

INSTITUTO DE FÍSICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo das propriedades estruturais e óticas de compostos
aluminoboratos e aluminogermanatos puros e dopados com íons
terras-raras**

FAUSTO DE MELO FARIA FILHO

Goiânia

ABRIL/2017

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: Dissertação Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

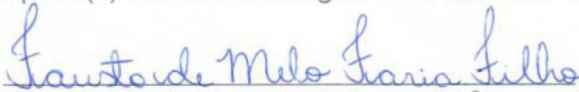
Nome completo do autor: Fausto de Melo Faria Filho.

Título do trabalho: Estudo das propriedades estruturais e óticas de compostos aluminoboratos e aluminogermanatos puros e dopados com íons terras-raras.


3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 23 / 07 / 18

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

² A assinatura deve ser escaneada.

INSTITUTO DE FÍSICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo das propriedades estruturais e óticas de compostos
aluminoboratos e aluminogermanatos puros e dopados com íons
terras-raras**

FAUSTO DE MELO FARIA FILHO

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal de Goiás como parte dos
requisitos para obtenção do título de doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia

Goiânia

ABRIL/2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

de Melo Faria Filho, Fausto

Estudo das propriedades estruturais e óticas de compostos aluminoboratos e aluminogermanatos puros e dopados com íons terras-raras [manuscrito] / Fausto de Melo Faria Filho. - 2017.

CV, 105 f.: il.

Orientador: Prof. Lauro June Queiroz Maia.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2017.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. aluminoboratos. 2. aluminogermanatos. 3. terras-raras. I. June Queiroz Maia, Lauro, orient. II. Título.

CDU 53



Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

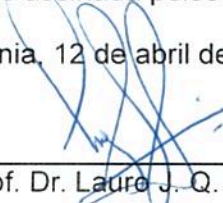

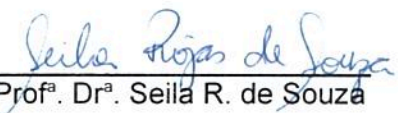


Ata Nº 28 de defesa de tese de
Fausto de Melo Faria Filho para
obtenção do título de Doutor em
Física.

Aos 12 dias do mês de abril de 2017, às 14h00min, no Anfiteatro II do Instituto de Física da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora indicada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação, aprovada pelo Conselho Diretor e designada pela Diretoria do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, composta pelo **Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia** (orientador e presidente da Banca – IF/UFG), **Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves** (FFCLRP/USP), **Profa. Dra. Seila Rojas de Souza** (FACET/UFGD), **Prof. Dr. Ricardo Costa de Santana** (IF/UFG) e **Prof. Dr. Pablo José Gonçalves** (IF/UFG) para julgar a tese de doutorado de **Fausto de Melo Faria Filho**, intitulada: “**Estudo das propriedades estruturais e óticas de compostos aluminoboratos e aluminogermanatos puros e dopados com íons terras-raras**”. O Presidente abriu os trabalhos agradecendo a presença dos membros da Banca Examinadora e concedeu a palavra a **Fausto de Melo Faria Filho**, que expôs detalhadamente seu trabalho. Em seguida, os membros da Banca fizeram suas considerações e procederam à arguição do candidato. Concluída essa etapa, a Banca, em sessão fechada, deu prosseguimento ao julgamento do trabalho, atribuindo os seguintes conceitos:

Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia (orientador)	<u>APROVADO</u>
Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves (FFCLRP/USP)	<u>APROVADO</u>
Profa. Dra. Seila Rojas de Souza (FACET/UFGD)	<u>APROVADO</u>
Prof. Dr. Ricardo Costa de Santana (IF/UFG)	<u>APROVADO</u>
Prof. Dr. Pablo José Gonçalves (IF/UFG)	<u>aprovado</u>

Novamente em sessão aberta, o presidente da Banca anunciou o resultado final do julgamento, declarando o candidato **Fausto de Melo Faria Filho** APROVADO pela Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e lavrou-se a presente ata que segue assinada pelos membros da Banca Examinadora.

Goiânia, 12 de abril de 2017.

 _____ Prof. Dr. Lauro J. Q. Maia	 _____ Prof.ª. Dr.ª. Rogéria R. Gonçalves	 _____ Prof.ª. Dr.ª. Seila R. de Souza
 _____ Prof. Dr. Ricardo C. de Santana	 _____ Prof. Dr. Pablo J. Gonçalves	

Este trabalho foi financiado pelo CNPq-MCTI, FUNAPE-UFG e Capes-MEC

*O estudo em geral, a busca da verdade e da beleza
são domínios em que nos é consentido ficar
crianças toda a vida.*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Em sentido amplo, agradeço a Universidade Federal de Goiás, lugar onde adquiri formação para a minha vida profissional, a qual eu sou muito realizado, e maturidade para a minha vida pessoal. Dentre todos os servidores deste recinto, agradeço primeiramente ao Professor Dr. Lauro June, o qual aceitou o desafio de me orientar e o fez com excelência; sinto que hoje os seus ensinamentos me fizeram mais confiante e que as suas broncas me fizeram crescer. A sua conduta ilibada é o maior exemplo que carregarei comigo e o seu comprometimento com a Instituição da qual faz parte é algo que sempre espelharei junto ao meu trabalho. Agradeço a todos os professores e técnicos administrativos do Instituto de Física que sem reservas compartilharam seus conhecimentos, em especial, aos Professores: Wagner Furtado, Francisco Osório, Álvaro Caparica, Sheila Carvalho e Andris Bakusis. Agradeço aos integrantes que compõem a banca da defesa por se disporem a enriquecer este trabalho com suas experiências. Meu reconhecimento ao Instituto Federal Goiano, do qual faço parte como corpo docente, por tão prontamente facilitar o caminho para que eu conclua esta etapa tão importante em minha vida.

Muito obrigado aos meus pais, mesmo com pouca formação escolar, eles foram sábios o suficiente para instruir a mim sobre a importância dos estudos, mesmo com poucos recursos, sempre investiram na minha formação dando mais do que podiam para que eu realizasse os meus sonhos e tivesse qualificação profissional. Agradeço à tia Cinára que com o seu exemplo estimulou em mim a vontade de buscar esse título e que sem obrigação nenhuma, me ajudou financeiramente durante a graduação e com um curso de inglês, tão importante para a carreira acadêmica. Agradeço à tia Maria das Graças que abriu a porta da sua casa para que eu fizesse morada em todo o tempo que se fez necessário. Agradeço aos meus irmãos que sempre me deram segurança de que eu não estaria só. Agradeço a todas as tias e tios, primas e primos, ao meu companheiro e demais familiares que sempre torceram por mim, essa torcida foi combustível para que eu me mantivesse firme em meu caminho. Agradeço ainda, à minha sobrinha e aos meus priminhos que pelo simples fato de existirem é motivação para mim. Aos meus queridos amigos e colegas de jornada, agradeço por compartilharem cores, cheiros e sabores, aqui quero destacar o Franco, o Maxwell, o Vanuildo, a Fabiani, a Michelly, a Cinthia, a Kelen, a Ana Livia e a Bia. Aos meus amigos e colegas de trabalho, obrigado pela torcida!

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.2.1:** Representação do funcionamento do LED branco por adição cromática da luz azul com a luz amarela. ----- 09
- Figura 2.2.2:** Representação do funcionamento do LED branco que são IV ou UV-LED's revestidos por fósforos RGB. ----- 09
- Figura 2.2.3:** Representação do funcionamento do LED branco que são UV-LED's revestidos por um fósforo emissor em uma banda larga na região de todo o visível (branco). ----- 11
- Figura 2.3.1(a):** Níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes em um cristal de LaCl_3 observados experimentalmente. ----- 12
- Figura 2.3.1(b):** Níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes em um cristal de LaF_3 observados experimentalmente. ----- 13
- Figura 3.2.1:** Síntese da fase pura de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Eu^{3+} ou Er^{3+} . O ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e os nitratos ($\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) são dissolvidos em etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) separadamente, ao mesmo tempo o óxido de germânio (GeO_2) é diluído em TMAH ($\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$) e água (H_2O). Todos estes reagentes já diluídos são misturados em agitação constante e vigorosa durante 20 min, ficam em descanso por 24 h e resulta em uma solução estável e transparente. ----- 21
- Figura 3.2.2:** Síntese da matriz $x\text{Al}_2\text{O}_3 + (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} e da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopada com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. O ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) foi dissolvido em água deionizada (H_2O), posteriormente os nitratos se somaram a esta solução e esta foi chamada de "1". Ao mesmo tempo o d-sorbitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$) foi dissolvido também em água deionizada (H_2O) e depois acrescido com ácido bórico (H_3BO_3), chamado de solução "2". As duas soluções foram misturadas, agitadas por 30 minutos a 80°C . A solução foi colocada em descanso por 24 h e foram obtidos uma solução transparente e estável. ----- 22
- Figura 4.1.1:** Curvas de TG e DTA do composto $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopado com Eu^{3+} previamente calcinado a 400°C . ----- 27
- Figura 4.1.2:** Padrões de difração de raios X do composto $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopado e do dopado com Eu^{3+} tratados termicamente a 1000°C , e o padrão de difração da ficha JCPDS número 71-1061 usada para comparação. ----- 28
- Figura 4.1.3:** Espectros de absorção vibracional na região do infravermelho dos pós do composto $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopado e dopado com Eu^{3+} tratados termicamente a 1000°C . --- 29

Figura 4.1.4: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e (b) difração de elétron em uma área selecionada da amostra cristalina $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopada tratada termicamente a 1000 °C. -----	31
Figura 4.1.5: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e (b) Difração de elétron em uma área selecionada da amostra cristalina $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Eu^{3+} tratada termicamente a 1000 °C. -----	32
Figura 4.2.1: Reflectância difusa da amostra $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ (a) não dopada e (b) dopada com íons Eu^{3+} . A imagem inserida mostra o gráfico de $[F(R_\infty)hv]^2$ em função de hv , onde o <i>band gap</i> (E_g) é determinado pela intersecção do ajuste linear para altas energias e uma linha horizontal para $[F(R_\infty)hv]^2 = 0$. -----	34
Figura 4.2.2: (a) Espectro de excitação fotoluminescente das amostras cristalinas em pó de matriz $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopada e dopada com íons Eu^{3+} foram monitoradas as emissões em 455 e 612 nm. (b) espectro de emissão fotoluminescente da amostra pura sob excitação de 360 e 394 nm e da amostra dopada com Eu^{3+} sob excitação de 394 nm. (c) Diagrama dos níveis de energia do Eu^{3+} representando a absorção e emissões deste íon. -----	36
Figura 4.2.3: Curva de decaimento da emissão fotoluminescente do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} com um ajuste bi exponencial. -----	37
Figura 5.1.1: Difratoogramas de raios X da amostra sem dopante e dopada com Er^{3+} . O material possui fase cristalina, as posições dos picos estão de acordo com a ficha JCPDS número 71-1061 e são correspondes à fase pura de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$. -----	42
Figura 5.1.2: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e (b) Difração de elétron em uma área selecionada da amostra cristalina $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Er^{3+} tratada termicamente a 1000 °C. -----	43
Figura 5.1.3: Espectros de absorção na região do infravermelho da amostra sem dopante e dopada com Er^{3+} . -----	44
Figura 5.2.1: (a) Espectro de emissão da amostra de fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Er^{3+} quando excitada a 977 nm. A curva é a média de três curvas medidas sob as seguintes condições: tempo de integração igual a 0,4 s, incremento de 0,5 nm e fenda de emissão de 5 nm. (b) Diagrama dos níveis de energia do Er^{3+} representando a absorção e emissões deste íon. ----	46
Figura 5.2.2: (a) Espectro de emissão da amostra de fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Er^{3+} quando excitada a 378 nm, com tempo de integração de 0,5 s, incremento de 0,2 nm e fendas de excitação e emissão de 1 nm. (b) Diagrama dos níveis de energia do Er^{3+} representando a absorção e emissões deste íon. -----	46

- Figura 5.2.3:** Espectro de reflectância difusa da amostra de fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ (a) sem dopante e (b) dopada com Eu^{3+} . Os gráficos inseridos são usados para determinar o *band gap* dos materiais. ----- 48
- Figura 6.1.1:** Difractogramas de raios X para amostras da matriz $0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,34\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com Eu^{3+} e tratamentos térmicos de 800, 900 e 1000 °C. Nota-se fase cristalina de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ identificada pela ficha JCPDS número 29-0010 para tratamentos térmicos iguais ou superiores a 900 °C. ----- 51
- Figura 6.1.2:** Difractogramas de raios X para amostras da matriz $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com Eu^{3+} , $x=0,33; 0,50; 0,60; 0,66; 0,75$ e $0,8$, tratadas termicamente a 900 °C. ----- 52
- Figura 6.1.3:** a) Espectros de absorção para amostras da matriz $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} (a) para $x=0,66$ e diferentes tratamentos térmicos e (c) para diferentes valores de x e tratamento térmico à 900 °C. (b) Intensidade da área entre 2800 e 3800 cm^{-1} em função da temperatura e (d) Intensidade da área entre 2800 e 3800 cm^{-1} em função dos valores de x .-- 53
- Figura 6.1.4:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e espectros de difração de elétrons em uma área selecionada de nanopós da composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} e tratada termicamente a 900 °C. ----- 56
- Figura 6.2.1:** Espectros de emissão das amostras $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com Eu^{3+} quando excitadas a 394 nm, (a) para diferentes temperaturas de tratamento térmico e (b) para diferentes valores de x e tratamento térmico fixo à 900 °C. ----- 56
- Figura 6.2.2:** Intensidades relativas da emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ das amostras $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com Eu^{3+} para diferentes valores de x e diferentes tratamentos térmicos. ----- 58
- Figura 6.2.3:** Curva de decaimento do estado 5D_0 do íon Eu^{3+} para as amostras de composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (a) com $x=0,66$ e diferentes temperaturas de tratamento térmico e (c) com tratamento térmico à 900 °C e diferentes valores de x . (b) Logaritmo das curvas de decaimento da Figura 6.2.3(a) em função do tempo e (d) das curvas de decaimento da Figura 6.2.3(c) em função da concentração. ----- 59
- Figura 6.2.4:** Espectro de refletância difusa da amostra de composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} para (a) $x=0,33$ e T.T.= 900 °C, (b) $x=0,50$ e T.T.= 900 °C, (c) $x=0,60$ e T.T.= 900 °C, (d) $x=0,66$ e T.T.= 900 °C, (e) $x=0,75$ e T.T.= 900 °C, (f) $x=0,80$ e T.T.= 900 °C, (g) $x=0,66$ e T.T.= 800 °C e (h) $x=0,66$ e T.T.= 1000 °C. Os gráficos inseridos são resultados do método utilizado por Morales, 2007. O valor do *band gap* está na intersecção das duas retas pontilhadas. ----- 63

Figura 6.2.5: Comportamento do tempo de vida do estado 5D_0 do Eu^{3+} e do <i>band gap</i> (a) em função da temperatura de tratamento térmico da composição $0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,34\text{B}_2\text{O}_3$ e (b) em função da concentração (do valor de x) da composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$. -----	64
Figura 7.1.1: Difratomogramas de raios X dos pós $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ tratados termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ variando a concentração de (a) íons Yb^{3+} e (b) de íons Nd^{3+} . O padrão de difração da ficha JCPDS número 29-0010 é mostrado como referência. -----	68
Figura 7.1.2: Tamanho dos cristaltos da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ sintetizada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ em função da concentração de íons Yb^{3+} ou Nd^{3+} . -----	69
Figura 7.1.3: Parâmetros de cela da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ sintetizada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ em função da concentração de íons Yb^{3+} ou Nd^{3+} . -----	70
Figura 7.1.4: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e padrões de difração de elétrons em uma área selecionada de nanopós da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ Tratados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ para $1\text{Nd}^{3+}/2\text{Yb}^{3+}$ (a-d) e para $2\text{Nd}^{3+}/1\text{Yb}^{3+}$ (e-h). -----	71
Figura 7.2.1: Espectros fotoluminescentes normalizados de pós da composição $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ tratados termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$: (a) com 1% em mol de Nd^{3+} e mudando a concentração de Yb^{3+} e (b) com 1% em mol de Yb^{3+} variando a concentração de Nd^{3+} . Todos os espectros foram medidos à temperatura ambiente sob excitação de 804 nm . -----	73
Figura 7.2.2: Intensidades das emissões fotoluminescentes integradas de 930 a 1130 nm através dos espectros de emissão não normalizados e convertidos em número de onda em função das concentrações de Yb^{3+} e Nd^{3+} . -----	74
Figura 7.2.3: Sinal de decaimento fotoluminescente correspondente à transição $^2F_{5/2}\rightarrow^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} (emissão em 975 nm) e à transição $^4F_{3/2}\rightarrow^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} (emissão em 1080 nm) para diferentes concentrações de Yb^{3+} . -----	76
Figura 7.2.4: Sinal de decaimento fotoluminescente correspondente à transição $^2F_{5/2}\rightarrow^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} (emissão em 975 nm) e à transição $^4F_{3/2}\rightarrow^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} (emissão em 1080 nm) para diferentes concentrações de Nd^{3+} . -----	77
Figura 7.2.5: Comportamento do tempo de vida das emissões em 975 e 1080 nm da amostra $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopada com uma relação de $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ variando a concentração de (a) Yb^{3+} e (b) Nd^{3+} . -----	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.1: Modos da frequência de vibração das amostras de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_3$ não dopada e dopada com Eu^{3+} obtidos pelas posições das bandas nos espectros da Figura 4.1.3. Os valores encontrados neste trabalho foram comparados aos trabalhos de Meinhold e col., 2000 e Voll e col., 2002. -----	30
Tabela 4.2.1: Valores determinados para a taxa do decaimento radiativo de A_{0J} ($J=1, 2$ e 4) e A_T , tempo de vida radiativo (τ_{rad}) e experimental (τ_{exp}), eficiência quântica (q) e parâmetros de <i>Judd-Ofelt</i> Ω_1 e Ω_2 para a fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Eu^{3+} . -----	39
Tabela 5.1.1: Valores dos módulos dos vetores primitivos a , b e c obtidos pelos difratogramas das amostras $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}:\text{Er}^{3+}$, $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ e pela ficha JCPDS número 71-1061. -----	43
Tabela 5.1.2: Identificação das bandas de absorção na região do infravermelho encontradas na Figura 5.1.3. -----	45
Tabela 6.1.1: Valores dos módulos dos vetores primitivos a , b e c obtidos pela ficha JCPDS número 29-0010 e pelos difratogramas de raios X das amostras de composição $0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,34\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com Eu^{3+} e tratadas termicamente a 900 ou 1000 °C. -----	51
Tabela 6.1.2: Identificação das bandas de absorção na região do infravermelho encontradas na Figura 6.1.3(a) e (b). -----	55
Tabela 6.2.1: Razão R_{21} para diferentes concentrações e diferentes tratamentos térmicos da amostra $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} . -----	58
Tabela 6.2.2: Tempo de vida do estado 5D_0 do íon Eu^{3+} obtidos para todas as amostras da composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$. -----	60
Tabela 6.2.3: Valores determinados para a taxa do decaimento radiativo de A_{0J} ($J=1, 2$ e 4) e A_T , tempo de vida radiativo (τ_{rad}) e experimental (τ_{exp}), eficiência quântica (q) e parâmetros de <i>Judd-Ofelt</i> Ω_1 e Ω_2 para a composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} .-----	61
Tabela 6.2.4: <i>Band gap</i> para diferentes concentrações e diferentes tratamentos térmicos da amostra $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} . -----	65

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	2
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 LED's	7
2.2 LED's brancos	8
2.2.1 <i>Adição cromática</i>	8
2.2.2 <i>RGB</i>	9
2.2.3 <i>Defeitos na matriz</i>	10
2.3 Íons terras-raras	11
2.4 Matrizes Aluminogermanato	16
2.5 Matrizes Aluminoborato	17
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.1 Processo Sol/gel e Método Pechini	19
3.2 Processo de síntese	20
3.2.1 <i>Síntese da fase $Al_6Ge_2O_{13}$ sem dopante e dopada com Eu^{3+} ou Er^{3+}</i>	20
3.2.2 <i>Síntese do composto $xAl_2O_3+(1-x)B_2O_3$ dopada com Eu^{3+} e da fase $Al_4B_2O_9$ dopada com Nd^{3+}/Yb^{3+}</i>	21
3.3 Técnicas de caracterização	23
3.3.1 <i>Difração de raios X</i>	23
3.3.2 <i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier</i>	23
3.3.3 <i>Microscopia eletrônica de alta resolução e difração de elétrons</i>	23
3.3.4 <i>Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)</i>	23
3.3.5 <i>Espectroscopia de reflectância difusa</i>	23
3.3.6 <i>Espectroscopia de emissão fotoluminescente</i>	24
3.3.7 <i>Medidas de tempo de vida dos íons Eu^{3+}</i>	24
3.3.8 <i>Medidas de tempo de vida dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+}</i>	24
CAPÍTULO 4 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE NANOCRISTAIS DE $Al_6Ge_2O_{13}$ DOPADOS COM ÍONS Eu^{3+}	26
4.1 Propriedades estruturais e microestruturais: resultados e discussões	26
4.2 Propriedades ópticas: resultados e discussões	33
4.3 Conclusões parciais	40

CAPÍTULO 5 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE NANOCRISTAIS DE $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ DOPADOS COM ÍONS Er^{3+}	41
5.1 Propriedades estruturais e microestruturais: resultados e discussões	41
5.2 Propriedades ópticas: resultados e discussões	45
5.3 Conclusões parciais	49
CAPÍTULO 6 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DO SISTEMA BINÁRIO $x\text{Al}_2\text{O}_3-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ DOPADOS COM Eu^{3+}	50
6.1 Propriedades estruturais e microestruturais: resultados e discussões	50
6.2 Propriedades ópticas: resultados e discussões	56
6.3 Conclusões parciais	65
CAPÍTULO 7 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE NANOCRISTAIS DE $\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_9$ DOPADOS COM $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	66
7.1 Propriedades estruturais e microestruturais: resultados e discussões	67
7.2 Propriedades ópticas: resultados e discussões	72
7.3 Conclusões parciais	80
CAPÍTULO 8 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	81
LISTA DE PUBLICAÇÕES REALIZADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA TESE	83
APÊNDICE A	84
REFERÊNCIAS	85

RESUMO

A presente tese tem como principal objetivo estudar matrizes nanocristalinas de compostos germanatos e boratos contendo íons lantanídeos visando aplicações em fotônica, especialmente emissores de luz (fósforos). Foram preparadas pelo processo sol-gel e método dos precursores poliméricos (método Pechini), amostras com as seguintes composições: $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ sem dopante e dopada com 1% em mol de Eu^{3+} ou Er^{3+} , tratadas termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com 1% em mol de Eu^{3+} para valores de x iguais a 0,33; 0,50; 0,60; 0,66; 0,75 e 0,80 e tratamentos térmicos de 800, 900 ou $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e a fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopada com $x\text{Nd}^{3+}/y\text{Yb}^{3+}$ (onde $x,y = 1,0; 1,1; 1,2; 1,4; 1,8; 0,1; 2,1; 4,1$ e $8,1$) tratada termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras na forma de pós nanoestruturados foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise térmica e microscopia eletrônica de transmissão. Coletou-se também espectros de refletância difusa e emissão óptica fotoluminescente sob excitação de 394 nm para amostras dopadas com íons Eu^{3+} , de 378 e 977 nm para amostras dopadas com íons Er^{3+} , de 804 nm para amostras dopadas com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e 365 nm para amostras sem dopantes. A amostra aluminogermanato dopada com íons Er^{3+} ou Eu^{3+} apresentou a fase cristalina $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ identificada com a ficha JCPDS número 71-1061 após tratamentos térmicos a altas temperaturas. Espectros de absorção na região do infravermelho mostraram grupos AlO_4 , AlO_6 e GeO_4 . A amostra $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Eu^{3+} quando excitada em 394 nm apresentou emissão no vermelho e uma análise do espectro mostrou que o terra-rara se localizava em um ambiente homogêneo e de baixa simetria. A amostra $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Er^{3+} quando excitada em 977 nm , apresentou emissão com largura à meia altura em torno de 48 nm . O *band gap* foi determinado e seus valores variaram entre $4,19$ e $4,30\text{ eV}$. A amostra de composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} apresentou a fase cristalina $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ identificada com a ficha JCPDS número 29-0010. Grupos AlO_6 , AlO_4 , BO_4 e BO_3 foram identificados pelos espectros de absorção na região do infravermelho. Os espectros de emissão na região do visível mostraram um ambiente homogêneo de baixa simetria e a amostra com maior emissão foi a de composição $0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,34\text{B}_2\text{O}_3$ tratada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ ($x=0,66$). Foi medido o tempo de vida da transição do estado 5D_0 dos íons Eu^{3+} , e seus valores estão entre $1,4$ e $2,1\text{ ms}$. O *band gap* das amostras também foi determinado e seus valores ficaram entre $3,72$ e $4,42\text{ eV}$. Nas amostras dopadas com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, uma eficiente transferência de energia entre os íons foi observada e a melhor concentração relativa dos terras-raras foi de 1Nd^{3+} para 2Yb^{3+} . Em suma, os materiais estudados são excelentes candidatos para aplicação como luminóforos em diversas tecnologias, tais como diodos emissores de luz (LED's) e *displays*.

