juazeiro-Ba, 2017.
- [30] Luo, Y . Wang, J . Wang, J . Li, J . Hu, Z . Theoretical Predictions on Elastic Stiffness and Intrinsic Thermal Conductivities of Yttrium Silicates. American Ceramic Society. 97, 945-951, 2014.
- [31] Santos, S. C. Mello-Castanho, S.R.H. Caracterização Físico-Química de Pós de Óxido de Ítrio; Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 24 a 28 de Novembro de 2008, Porto de Galinhas, PE, Brasil.
- [32] Montes, P. J. R. Produção de Filmes finos e Cerâmicas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Nd}^{3+}$  para aplicação em Cintiladores ou Dosímetros de Radiação. Dissertação de Mestrado Pós-Graduação em Física- Universidade Federal de Sergipe, 2004.
- [33] Zhou, S. Li, X. Wei, X. Duan, C. Yin, M. A new mechanism for temperature sensing based on the thermal population of  $^7\text{F}_2$  state in  $\text{Eu}^{3+}$ . Sensors and Actuators B. 231, 641-645, 2016.
- [34] Satoh, Y. Najafov, H. Ohshio, S. Saitoh, H. Luminescence properties from C2 site of C-type cubic  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  whiskers. Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal. 7 (1), 43-46, 2005.
- [35] Jia, M. Zhang, J. Lu, S. Sun, J. Luo, Y. Ren, X. Song, H. Wang, X. UV excitation properties of  $\text{Eu}^{3+}$  at the S6 site bulk and nanocrystalline cubic  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Chemical Physics Letters. 384, 193-196, 2004.
- [36] Jacobsohn, L. G. Bennett, B. L. Muenchausen, R. E. Smith, J. F. Cooke, D. W. Optical and structural characterization of nanostructured  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ . SPIE Optics + Photonics, 2006, San Diego, California, United States.
- [37] Quirino W. Espectroscopia Óptica de Vidros Tetrafosfatos Dopados com  $\text{Yb}^{+3}$ . Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2003.
- [38] Jordens, A. Cheng, Y. P. Waters, E. K. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. Minerals Engineering. 4, 97–114 , 2013.
- [39] Lima, P. C. R. Terras-raras: elementos estratégicos para o Brasil. Brasília, Fevereiro, 2012.
- [40] Martins, T. S. Isolani, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. Química Nova. São Paulo. 28(1), 111-117, 2005.
- [41] Tabela periódica< [www.cdtm.br/images/img\\_tabela\\_periodica.gif](http://www.cdtm.br/images/img_tabela_periodica.gif)> Acesso em - 12/05/2019
- [42] Maciel, G. S. Rakov, N. Fokine, M. ICS Carvalho, I. C. S. Strong upconversion from  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ceramic powders prepared by low temperature direct combustion synthesis. Applied Physics Letters. 89, 8, 2006.
- [43] Judd, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. Physical Review. 127, 750-761, 1962.