ABSTRACT

The objective of this thesis is study aluminogermanate and aluminoborate compounds containing lanthanide ions for photonic applications, especially light emitting diodes, as phosphors. Samples were prepared by sol-gel and polymeric precursor method (Pechini method). It was studied pure and doped $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ with 1 mol% Eu^{3+} or Er^{3+} , heat treated at 1000 °C; 1 mol% Eu^{3+} doped $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$, for x values: 0.33; 0.50; 0.60; 0.66; 0.75 and 0.80 under heat treatments at 800, 900 or 1000 °C; and the $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ phase with $x\text{Nd}^{3+}/y\text{Yb}^{3+}$, where x, y = 1, 0; 1, 1; 1, 2; 1, 4; 1, 8; 0, 1; 2, 1; 4, 1 and 8, 1, heat treated at 900 °C. The powders samples were characterized by X-ray diffraction, infrared vibrational spectroscopy, thermal analysis, and transmission electron microscopy. Diffuse reflectance spectra and photoluminescence emissions were collected under excitation at 394 nm for Eu^{3+} doped samples, at 378 and 977 nm for Er^{3+} doped samples, at 804 nm for $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped samples and at 365 nm for pure samples. The Er^{3+} or Eu^{3+} doped aluminogermanate sample presented the $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ crystalline phase identified by JCPDS card number 71-1061 after annealings at high temperatures. Absorption spectra in the infrared region showed Al-O-Ge and Al-O type bonds. The Eu^{3+} doped $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ samples when excited at 394 nm showed red emission and the spectra analysis lead us to conclude that the lanthanides were located in a homogeneous environment with low symmetry. The Er^{3+} doped $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ sample showed emission band in the infrared region with full width at half maximum of around 48 nm when excited at 977 nm. The band gap values were determined being between 4.19 and 4.30 eV. The Eu^{3+} doped $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ compositions presented the crystalline phase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ identified by JCPDS card number 29-0010. AlO_6 , AlO_4 , BO_4 and BO_3 groups were identified by FTIR technique. For these compositions, the emission spectra in the visible region showed a homogeneous environment with low symmetry. The Eu^{3+} doped $0.66\text{Al}_2\text{O}_3+0.34\text{B}_2\text{O}_3$ sample possess the highest photoluminescence emission, after heat treatments at 900 °C. The lifetime of the $\text{Eu}^{3+} \ ^5D_0$ excited level were between 1.4 and 2.1 ms, depending on the B_2O_3 concentration and annealing temperature. The optical band gap was also determined having values between 3.72 and 4.42 eV. The $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ samples present an efficient energy transfer between lanthanide ions and the best relative concentration was $1\text{Nd}^{3+} / 2\text{Yb}^{3+}$. The decay time of the emission at 1080 nm (975 nm) as function the Nd^{3+} concentration shows a maximum value around 120 μs at concentration of 4 mol% (around 200 μs for 2 mol%). On the other hand, changing the Yb^{3+} concentration, the maximum decay time for emission at 1080 nm (975 nm) was around 100 μs (175 μs) for 1 mol% of Yb^{3+} . In short, the materials studied are excellent candidates for application as luminophores in various technologies, such as LED's and displays.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A comunidade científica tem grande interesse em materiais inorgânicos dopados com íons terras-raras devido as suas propriedades ópticas. Estes materiais são usados para aplicações em guias de ondas planares, amplificadores ópticos, memórias ópticas, diodos emissores de luz, *lasers* do estado sólido, células fotovoltaicas e telas de dispositivos eletrônicos (*displays*) (FARIA FILHO e col., 2015, NUNZI CONTI e col., 2006 e MARTUCCI e col., 1998). No presente trabalho os esforços se concentraram na busca de materiais para aplicação em diodos emissores de luz.

O Diodo Emissor de Luz, mais conhecido como *Light Emitting Diode* (LED), é um diodo semicondutor de junção do tipo p-n, ou seja, é uma camada de um material semicondutor do tipo n (com portadores de cargas negativas – elétrons livres) unido a uma camada de um material semicondutor do tipo p (com portadores de cargas positivas – buracos ou ausência de elétrons). Quando energizado com uma corrente elétrica este material emite radiação, ou seja, o LED pode ser considerado como um conversor de energia elétrica em luminosa. A radiação emitida pelo LED consiste de uma banda estreita do espectro eletromagnético e é considerada monocromática (SZE, 1981). Esta característica permite inúmeras aplicações, como por exemplo, têm sido amplamente utilizados em componentes microeletrônicos como sinalizadores, em lâmpadas, lanternas e faróis de automóveis para iluminação, em televisores, painéis eletrônicos de alta definição e *displays* em geral para formação de imagens e ainda em alguns modelos de semáforos como luminóforos nas cores verde, amarelo e vermelho (HELD, 2008 e SZE, 1981).

Em 1962, Nick Holonyak, obteve o primeiro LED que emitia radiação dentro da região do espectro eletromagnético visível (no vermelho). No fim da década de 60, obteve-se o primeiro LED amarelo e em 1975 ocorreu o surgimento do LED verde. Nos anos 80, com o avanço da tecnologia dos semicondutores, os LED's reduziram de tamanho, ganharam novos formatos e maior intensidade do brilho da luz. Mas foi somente 31 anos depois da obtenção do LED vermelho, em 1993, que o pesquisador Shuji Nakamura desenvolveu o primeiro LED na outra ponta do espectro visível, na região do azul e, por consequência deste feito, foi desenvolvido no mesmo ano o primeiro LED branco. Foi devido a esta nova obtenção, considerada um marco na aplicabilidade destes componentes, que os LED's deixaram de ser popularmente conhecidos apenas como sinalizadores de ligado ou desligado em equipamentos

eletrônicos e passaram a ser empregados em inúmeras aplicações tecnológicas como as citadas anteriormente (GUIMARÃES, 2012 e HELD, 2008).

Estes pequenos componentes eletrônicos possuem longa vida útil (em torno de 100000 horas), o que implica em custo de manutenção reduzido para produtos que usem tal tecnologia. Operam em baixa voltagem, o que diminui os riscos do instalador, possuem alta eficiência quântica (consomem pouca energia) e, por ser uma tecnologia do estado sólido, são mais resistentes a impactos e vibrações. Como a luz que emitem é uma estreita banda do espectro eletromagnético, implicam em dispositivos de formação de imagem com cores vivas e saturadas, sem a presença de radiação ultravioleta e de radiação infravermelha. A expectativa é de que estas características sejam melhoradas ainda mais e que o preço de fabricação do material ativo seja reduzido, conseqüentemente também a redução do preço do produto final. O LED promete ser cada vez mais uma solução econômica, eficiente e sustentável. As lâmpadas de LED, mesmo sendo mais caras que as lâmpadas fluorescentes, halógenas e incandescentes, são economicamente viáveis (FUJITA e col., 2005).

Como foi dito, o LED possui emissão considerada monocromática, implicando que o LED branco não é um simples diodo semiconductor como o LED vermelho, amarelo ou azul, pois a emissão branca é uma banda larga em toda região do visível. O LED branco é, na verdade, um diodo semiconductor revestido por um material fósforo que quando é incidido por luz azul, converte-a em luz branca (GUIMARÃES, 2012 e HELD, 2008). Nos últimos anos, tem-se estudado materiais cerâmicos e vitro-cerâmicos dopados com íons terras-raras para serem usados como materiais fósforos em dispositivos emissores de luz (FUJITA e col., 2005, GOUVEIA-NETO e col., 2007 e LIN e col., 2011).

Uma das maneiras de se ter um LED branco, é cobrir um LED emissor de luz azul com uma camada de material fósforo, que emite luz amarela quando excitado com luz azul. A mistura da luz amarela com a azul resulta em luz branca (FUJITA e col., 2005). Outra forma de LED branco surgiu com o advento dos LED's emissores na região do ultravioleta (UV-LED's) (HAYAKAWA e col., 2003; NAKAMURA e col., 1997 e NISHIDA e col., 2003). Vários íons terras-raras absorvem no ultravioleta próximo e emitem no visível (vermelho (Er^{3+} , Pr^{3+} e Sm^{3+}), verde (Tb^{3+} e Er^{3+}) e azul (Tm^{3+} , Ce^{3+} e Dy^{3+})) (HE e col., 2009). Ao realizar combinações específicas de íons terras-raras em matrizes cerâmicas, obtém-se luz branca em um único meio material (KIM e col., 2004 e LIN e col. 2011).

Os LED's brancos constituídos de LED's azuis recobertos por luminóforos amarelos possuem baixo índice de reprodução de cor devido à adição monocromática e fraca estabilidade da temperatura da cor devido à deterioração do fósforo luminescente, contudo

possuem uma alta eficiência luminosa. Já os LED's brancos constituídos de UV-LED's combinados a luminóforos RGB¹ (que possuem emissão no vermelho, verde e azul) possuem excelente índice de reprodução de cor, porém são de baixa eficiência luminosa (GUIMARÃES, 2012 e KIM e col., 2004).

Os LED's que possuem emissão branca devido à luminóforos RGB podem ser formados por um diodo semiconductor que emite na região do ultravioleta (UV-LED) como foi mostrado anteriormente, ou por um diodo que emite na região do infravermelho (IV-LED) (DOWNING e col., 1996 e GOUVEIA-NETO e col., 2007). Neste último caso, o fósforo deve ser um material composto por emissores que sejam compatíveis com o processo de conversão ascendente (*up-conversion*)². Quanto ao fósforo, material de revestimento, este pode ser inorgânico (com dopagem de terras-raras como foi citado anteriormente) ou orgânico (FENG e col. 2001 e HE e col. 2009). Os materiais orgânicos possuem grande variedade de cores de emissão e maior eficiência comparado aos inorgânicos, contudo os fósforos inorgânicos são mais estáveis que os orgânicos (LIN e col., 2011).

Outra classe de LED são os que possuem a combinação de UV-LED's com luminóforos que emitem uma larga banda na região do espectro visível; esta emissão se deve a defeitos estruturais ou centros de cor em matrizes amorfas fosforescentes. Este tipo de LED branco é ecologicamente mais sustentável pois não contém metais pesados (GREEN e col., 1997 e HAYAKAWA e col., 2003).

Os LED's atuais possuem boas propriedades estruturais e ópticas e avançam rapidamente para um máximo teórico (em média a cada dois anos dobram sua eficiência e a cada década reduzem seu preço pela metade). Contudo, necessita-se de novos estudos para que as propriedades citadas acima sejam melhoradas e como consequência disto, haja um aumento da qualidade e do preço dos compostos disponíveis comercialmente. (FUJITA e col., 2005).

No presente trabalho foi estudado primeiramente matrizes de aluminogermanato, $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$, sem dopante e dopadas com 1% em mol de Eu^{3+} , buscando um material de baixo custo de produção, com rota de síntese simples e com eficiente emissão na região do vermelho. A escolha de íons európio como dopantes foi devido a sua propriedade de sonda estrutural, que será explicada no próximo capítulo. Posteriormente, a mesma matriz foi

¹ Esta sigla é um acrônimo das palavras red, green e blue da língua inglesa. Em português significam vermelho, verde e azul, respectivamente.

² Onde a radiação emitida (visível) será mais energética do que a radiação absorvida (infravermelho).

dopada com 1% em mol de Er^{3+} , possibilitando o uso deste material como emissor na região do verde e do infravermelho.

Matrizes de aluminoboratos também foram objetos de estudo na substituição do Ge_2O pelo B_2O_3 , reduziu-se o custo de produção e a rota de síntese foi facilitada. A composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com 1% em mol de Eu^{3+} foi sintetizada para diferentes valores de x (0,33; 0,50; 0,60; 0,66; 0,75 e 0,80) e para diferentes temperaturas de tratamento térmico (800, 900 e 1000 °C). Os difratogramas de raios X das amostras de aluminoborato descritas acima mostraram a presença de uma fase cristalina ortorrômbica, a $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Esta fase foi sintetizada com diferentes proporções de dois dopantes (Nd^{3+} e Yb^{3+}) e as relações de transferência de energia entre estes íons foi avaliada. Em todas as etapas deste trabalho, para as diferentes composições, sempre foi realizado um estudo estrutural, microestrutural e óptico, buscando aplicações ópticas.

Em suma, os objetivos desta tese foram: sintetizar pelo processo sol-gel a fase cristalina $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com íons terras-raras (1% em mol de Eu^{3+} ou 1% em mol de Er^{3+}) e avaliar a contribuição deste material para aplicação em sistemas emissores de luz; sintetizar através do método dos precursores poliméricos (método Pechini) amostras da composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com 1% em mol de Eu^{3+} para os seguintes valores de x : 0,33; 0,50; 0,60; 0,66; 0,75 e 0,80 e obter a composição que melhor dispersa os terras-raras e apresenta a melhor expressão óptica para aplicação em sistemas emissores de luz; sintetizar através do método Pechini amostras da fase cristalina $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopadas com a combinação $x\text{Nd}^{3+}/y\text{Yb}^{3+}$ (com $x,y = 1,0; 1,1; 1,2; 1,4; 1,8; 0,1; 2,1; 4,1$ e $8,1$), entender as transferências energéticas entre estes íons e avaliar a contribuição deste material para aplicação em emissores de luz.

As seções 2.4 e 2.5 trarão informações mais detalhadas sobre as composições de estudo e de materiais similares já estudados por outros pesquisadores, levando a compreensão do porquê das composições mencionadas anteriormente serem alvos de estudo neste trabalho. Ressalta-se que a preparação e caracterização das composições citadas acima são inéditas e promissoras para aplicações tecnológicas, o que justifica esta tese.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LED's (GARCÍA SOLÉ, J e col., 2005; KUZMANY, 2009 e MALVINO, 1987)

O material sólido é constituído de uma quantidade expressiva de átomos iguais e o princípio de exclusão de *Pauli* diz que cada estado de energia permitido pode ser ocupado apenas por um elétron, implicando que para átomos a distâncias muito próximas, ocorre um alargamento dos níveis de energia, assim surge o conceito de banda de valência e de condução. Da diferença de energia entre as bandas (*Band Gap*) advêm a definição de material isolante (~maior que 5 eV), semiconductor (~menor que 5 eV) e condutor (sem *band gap*) (Não há um consenso entre a comunidade científica a cerca destes valores de definição do material).

O semiconductor pode ser dopado com “impurezas”, por exemplo, como o caso clássico do cristal de silício (Si), no qual o átomo constituinte deste sólido possui quatro elétrons na camada de valência, ou seja, para se tornar estável compartilha com cada um de outros quatro átomos vizinhos, um de seus elétrons da camada de valência e um elétron da camada de valência do átomo vizinho (ligação covalente).

Ao inserir nesta rede um átomo de Arsênio (As), o qual possui 5 elétrons na última camada, o átomo em questão irá fazer apenas 4 ligações e isto implicará que um de seus elétrons da camada de valência ficará livre. Os átomos que desempenham esta função são chamados de impurezas doadoras e um semiconductor dopado com este tipo de impureza é um semiconductor do tipo-n (com excesso de elétrons).

Se a rede for dopada com Índio (In), o qual possui três elétrons na camada de valência, nas ligações covalentes faltará um elétron a ser compartilhado com um dos átomos de silício, isto implicará em um semiconductor do tipo-p, ou seja, portador de cargas positivas (lacunas) que são na verdade ausência de elétrons. Os átomos que desempenham a função representada pelo índio são chamados de impurezas aceitadoras.

O diodo é obtido da junção de um semiconductor do tipo-n com um do tipo-p (junção p-n). Logo após esta junção, ocorrerá que os elétrons excedentes no semiconductor tipo-n irão, por difusão, alcançar o semiconductor tipo-p e preencher as lacunas que estão próximas da interface de divisão destes dois materiais. Desta maneira serão formados íons positivos (As^+) no semiconductor tipo-n e íons negativos (In^-) no semiconductor tipo-p próximos à junção. Estes íons positivos e negativos, diferente dos elétrons, estão presos à rede e não podem se

mover, criando assim um campo elétrico que irá se opor ao movimento de difusão dos elétrons, ou seja, uma barreira de potencial. A região próxima à interface fica saturada de elétrons livres e lacunas e é chamada de camada de depleção.

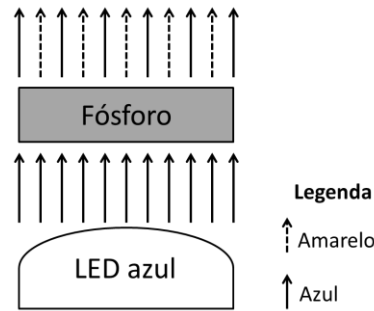
Este diodo pode ser conectado a uma fonte de tensão, é a chamada polarização inversa, quando a fonte de tensão positiva está no lado n e a negativa no lado p, ou seja, os pólos da fonte externa atraem os portadores livres majoritários aumentando a camada de depleção (aumentando a barreira potencial). Tem-se também a polarização direta, onde a fonte de tensão positiva está do lado p e a negativa do lado n; neste caso, se a tensão aplicada ao material for maior que a barreira potencial, os elétrons terão energia suficiente para ultrapassarem esta barreira, implicando na passagem de corrente elétrica pelo material. Quando o elétron atinge o semiconductor do tipo-p e preenche uma lacuna (indo para a banda de valência) haverá emissão de radiação; esta radiação é considerada monocromática e este é o princípio de funcionamento do LED.

2.2 LED's brancos (HELD, 2008)

2.2.1 Adição cromática

No início da década de 90 foi desenvolvido o primeiro LED branco que era, na verdade, um LED azul revestido por uma camada fosfórica emissora de radiação amarela quando excitada na região do azul (Figura 2.2.1); por adição cromática do azul com o amarelo a radiação percebida pelo olho humano é branca. Este tipo de LED foi o que predominou em aplicações tecnológicas durante, praticamente, duas décadas, contudo eles diminuían sua eficiência quando expostos a condições extremas, como temperaturas muito altas. Fujita e col., 2005, visando melhorar as propriedades deste tipo de LED, desenvolveram um fósforo vitro-cerâmico de matriz $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ dopado com Ce sintetizado a temperaturas entre 1200 a 1500 °C. Uma emissão de cor branca e eficiente, muito próxima a do LED comercial, foi observada quando o fósforo foi excitado por um LED azul. Este mostrou resistência a altas temperaturas, alta umidade e longo tempo de vida útil, sendo promissor para aplicações práticas.

Figura 2.2.1: Representação do funcionamento do LED branco por adição cromática da luz azul com a luz amarela.

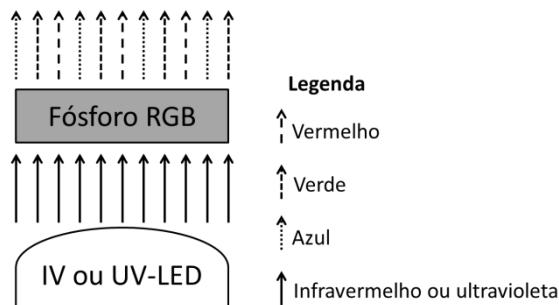


Fonte: FARIA FILHO, F.M.

2.2.2 RGB

Outros tipos de LED's branco são os que emitem na região do ultravioleta (UV-LED's) ou aqueles que emitem na região do infravermelho (IV-LED's) revestidos por um fósforo que emite as três cores primárias (vermelho, verde e azul – sistema RGB) e a emissão destas três cores juntas resulta na luz branca (Figura 2.2.2).

Figura 2.2.2: Representação do funcionamento do LED branco que são IV ou UV-LED's revestidos por fósforos RGB.



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Os convencionais LED's azuis com revestimento fosfórico emissor na região do amarelo (YAG dopado com Ce) não possuem um índice de reprodução de cor³ tão alto quando comparado com outros tipos de LED branco como é o caso do UV-LED revestido pelo fósforo RGB de $Ba_3MgSi_2O_8$ dopado com Eu^{3+} e Mn^{2+} . Este material foi estudado por Kim e col., 2004, e os resultados mostram uma luz branca quente com um índice 3% maior na

³ Indica de 0 a 100 o grau de fidelidade com que as cores são reproduzidas em uma determinada fonte de luz, sendo que 100 é dado para a luz do sol.

reprodução da cor e maior estabilidade quando comparado aos convencionais, entretanto possuem menor eficiência.

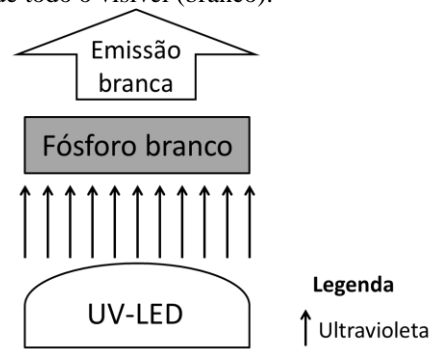
Lin e col., 2011, sintetizaram uma amostra de composição $38,8\text{CaO}+36,2\text{Al}_2\text{O}_3+5,8\text{Al}+29,2\text{GeO}_2$ dopada com 1% em mol de Er^{3+} e 2% em mol de Eu^{3+} . Eles observaram um material que emite as três cores primárias quando excitada na região do ultravioleta (vermelho- Eu^{3+} , verde- Er^{3+} e azul-defeitos proveniente da ausência de oxigênio relacionado ao germânio) e, como consequência da emissão destas três cores juntas, o branco. Eles observaram ainda que os íons Er^{3+} transferiam energia para os íons Eu^{3+} .

Outra opção é usar IV-LED revestido por fósforo RGB. Gouveia-Neto e col., 2007, estudaram o vidro de $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ triplamente dopado com Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} que emite na região do visível pelo processo de *up-conversion*. Em tal processo, a absorção de dois ou mais fótons em sequência conduz a emissão de luz em um comprimento de onda menor do que o comprimento de onda de excitação. Tem-se ainda os chamados LED's orgânicos, que são comumente revestidos por fósforos orgânicos; este tipo de material tem apresentado um alto rendimento quântico, porém baixa estabilidade e durabilidade térmica quando comparado a outros tipos de LED (HE e col., 2009 e FENG e col., 2001). Por isso estudamos a fase pura $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ e o composto binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ dopados com íons terras-raras para possíveis aplicações como fósforos RGB.

2.2.3 Defeitos na matriz

Outro tipo de LED branco são os UV-LED's revestidos por fósforos que emitem uma banda larga na região de todo o espectro eletromagnético visível (branco) devido defeitos na matriz como, por exemplo, vacâncias de oxigênio (Figura 2.2.3). LED's deste tipo possuem alta emissividade, são estáveis e menos tóxicos ao meio ambiente. Hayakawa e col., 2003, prepararam uma amostra de aluminossilicato ($10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-90SiO}_2$) tratada a temperatura aproximada de $500\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera do ar ambiente e obteve um rendimento quântico da emissão de 66,5 % aproximadamente. Guimarães, 2012, preparou uma amostra com matriz $1\text{Y}_2\text{O}_3+3\text{Al}_2\text{O}_3+4\text{B}_2\text{O}_3$ tratada termicamente a $250\text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente tratada duas vezes em cerca de $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, uma vez em atmosfera de N_2 e outra em O_2 e como resultado obteve a emissão de uma luz fria com rendimento quântico de $91 \pm 5\%$, sendo maior que dos atuais LED's comerciais.

Figura 2.2.3: Representação do funcionamento do LED branco que são UV-LED's revestidos por um fósforo emissor em uma banda larga na região de todo o visível (branco).



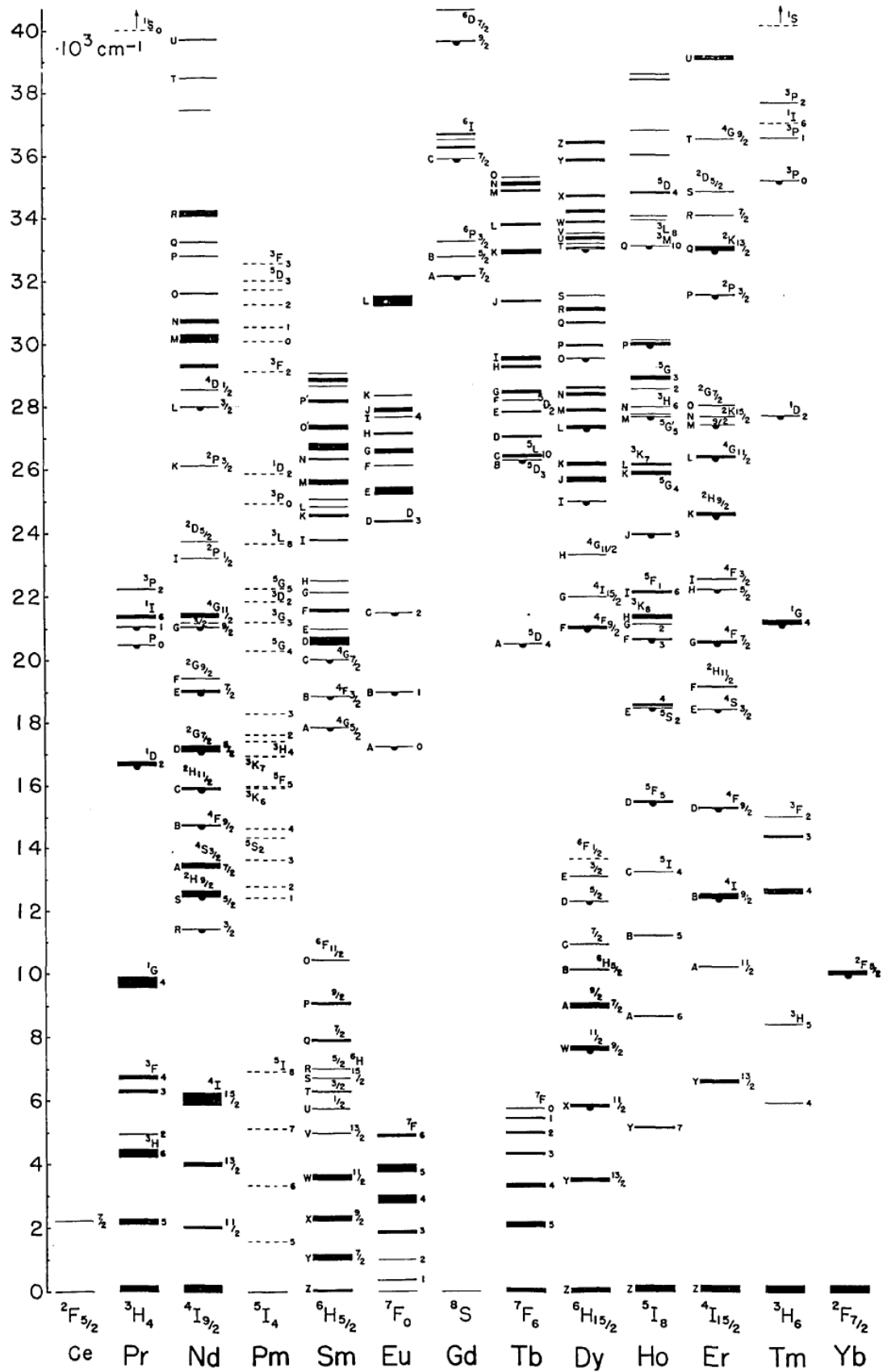
Fonte: FARIA FILHO, F.M.

2.3 Íons Terras-raras (CAMARGO, 2003; EISBERG e RESNICK, 1979; LEVINE, 1975 e KAPALYANSII e MACFARLNE, 1987)

Os íons terras-raras possuem um grande número de níveis de energia que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível. Com exceção do Escândio e do Ítrio, todos os terras-raras são da família dos lantanídeos, sua propriedade mais relevante é possuir a subcamada 4f incompleta (exceto Itérbio e Lutécio) e blindada pelas subcamadas 5s e 5p. Sendo assim, as camadas que participam das ligações do elemento são as 6s e 5d. A configuração atômica típica dos terras-raras é: $[\text{Xe}] 4f^{n-z} 5d^z 6s^2$, com n de 1 a 14 e z=0 ou 1. São comuns como íons trivalentes, mas também são encontrados como bivalentes, monovalentes e em alguns casos como íons tetravalentes. Os elétrons destes elementos obedecem à função de distribuição de densidades de probabilidades radiais segundo a teoria de *Hartree* para um sistema não perturbado.

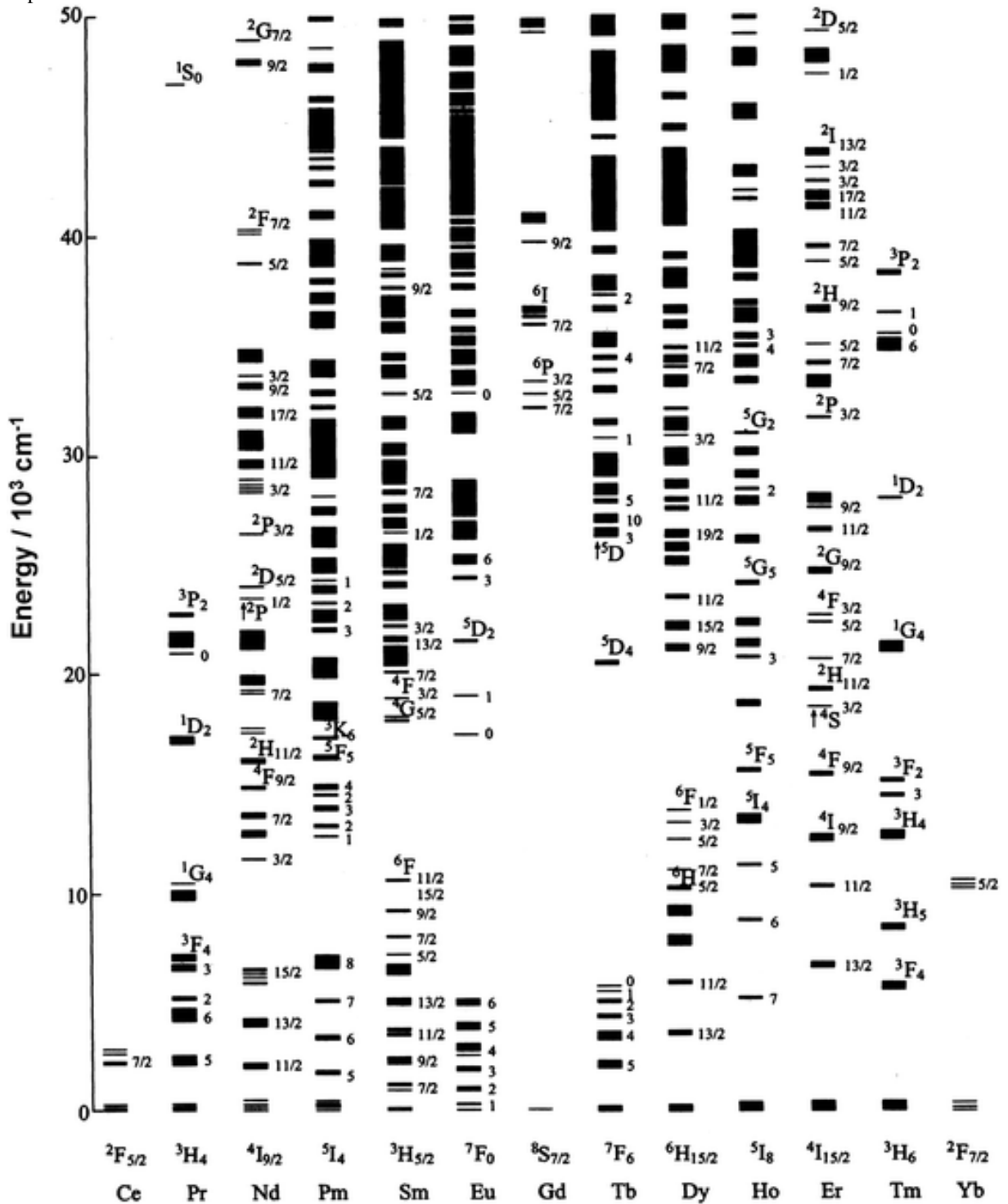
Um estudo teórico dos níveis de energia destes elementos considerando um átomo com elétrons submetidos a um potencial central, interação eletrostática ou coulombiana entre os elétrons, interação entre o momento magnético de spin dos elétrons e o momento magnético orbital não é suficiente para descrever os espectros de emissão obtidos experimentalmente. Isto porque os espectros terão formas diferentes quando em matrizes diferentes e a origem desta diferença decorre do fato de que os íons terras-raras na matriz hospedeira não poderão mais ser considerados isolados, pois existe um campo cristalino do meio hospedeiro que causa deslocamento e divisão de linhas espectrais, o que chamamos de efeito *Stark*. A Figura 2.3.1 representa os níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes observados experimentalmente para duas matrizes hospedeiras diferentes: (a) um cristal de LaCl_3 e (b) um cristal de LaF_3 .

Figura 2.3.1(a): Níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes em um cristal de LaCl₃ observados experimentalmente.



Fonte: DIEKE e CROSSWHITE, 1963

Figura 2.3.1(b): Níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes em um cristal de LaF_3 observados experimentalmente.



Fonte: CARNALL e col., 1989

Sabe-se pela mecânica quântica que, de acordo com a regra de seleção de *Laporte*, transições entre estados de mesma paridade são proibidas por dipolo-elétrico. Desta forma, transições $4f \rightarrow 4f$ violariam as regras de seleção ($\Delta L=0, \pm 1$ e $\Delta J=0, \pm 1$), contudo estas transições ocorrem e com alta intensidade (exemplo: transição $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} ($\Delta L=6$

e $\Delta J=6$). Uma proposta que resolveu esta incoerência foi considerar que os estados 4f dos íons terras-raras trivalentes não seriam puros, mas sim, que as transições nos terras-raras seriam melhor descritas como uma “mistura” de estados da configuração $4f^n$ e 5d. Desta maneira, a paridade dos estados resultantes desta mistura não seria mais bem definida como para os estados puros, e assim as transições poderiam ser atribuídas a um mecanismo de dipolo-elétrico forçado (QUIRINO, 2003). Esta teoria foi formulada independentemente por *Judd* e *Ofelt* e ela descreve perfeitamente tais transições (JUDD, 1962 e OFELT, 1962) (Vide Apêndice A).

Na análise de um espectro de emissão deve-se estar atento a outro fenômeno relevante, o alargamento. Temos, geralmente, dois tipos de alargamento que ocorre nos espectros de transição. Quando a linha de cada átomo individual é alargada de maneira igualitária, o alargamento é dito homogêneo. Este normalmente ocorre devido à interação entre fônons e átomos da matriz e pode ser chamada de colisão. A ocorrência de uma colisão provoca uma mudança aleatória de fase nas funções de onda do átomo que, por sua vez, causa uma mudança aleatória de fase na parte oscilante do momento de dipolo elétrico com relação à onda eletromagnética incidente. Não havendo interação coerente entre um átomo e uma onda eletromagnética, o átomo não perceberá a onda como monocromática, mas sim apresentando certa dispersão. O alargamento homogêneo ocorre também devido a emissão espontânea, sendo este denominado alargamento natural. Ambas perturbações conduzem a um alargamento *Lorentziano* da transição eletrônica.

Já o alargamento é dito não homogêneo quando conduz a uma distribuição espectral das transições eletrônicas, gerando um alargamento da emissão macroscópica, sem alterar o alargamento da emissão individual de cada átomo e, portanto, resulta em uma linha alargada para o sistema, mas sem o alargamento da linha individual dos átomos. Este é, normalmente, devido a diferentes campos locais não homogêneos (variações locais na vizinhança dos átomos opticamente ativos). Estas variações locais do campo cristalino conduzem a uma perturbação das posições energéticas dos subníveis devido ao efeito *Stark* (citado anteriormente), afetando diretamente a frequência das transições atômicas. O alargamento é, usualmente, representado por uma Gaussiana e sua largura depende diretamente do grau de não homogeneidade dos sítios atômicos no material e da temperatura (a população dos subníveis *Stark* varia em função da temperatura segundo a estatística de *Boltzmann*).

Quanto ao íon Er^{3+} , ele é um elemento com baixa seção de choque de emissão na região do visível e do infravermelho próximo. O érbio possui três transições características: uma em torno de 525 nm (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), uma em torno de 547 nm (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e outra em

torno de 1530 nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Esta terceira transição é muito importante por permitir que o Er^{3+} seja utilizado em amplificadores de luz na região de 1500 e 1600 nm em fibras ópticas usadas em telecomunicação.

Já o íon Eu^{3+} é um elemento com alta seção de choque de emissão na região do vermelha/laranja e possui cinco transições características no visível: em torno de 577 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$), 591 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 614 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), 651 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$) e 695 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) (SILVA, 2010). Em geral, os fósforos vermelhos comerciais são óxidos dopados com Eu^{3+} ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$). Além disso, o íon Eu^{3+} é frequentemente utilizado como sonda estrutural quando dopado tanto em estrutura cristalina quanto em estrutura amorfa devido às suas transições ópticas bem características (REISFELD e col, 2000).

Sistemas baseados em emissões de íons Yb^{3+} sensibilizados por íons Nd^{3+} têm recebido muita atenção da comunidade científica devido às suas potenciais aplicações como concentradores de energia solar e *lasers* de alta energia. Múltiplas bandas de absorção do Nd^{3+} na região do UV-próximo intensificam a absorção de luz solar promovendo a emissão do Yb^{3+} em torno de 978 nm (SONTAKKE, e col., 2012). Por outro lado, a emissão intensa da larga banda de emissão do Yb^{3+} viabiliza o uso deste composto em *lasers* de pulsos ultracurtos para reações de fusões termonucleares (LUOEI e col., 2010a). Alguns materiais duplamente dopados com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tem sido sintetizados e a transferência de energia entre os dois íons avaliada.

Rakov e Maciel, 2014, estudaram a fluorescência do Yb^{3+} produzida por uma eficiente transferência de energia do Nd^{3+} usando pós cristalinos de silicato de ítrio (Y_2SiO_2) preparados por reação de combustão. Lupei e col., 2010b, investigaram a transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} em cerâmicas transparentes e os resultados mostraram que a energia de transferência depende fortemente da quantidade de Yb^{3+} . Recentemente, amostras de TiO_2 dopado com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mostraram uma forte fotoluminescência na região do infravermelho centrada em 978 nm, a qual revelou uma eficiente transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} nesta matriz (GARSKAITE, 2013). Monocristais de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ foram crescidos pelo método de *Czochralski* e foi constatado que nessa matriz, uma energia de transferência muito eficiente ($\text{Nd}^{3+}({}^4F_{3/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}({}^2F_{5/2})$).

Além disso, fósforos luminescentes de $\beta\text{-Na}(\text{Y}_{1,5}\text{Na}_{0,5})\text{F}_6$ dopados com Nd^{3+} , Yb^{3+} , Ho^{3+} foram sintetizados. Nestes compostos, emissões no verde e no vermelho devido a íons Ho^{3+} foram observadas sob excitação de 808 e 980 nm de um laser de diodo (WANG e col., 2009). Vários outros trabalhos relatam as potencialidades de materiais dopados com Nd^{3+} e/ou

Yb^{3+} devido as suas aplicabilidades em dispositivos ópticos (SUGIMOTO e col., 1995; MAJCHROWSKI, e col., 2010; JIA, e col., 2009; DEKKER e col., 2004 e REISFELD e col., 1981).

No que diz respeito à melhoria das propriedades ópticas dos terras-raras, em primeiro lugar é necessária uma redução ou eliminação de processos não radiativos, que são responsáveis pelo *quenching* (supressão) da luminescência. O relaxamento multifônon representa um processo não radiativo significativo e, conseqüentemente, a escolha e o controle da estrutura da matriz é crucial para melhorar a eficiência dos processos radiativos. A presença habitual de grupos OH e a sua dificuldade de eliminação é um problema relevante nos materiais feitos pelo processo sol-gel. Por exemplo, Yan e col., 1995, relataram que mais da metade dos grupos OH em amostras vitro-cerâmicas dopadas com Er^{3+} podem estar acoplados com estes íons promovendo um *quenching* de luminescência no infravermelho próximo devido à ocorrência de decaimentos não radiativos. Outro parâmetro importante está relacionado com a concentração de terras-raras e sua distribuição na matriz, onde as interações íon-íon dão origem a processos não radiativos como migração de energia, relaxamento cruzado, reduzindo consideravelmente a luminescência (YAN e col., 1995 e PISARSKI e col., 2003).

2.4 Matrizes Aluminogermanato

Os materiais germanatos são amplamente utilizados na fabricação de guias de onda devido à sua alta transmissão óptica no visível e no infravermelho próximo, bem como a possibilidade de modificação estrutural por radiação ultravioleta (CHIASERA e col., 2013; JANG e col., 1999; SHIGEMURA e col., 1999; KIM e col., 2005 e RAJNI e col., 2006).

Faria Filho e col., 2013, ao estudarem a emissão do Er^{3+} na região do infravermelho sintetizaram pelo processo sol-gel amostras de composição $(1-x)(0,79\text{SiO}_2+0,30\text{Al}_2\text{O}_3) + x\text{GeO}_2$ ($x=0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$ e $0,50$) dopadas com 1% em mol de Er^{3+} e tratando-as em diferentes temperaturas (800, 850, 900, 950, 1000 e 1050 °C). As amostras com tratamento térmico superiores ou iguais a 950 °C apresentaram a fase cristalina $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$.

Esta fase, por sua vez, apresenta grande potencial como matriz hospedeira de íons terras-raras, contudo não se encontraram na literatura trabalhos de estudo óptico desta composição. Esta fase cristalina é caracterizada por uma estrutura ortorrômbica contendo alta concentração de íons alumínio, o que pode permitir a incorporação notável de íons terras-raras

em substituição aos íons Al^{3+} . Estes materiais têm potencial para aplicações em *lasers* do estado sólido, LED's, amplificadores ópticos e *displays*.

Várias rotas de síntese foram descritas na literatura para a produção da fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$. Michel e col., 1996, obtiveram a fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ por reação de estado sólido a 1500 °C durante 15 horas usando $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e GeO_2 como precursores. Voll e col., 2002, estudaram as propriedades estruturais dos pós de Al_2O_3 e GeO_2 prensados em pastilhas e tratados termicamente à 1325 °C durante 15 horas.

Meinhold e Mackenzie, 2000, obtiveram pós aluminogermanatos utilizando como precursores o AlCl_3 e o $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ pelo processo sol-gel com tratamento térmico a 1370 °C por 1 hora. A rota sol-gel tem sido usada para produzir amostras homogeneamente dopadas (GRANDI e col., 2003), geralmente usando TEOG[$\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] como um precursor do germânio (JANG e col., 1999 e JING e col., 2006). A maior parte das sínteses relatadas utilizam temperaturas elevadas ou alcóxidos de germânio. Os alcóxidos de germânio são caros e altamente sensíveis à umidade atmosférica, aumentando o grau de dificuldade da síntese.

Como as propriedades óticas desta fase, $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$, nunca foram estudadas anteriormente, no presente trabalho os cálculos estequiométricos foram feitos objetivando a fase pura $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$. A amostra foi sintetizada pelo processo sol-gel tendo como precursores o nitrato de alumínio e o óxido de germânio. O nitrato de alumínio é um composto químico de baixo custo, não tóxico ao meio ambiente e um dos elementos base de diodos do mercado que operam na região do ultravioleta. O óxido de germânio custa menos que seus alcóxidos e fora pouco relatado na síntese de materiais fósforos, embora o germânio seja muito utilizado atualmente na eletrônica e em muitos estudos como componente de matrizes dopadas com Er^{3+} (HENG e col., 2005; MARTUCCI e col., 1998 e CONTI, 2006). Foram sintetizados a fase pura de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ sem dopante, dopada com 1% em mol de Er^{3+} e dopada com 1% em mol de Eu^{3+} .

2.5 Matrizes Aluminoborato

Embora alguns materiais boratos (cristalinos e amorfos) apresente grande potencial em aplicações ópticas, eles não foram tão explorados. Os materiais boratos apresentam uma larga transparência na região do infravermelho próximo e do ultravioleta e alta solubilidade de íons terras-raras. É notório que a estabilidade química e mecânica, assim como a solubilidade dos materiais boratos são melhoradas com a adição de óxido de alumínio (MAIA e col., 2008; MAIA e col., 2009 e HEMONO e col., 2006). Aluminoboratos são materiais cerâmicos

notáveis com alto módulo de elasticidade e tensão de tração, além de baixa propriedade de expansão térmica, o que é atrativo para optoeletrônica (ZHANG e col., 2006).

Por estas razões, foi estudada a composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com 1% em mol de Eu^{3+} com $x=0,33; 0,50; 0,60; 0,66; 0,75$ e $0,80$. Para amostras com tratamento térmico a altas temperaturas, observou-se a formação da fase cristalina $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Poucos artigos tratam da síntese e estudo de suas propriedades estruturais, e menos ainda, trabalhos que explorem o seu potencial em aplicações ópticas (ZHANG e col., 2006, LI e col., 2006, TAO e col., 2007, WANG e col., 2008 e ZHENG e col., 2011). A fase ortorrômbica $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ possui grande potencial para compor materiais que sejam resistentes à oxidação e que sejam isolantes térmicos (ZHANG e col., 2006). Alguns autores sintetizaram esta fase na forma de nanofios e de nanotubos e suas propriedades mecânicas foram estudadas (LI e col., 2006; ELSSFAH e col., 2007; TAO e col., 2007 e WANG e col., 2008).

Zhang e col., 2006, descreveram a produção de nanobastões cristalinos de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ via uma rota química simples à temperatura de $1050\text{ }^\circ\text{C}$ sob a atmosfera do ar. Os nanobastões possuíam um diâmetro uniforme de 30 a 50 nm e comprimentos maiores que 1000 nm. Li e Chang, 2006, obtiveram cristais simples de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ na forma de nanofios e nanotubos sobre substratos de safira recobertos por um filme de alumínio usando o método de deposição de vapor químico entre 750 e $850\text{ }^\circ\text{C}$. Todas as nanoestruturas possuíam um diâmetro de 10 a 500 nm e comprimentos de 300 a 2000 nm.

TAO e col., 2007, usaram um método de combustão para sintetizar nanofios de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ e verificaram um alto módulo de elasticidade e dureza desta amostra. Whang e col., 2008, sintetizaram através de precursores amorfos, compostos de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ com diâmetros em torno de 400 nm e comprimento de 3000 a 5000 nm. Zheng e Chen, 2011, produziram nanopartículas de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopadas com Eu^{2+} de diâmetro entre 20 e 50 nm através de uma reação do estado sólido a $850\text{ }^\circ\text{C}$ objetivando um material fósforo. Neste trabalho foi feito um estudo estrutural, microestrutural e óptico da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopada com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, visto que esta estrutura não tenha sido amplamente explorada na comunidade científica, apesar de sua potencialidade em aplicações ópticas. Não foi encontrado nenhum trabalho anterior a este onde a fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ tenha sido dopada com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Processo Sol-gel e Método Pechini

Estas rotas têm emergido como singulares e poderosas para síntese de diversos materiais. As grandes vantagens são: custo reduzido em relação a processos convencionais (métodos físicos) e possibilidade de produção de novos materiais, antes impossibilitados por métodos convencionais. Inúmeras aplicações surgiram na utilização de materiais produzidos pelo processo sol-gel e/ou método Pechini: sensores bioquímicos, lasers de estado sólido, materiais para a óptica linear e não linear, entre outros (ATTIA, 1994 e LIVAGE, 1992).

O sol-gel consiste no processo de obtenção de materiais inorgânicos ou híbridos, orgânico-inorgânicos, no qual ocorrem reações de hidrólise e condensação para a formação de partículas coloidais da ordem de 1-100 nm suspensas em um meio líquido (sol) e posterior formação de uma rede tridimensional (gel). O resultado final deste processo é um gel, mas este pode ser tratado termicamente dependendo do fim que se deseja do material (particulado, poroso ou denso).

Já o método Pechini que se baseia na formação de uma rede polimérica orgânica, a ideia básica por trás do método é reduzir a mobilidade de complexos metálicos distribuindo-os homogeneamente numa cadeia polimérica através de um agente polimerizante, um poliálcool (ex.: etilenoglicol, sorbitol, manitol). Os complexos metálicos⁴ são formados por cátions metálicos e agentes quelantes⁵, que neste caso são moléculas de um ácido alfa-hidroxicarboxílico (ex.: ácido cítrico). Faz parte deste método os tratamentos térmicos: a 400 °C para calcinação e a altas temperaturas para eliminação de compostos orgânicos, para cristalização e organização da rede. A imobilização dos complexos metálicos numa rede polimérica orgânica rígida pode reduzir as segregações de certos íons durante o processo de decomposição do polímero em altas temperaturas. Os resultados finais deste método são sempre óxidos metálicos. Neste trabalho, usaremos tanto a metodologia sol-gel coloidal como Pechini.

⁴ Composição química formada por um íon metálico, receptor de elétrons, ligado a uma ou várias moléculas de outra substância.

⁵ Substância doadora de elétrons que se liga a um cátion metálico de maneira a formar uma ou mais estruturas anelares.

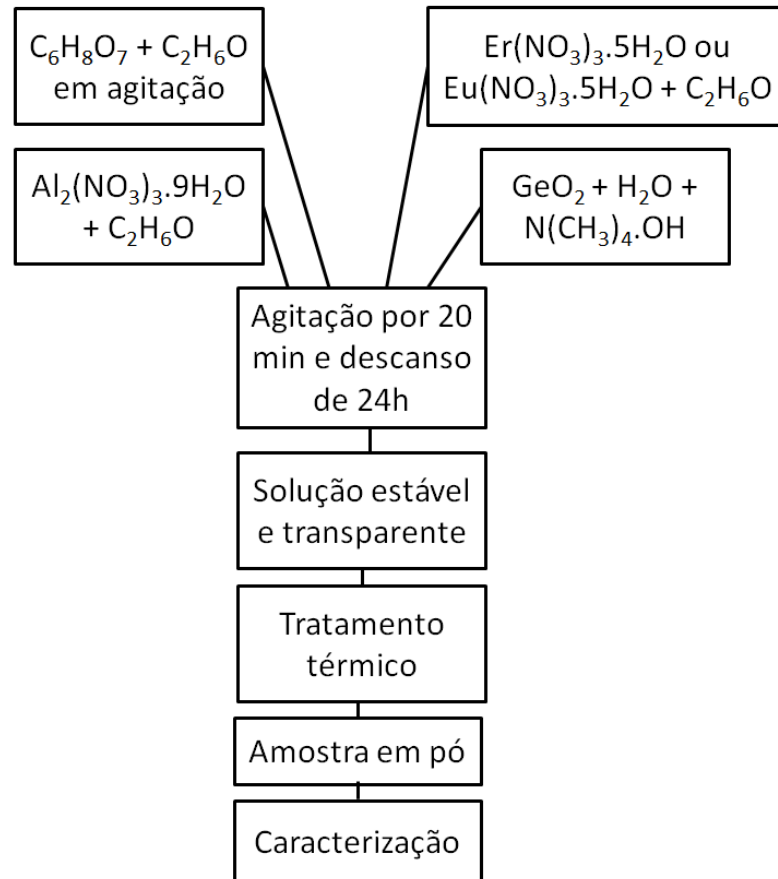
3.2 Processo de síntese

3.2.1 Síntese da fase $Al_6Ge_2O_{13}$ sem dopante e dopada com Eu^{3+} ou Er^{3+}

Através do processo sol-gel foram obtidos sóis transparentes. O processo de síntese pode ser visto em forma de fluxograma na Figura 3.2.1. Sobre um agitador com rotação constante e vigorosa, o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, 99,5%) foi diluído em etanol (C_2H_6O , 99,5%) durante 30 minutos. Ao mesmo tempo, o nitrato de alumínio nonahidratado ($Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98,0%) e o precursor do terra-rara (ou nitrato de érbio pentahidratado ($Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 99,9%), ou nitrato de európio pentahidratado ($Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 99,9%)), separadamente, foram diluídos também em etanol. Em capela e com agitação constante e vigorosa, o dióxido de germânio (GeO_2 , 99,998%) foi diluído em água (H_2O) e hidróxido de tetrametilamônio ($N(CH_3)_4 \cdot OH$, 25% de volume em H_2O), mais conhecido como TMAH, a razão volumétrica entre este composto e a água foi de 3/2. Posteriormente e nesta ordem, as soluções de alumínio e de érbio/európio foram acrescentadas à solução de ácido cítrico que permaneceu em alta agitação. Esta foi levada a capela, acrescentou-se a solução de germânio e ficou em agitação por mais 20 min. A solução final ficou em descanso por 24 h resultando em sóis estáveis e transparentes.