- [44] Rivera-López, F. Babu, P. Jyothi, L.  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  codoped phosphate glasses used for an efficient 1.5 nm broadband gain medium. *Optical Materials*, 2012.
- [45] Satoru, S. and Norimichi, K. *Magneto-Optics*. 1ra. ed. [S.I.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [46] Frej, M. L. Fotoluminescência stokes e anti-stokes em vidros calcogenetos ( $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ ) dopados com  $\text{Er}^{3+}$ . Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.
- [47] Vieira, S. A. Estudo do processo de transferência de energia cooperativo entre íons os íons de terras raras  $\text{Yb}^{3+}$ -  $\text{Tb}^{3+}$  na matriz de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ . Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro-Ba, 2014.
- [48] Derbal, M. Ouadjaout, D. Siserir, F. Jubera, V. Chaminade, J. P. Garcia, A. Viraphong, O. Hannifi, M. K. Emission spectrum and simulated laser parameters os  $\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  crystal. *Optical Materials*. 23, 756 – 758, 2010.
- [49] Dieke, G. H. Crosswhite, H. M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Applied Optics*. 2, 675-686, 1963.
- [50] Udo, P. T. Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2008.
- [51] Tavares, M. C. P. Conversão ascendente de energia dos íons  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  em amostras vítreas sintetizadas via sol-gel e excitadas por radiação infravermelha. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2015.
- [52] Rakov, N. Guimarães, R. B. Maciel, G. S. Strong infrared-to-visible frequency upconversion in  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  powders. *Journal of Luminescence*.131, 342-346, 2011.
- [53] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. 128, February 2014.
- [54] Bispo, L. R. A. Caracterização óptica de cerâmicas dopadas com európio (III) para aplicação em termometria. TCC, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro – BA, 2010.
- [55] Singh, D. K. Manam, J. Structural and photoluminescence studies of red emitting  $\text{CaTiO}_3\text{:Eu}^{3+}$  perovskite nanophosphors for lighting applications. *Journal of Materials Science*. 27, 10371-10381, 2016.
- [56] Souza, A. S. Nunes, L. A. O. Silva, I. G. N. F. Oliveira, A. M. da Luz, L. L. Brito, H. F. Felinto, M. C. F. C. Ferreira, R. A. S. Júnior, S. A. Carlos, L. D. Malta, O. L. Highly-sensitive  $\text{Eu}^{3+}$  ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration. *Royal societ of chemistry*. 8, 5327-5333, 2016.
- [57] Martins, T. S. Isolani, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*. São Paulo. 28 (1), 111-117, 2005.

- [58] Mckittricka, J. Shea, L. E. Bacalski, C. F. Bosze, E.J. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. *Displays* 19, 169–172, 1999.
- [59] Rakov, N. Maciel, G. S. Enhancement of luminescence efficiency of f–f transitions from  $Tb^{3+}$  due to energy transfer from  $Ce^{3+}$  in  $Al_2O_3$  crystalline ceramic powders prepared by low temperature direct combustion synthesis. *Chemical Physics Letters*. 400, 553-557, 2004.
- [60] Barbosa, A. A. Síntese da hidroxiapatita a partir de compósitos de gesso. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Vale do São Francisco. 2012.
- [61] Zachariasen, W. H. *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. Dover Publ., Inc., New York, reprinted in 1994.
- [62] Santos, H. E. S. Elias, C. N. Santos, C. Resende, C. R. S. Caracterização da zircônia policristalina estabilizada por ítria por difração de raios-x. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*. Rio de Janeiro: IME. 31: 41 p. 2014.
- [63] Dedavid, B. A. Gomes, C. I. Machado, G. Apostila- Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras. Edição do CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 2007.
- [64] Vogel, A. I. *Análise Química Quantitativa*. Tradução de Afonso, J. C; Aguiar. P.F; Alencastro, R.B.. 6 ed. LTC, 2002.
- [65] Santana, R,C. Material de Apoio à Disciplina de Análise Instrumental Aplicada a Polímeros. UFRGS. 2009.
- [66] Guang, S. He, Loon-Seng. Tan, Q. Z and Paras N. P. Multiphoton Absorbing Materials: Molecular Designs, Characterizations, and Applications. *Chemical. Reviews*. 108, 1245-1330, 2008.
- [67] Maiman, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature* 1960, 187, 493.
- [68] Kaiser, W. Garrett, C. G. B. Two-Photon Excitation in  $CaF_2: Eu^{2+}$  *Physical review letters*, 7, 229, 1961.
- [69] Brandi, H. S. De Araujo, C. B. Comment on Multiphoton Absorption in Solids: A Universal Curve. *Journal of Physics. Condensed Matter* , Inglaterra, 17, L331-L332, 1984.
- [70] Marroco, M. Hig-resolution microscopy with transition from continuous to discrete diffraction. *Optics communications*, 282, 3869-3872, 2009.
- [71] Mauro, S. Nakamura, O. Kawata, S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. *Optics Letters*. 22, 132-134, 1997.
- [72] Novotny, L. Hecht, B. *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.