Foram feitos alguns tratamentos térmicos: no primeiro, a solução foi levada à temperatura de 150 °C em um período de 24 h para que ocorresse gelificação (hidrólise e condensação), no segundo à temperatura de 400 °C também em um período de 24h para que ocorresse calcinação (liberação de material orgânico). A amostra resultante dos tratamentos acima possuía a forma de pó; este foi desaglomerado em um almofariz de ágata e levado a um terceiro tratamento térmico a 1000 °C por um período de 1 h. Em todos estes procedimentos térmicos foram utilizados a atmosfera do ar ambiente. O tratamento térmico tem como objetivo fazer com que as amostras percam grupos hidroxilas e sejam densificadas, pois a presença de grupos hidroxilas (OH) na amostra reduz significativamente a emissão do terra-rara (MAIA, 2006 e XIANG, 2000).

Figura 3.2.1: Síntese da fase pura de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Eu^{3+} ou Er^{3+} . O ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e os nitratos ($\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) são dissolvidos em etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) separadamente, ao mesmo tempo o óxido de germânio (GeO_2) é diluído em TMAH ($\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$) e água (H_2O). Todos estes reagentes já diluídos são misturados em agitação constante e vigorosa durante 20 min, ficam em descanso por 24 h e resulta em uma solução estável e transparente.



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

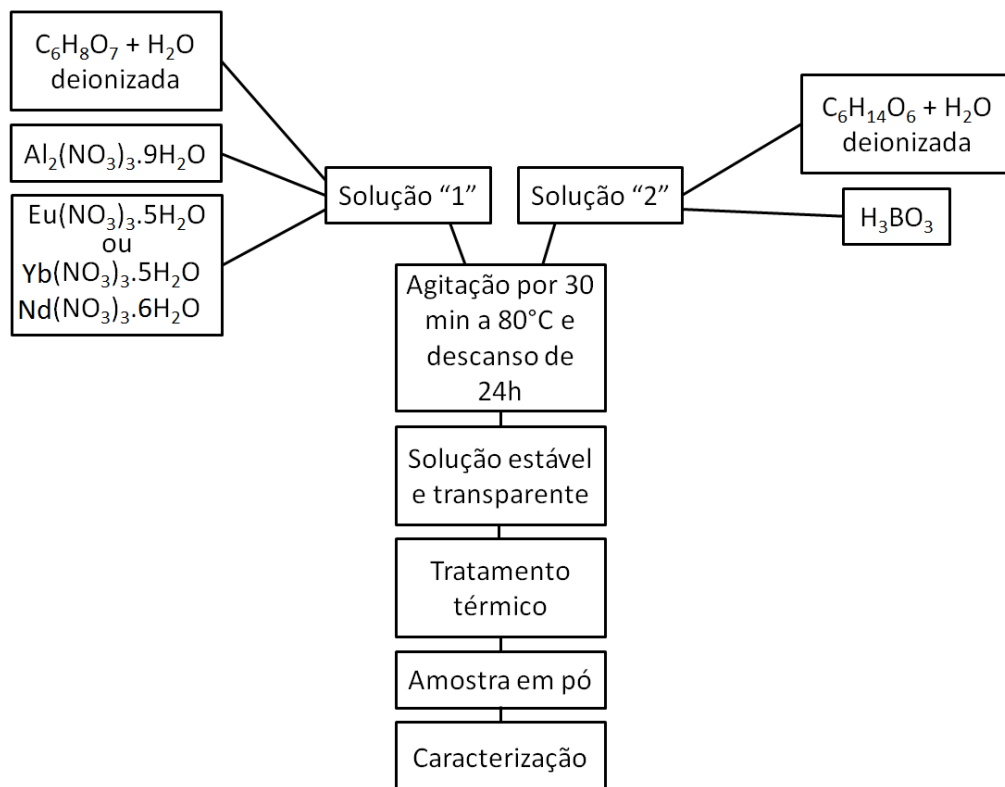
3.2.2 Síntese do composto $x\text{Al}_2\text{O}_3 + (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopado com Eu^{3+} e da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopada com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

O método de síntese utilizado foi o Pechini modificado (MAIA, 2006). Sobre um agitador com rotação constante e vigorosa, o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99,5%) foi diluído em água (H_2O) deionizada, posteriormente foram acrescentados o nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98,0%) e o nitrato de európio pentahidratado ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99,9%) ou nitrato de itérbio pentahidratado ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99,9%)/nitrato de neodímio hexahidratado ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%), respectivamente até serem completamente diluídos. Esta foi chamada de solução “1”. Paralelamente o d-sorbitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, 98,0%) foi diluído em água (H_2O) deionizada e posteriormente o ácido bórico

(H_3BO_3 , 99,5%) foi diluído nesta solução, que foi chamada de “2”. As soluções “1” e “2” foram misturadas e a solução final permaneceu em agitação constante e vigorosa a uma temperatura de 80 °C por 30 min. Em seguida, esta ficou em repouso por 24 h, resultando em um sol transparente e estável que, posteriormente, passou por tratamentos térmicos (Figura 3.2.2).

O primeiro tratamento térmico foi à temperatura de 150 °C e o segundo à temperatura de 400 °C, ambos por um período de 24 h. Após estes tratamentos térmicos, as amostras apresentaram-se na forma sólida, então, foram moídas e levadas a um terceiro tratamento térmico a 700 °C por 24 h em atmosfera controlada de gás oxigênio (O_2). Por fim, realizou-se tratamentos térmicos nas diferentes temperaturas: 800, 900 ou 1000 °C por 1 h. O tratamento térmico intermediário, com temperatura controlada, combinado com o último tratamento a temperaturas mais altas, reduzem eficientemente a concentração de grupos hidroxilas (OH) nestes materiais aluminoboratos (MAIA, 2006).

Figura 3.2.2: Síntese da matriz $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} e da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopada com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. O ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) foi dissolvido em água deionizada (H_2O), posteriormente os nitratos se somaram a esta solução e esta foi chamada de “1”. Ao mesmo tempo o d-sorbitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$) foi dissolvido também em água deionizada (H_2O) e depois acrescido com ácido bórico (H_3BO_3), chamado de solução “2”. As duas soluções foram misturadas, agitadas por 30 minutos a 80 °C. A solução foi colocada em descanso por 24 h e foram obtidos uma solução transparente e estável.



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

3.3 Técnicas de Caracterização

3.3.1 Difração de raios X: Devido a questões técnicas e disponibilidade, os experimentos foram realizados em dois difratômetros de raios X. Um deles disponível na Central Analítica do IQ/UFG, foi fabricado pela Shimadzu modelo XRD-6000, tendo como fonte de raios X um tubo de cobre operando com tensão de 40kV, a configuração usada foi Theta/2Theta e velocidade de varredura de 2,0°/min e pós de Si foram utilizados como padrão externo. O outro equipamento está disponível no CRTi, foi fabricado pela Bruker, modelo D8 Discover, equipado com um tubo de cobre operando à 40 kV e 40 mA e acoplado com um monocromador Johansson para $K_{\alpha 1}$. A geometria Bragg-Brentano foi usada com um detector unidimensional Lynxeye e passos de 0,005° ficando 1 segundo em cada passo. Neste equipamento, pós de *corundum*⁶ foram utilizados como padrão externo.

3.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier: O equipamento utilizado foi o Spectrum 400 FT-IR e FT-NIR fabricado pela PerkinElmer. Os experimentos foram realizados no intervalo médio de 4000 – 400 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} e 56 espectros foram coletados para obtenção de uma média. Para a realização das medidas foi necessário diluir a amostra em brometo de potássio (KBr), na proporção de 2 mg de amostra para 200 mg de KBr. Equipamento disponível tanto no GFM/IF/UFG como na Central Analítica do IQ/UFG.

3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e Difração de elétrons: Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução e padrões de difração de elétrons foram obtidos utilizando o microscópio JEOL disponível no LabMic/UFG, modelo JEM 2010, operando a 200 keV.

3.3.4 Análise termogravimétrica (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA): Curvas de TGA e DTA foram coletadas simultaneamente em um equipamento fabricado pela Setaram, modelo LABSYS EVO e disponível no GFM/IF/UFG. Para tais medidas, utilizou-se fluxo contínuo de O_2 (20 mL/min), razão de aquecimento de 10 °C/min, amostras na forma de pós com massa inicial de ~20 mg e cadinhos de platina foram usados como suporte da amostra e referência.

⁶ Mineral a base de óxido de alumínio.

3.3.5 Espectroscopia de refletância difusa: O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro fabricado pela PerkinElmer, modelo Lambda WB1050 UV/Vis/NIR e foi usado o acessório Praying Mantis[®] para coleta de espectros de refletância difusa. O equipamento está disponível do GFM/IF/UFG e possui uma lâmpada halógena com emissão entre 175 e 320 nm, uma lâmpada com filamento de tungstênio com emissão entre 320 e 3300 nm. Há 3 detectores: uma fotomultiplicadora operando de 175 a 860 nm, um fotodetector de InGaAs operando de 860 a 1800 nm e outro de PbS operando de 1800 a 3300 nm. Os experimentos foram realizados no intervalo de 250 a 1800 nm.

3.3.6 Espectroscopia de Emissão Fotoluminescente: O fluorímetro usado foi fabricado pela HORIBA-Jobin Yvon, modelo Fluorolog FL3-221. Além de usar a lâmpada de xenônio de 450W (do próprio equipamento), usou-se também como fonte de excitação um laser de diodo CW externo fabricado pela Crystalaser, modelo DL 980-300-T, com emissão centrada em 977 nm e potência de 100 mW. Todos disponíveis no GFM/IF/UFG.

3.3.7 Medidas de tempo de vida dos íons Eu^{3+} : Foi utilizado o fluorímetro fabricado pela HORIBA-Jobin Yvon, modelo Fluorolog FL3-222 pertencente ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara/SP. Como fonte de excitação foi usado uma lâmpada de xenônio pulsada com largura de pulso $<5 \mu s$ e as fendas de emissão e excitação foram fixadas para ter resolução espectral de 2 nm.

3.3.8 Medidas de tempo de vida dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} : Medidas de decaimento fotoluminescente em 975 nm dos íons Yb^{3+} e em 1080 nm dos íons Nd^{3+} foram realizadas utilizando como fonte de excitação um oscilador óptico paramétrico (OPO), operando em 804 nm, bombeado pelo segundo harmônico de um laser de Nd:YAG (7 ns, 5 Hz). O feixe OPO foi focalizado sobre a amostra usando uma lente com distância focal de 10 cm. O sinal fotoluminescente emitido pela amostra foi coletado usando outra lente com distância focal de 10 cm ao longo da direção de 45° com relação à direção de propagação do laser de excitação. O sinal fotoluminescente foi selecionado usando um monocromador com resolução de 0,2 nm e detectado com um fotodetector com resposta de nanossegundos, estando acoplado a um computador e conectado a um osciloscópio digital (com largura de banda de 100 MHz). Dois filtros RG850 foram usados para rejeitar a luz de excitação espalhada. Para as medidas ópticas, as amostras na forma de pós foram gentilmente pressionadas em um suporte metálico

(5 mm de diâmetro e 2 mm de altura). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

CAPÍTULO 4 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE NANOCRISTAIS DE $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ DOPADOS COM ÍONS Eu^{3+}

Em 2015, Faria Filho e colaboradores sintetizaram um composto ternário de SiO_2 - Al_2O_3 - GeO_2 dopado com Er^{3+} e estudaram suas propriedades estruturais e ópticas. Ao ser tratada a temperaturas entre 950 e 1050 °C obtiveram cristalitos de estrutura ortorrômbica da fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dispersos em sílica amorfa. O sistema apresentou forte emissão luminescente na região do infravermelho próximo. Gao e col., 2007, produziu pó cerâmico do composto $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ pelo método de co-precipitação usando como precursores $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Com base nestes estudos preliminares, propomos nesta tese sintetizar compostos de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ puros e dopados com íons Eu^{3+} pelo processo sol-gel através de uma rota simples e de baixo custo, quando comparada a outras metodologias, como a utilizada por Gao e col., 2007. Foram utilizados como precursores GeO_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e como solvente e catalizadores o hidróxido de tetrametilamônio e etanol. As propriedades estruturais, microestruturais e ópticas destas amostras foram estudadas visando aplicações como fósforos para *displays*.

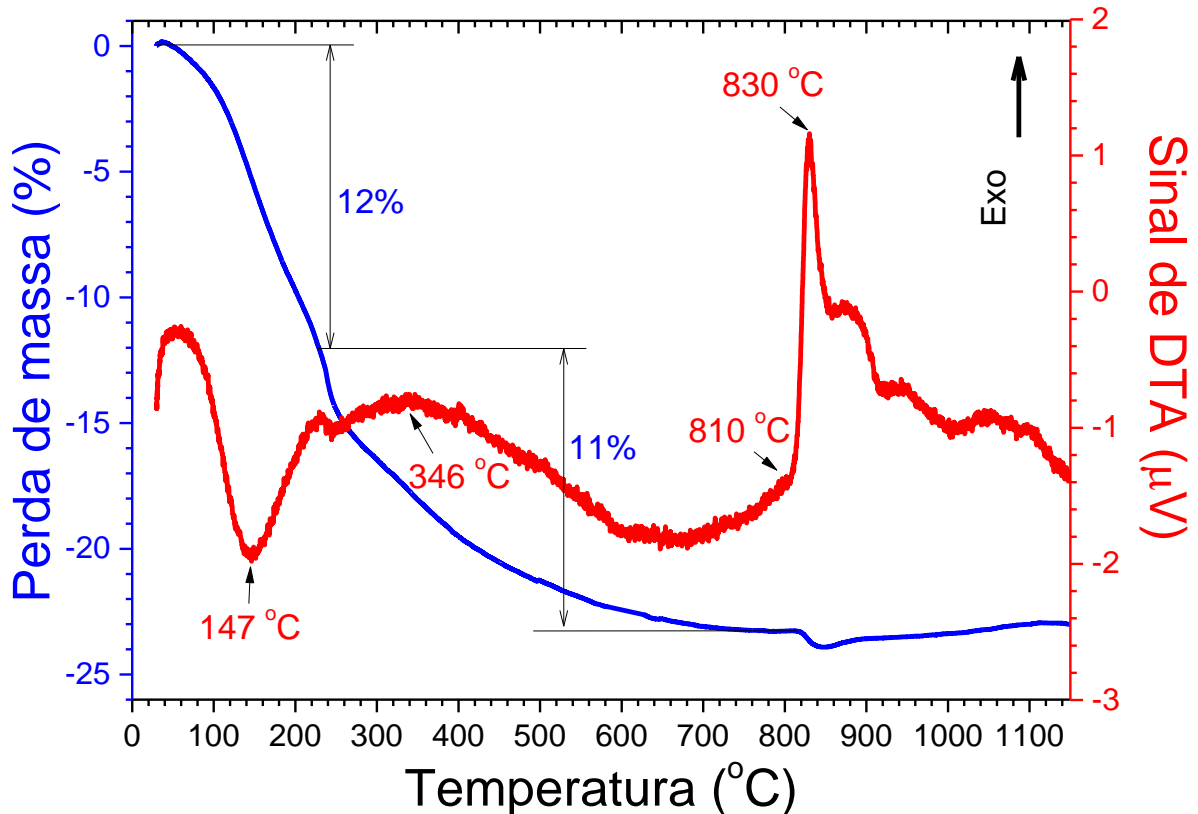
4.1 Propriedades estruturais e microestruturais: resultados e discussões

A Figura 4.1.1 mostra curvas de TG e DTA do composto $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopado com Eu^{3+} previamente calcinada a 400 °C. Embora a técnica seja semiquantitativa, variações de massas foram medidas com precisão. As curvas de TG revelaram perdas de massa, as quais foram relacionadas a reações endotérmicas ou exotérmicas indicadas pela curva de DTA. Estas reações ocorrem em três situações: primeiramente, devido à eliminação da água absorvida (pico em torno de 147 °C – processo endotérmico) com perda de massa de 12%, posteriormente, devido à oxidação do carbono e sua eliminação na forma de CO e CO_2 (reação de combustão, pico largo em torno de 346 °C – processo exotérmico) com uma perda de massa de 11% e, finalmente, devido ao processo de cristalização que se inicia em torno de 810 °C com um pico centrado em torno de 830 °C (processo exotérmico); a esta última reação é atribuída à formação da fase cristalina $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$.

No processo de cristalização, a massa da amostra reduz em torno de 1% devido à eliminação de carbonos e/ou grupos hidroxilas remanescentes que estavam fortemente ligados aos metais. Seguindo com o aumento de temperatura, nota-se um aumento gradual de massa

provavelmente devido à absorção de oxigênios da atmosfera (reação de oxidação residual). Alguns estudos sobre mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) mencionam que a relação entre grupos tetraédricos e octaédricos é dependente da temperatura de aquecimento (SOARES e col., 2007).

Figura 4.1.1: Curvas de TG e DTA do composto $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopado com Eu^{3+} previamente calcinado a 400°C .



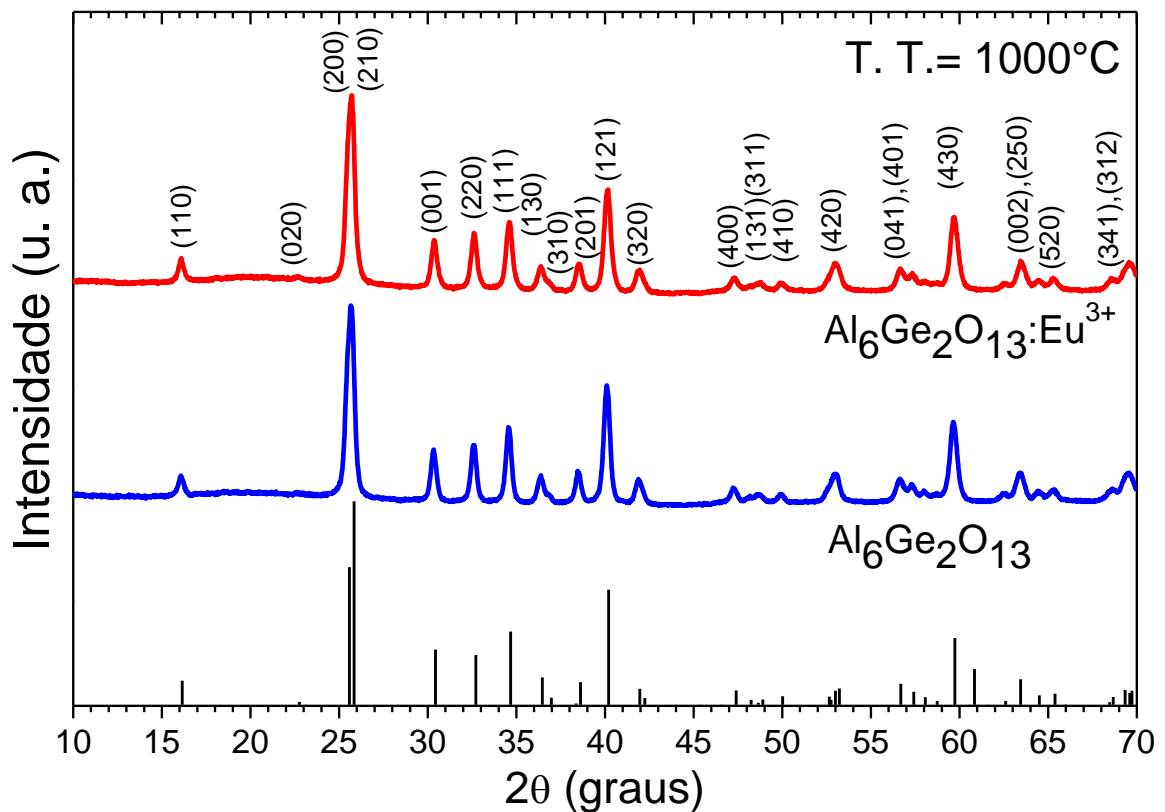
Fonte: FARIA FILHO, F.M.

A Figura 4.1.2 mostra difratogramas de raios X do composto $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopado e dopado com Eu^{3+} tratados termicamente a 1000°C . O padrão de difração da ficha JCPDS (*Joint Committee Powder Diffraction Standard*) número 71-1061 foi acrescentado à Figura para comparação. Quando tratada termicamente a 1000°C , a amostra apresentou cristalização apenas da fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ de estrutura ortorrômbica e grupo espacial *Pbam* (55) (estrutura tipo mulita).

Baseado nos dados obtidos dos difratogramas da Figura 4.1.2 (posições dos picos e índices de Miller dos planos difratados) e usando o programa Rede 93 desenvolvido por Paiva Santos e col., 1989, foram calculados os seguintes parâmetros de cela: $a = 7,61(2) \text{ \AA}$, $b = 7,97(8) \text{ \AA}$ e $c = 2,93(4) \text{ \AA}$ para a amostra não dopada e $a = 7,66(2) \text{ \AA}$, $b = 7,80(5) \text{ \AA}$ e $c =$

2,91(3) Å para a amostra dopada com Eu^{3+} . Estes valores são similares aos listados na ficha JCPDS número 71-1061 ($a = 7,65(2)$ Å, $b = 7,779(2)$ Å e $c = 2,925(2)$ Å). O composto não dopado apresentou um volume de $178(5)$ Å³ e o dopado com Eu^{3+} $174(3)$ Å³, ambos similares ao volume encontrado na ficha JCPDS número 71-1061 de $174,06(6)$ Å³. A inserção de terra-rara não mudou significativamente o volume e os parâmetros de cela.

Figura 4.1.2: Padrões de difração de raios X do composto $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopado e do dopado com Eu^{3+} tratados termicamente a 1000 °C, e o padrão de difração da ficha JCPDS número 71-1061 usada para comparação.



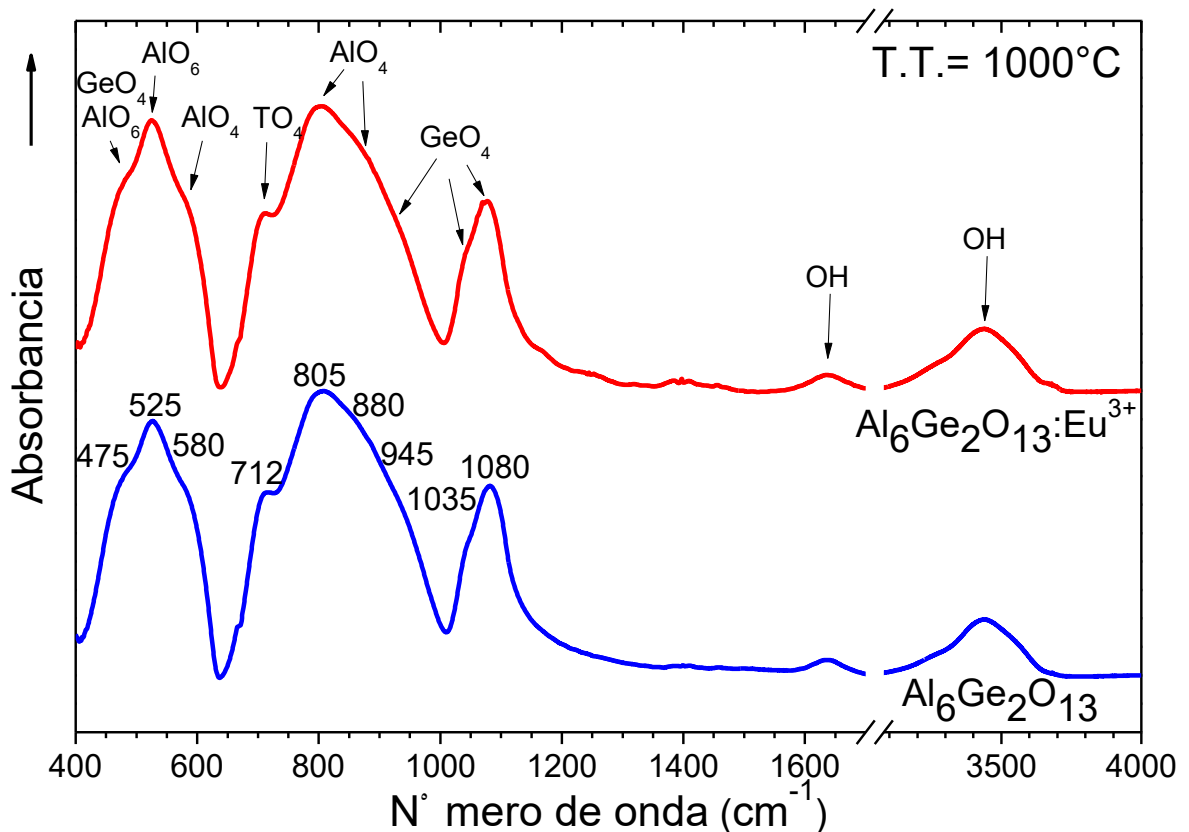
Fonte: FARIA FILHO, F.M.

A fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ de estrutura ortorrômbica possui o mesmo grupo espacial *Pbam* (55) da mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Devido à semelhança destas duas estruturas, é provável que no composto de aluminogermanato, os íons Ge^{4+} estão distribuídos nos mesmos sítios que os íons Si^{4+} ocupam na mulita.

A Figura 4.1.3 mostra os espectros obtidos pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês: *Fourier transform infrared spectroscopy* (FT-IR)) da amostra de aluminogermanato não dopada e da amostra dopada com Eu^{3+} tratadas termicamente a 1000 °C. Bandas de absorção com valores máximos por volta de 1639 e 3450

cm^{-1} , atribuídas ao modo de vibração *stretching* de grupos hidroxilas (OH), foram observados em ambas amostras. A baixa intensidade destas bandas sugere que os tratamentos térmicos foram eficientes na eliminação de grupos OH. Não houve mudanças significativas entre os espectros das amostras de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopada e dopada com íons Eu^{3+} .

Figura 4.1.3: Espectros de absorção vibracional na região do infravermelho dos pós do composto $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopado e dopado com Eu^{3+} tratados termicamente a 1000°C .



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

As bandas na região entre 400 e 1200 cm^{-1} , centradas em torno de 475 , 525 , 580 , 712 , 805 , 880 , 945 , 1035 e 1080 cm^{-1} correspondem aos modos de vibração dos grupos AlO_4 , AlO_6 e GeO_4 dos cristalitos da fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$. Estes modos de vibração estão identificados na Tabela 4.1.1.

A solubilidade do Eu^{3+} na estrutura ortorrômbica $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não é conhecida, mas pode ser fortemente limitada pela quantidade de sítios de íons alumínio. Note que Ge^{4+} , Al^{3+} e Eu^{3+} possuem raios iônicos de $0,39$; $0,535$ e $0,947\text{Å}$, respectivamente (SHANNON e col., 1976). Note ainda que, em um sítio octaédrico de mulita, a distância interatômica média entre átomos de Al e O é de $1,913(2)\text{Å}$ enquanto que, para sítios tetraédricos, a distância é de

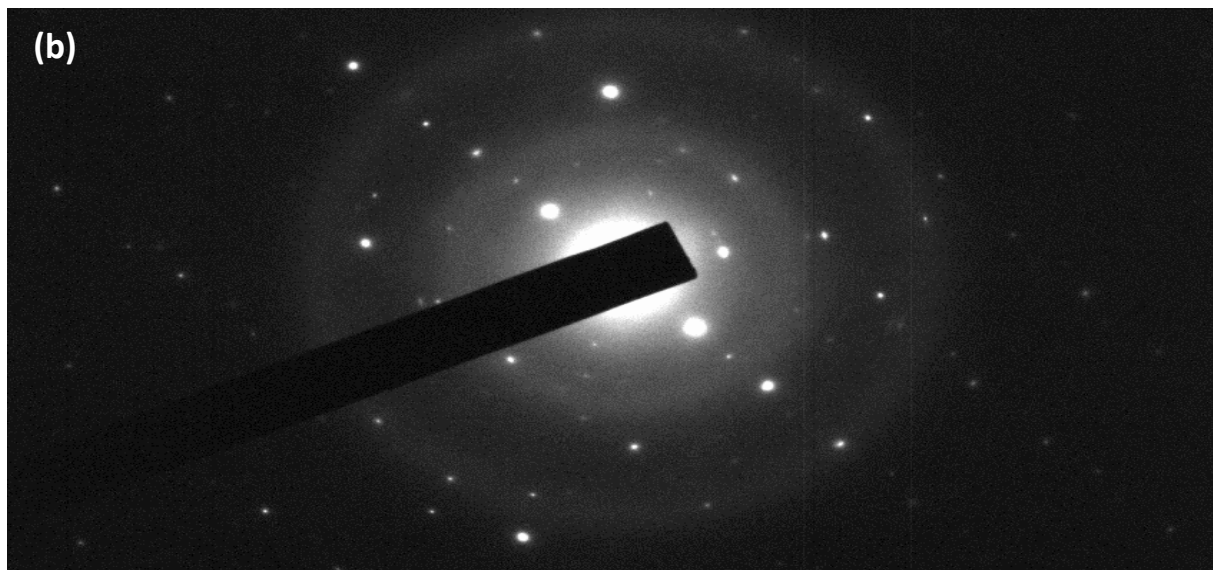
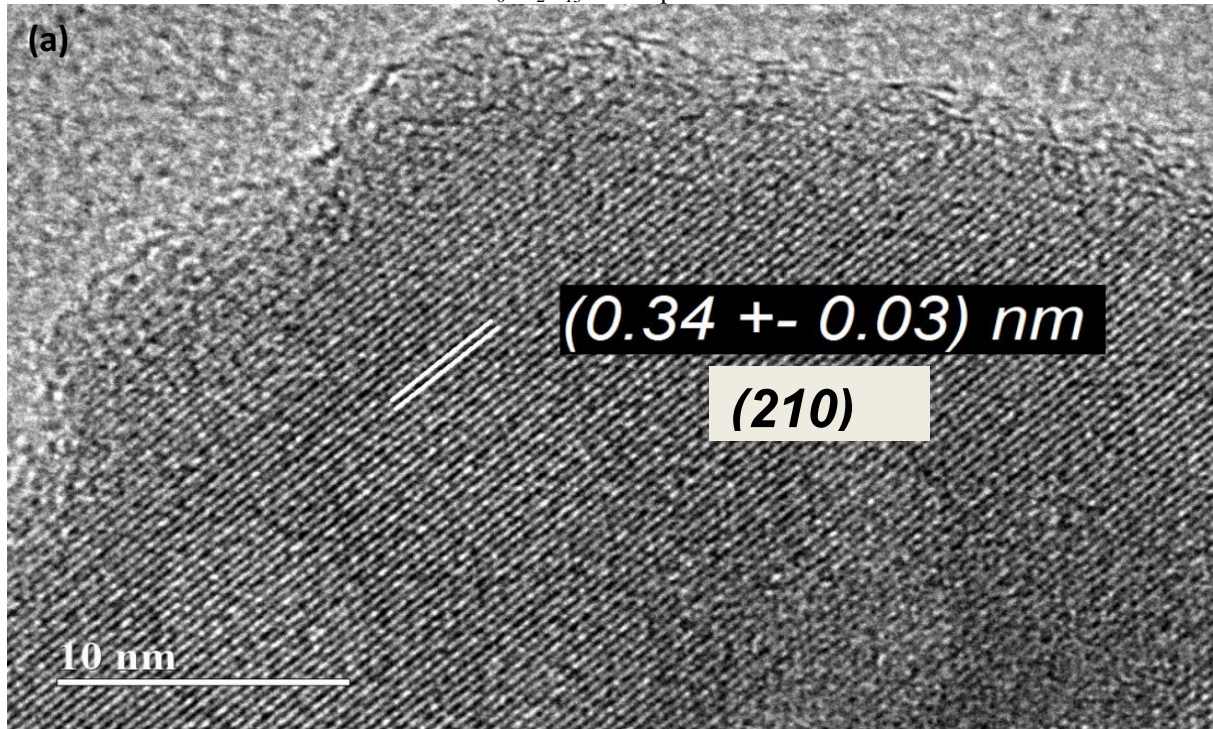
1,700(2) Å (SORAES e col., 2007). Como consequência, é provável que os íons Eu^{3+} substituam os íons Al^{3+} do octaedro AlO_6 , porque eles têm a mesma valência e menor diferença em seus raios iônicos.

Tabela 4.1.1: Modos da frequência de vibração das amostras de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopada e dopada com Eu^{3+} obtidos pelas posições das bandas nos espectros da Figura 4.1.3. Os valores encontrados neste trabalho foram comparados aos trabalhos de Meinhold e col., 2000 e Voll e col., 2002.

	$\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopada	$\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Eu^{3+}	MEINHOLD e col., 2000	VOLL e col., 2002	Identificação
Frequência (cm^{-1})	475	475		469	Deformação angular O-Ge-O e deformação angular Al-O-Al
	525	525	510	541	Estiramento Al-O
	580	580		593	Deformação angular O-Al-O
	712	712	660	709	Deformação angular T-O-T no plano, T é Ge ou Al
	805	805	792	779	Estiramento Al-O no plano
	880	880		831	Estiramento Al-O saindo do plano
	945	945		889	Estiramento Ge-O saindo do plano
	1035	1035		1035	Estiramento Ge-O, no plano
	1080	1080	1077	1068	Estiramento Ge-O, no plano

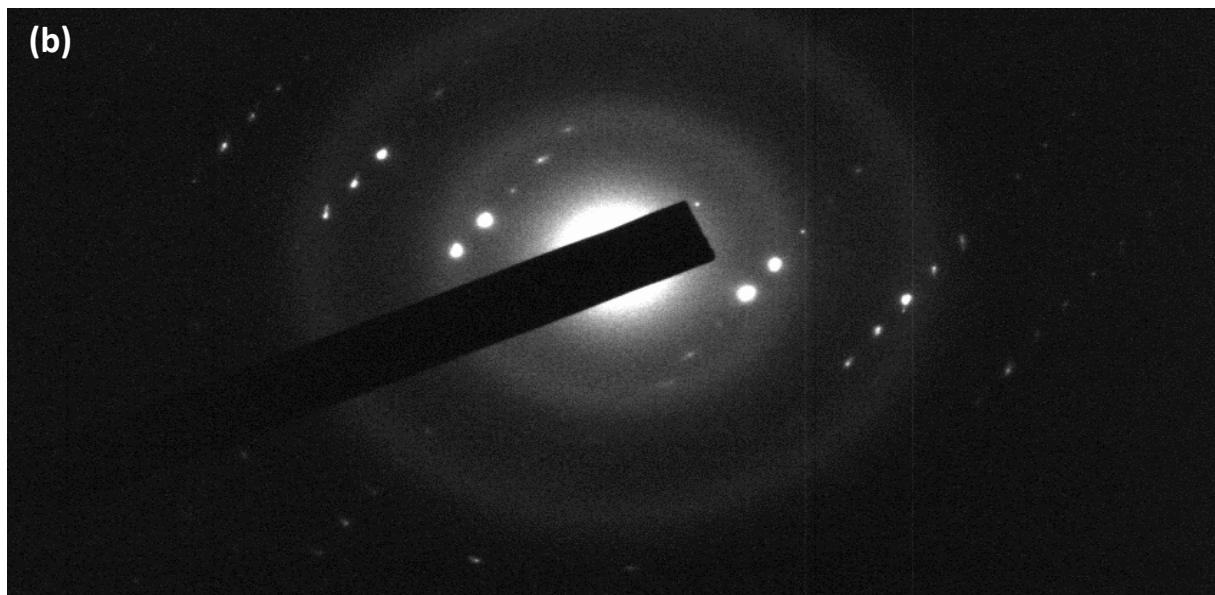
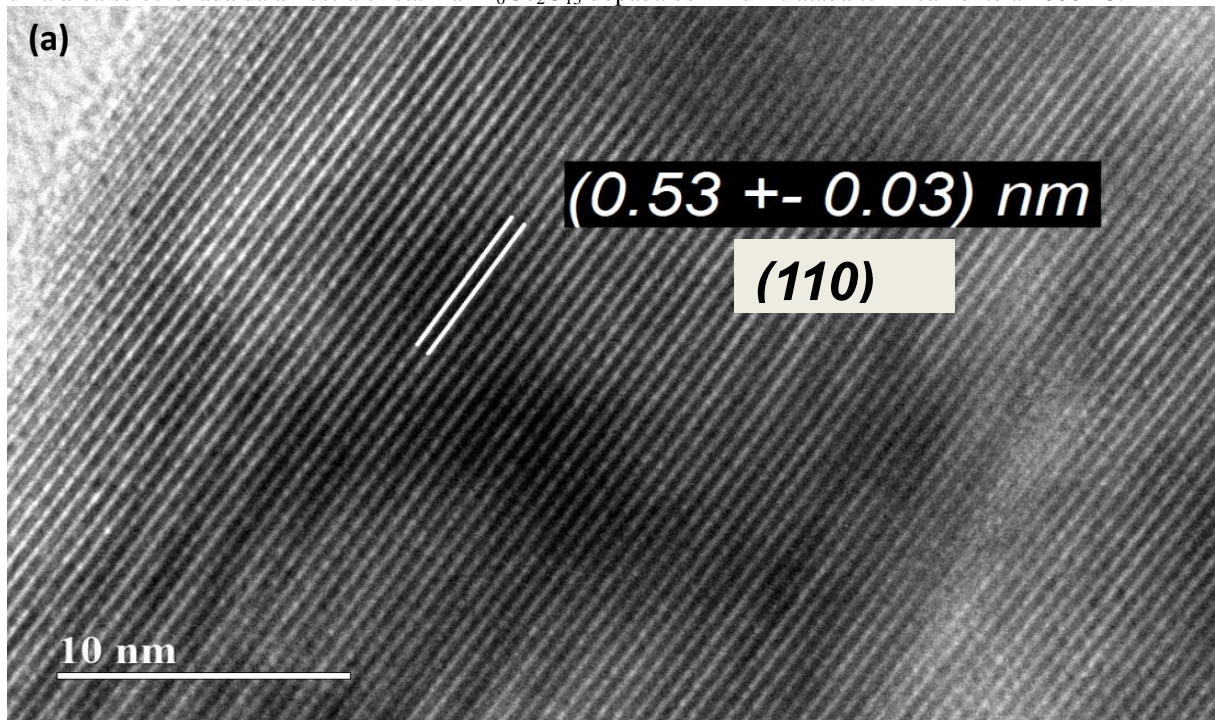
As Figuras 4.1.4(a) e 4.1.5(a) mostram imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das amostras $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopada e dopada com íons Eu^{3+} , respectivamente. Na amostra não dopada foram observados planos atômicos bem definidos com distância interplanar de 0,34(3) nm, os quais foram atribuídos ao plano (210) da fase ortorrômbica $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$. Na amostra dopada com íons Eu^{3+} foram observados planos atômicos, também bem definidos, com distância interplanar de 0,53(3) nm, os quais foram atribuídos ao plano (110) da fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$. Os padrões de difração de elétron de uma área selecionada revelam que as partículas são monocristais (Figura 4.1.4(b) e 4.1.5(b)).

Figura 4.1.4: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e (b) Difração de elétron de uma área selecionada da amostra cristalina $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopada tratada termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Figura 4.1.5: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e (b) Difração de elétron de uma área selecionada da amostra cristalina $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Eu^{3+} tratada termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

4.2 Propriedades ópticas: resultados e discussões

Os valores dos *band gaps* foram obtidos através de medidas de reflectância difusa das amostras $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopada e dopada com íons Eu^{3+} , que estão na Figura 4.2.1(a) e (b), usando um procedimento descrito por Pessoni e col., 2015. Este procedimento tem como base o modelo de *Kubelka-Munk* (HAPKE, 2012), o qual descreve uma função $F(R_\infty)$, chamada de função de remissão de *Kubelka-Munk*, que é definida como:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (4.2.1)$$

onde R_∞ é a medida de reflectância, em porcentagem, normalizada por um padrão de BaSO_4 . Sabendo que o *band gap* (E_g) e o coeficiente de absorção (α) estão correlacionados pela equação $\alpha hv = C_1 \sqrt{hv - E_g}$, onde hv é a energia do fóton e C_1 é uma constante de proporcionalidade, a função de remissão pode ser reescrita da seguinte forma:

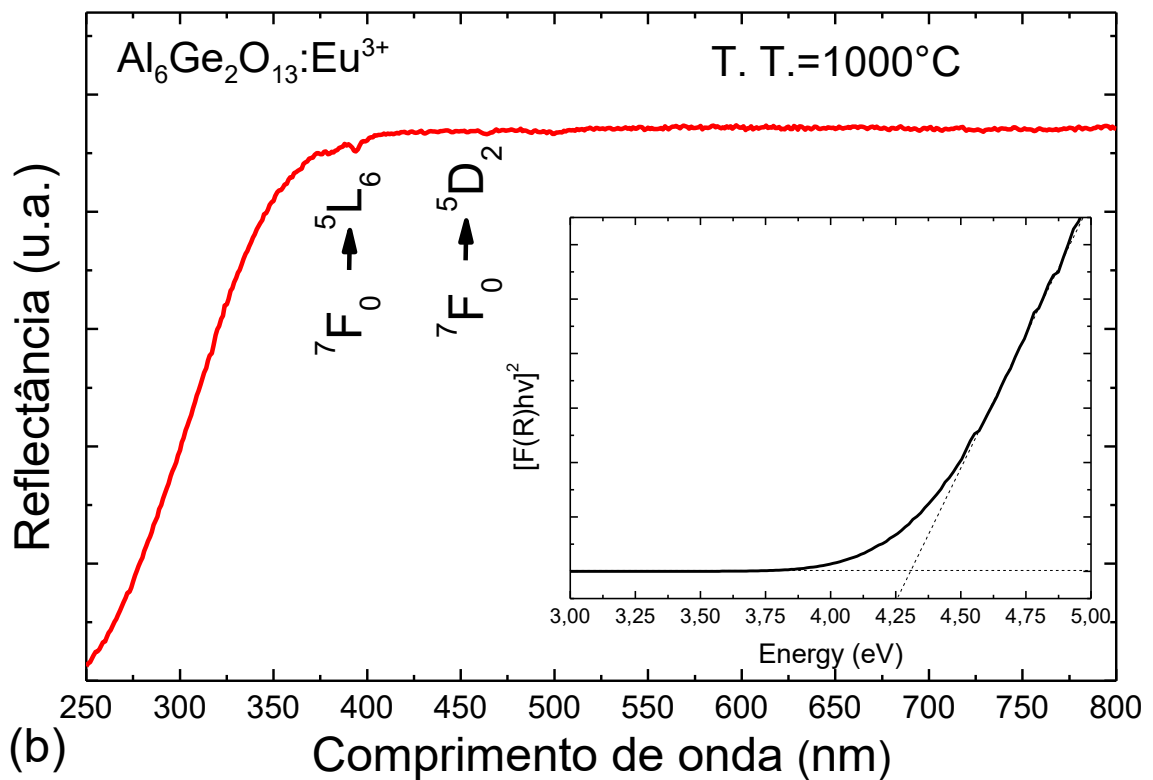
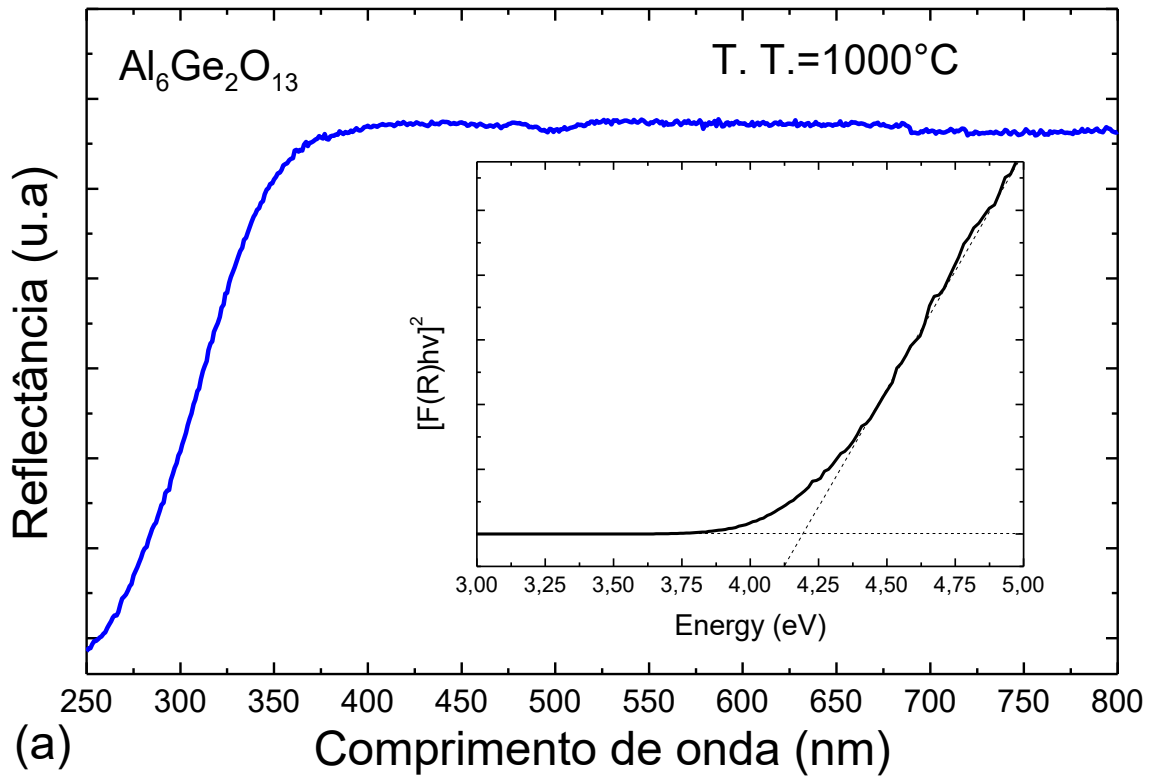
$$[F(R_\infty)hv]^2 = C_2(hv - E_g) \quad (4.2.2)$$

portanto, E_g é obtido de um ajuste linear do gráfico $[F(R_\infty)hv]^2$ vs hv .

Na Figura 4.2.1(a) e (b), pode-se ver uma alta refletividade a partir de 350 até 800 nm para ambas as amostras, mostrando boa propriedade óptica dos pós dos compostos $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopado e dopado com Eu^{3+} . A redução na intensidade de reflectância começa com comprimento de onda em torno de 350 nm e permanece até em torno de 250 nm. Na amostra dopada com íons Eu^{3+} , dois picos de baixa absorção em torno de 395 e 460 nm foram atribuídos aos íons Eu^{3+} devido às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, como indicado na Figura 4.2.1(b).

As imagens inseridas nas Figuras 4.2.1(a) e (b) mostram os gráficos de $[F(R_\infty)hv]^2$ em função de hv com ajuste linear para energias mais altas. A energia do *band gap* óptico (E_g) é a intersecção do ajuste linear com a linha horizontal para $[F(R_\infty)hv]^2 = 0$. O E_g determinado foi 4,19(5) eV para a amostra não dopada e 4,30(5) eV para a amostra dopada com Eu^{3+} . Ambas as amostras podem ser consideradas não-condutoras.

Figura 4.2.1: Reflectância difusa da amostra $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ (a) não dopada e (b) dopada com íons Eu^{3+} . A imagem inserida mostra o gráfico de $[F(R_\infty)hv]^2$ em função de hv , onde o *band gap* (E_g) é determinado pela intersecção do ajuste linear para altas energias e uma linha horizontal para $[F(R_\infty)hv]^2 = 0$.

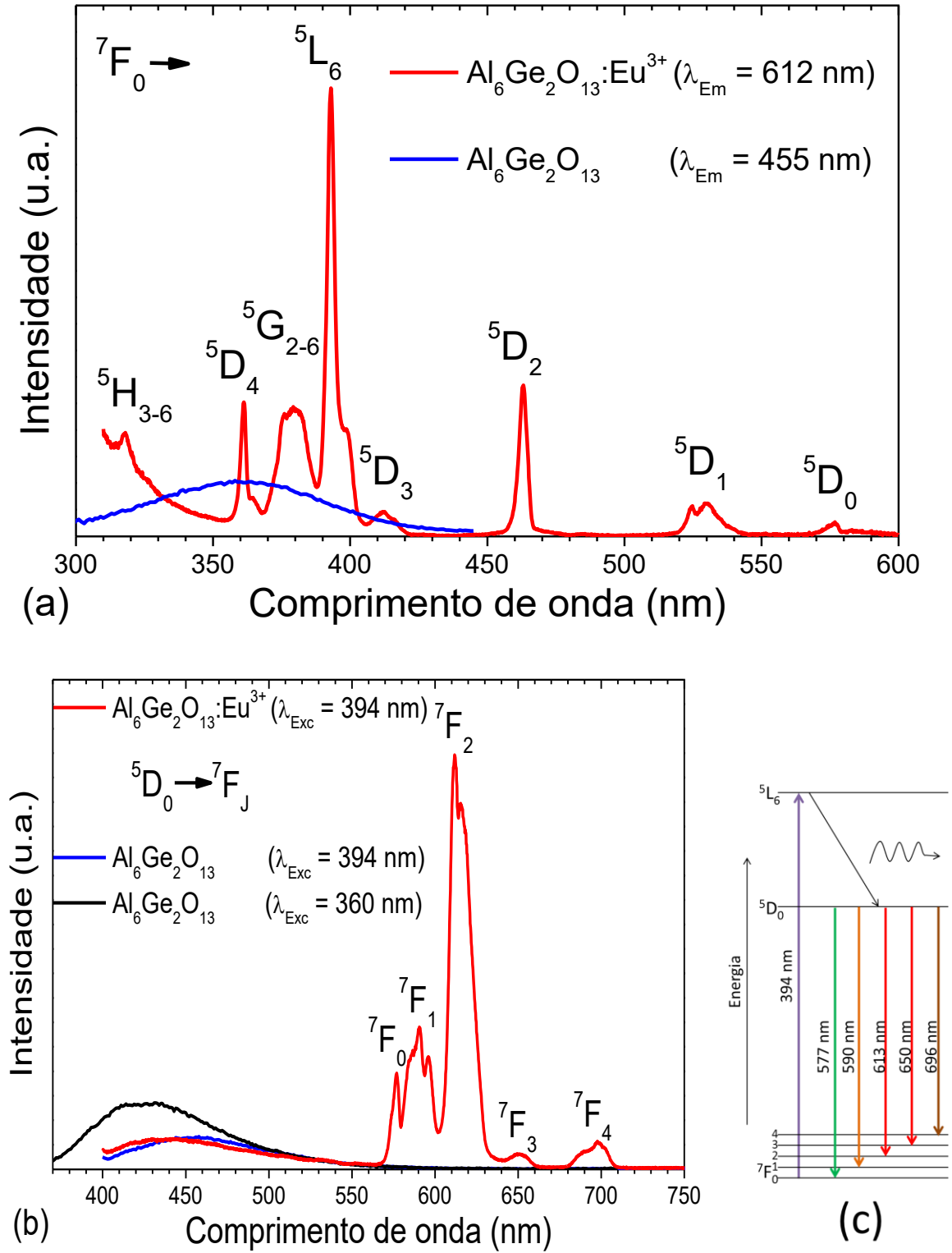


As Figuras 4.2.2(a) e (b) mostram os espectros fotoluminescentes de excitação e emissão, respectivamente, das amostras em pó do composto cristalino $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopado e dopado com íons Eu^{3+} . O composto não dopado mostra uma banda larga e de baixa emissão centrada em torno de 425 nm (violeta) quando excitada a 360 nm e sob excitação de 394 nm apresentou uma banda de emissão centrada em torno de 455 nm (azul). Para a amostra dopada com íons Eu^{3+} pode se observar bandas largas similares as da amostra não dopada, sugerindo fortemente que a origem desta emissão violeta-azul pode ser atribuída a defeitos intrínsecos na matriz hospedeira tais como vacâncias de oxigênio, oxigênios intersticiais e vacâncias do íon de metal (Ge ou Al). Defeitos intrínsecos estão presentes em uma estrutura similar, a mulita, descrito por Schneider e col., 2015 e é provável que a matriz hospedeira da composição $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ possua os mesmos tipos de defeitos, os quais foram descritos acima.