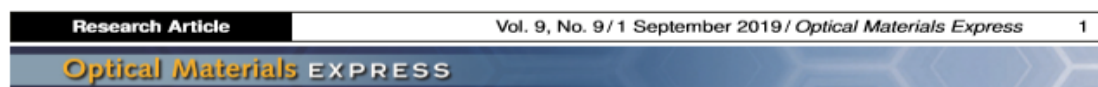
- [73] Corrêa, D. S. Absorção de multi-fótons em polímeros e resinas poliméricas: espectroscopia não linear e Microfabricação. Tese de doutorado. São Carlos, 2009.
- [74] Bhawalkar, J. D. He, G. S and Prasad, P. N. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. Reports on Progress in Physics 59, 1041-1070, 1996.
- [75] Oliveira, S. L. Corrêa, D. S. Misoguti, L. Perylene derivatives with large two-photon-absorption cross- sections for application in optical limiting and upconversion lasing. Advanced Materials 17, 1890-1893, 2005.
- [76] Oliveira, T. R. Menezes, L. de S. Falcão-Filho, E. L. Gomes, A. S. L and de Araújo. C. B. Optical limiting behavior of bismuth oxide-based glass in the visible range. Applied Physics Letters. 89, 211912, 2006.
- [77] Denk, W. Strickler, J. H. Webb, W. W. 2-photon laser scanning fluorescence microscopy. Science. 248, 4951, 73-76, 1990.
- [78] Zipfel, R. W. Williams, M. R. Webb, W. W. Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences. Nature biotechnology. 21, 1369-1377, 2003.
- [79] So, P. Dong, C. Masters, B. and Berland, K. Two-photon excitation fluorescence microscopy. Annual review of biomedical engineering 2(1), 399–429, 2000.
- [80] Yuste, R. & Denk, W. Dendritic spines as basic functional units of neuronal integration. Nature 375, 682–684, 1995.
- [81] Svoboda, K. Denk, W. Kleinfeld, D. & Tank, D.W. In vivo dendritic calcium dynamics in neocortical pyramidal neurons. Nature 385, 161–165, 1997.
- [82] Svoboda, K. Tank, D.W. & Denk, W. Direct measurement of coupling between dendritic spines and shafts. Science 272, 716–719, 1996.
- [83] Ladewig, T. Kloppenburg, P. Lalley, P. M. Zipfel, W. R. Webb, W. W and Keller, B. U. Spatial profiles of store-dependent calcium release in motoneurons of the nucleus hypoglossus from newborn mouse. Journal Physiological. 547, 775–787, 2003.
- [84] Christie, R.H. Bacskai, B. J. Zipfel, W. R. Williams, R. M. Kajdasz, S. T. Webb, W. W and Hyman, B. T. Growth arrest of individual senile plaques in a model of Alzheimer's disease observed by *in vivo* multiphoton microscopy. Journal of Neuroscience. 21, 858–864, 2001.
- [85] Brown, E. B. Campbell, R. B. Tsuzuki, Y. Xu, L. Carmeliet, P. Fukumura, & Jain, R. K. In vivo measurement of gene expression, angiogenesis and physiological function in tumors using multiphoton laser scanning microscopy. Nature Medicine. 7, 864–868, 2001.
- [86] Wang, W. Wyckoff, J. B. Frohlich, V. C. Oleynikov, Y. Hüttelmaier, S. Zavadil, J. Cermak, L. Bottinger, E. P. Singer, H. R. White, J. G. Segall, J. E and Condeelis, J. S. Single cell behavior in metastatic primary mammary tumors correlated with gene expression patterns revealed by molecular profiling. Cancer Research. 62, 6278–6288, 2002.