A amostra dopada com Eu^{3+} possui emissão em torno de 612 nm quando excitada a oito comprimentos de onda diferentes entre 300 e 600 nm, devido às transições $4f-4f$ mostradas na Figura 4.2.2(a). Sob excitação de 394 nm, correspondente a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do Eu^{3+} , emissões típicas dos níveis 5D_0 para 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 e 7F_4 foram observadas entre 570 e 710 nm. O pico mais intenso está localizado em 612 nm (emissão no vermelho (*red*)-R) e em 590 nm (emissão no laranja (*orange*)-O) correspondendo as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, respectivamente. A Figura 4.2.2(c) mostra um diagrama dos níveis de energia do Eu^{3+} representando a absorção e emissões deste íon.

A relação entre as intensidades da emissão no vermelho e no laranja (relação R/O) foi de 2,7 (maior que 1) indicando que os íons Eu^{3+} estão distribuídos em sítios de simetria relativamente baixos e a presença da banda de emissão em 579 nm atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ mostra que não há centros de inversão. Além disso, o perfil do espectro de emissão em todas as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3$ e 4) é alargado, atribui-se isto a distribuição dos íons Eu^{3+} em diferentes ambientes. Quando sítios de diferentes simetrias são ocupados pelos íons na matriz hospedeira, resulta em um alargamento não homogêneo da curva de emissão devido à superposição dos níveis *Stark* (LUIZ, 2007).

Figura 4.2.2: (a) Espectro de excitação fotoluminescente das amostras cristalinas em pó de matriz $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopada e dopada com íons Eu^{3+} foram monitorados as emissões em 455 e 612 nm. (b) espectro de emissão fotoluminescente da amostra pura sob excitação de 360 e 394 nm e da amostra dopada com Eu^{3+} sob excitação de 394 nm. (c) Diagrama dos níveis de energia do Eu^{3+} representando a absorção e emissões deste íon.



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

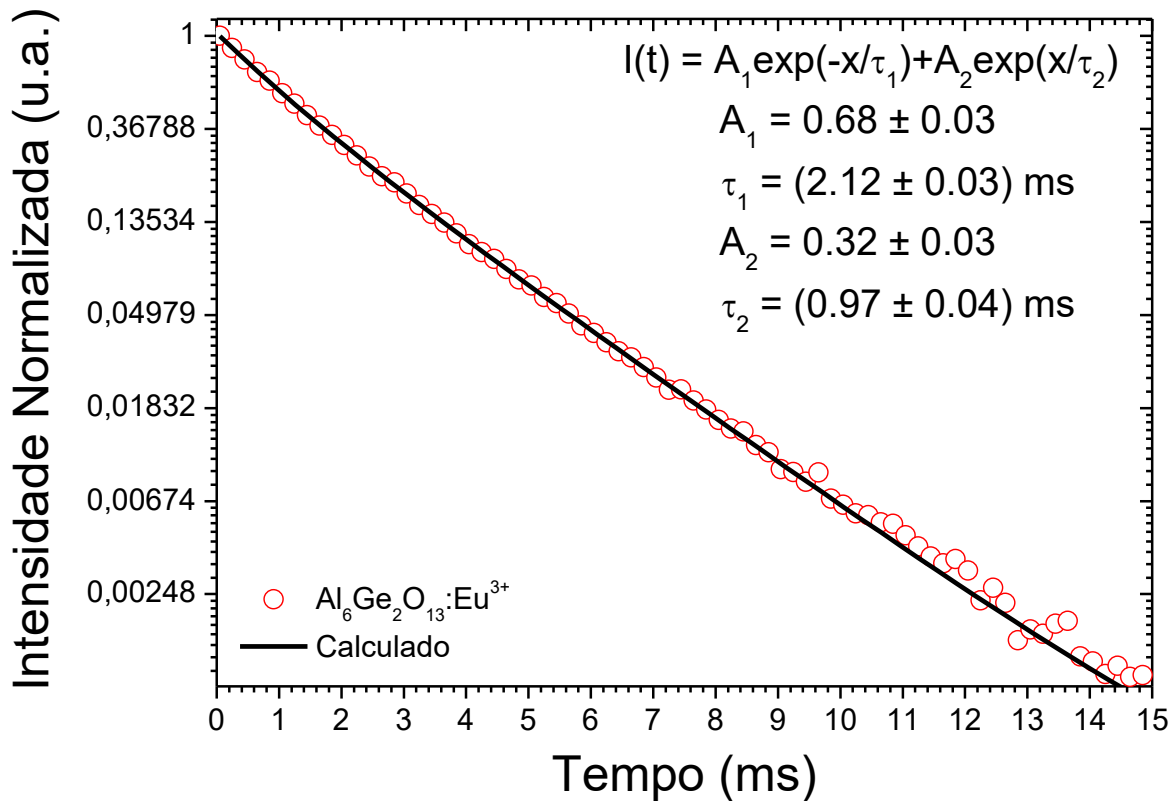
A Figura 4.2.3 mostra a curva de decaimento da emissão fotoluminescente do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} sob excitação de 394 nm, na qual foi observado um decaimento mono exponencial. O valor do tempo de vida médio (τ_{med}) do estado excitado 5D_0 foi calculado integrando a curva de decaimento como mostra a equação abaixo, o resultado obtido foi de 1,77 ms.

$$\tau_{med} = \int_{t_0}^{t_f} \frac{I(t)}{I(t_0)} dt \quad (4.2.3)$$

onde $I(t_0)$ é a intensidade da curva para o tempo t_0 e $I(t)$ é um parâmetro de intensidade para um tempo t .

Realizou-se um ajuste exponencial na curva de decaimento da emissão fotoluminescente do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} , o que resultou em uma curva exponencial de segunda ordem com fator de qualidade de ajuste igual a 0,99993, com tempos de vida de $\tau_1 = 2,12(3)$ ms e $\tau_2 = 0,97(4)$ ms e fatores pré-exponenciais $A_1 = 0,68(3)$ e $A_2 = 0,32(3)$, respectivamente.

Figura 4.2.3: Curva de decaimento da emissão fotoluminescente do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} com um ajuste bi exponencial.



Estes resultados sugerem que existem dois grupos principais contribuindo com as transições eletrônicas. O primeiro, que corresponde ao maior tempo de vida, possivelmente é devido aos íons Eu^{3+} que substituem os íons Al^{3+} nos sítios octaédricos de AlO_6 da estrutura cristalina de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$. O segundo, que corresponde ao decaimento mais rápido, pode ser de íons Eu^{3+} sobre superfície de partículas e/ou influenciado por grupos OH. Os grupos hidroxilas (OH) foram detectados previamente por resultados de FT-IR. A componente com maior valor do tempo de vida tem maior fator pré-exponencial mostrando que a maior quantidade de íons Eu^{3+} estão distribuídos nos octaedros AlO_6 .

Werts e col., 2002 e Carlos e col., 2009, apresentaram e discutiram os cálculos de alguns parâmetros, são eles: probabilidade de emissão espontânea (A), tempo de vida radiativo (τ_{rad}), eficiência quântica da emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, e parâmetros de *Judd-Ofelt* Ω_2 e Ω_4 . Estes serão brevemente tratados abaixo.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é de natureza dipolo-magnética e sua intensidade de emissão quase não é afetada pela estrutura da vizinhança do íon, sendo então usada como referência para todo o espectro (CARLOS e col., 2009 e WERTS e col., 2002). A taxa de decaimento espontâneo (A_{01}) da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é $A_{01} = A'_{01}n^3$, com $A'_{01} = 14,65\text{s}^{-1}$ no vácuo e n é o índice de refração da matriz. Então, a intensidade das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-6}$ em termos da área das curvas de emissão (S_{0j}) são:

$$S_{0j} = hc\bar{\nu}A_{0j}N({}^5D_0) \quad (4.2.4)$$

onde $N({}^5D_0)$ é o nível populacional responsável pela emissão. A taxa de decaimento radiativo total e o Tempo de vida radiativo podem ser escritos como:

$$A_T = \sum_{j=0}^6 A_{0j} = \frac{A_{01}hc\nu_{01}}{S_{01}} \sum_{j=0}^6 \frac{S_{0j}}{hc\nu_{0j}} \quad (4.2.5)$$

$$\tau_{Rad} = \frac{1}{A_T} \quad (4.2.6)$$

As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{5,6}$ possuem baixa intensidade de emissão relativa às demais transições, portanto os valores correspondentes a essas transições podem ser desprezados e a contribuição radiativa pode ser calculada usando somente as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ (CARLOS e col., 2009).

A eficiência quântica da emissão (q) é definida pelo quociente dos tempos de vida experimental e radiativo:

$$q = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (4.2.7)$$

O comportamento luminescente do sítio de simetria do íon Eu^{3+} na matriz $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ pode ser analisado a partir dos cálculos dos parâmetros de *Judd-Ofelt* Ω_λ ($\lambda = 2, 4$). Da teoria de Judd-Ofelt, os parâmetros de intensidade Ω_λ são dados por:

$$\Omega_\lambda = \frac{3h}{64\pi^4 e^2 \bar{\nu}^3} \frac{9}{n(n^2+2)^2} \frac{1}{|\langle {}^5D_0 | U^{(\lambda)} | {}^7F_J \rangle|^2} A_{0J} \quad (4.2.8)$$

Os valores para os elementos da matriz reduzida são 0,0032 quando $\lambda = J = 2$ e 0,0023 para $\lambda = J = 4$. A Tabela 4.2.1 lista os valores determinados para A_{01} , A_{02} , A_{04} , A_T , τ_{rad} , q (%), Ω_2 e Ω_4 . A eficiência quântica da emissão foi calculada usando os três valores τ_{exp} (τ_{med} , τ_1 e τ_2) por comparação. Para o cálculo destes parâmetros foi usado um índice de refração de 1,72 para a fase cristalina de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ (WEBER e col., 2003).

Tabela 4.2.1: Valores determinados para a taxa do decaimento radiativo de A_{0J} ($J=1, 2$ e 4) e A_T , tempo de vida radiativo (τ_{rad}) e experimental (τ_{exp}), eficiência quântica (q) e parâmetros de *Judd-Ofelt* Ω_2 e Ω_4 para a fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Eu^{3+} .

Amostra	A_{01} (s^{-1})	A_{02} (s^{-1})	A_{04} (s^{-1})	A_T (s^{-1})	τ_{rad} (ms)	τ_{exp} (ms)	Q (%)	Ω_2 (10^{-20}cm^2)	Ω_4 (10^{-20}cm^2)
$\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com 1% em mol de Eu^{3+}	76.65	212.64	12.99	302.29	3.31	1.77 (τ_{med})	54	4.54	0.40
						2.12 (τ_1)	64		
						0.97 (τ_2)	29		

O tempo de vida radiativo possui dependência com a densidade do meio (PAN e col., 2008). Como a força de oscilador da transição de dipolo elétrico do Eu^{3+} e o índice de refração são considerados altos na composição $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$, o tempo de vida radiativo 5D_0 do Eu^{3+} na matriz $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ é baixo, isto é, as taxas de transição radiativa são mais elevadas, como podemos ver na tabela 4.2.1.

No mesmo sentido, a eficiência quântica do estado 5D_0 (q em %) é relativamente alta, com valores de 64%, para a maioria dos íons Eu^{3+} na estrutura cristalina. Entretanto, quando o τ_{med} é usado, o valor estimado q é cerca de 54% e, claramente, a presença de processos não-radiativos são considerados aqui. Então levou-se em conta os dois tempos de vida experimentais do ajuste da curva de decaimento pela função bi-exponencial, os valores de q são 64 e 29% para τ_1 e τ_2 , respectivamente, os quais são provavelmente devidos a substituição dos íons Al^{3+} pelos íons Eu^{3+} do octaedro AlO_6 e íons Eu^{3+} sobre a superfície da partícula e/ou influenciados por grupos OH. Os dois valores de tempo de vida obtido do ajuste da curva de decaimento descrevem com mais detalhes os processos radiativos e não-radiativos que ocorrem na amostra, contudo para se verificar a eficiência do material o tempo de vida médio é mais significativo.

O comportamento assimétrico e a polarização dos íons terras-raras ligantes são determinados pelo parâmetro Ω_2 , entretanto o outro parâmetro Ω_4 depende dos efeitos de longo alcance (SOM e col., 2014). O valor alto de Ω_2 para o Eu^{3+} na matriz hospedeira $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ indica uma alta assimetria que é confirmada pela razão R/O da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ que é igual a 2,7. O baixo valor de Ω_4 implica que a eficiência da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ aumenta, ou seja, aumenta a intensidade da cor vermelha. Certamente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é a emissão principal do Eu^{3+} indicando emissão vermelha quase pura no material.

4.3 Conclusões parciais

Os resultados indicaram que a amostra possui uma fase cristalina $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ de estrutura ortorrômbica. A rota sol-gel foi usada para obter nanopartículas de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopada e dopada com íons Eu^{3+} em temperaturas relativamente baixas (~ 900 °C), usando óxido de germânio, nitrato de alumínio e európio como fontes metálicas, ácido cítrico como agente complexante e tetrametilamonio, água e etanol como solventes. A nova metodologia química dispensa o uso do alcóxido de germânio, o qual é comumente referido na literatura para preparação de compostos que tenham como base o germânio. As propriedades estruturais da fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopada e dopada com Eu^{3+} é composta por grupos AlO_6 , AlO_4 e GeO_4 . Os materiais possuem *band gap* óptico de 4,19(5) e 4,30(5) eV para a amostra não dopada e dopada com Eu^{3+} , respectivamente. Os materiais dopados com Eu^{3+} têm alta emissão fotoluminescente em torno de 612 nm sob excitação de 390 nm. O nível 5D_0 possui dois valores diferentes para o tempo de vida: um em torno de 2,12 ms associados ao Eu^{3+} que substitui o Al^{3+} no octaedro AlO_6 da estrutura cristalina de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ e o outro em torno de 0,97 ms devido ao Eu^{3+} sobre a superfície de partículas e/ou influenciado por grupos hidroxilas. A eficiência quântica é de 64 e 29% para estes dois diferentes sítios (dois valores de tempo de vida), respectivamente. A média da eficiência quântica é de 54% considerando o tempo de vida experimental médio de 1,77 ms. A matriz $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Eu^{3+} tem alto valor de Ω_2 , o que indica a sua natureza assimétrica. Finalmente, amostras de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Eu^{3+} com boa propriedade estrutural e óptica foram obtidas e têm potencial para aplicação em *displays* como emissores nanoestruturados de luz vermelha.

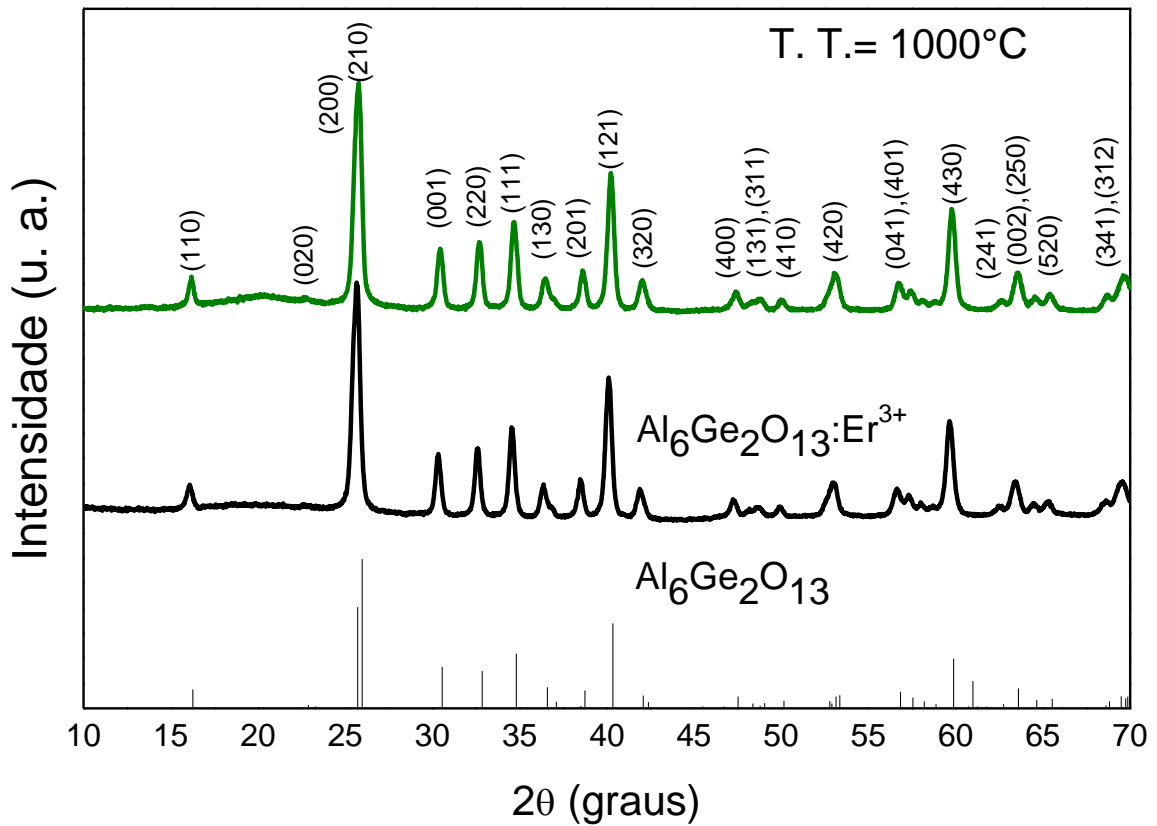
CAPÍTULO 5 - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE NANOCRISTAIS DE $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ DOPADOS COM Er^{3+}

Como já foi dito no Capítulo 4, Faria Filho e col., 2015, a fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ embebida em sílica foi obtida em um estudo da emissão do Er^{3+} na região do infravermelho. Como as propriedades ópticas desta fase foram pouco exploradas, a proposta é obter a fase pura $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ e dopá-la com íons terras-raras, avaliando o seu desempenho óptico. Em um primeiro momento foi estudado a fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ sem dopante e dopada com Eu^{3+} (Capítulo 4). O uso deste íon como dopante é devido a sua propriedade de sonda estrutural. O presente capítulo mostra estudos desta mesma fase, agora dopada com Er^{3+} . Os íons érbio possuem uma importante emissão na região do infravermelho e emissão na região verde do espectro visível, possibilitando o uso deste íon em materiais fósforos, inclusive, em combinação com outros elementos, pode ser usado para fabricação de fósforos RGB. Foi sintetizada a fase ortorrômbica $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ não dopada e dopada com 1% em mol de Er^{3+} .

5.1 Propriedades estruturais e microestruturais: resultados e discussões

Foram realizadas medidas de Difractometria de raios X com varredura contínua de 10 a 70° e velocidade de 0,04°/min nas amostras de aluminogermanato sem dopante e dopada com Er^{3+} como mostra a Figura 5.1.1. Os padrões de difração mostram a formação de cristalitos de estrutura ortorrômbica da fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$, com os seguintes parâmetros de cela: $a=7,65(2) \text{ \AA}$, $b=7,779(2) \text{ \AA}$, $c=2,925(2) \text{ \AA}$, $A=0,9834$, $C=0,3760$ e $Z=2$; estes foram identificados pela ficha JCPDS número 71-1061. Os parâmetros a , b e c são os vetores primitivos da rede (linearmente independentes), A e C se referem às faces centradas e Z é o número de moléculas inteiras por célula unitária. O padrão de difração da ficha JCPDS número 71-1061 se encontra na Figura 5.1.1 para comparação. O módulo dos vetores primitivos (a , b e c) foi calculado para cada uma das amostras fazendo uso de informações contidas nos difratogramas e utilizando o método dos mínimos quadrados (Tabela 5.1.1). Os resultados foram bem próximos dos valores de a , b e c que se encontram na ficha JCPDS número 71-1061.

Figura 5.1.1: Difratogramas de raios X da amostra sem dopante e dopada com Er^{3+} . O material possui fase cristalina, as posições dos picos estão de acordo com a ficha JCPDS número 71-1061 e são correspondes à fase pura de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$.



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

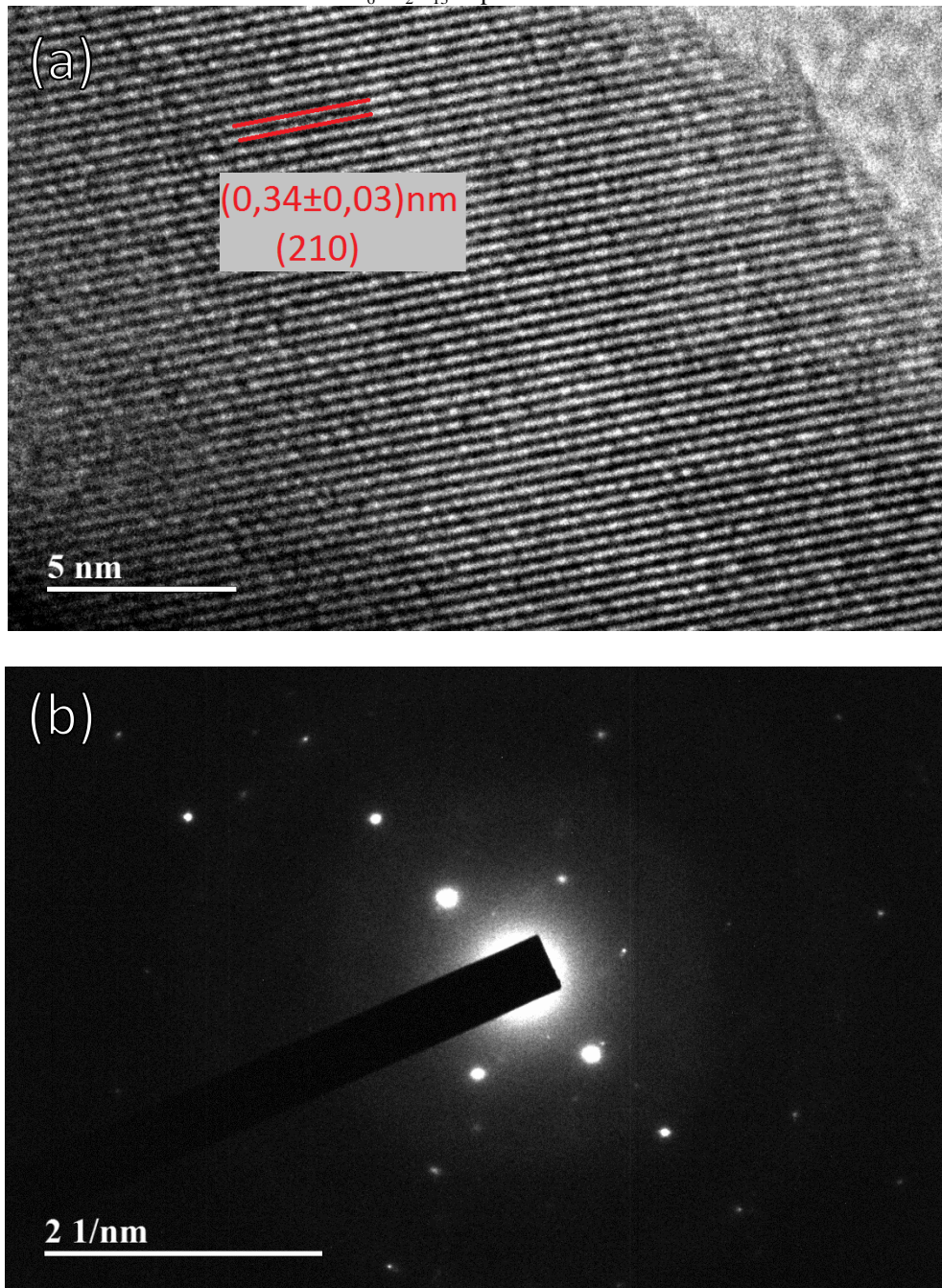
Cada pico que aparece nos difratogramas de raios X é referente a um plano cristalográfico diferente, as intensidades estão associadas às densidades eletrônicas de cada um destes planos e em torno de $25,94^\circ$ tem-se o pico mais intenso, alusivo ao plano (210). As intensidades das reflexões de cada plano não mudam significativamente de um difratograma de raios X para outro, isto porque os volumes de cristalitos presentes em todas as amostras são semelhantes, ou seja, como era de se esperar, a pequena quantidade de dopantes não alteram a estrutura da matriz.

A Figura 5.1.2(a) mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com íons Er^{3+} e foram observados planos atômicos bem definidos de $0,34(3)$ nm, os quais foram atribuídos ao plano (210) da fase ortorrômbica $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$. Os padrões de difração de elétron de uma área selecionada revelam que as partículas são monocristais (Figura 5.1.2(b)).

Tabela 5.1.1: Valores dos módulos dos vetores primitivos a, b e c obtidos pelos difratogramas das amostras $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}:\text{Er}^{3+}$, $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ e pela ficha JCPDS número 71-1061.

	$\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}:\text{Er}^{3+}$	$\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$	ficha n° 71-1061
a (Å)	$7,63\pm 0,02$	$7,61\pm 0,02$	7,65(2)
b (Å)	$7,92\pm 0,08$	$7,97\pm 0,08$	7,779(2)
c (Å)	$2,93\pm 0,03$	$2,93\pm 0,04$	2,925(2)

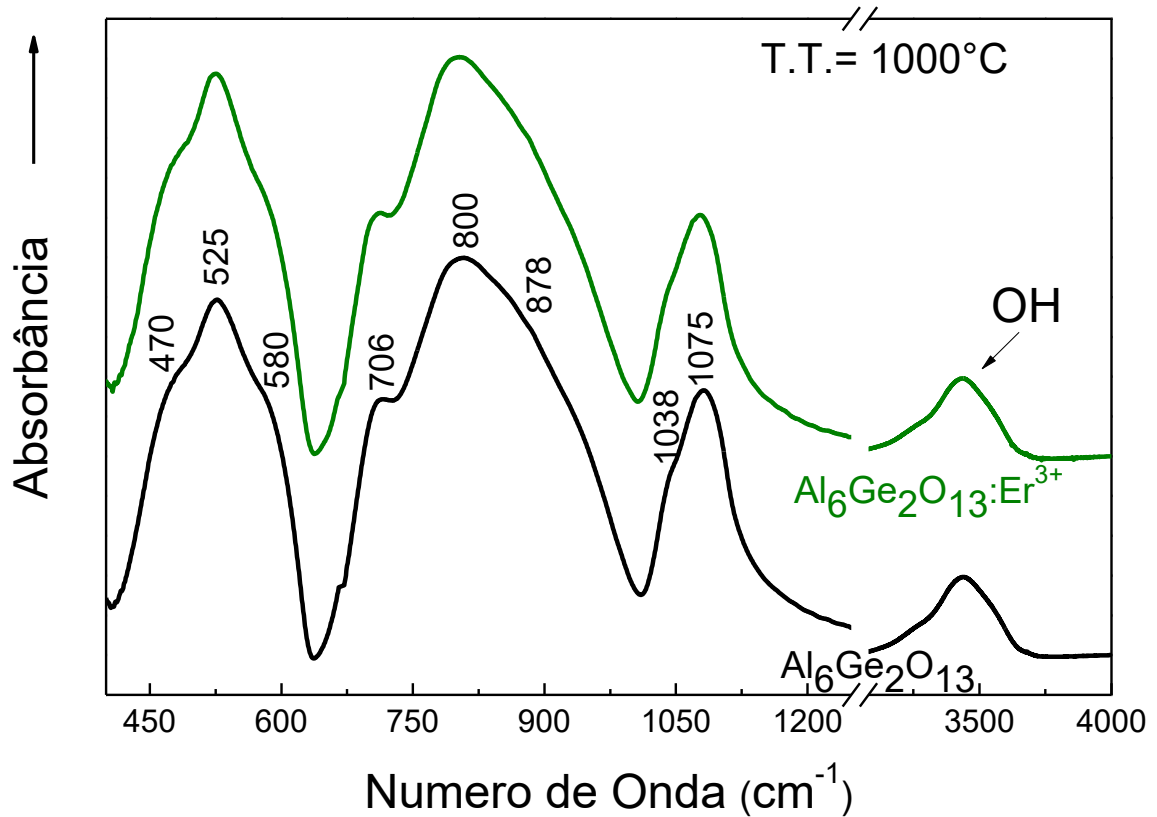
Figura 5.1.2: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e (b) Difração de elétron de uma área selecionada da amostra cristalina $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Er^{3+} tratada termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Para complementação da caracterização estrutural foram realizadas medidas utilizando a técnica de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de *Fourier* e os espectros se encontram na Figura 5.1.3. As bandas de absorção encontradas nesta figura estão dispostas na Tabela 5.1.2 e devidamente identificadas. Absorções na faixa de 3000 a 3800 cm^{-1} foram associadas a grupos hidroxilas (OH) (XIANG e col., 2000). Bandas centradas em 470, 525, 706, 800, 878, 1038 e 1075 cm^{-1} estão associadas a grupos AlO_4 , AlO_6 e GeO_4 (FARIA FILHO, 2012 e VOLL e col., 2001 e 2002).

Figura 5.1.3: Espectros de absorção na região do infravermelho da amostra sem dopante e dopada com Er^{3+} .



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Tabela 5.1.2: Identificação das bandas de absorção na região do infravermelho encontradas na Figura 5.1.3.

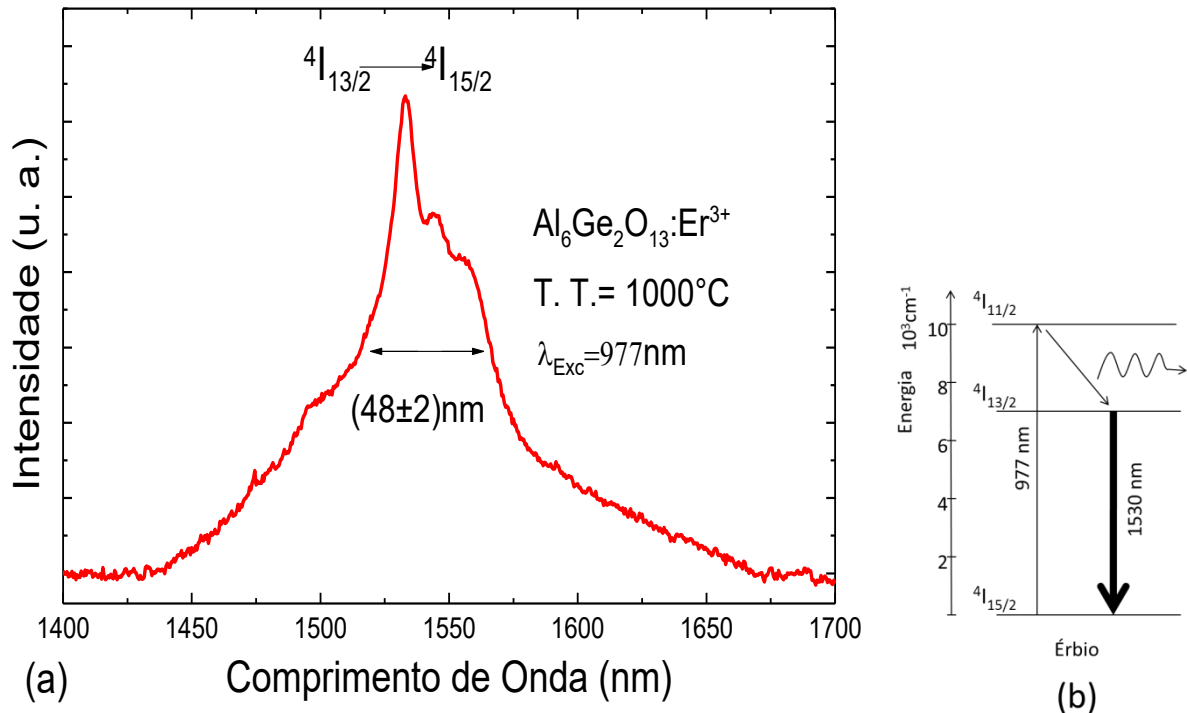
Bandas de absorção na região do infravermelho ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$)			
$\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$	$\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}:\text{Er}^{3+}$	Designação	Referência
468	470	O-Ge-O e/ou Al-O-Al	VOLL, 2001e 2002
525	525	Al-O	VOLL, 2001e 2002 e MEINHOLD e col., 2000
582	583	O-Al-O	VOLL, 2001e 2002
712	711	T-O-T T=Al ou Ge	VOLL, 2001e 2002 e MEINHOLD e col., 2000
805	799	Al-O	VOLL, 2001e 2002 e MEINHOLD e col., 2000
1040	1038	Ge-O	VOLL, 2001e 2002
1082	1076	Ge-O	VOLL, 2001e 2002 e MEINHOLD e col., 2000
3000 e 3800	3000 e 3800	OH	XIANG, 2000

5.2 Propriedades ópticas: resultados e discussões

Para caracterização óptica foram realizadas medidas de fotoluminescência. Primeiramente, a amostra dopada com Er^{3+} foi excitada a 977 nm (transição de $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) e seu espectro coletado de 1400 a 1700 nm. O espectro na Figura 5.2.1 é a média de três curvas, todas elas medidas com tempo de integração de 0,4 s, fenda de emissão de 5 nm, e incremento de 0,5 nm. A amostra emite em torno de 1535 nm e possui uma largura à meia altura de 48 ± 2 nm. O alargamento da curva é não homogêneo, observa-se nas posições em torno de 1496, 1533, 1544, 1555 e 1590 nm subníveis de energia desdobrados devido ao efeito *Stark*.

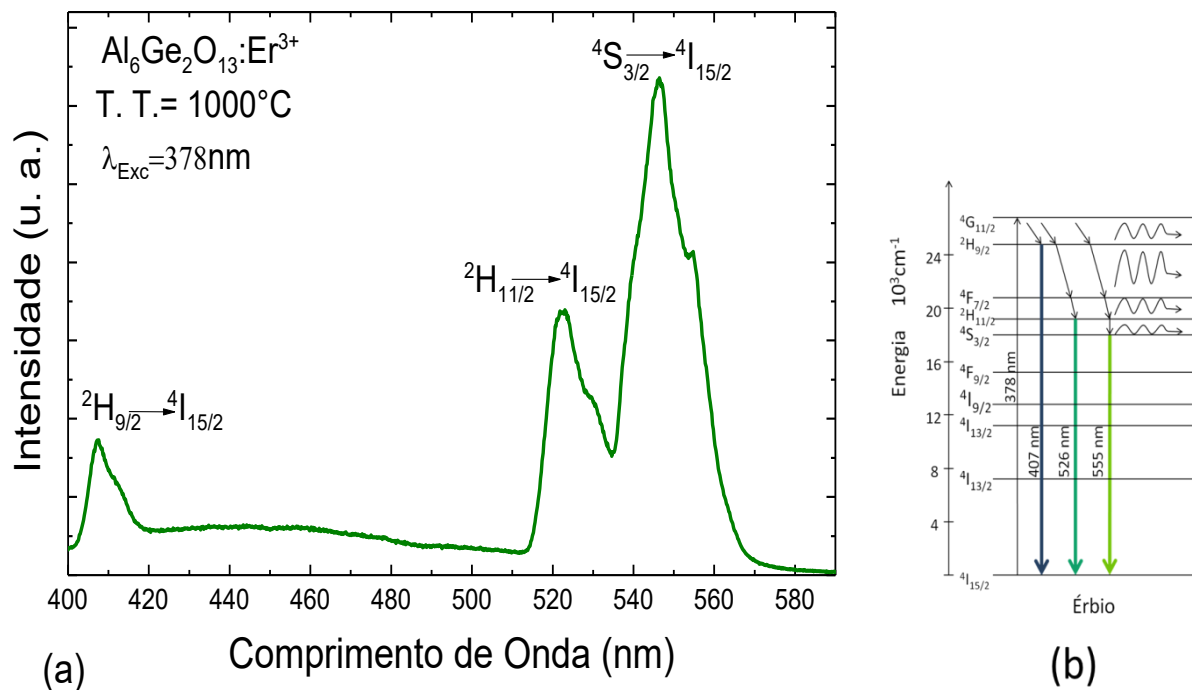
Posteriormente, a mesma amostra foi excitada com comprimento de onda de 378 nm (transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ do Er^{3+}), com fendas de excitação e de emissão de 1 nm, tempo de integração de 0,5 s e incremento de 0,2 nm. O espectro foi coletado na região do visível apresentando três emissões significativas e os picos localizados em 525 e 547 nm são atribuídos às transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , respectivamente. Estes níveis são provavelmente preenchidos devido à relaxação multi-fônon não radiativa do nível $^4G_{11/2}$ bombeado a partir do $^4I_{15/2}$. A duplicidade das bandas em cerca de 525 e 547 nm são devido ao efeito *Stark*. Além das emissões no verde, ocorre uma emissão de menor intensidade no azul em torno de 406 nm que é associada à transição $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} (Figura 5.2.2). Há ainda uma banda larga e de baixa intensidade em toda a região do azul (em torno de 400 a 520 nm); esta banda é devido a defeitos ativos na amostra.

Figura 5.2.1: (a) Espectro de emissão da amostra de fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Er^{3+} quando excitada a 977 nm. A curva é a média de três curvas medidas sob as seguintes condições: tempo de integração igual a 0,4 s, incremento de 0,5 nm e fenda de emissão de 5 nm. (b) Diagrama dos níveis de energia do Er^{3+} representando a absorção e emissões deste íon.



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Figura 5.2.2: Espectro de emissão da amostra de fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Er^{3+} quando excitada a 378 nm, com tempo de integração de 0,5 s, incremento de 0,2 nm e fendas de excitação e emissão de 1 nm. (b) Diagrama dos níveis de energia do Er^{3+} representando a absorção e emissões deste íon.

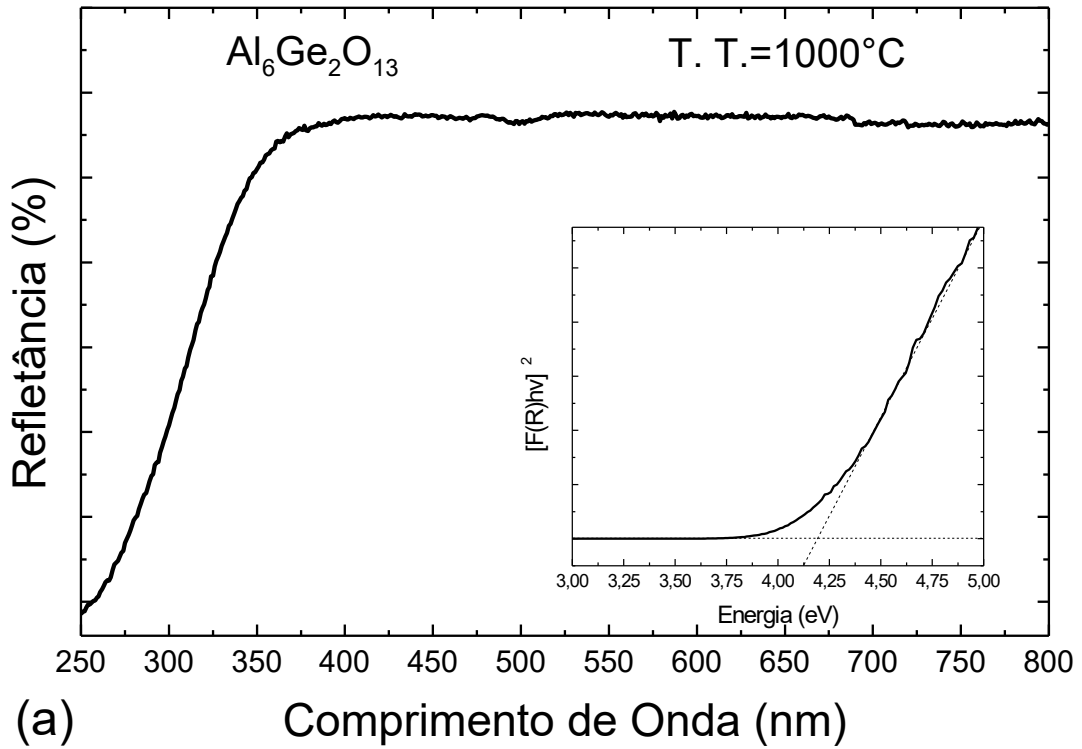


Fonte: FARIA FILHO, F.M.

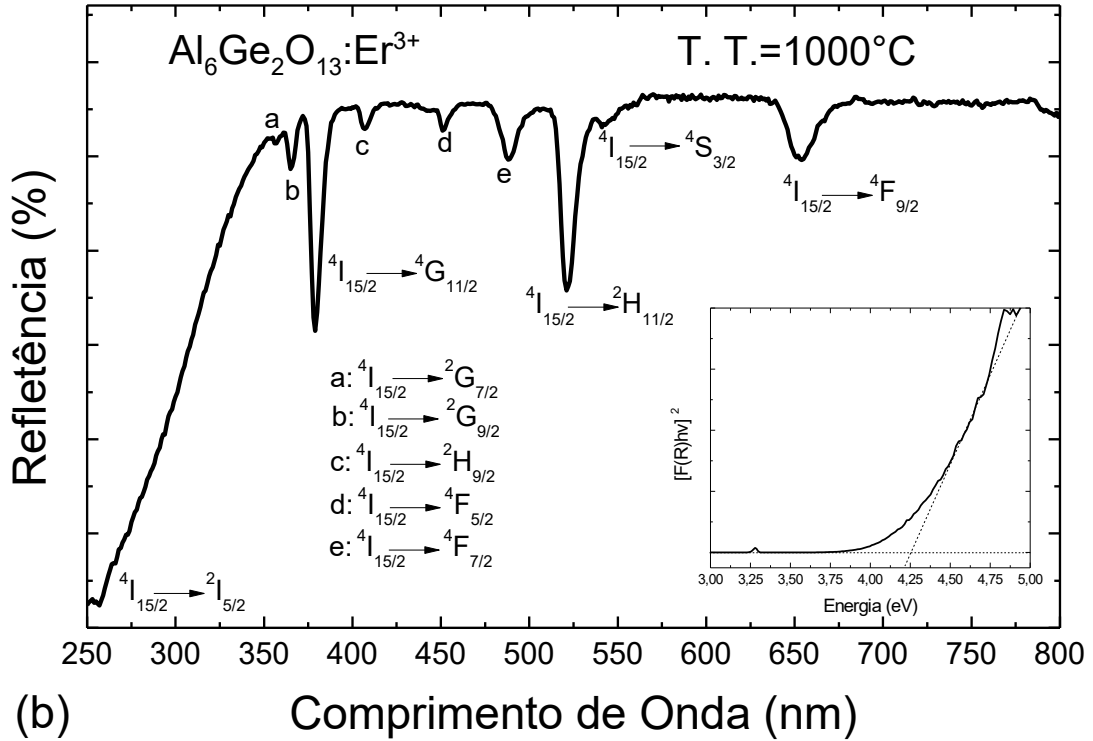
A Figura 5.2.3(a) mostra o espectro de refletância difusa da amostra de fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ sem dopante. Analisando o espectro no sentido do vermelho para o azul, nota-se que a partir de 370 nm a matriz vitro-cerâmica começa a absorver significativamente a radiação. O *band gap* da amostra pode ser calculado através do método de Kubelka-Munk descrito por Morales, 2007, onde se constrói um gráfico de $F(R)$ em função da energia, sendo que $F(R) = \left(1 - \frac{R}{100}\right)^2 / \frac{R}{50}$, onde R é a refletância. A intersecção das duas curvas pontilhadas segmentadas do gráfico inserido na Figura 5.2.3(a) corresponde ao valor do *band gap* que é de 4,19(5) eV.

A Figura 5.2.3(b) mostra o espectro de refletância difusa da amostra de fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Er^{3+} . Várias bandas estreitas de absorção são encontradas devido às transições eletrônicas dos íons Er^{3+} , são elas: $^4I_{15/2} \rightarrow ^2I_{5/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$. O gráfico inserido foi utilizado para calcular o *band gap*, o qual é da ordem de 4,25(5) eV.

Figura 5.2.3: Espectro de refletância difusa da amostra de fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ (a) sem dopante e (b) dopada com Eu^{3+} . Os gráficos inseridos são usados para encontrar o *band gap* dos materiais.



(a)



(b)

Fonte: FARIA FILHO, F.M.

5.3 Conclusões parciais

A amostra contendo óxido de alumínio e óxido de germânio ao ser tratada termicamente a 900 ou 1000 °C apresentou apenas a fase cristalina $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ identificada na ficha JCPDS número 71-1061. O *band gap* foi calculado e seu valor foi de 4,19(5) e 4,25(5) eV para a amostra sem dopante e dopada com Er^{3+} , respectivamente, mostrando que a presença do terra-rara na matriz não altera significativamente os valores do *band gap*. Espectros de absorção na região do infravermelho mostraram grupos AlO_4 , AlO_6 e GeO_4 . Quando excitada a 977 nm apresentou intensa emissão na região do infravermelho (~1535 nm) com largura à meia altura de (~48 nm). Quando excitada a 378 nm apresentou emissão na região verde do espectro visível (~525 e 547 nm). Além da emissão na região do verde, há também emissão na região do violeta, em 410 nm. Estas emissões são promissoras para dispositivos emissores de luz visível, como LED's. Estes podem apresentar emissão de luz branca (principalmente luz branca quente) se combinados com as partículas contendo íons Eu^{3+} , estudadas no capítulo anterior, as quais possuem emissões nas regiões do laranja e vermelho, desde que a fonte de excitação opere na região de 378 a 394 nm.

CAPÍTULO 6 - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DO SISTEMA BINÁRIO $x\text{Al}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ DOPADO COM Eu^{3+}

Vidros boratos são muito utilizados em aplicações ópticas devido à transparência elevada na região do visível e infravermelho próximo, à alta estabilidade térmica, ao baixo ponto de fusão e à boa solubilidade dos íons terras-raras (KAUR P., 2013). Além disso, a adição de óxido de alumínio em vidros boratos reduz defeitos na matriz e aumenta a solubilidade dos íons terras-raras, portanto, vidros aluminoboratos dopados com terras-raras podem apresentar intensa emissão fotoluminescente na região do visível e são de baixo custo quando comparados a outros elementos (KAUR S., 2013). Por estas razões foi estudada a composição $x\text{Al}_2\text{O}_3 + (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ com $x=0,33; 0,50; 0,60; 0,66; 0,75$ e $0,80$. As amostras foram inicialmente dopadas com 1% em mol de Eu^{3+} , isto porque, devido as bandas bem definidas deste lantanídeo, ele funciona como sonda estrutural e emite luz vermelha/laranja. Após a matriz ser otimizada em termos da morfologia, estrutura e pureza, será realizado um estudo de otimização das propriedades ópticas.

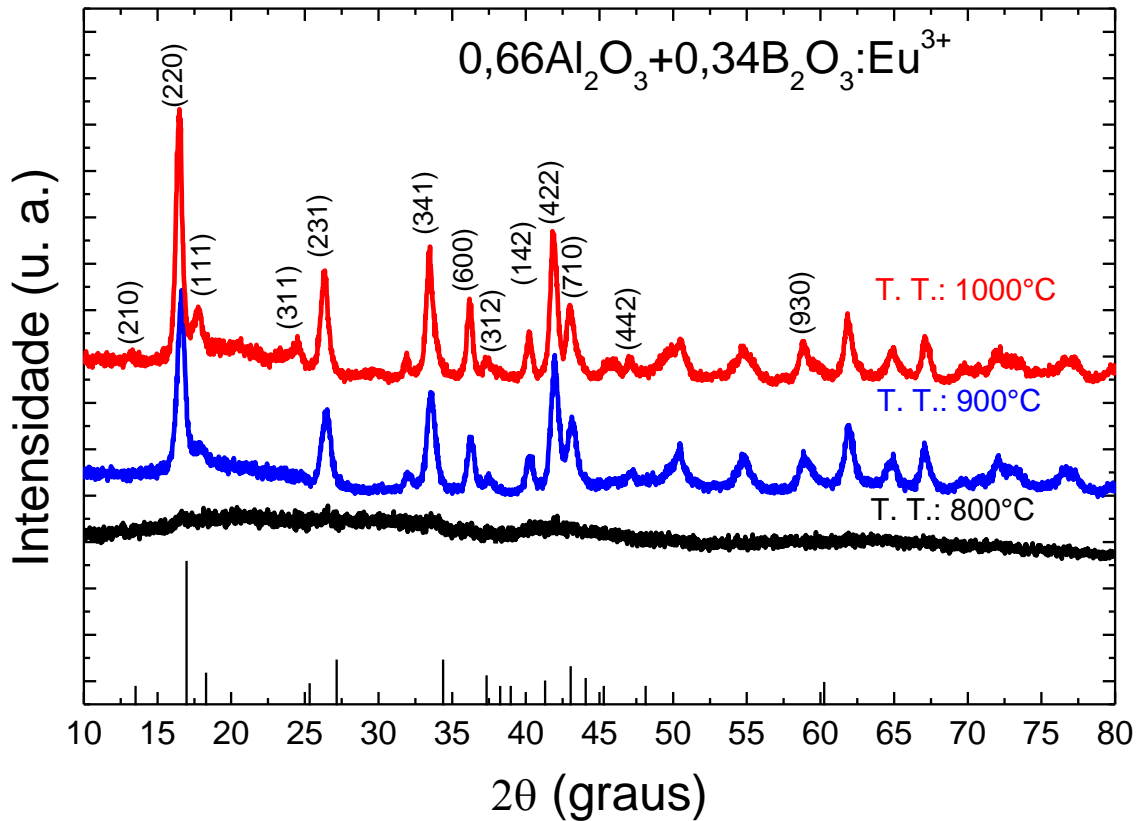
6.1 Propriedades estruturais: resultados e discussões

Para análise de estrutura das amostras aluminoborato foram realizadas medidas de Difração de raios X na faixa de 10 a 70° e com velocidade de varredura de $2,0^\circ/\text{min}$, como mostram os difratogramas da Figura 6.1.1.

Observa-se que, para tratamentos térmicos até 800°C , a amostra apresenta apenas fase amorfa e a partir de 900°C apresenta cristalitos de estrutura ortorrômbica da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ com os seguintes parâmetros de cela: $a=14,74 \text{ \AA}$; $b=15,26 \text{ \AA}$ e $c=5,557 \text{ \AA}$; $A=0,9658$; $C=0,3640$ e $Z=8$ identificados usando a ficha JCPDS número 29-0010 (FISCHER, 2008). A ficha da literatura está incompleta e por isso muitos picos que são da fase cristalina não estão indexados. O padrão de difração da ficha se encontra na Figura 6.1.1 para comparação.

A Tabela 6.1.1 mostra o módulo dos vetores primitivos (a , b e c) que foi calculado fazendo uso de informações contidas nos difratogramas e utilizando o método dos mínimos quadrados, os resultados foram bem próximos dos valores de a , b e c que se encontram na ficha de número 29-0010.

Figura 6.1.1: Difratogramas de raios X para amostras da matriz $0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,34\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com Eu^{3+} e tratamentos térmicos de 800, 900 e 1000 °C. Nota-se fase cristalina de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ identificada pela ficha JCPDS número 29-0010 para tratamentos térmicos iguais ou superiores a 900 °C.