- [87] Yew, E. Rowlands, C and So, P. T. C. Application of Multiphoton Microscopy in Dermatological Studies: a Mini Review. *Journal of Innovative Optical Health Sciences*. 3, 1330010, 2014.
- [88] Mendonça, C. R. Neves, U. M. De Boni, L. Andrade, A. A. Dos Santos Jr, D. S. Pavinato, F, J. Zilio, S. C. Misoguti, L. Oliveira Jr, O. N. Two-photon induced anisotropy in PMMA film doped with Disperse Red 13. *Optics Communications*. 273, 435-440, 2007.
- [89] Rakov, N. Vieira, S. A. Guimarães, R. Maciel G. S. Investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence enhancement in LaOF powders codoped with  $\text{Tb}^{3+}$  and prepared by combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*. 618, 127-131, 2015.
- [90] Li, Y. Zhang, J. Zhang, X. Luo, Y. X Ren, X. Zao, H. Wang, X. Sun, L. Yan, C. Near-Infrared to visible upconversion in  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  Codoped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  nanocrystals: enhanced red color upconversion and three-photon process in green color upconversion. *Journal of Physical Chemistry C*. 113, 4413-4418, 2009.
- [91] Bell, M. J. V. Quirino, W. G. Oliveira, S. L. de Souza, D. F. Luminescência cooperativa em vidros fosfatados dopados com  $\text{Yb}^{3+}$ . 1ª escola de óptica aplicada Sergio porto, 2002, Unicamp. Livro de resumo. Campinas 2002.
- [92] Wang X. Liu, Q. Bu, Y. Liu, C. Liu, T. Yan, X. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors, *RSC Advances*, 5, 86219, 2015.
- [93] Silva, A. F. Elan, F. Falcão-Filho, E. L. Maia, L. J. Q and de Araújo, C. B. Thermal sensitivity of frequency upconversion in  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  nanoparticles. *Materials Chemistry C*. 5, 1240, 2017.
- [94] Santos, W. Q. Viabilidade de sistemas dopados e co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  para aplicações fotônicas: Lasers e Termometria óptica. Instituto de física da universidade federal de alagoas. Tese de doutorado, Maceió, 2015.
- [95] Silva, A. C. B. Nanocristais de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopados com érbio para aplicações luminescentes. Universidade Federal de Sergipe. Tese de doutorado, São Cristóvão - SE, 2017.
- [96] Haus, J. Optical sensors: basics and applications. WILEY-VCH Verlag, 2010.
- [97] Lahoud, M. G. Síntese e investigação da potencialidade de aplicação como material molecular de espécies discretas e Metal Organic Frameworks (MOFs) baseados em íons terras raras. Universidade Estadual Paulista. Tese de doutorado, Araraquara, 2016.
- [98] Jaque, D. Maestro, L. M. Escudero, E. Rodriguez, E. M. Capobianco, J. A. Vetrone, F. de la Fuente, A. J. Sanz-Rodriguez, F. la Cruz, M. C. I. Jacinto, C. Rocha, U. Sole, J. G. Fluorescent nano-particles for multi-photon thermal sensing, *Journal of Luminescence* 133, 249-253, 2013.
- [99] da Silva, A. F. Síntese e caracterização de materiais particulados para aplicações óticas. Universidade Federal de Pernambuco. Tese de doutorado, Recife, 2018.

- [100] Collins, S. F. Baxter, G. W and Wade, S. A. Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: Theoretical analysis and experimental validation. *Journal of Applied Physics*. 84, 4649-4653, 1998.
- [101] Wade, S. A. Collins, S. F. Baxter, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *Journal of Applied Physics*. 84, 4743-4756, 2003.
- [102] Alencar, M. A. R. C. D. Efeitos não lineares em líquidos orgânicos e meios nanoestruturados. Tese de doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.
- [103] Ishiwada, N. Ueda, T. Yokomori, T. Characteristics of rare earth (RE = Eu, Tb,Tm)-doped  $Y_2O_3$  phosphors for thermometry. *Luminescence*. 26, 381–389, 2011.
- [104] Zhang, F. Photon Upconversion Nanomaterials. Nova York: Springer-Verlag, 2015.
- [105] Benayas, A. del Rosal, B. Perez-Delgado, A. Santacruz-Gomez, K. Jaque, D. Hirata, G. A. Vetrone, F. Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers, *Advanced Optical Materials*, 3, 687-694, 2015.
- [106] Chen ,B. Li, C. Deng , D. Ruan, F. Wu , M. Le Wang , L. Zhu , Y. Xu, S. Temperature sensitive properties of  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  dual-emitting  $LaAlO_3$  phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 792, 702-712, 2019.
- [107] Đačanin, L. R. Lukić-Petrović, S. R. Petrović, D. M. Nikolić, M. G, Damićanin, M. D. Temperature quenching of luminescence emission in  $Eu^{3+}$  and  $Sm^{3+}$  doped  $YNbO_4$  powders. *Journal of Luminescence*, 151, 82–87, 2014.

## APÊNDICE A- PRODUÇÕES DECORRENTES DESTA TESE

### Artigo aceito para publicação



### Upconversion luminescence in europium doped $\text{Y}_2\text{O}_3$ powder excited by absorption of three, four and five infrared photons

SIMONE A. VIEIRA,<sup>1</sup> NIKIFOR RAKOV,<sup>2</sup> CID B. DE ARAÚJO,<sup>3</sup> AND EDILSON L. FALCÃO-FILHO<sup>3,\*</sup>

### Artigos em preparação para submissão

Simone A. Vieira<sup>1</sup>, Nikifor Rakov<sup>3</sup>, Cid B. de Araújo<sup>2</sup>, Edilson L. Falcão-Filho<sup>2</sup>. Infrared-to-visible upconversion excited by multiphoton absorption in  $\text{Tb}^{3+}$  doped oxyorthosilicate powders.

Simone Araújo Vieira, Pablo Riquelme Pincheira, Cid Bartolomeu de Araújo, Edilson Lucena Falcão Filho. Draft Thermometer based on  $\text{Eu}^{3+}$  excited with LED.

### Resumos expandidos publicados em anais de congressos

LTh3A.2.pdf

Latin America Optics and Photonics Conference © OSA 2016

### Multiphoton absorption and anti-Stokes luminescence in terbium doped yttrium oxyorthosilicate powders

Simone A. Vieira<sup>1</sup>, Igor P. Miranda<sup>2</sup>, Nikifor Rakov<sup>3</sup>, Cid B. de Araújo<sup>2</sup>, Edilson L. Falcão-Filho<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, PE, Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, PE, Brazil

<sup>3</sup>Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, 48902-300, Juazeiro, BA, Brazil

E-mail address: [elff@df.ufpe.br](mailto:elff@df.ufpe.br)

**Abstract:** Frequency upconversion photoluminescence was investigated in  $\text{Tb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$  powders when excited by ultrashort laser pulses at 1800 and 2000 nm. Four- and five-photons absorption processes were the origin of the anti-Stokes green-orange photoluminescence observed.

OCIS codes: (160.5690) Rare-earth-doped materials; (020.4180) Multiphoton processes; (290.5850) Scattering, particles.

Vieira, S. A. ; Rakov, N. ; de Araújo, Cid B. ; Falcão-Filho, Edilson L. . Anti-Stokes luminescence in a crystalline powder of europium doped yttrium oxide excited by absorption of three- and four-infrared photons. In: 10th ICNP -

International Conference on Nanophotonics, 2017, Recife - PE. Proceedings of the 10th ICNP, 2017. p. MoPS-9.

**Vieira, S. A.** ; Rakov, N. ; de Araújo, Cid B. ; Falcão-Filho, Edilson L. . Visible luminescence in crystalline powders of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  due to three- and four-infrared photon absorption. In: 18th International Conference on Luminescence (ICL 2017), João Pessoa - PB. Proceedings of the ICL 2017, 2017. p. P1.149.

### **Apresentações de Trabalhos**

**Simone** Araújo Vieira, Pablo Riquelme Pincheira, Cid Bartolomeu de Araújo, Edilson Lucena Falcão Filho Encontro de Outono da SBF 2019, Optical thermometry using  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  powders excited by broadband light sources. (Encontro de outono, SBF, 2019).

**VIEIRA, S. A.**; GOMEZ, N. R. ; ARAUJO, C. B. ; FALCAO FILHO, E. L. . Visible luminescence in crystalline powders of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  due to three- and four-infrared photon absorption. (18th International Conference on Luminescence, ICL, 2017).

**VIEIRA, S. A.**; MIRANDA, I. P. ; ARAUJO, C. B. ; FALCAO FILHO, E. L. ; GOMEZ, N. R. . Frequency upconversion photoluminescence from a crystalline powder of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$  excited by absorption of four and five-infrared photons. (Encontro de Física, SBF, 2016).

**VIEIRA, S. A.**; MIRANDA, I. P. ; GOMEZ, N. R. ; ARAUJO, C. B. ; FALCAO FILHO, E. L. Upconversion photoluminescence generation due to absorption of four- and five-photons in  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ . (SBPMat, 2016).