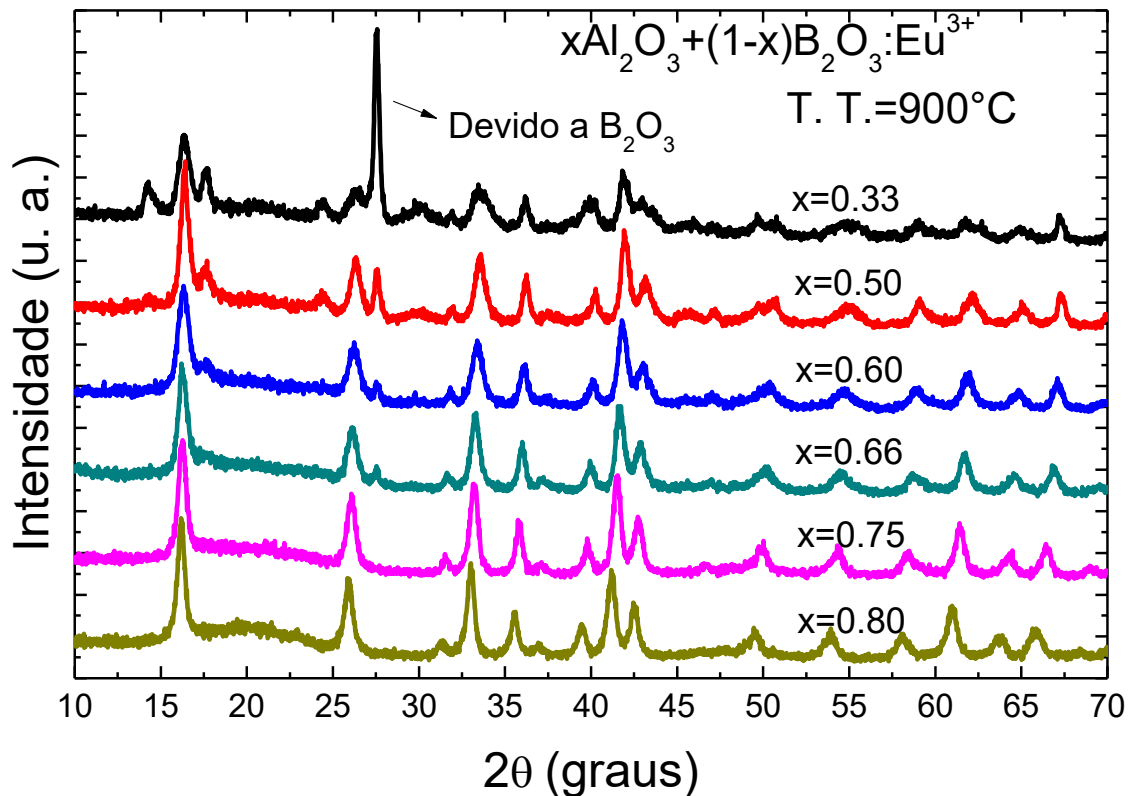
Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Tabela 6.1.1: Valores dos módulos dos vetores primitivos a , b e c obtidos pela ficha JCPDS n° 29-0010 e pelos difratogramas de raios X das amostras de composição $0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,34\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com Eu^{3+} e tratadas termicamente a 900 ou 1000 °C.

	900 °C	1000 °C	ficha n° 29-0010
a (Å)	14,83±0,02	14,846±0,009	14,74(2)
b (Å)	15,1±0,1	15,30±0,06	15,26(2)
c (Å)	5,63±0,02	5,61±0,01	5,557(2)

Medidas de raios X também foram realizadas em amostras de composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com 1% em mol de Eu^{3+} em função da concentração de boro e de alumínio, ou seja, variando o valor de x (0,33; 0,50; 0,60; 0,66; 0,75 e 0,80) para amostras tratadas termicamente a 900 °C (Figura 6.1.2). Todos os difratogramas de raios X apresentaram picos de acordo com a fase ortorrômbica $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Nas amostras com alta concentração de B_2O_3 ($x=0,33$ e 0,50) os picos referentes à fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ são menos pronunciados, contudo o pico em torno de 27,5° passa a ter grande relevância indicando a presença de óxido de boro (KHANRA, 2007).

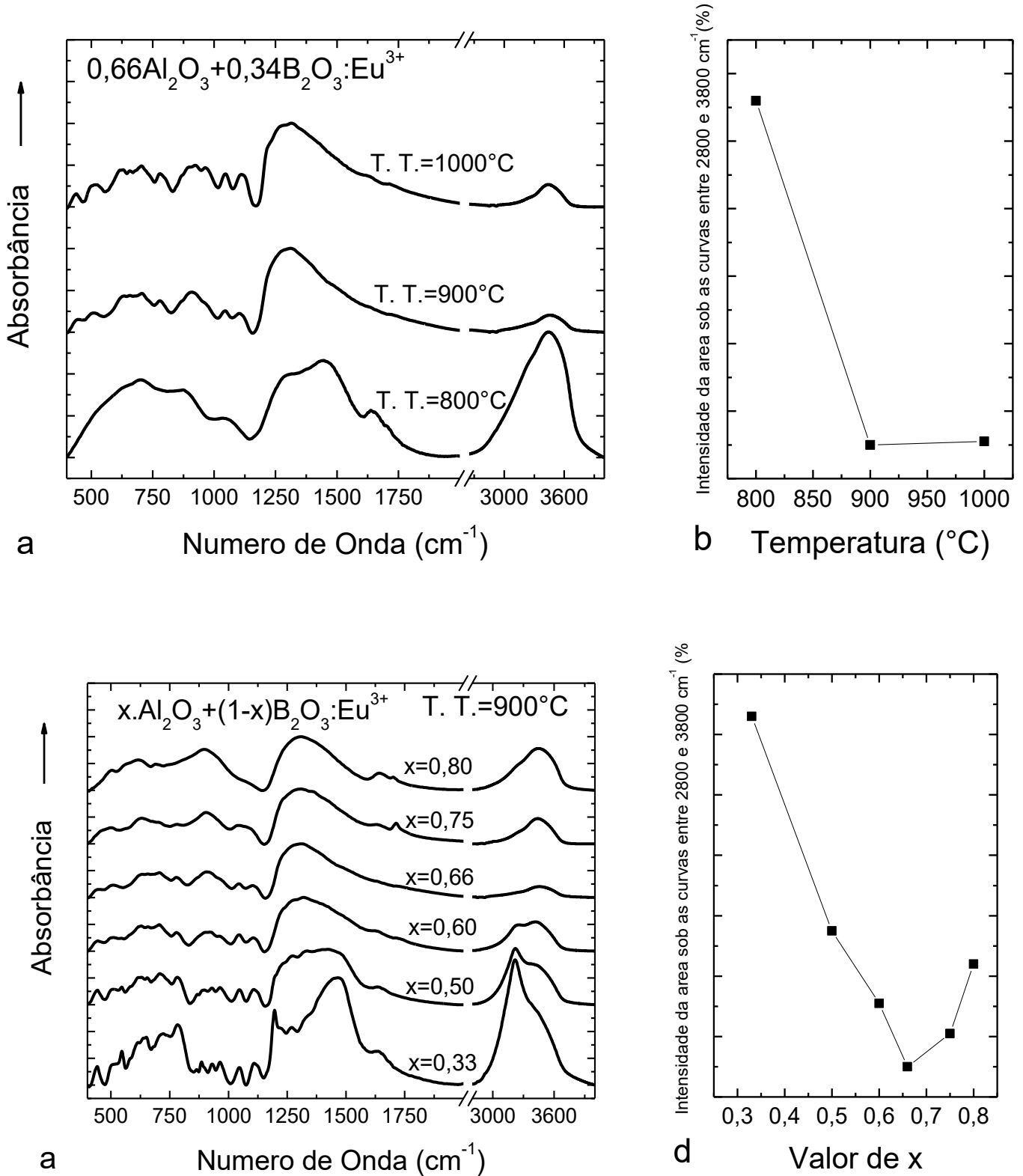
Figura 6.1.2: Difratoogramas de raios X para amostras da matriz $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com Eu^{3+} , $x=0,33$; $0,50$; $0,60$; $0,66$; $0,75$ e $0,8$, tratadas termicamente a 900°C .



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Sabe-se pela literatura que o tratamento térmico deve ser realizado de modo que elimine os compostos orgânicos provenientes dos reagentes usados. (Xiang, 2000). Para verificar a eficiência na redução dos grupos hidroxilas realizou-se coletas de espectros de FT-IR em todas as amostras da composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com íons Eu^{3+} . A Figura 6.1.3(a) mostra os espectros das amostras de aluminoborato em função das diferentes temperaturas de tratamento térmico (800 , 900 e 1000°C) e a Figura 6.1.3(c) mostra os espectros em função das diferentes concentrações de óxido de boro e óxido de alumínio ($x=0,33$; $0,50$; $0,60$; $0,66$; $0,75$ e $0,80$).

Figura 6.1.3: a) Espectros de absorção para amostras da matriz $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} (a) para $x=0,66$ e diferentes tratamentos térmicos e (c) para diferentes valores de x e tratamento térmico à 900°C . (b) Intensidade da área sob as curvas entre 2800 e 3800 cm^{-1} em função da temperatura e (d) Intensidade da área sob as curvas entre 2800 e 3800 cm^{-1} em função dos valores de x .



As bandas entre 2800 e 3800 cm^{-1} e em torno de 1600 cm^{-1} são devido a grupos hidroxilas (OH); estes componentes suprimem a emissão dos íons lantanídeos (Kaur P. e col., 2013, Kaur S. e col., 2013, MAIA, 2006 e XIANG e col., 2000). As curvas entre as regiões 2800 e 3800 cm^{-1} foram integradas e os valores das áreas destas bandas estão dispostos nas Figuras 6.1.3(b) e (d). A amostra com o valor $x=0,66$ tratada termicamente a 900 °C foi a que apresentou menor quantidade de OH e é a amostra com melhor emissão (mais detalhes nos resultados de fotoluminescência logo adiante). Todas as outras bandas de absorção se encontram descritas e identificadas na Tabela 6.1.2.

A banda larga entre 1172 e 1575 cm^{-1} é devido a estiramento B-O de grupos BO_3 e as bandas que estão em torno de 506, 705, 895 e 1081 cm^{-1} são devidas: aos grupos AlO_6 ou BO_3 ; aos estiramentos B-O-B dos grupos BO_3 e aos estiramentos das ligações Al-O-B; aos grupos AlO_4 e BO_3 ; e ao grupo BO_4 , respectivamente (KAUR P. e col., 2013, KAUR S. e col., 2013, MAIA, 2006). Nas amostras com maior concentração de Al_2O_3 há um número menor de bandas e estas são mais largas, resultado principalmente de ligações do tipo Al-O. O aumento da concentração de B_2O_3 favorece o surgimento de várias bandas estreitas e bem definidas que se tornam mais pronunciadas que as bandas largas das amostras com maior concentração de Al_2O_3 . A banda em torno de 1475 cm^{-1} é devido ao estiramento da ligação B-O de grupos BO_3 e se torna mais ativa quando a amostra apresenta uma maior quantidade de grupos OH.

A Figura 6.1.4 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e difração de elétrons em uma área selecionada da amostra $0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,33\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com 1% em mol de Eu^{3+} e tratada termicamente a 900 °C. Os cristalitos possuem estrutura bem definida com tamanho entre 20 e 30 nm. A Figura 6.1.4(c) mostra uma nanopartícula com alta cristalinidade, diâmetro médio de 30 nm e distância entre os planos cristalinos de 0,53(3) nm, o qual corresponde ao plano (220) da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (de acordo com a ficha JCPDS número 29-0010).

Observa-se na Figura 6.1.4(a) que as nanopartículas medidas formam um aglomerado com tamanho médio de 800 nm. O padrão da difração de elétrons em uma área selecionada (Figura 6.1.4 (d)) mostra círculos estreitos e concêntricos com pontos brilhantes dentro dos círculos. Estas características indicam que o aglomerado é policristalino contendo alguns nanocristais randomicamente orientados e outros com uma orientação preferencial.

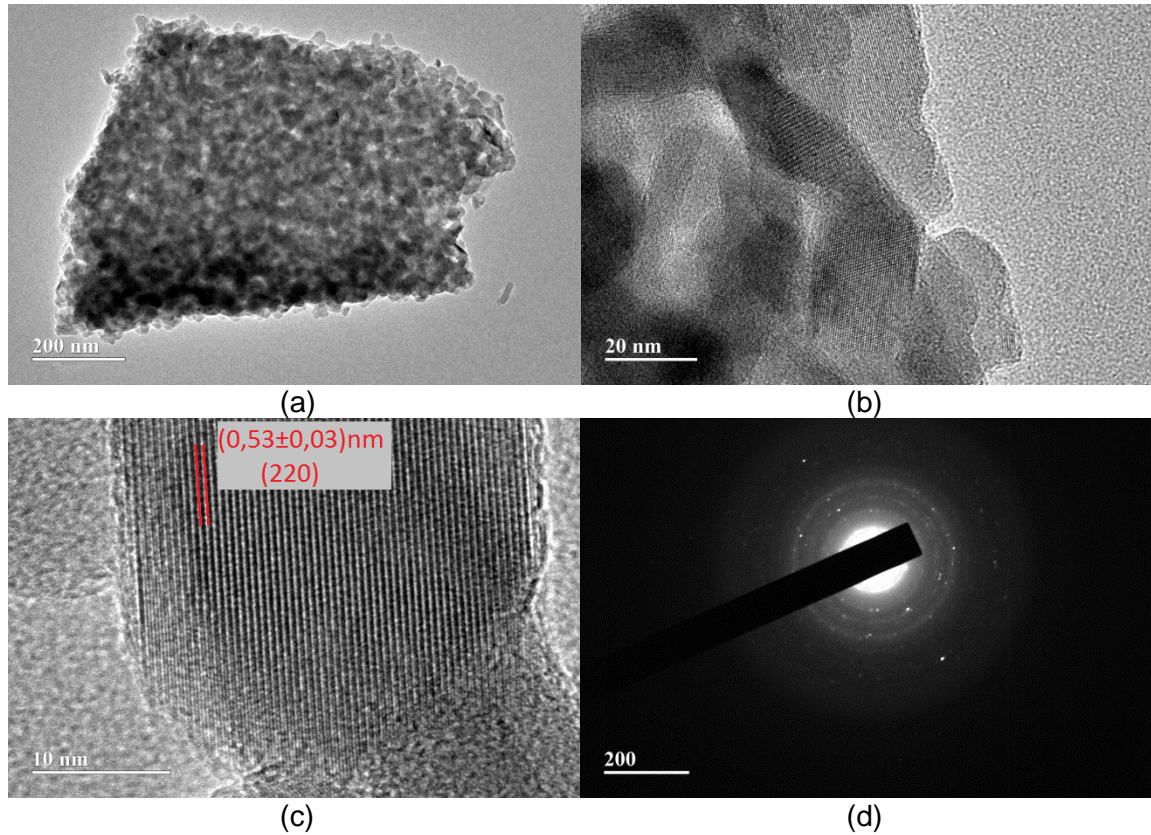
Tabela 6.1.2: Identificação das bandas de absorção na região do infravermelho encontradas na Figura 6.1.3(a) e (b).

Bandas de absorção na região do infravermelho ($\pm 4 \text{ cm}^{-1}$)										
T. T.=900 °C						x=0,66			Identificação	Referência
x=0,33	x=0,50	x=0,60	x=0,66	x=0,75	x=0,80	800 °C	900 °C	1000 °C		
440	437	437	433	448	-	-	433	438	AlO ₆	Kaur S., 2013
506	506	504	509	503	502	511	509	511	AlO ₆ ou BO ₃	Maia, 2006
546	547	-	-	-	-	-	-	-	AlO ₆ ou BO ₃	Maia, 2006
-	-	-	-	-	560	-	-	543	AlO ₆ ou BO ₃	Maia, 2006
580	580	-	-	-	-	-	-	576	AlO ₆ ou BO ₃	Maia, 2006
613	614	620	626	619	616	-	626	614	AlO ₆ ou BO ₃	Maia, 2006 e Kaur S., 2013
638	632	-	-	-	-	-	-	631	AlO ₆ ou BO ₃	Maia, 2006 e Kaur S., 2013
651	655	-	-	-	-	-	-	657	BO ₃ ou estiramento Al-O	Maia, 2006 e Kaur S., 2013
679	-	-	-	-	-	-	-	678	Estiramentos B-O-B e Al-O ⁷	Maia, 2006 e Kaur S., 2013
707	706	705	706	705	710	702	706	704	Estiramentos B-O-B e Al-O-B ⁸	Maia, 2006 e Kaur, 2013
723	722	-	-	-	-	-	-	-	BO ₃ ou estiramento Al-O	Maia, 2006 e Kaur S., 2013
741	742	-	-	-	-	-	-	-	BO ₃ ou estiramento Al-O	Maia, 2006 e Kaur S., 2013
784	783	787	780	781	-	-	780	779	BO ₃ ou estiramento Al-O	Maia, 2006 e Kaur S., 2013
845	-	-	-	-	-	-	-	-	AlO ₄ e BO ₃	Maia, 2006
866	867	868	864	-	-	867	864	864	AlO ₄ e BO ₃	Maia, 2006
885	884	-	-	-	-	887	-	892	AlO ₄ e BO ₃	Maia, 2006
902	897	903	909	908	897	-	909	-	AlO ₄ e BO ₃	Maia, 2006
932	930	927	-	-	-	-	-	925	AlO ₄ e BO ₃	Maia, 2006
964	964	966	966	-	-	-	966	966	Estiramento B-O de BO ₄	Maia, 2006 e Kaur S., 2013
1045	1047	1045	1041	1040	1074	1050	1041	1047	BO ₄	Maia, 2006 e Kaur P., 2013
1108	1108	1106	1109	1098		-	1109	-	BO ₄	Maia, 2006
1128	1128	-	-	-	-	-	-	1110	BO ₄	Maia, 2006
1197	1196	-	-	-	-	-	-	-	Estiramento B-O de BO ₃	Maia, 2006
1228	1225	1222	1223	1227	-	-	1223	1219	Estiramento B-O de BO ₃	Maia, 2006 e Kaur P., 2013
1270	1271	1268	-	-	-	1284	-	1266	Estiramento B-O de BO ₃	Maia, 2006
1327	1328	1319	1317	1310	1305	-	1317	1315	Estiramento B-O de BO ₃	Maia, 2006
1375	1394	-	-	1364	-	-	-	-	Estiramento B-O de BO ₃	Maia, 2006
1471	1486	-	-	-	-	1454	-	-	Estiramento B-O de BO ₃	Maia, 2006

⁷ Bandas devido ao estiramento B-O-B de grupos BO₃ e estiramento Al-O de grupos AlO₄.

⁸ Bandas devido ao estiramento B-O-B de grupos BO₃ e estiramento Al-O-B.

Figura 6.1.4: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e espectros de difração de elétrons em uma área selecionada de nanopós da composição $0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,33\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} e tratada termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$.



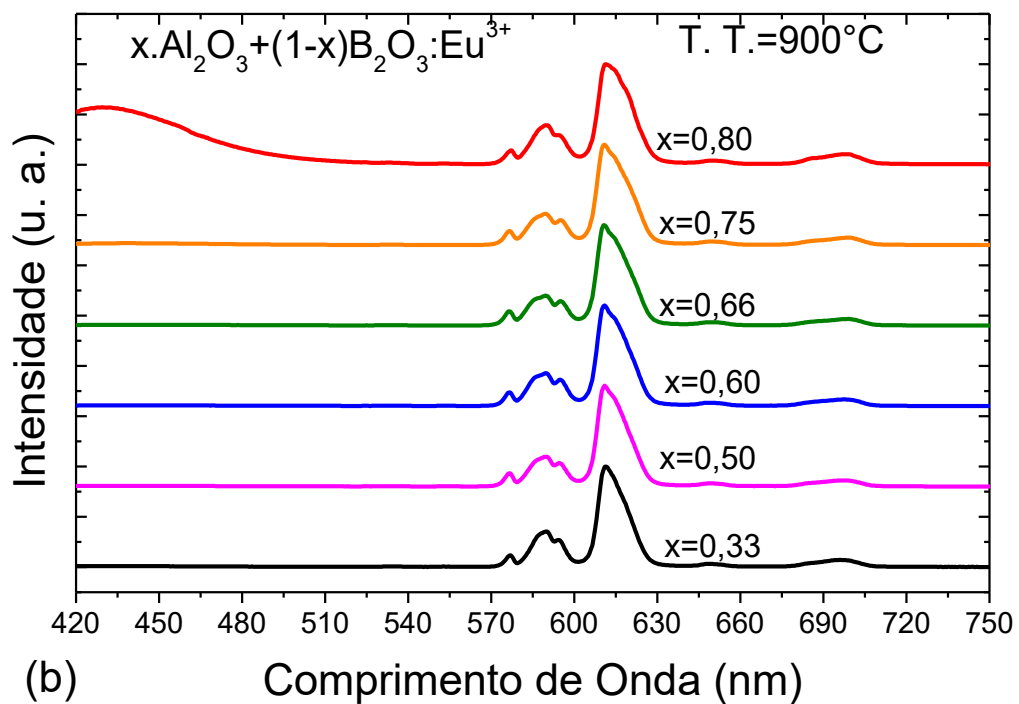
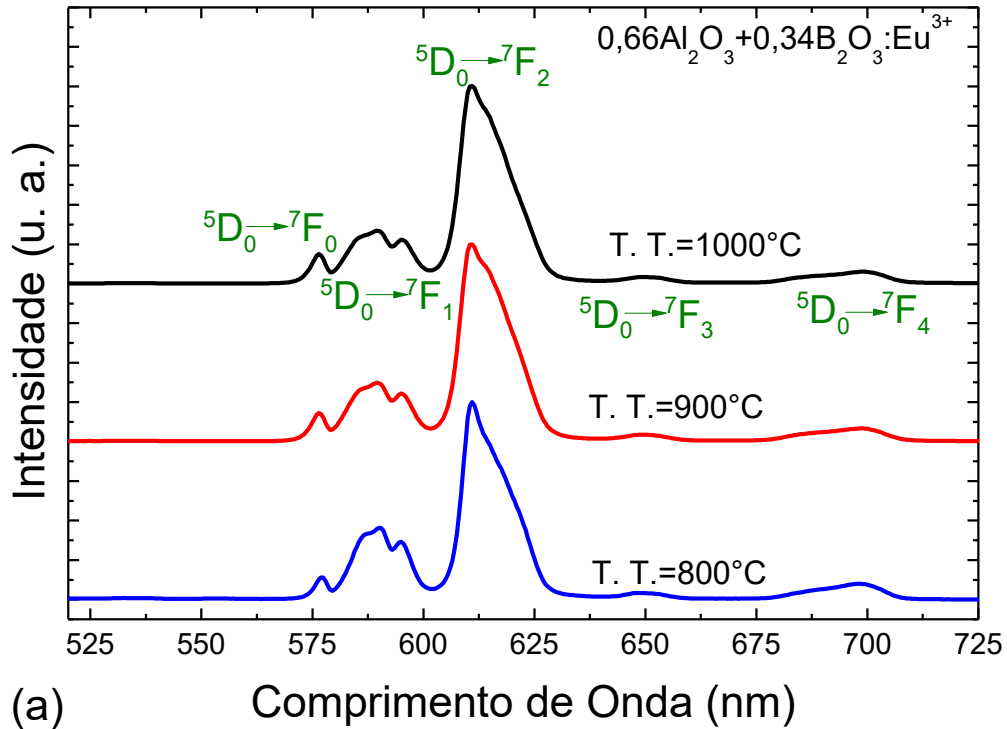
Fonte: FARIA FILHO, F.M.

6.2 Propriedades ópticas: resultados e discussões

As amostras de composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ com $x=0,33; 0,50; 0,60; 0,66; 0,75$ e $0,80$ tratadas termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e amostras desta mesma composição para $x=0,66$ com diferentes tratamentos térmicos ($800, 900$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$) foram excitadas a 394 nm e os espectros de emissão foram coletados na região do visível, posteriormente foram normalizados e podem ser vistos nas Figura 6.2.1(a) e (b). Alguns aspectos das figuras mostram que, para todas as amostras, em torno dos íons lantanídeos há uma região de baixa simetria, estes são: a banda de emissão em 577 nm devido à transição (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) do Eu^{3+} e o fato da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do íon Eu^{3+} ser menos intensa que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. A amostra com $x=0,80$ foi a única que apresentou emissão na região do azul (banda larga entre 400 e 500 nm), provavelmente devido a defeitos na matriz. Embora a diferença estrutural seja considerável para as amostras com diferentes concentrações (vide Figura 6.1.2, há diferenças nos difratogramas de Raios x),

os espectros de emissão não mudam consideravelmente com relação a sua forma, ou seja, eles estão percebendo sempre o mesmo campo cristalino.

Figura 6.2.1: Espectros de emissão das amostras $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com Eu^{3+} quando excitadas a 394 nm, (a) para diferentes temperaturas de tratamento térmico e (b) para diferentes valores de x e tratamento térmico fixo à 900°C .

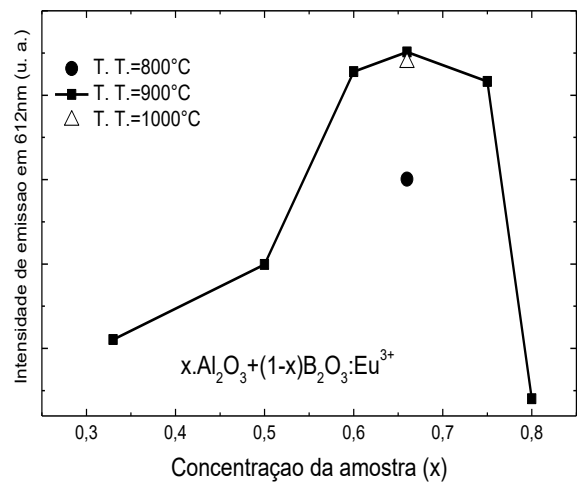


Os valores da razão R_{21} são indicativos da simetria do ambiente e estes foram calculados, conforme listados na Tabela 6.2.1. Para tratamentos térmicos mais altos, a simetria do ambiente diminuiu; já com as mudanças de concentração, não houve uma variação linear e os valores de R_{21} ficaram entre 2,8 e 3,2. A amostra com maior emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+} foi a com $x=0,66$ e tratamento térmico igual a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 6.2.2). Esta é a amostra cujos espectros de absorção na região do infravermelho contêm menor concentração de grupos OH e por isso possuem maior intensidade de emissão.

Tabela 6.2.1: Razão R_{21} para diferentes concentrações e diferentes tratamentos térmicos da amostra $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} .

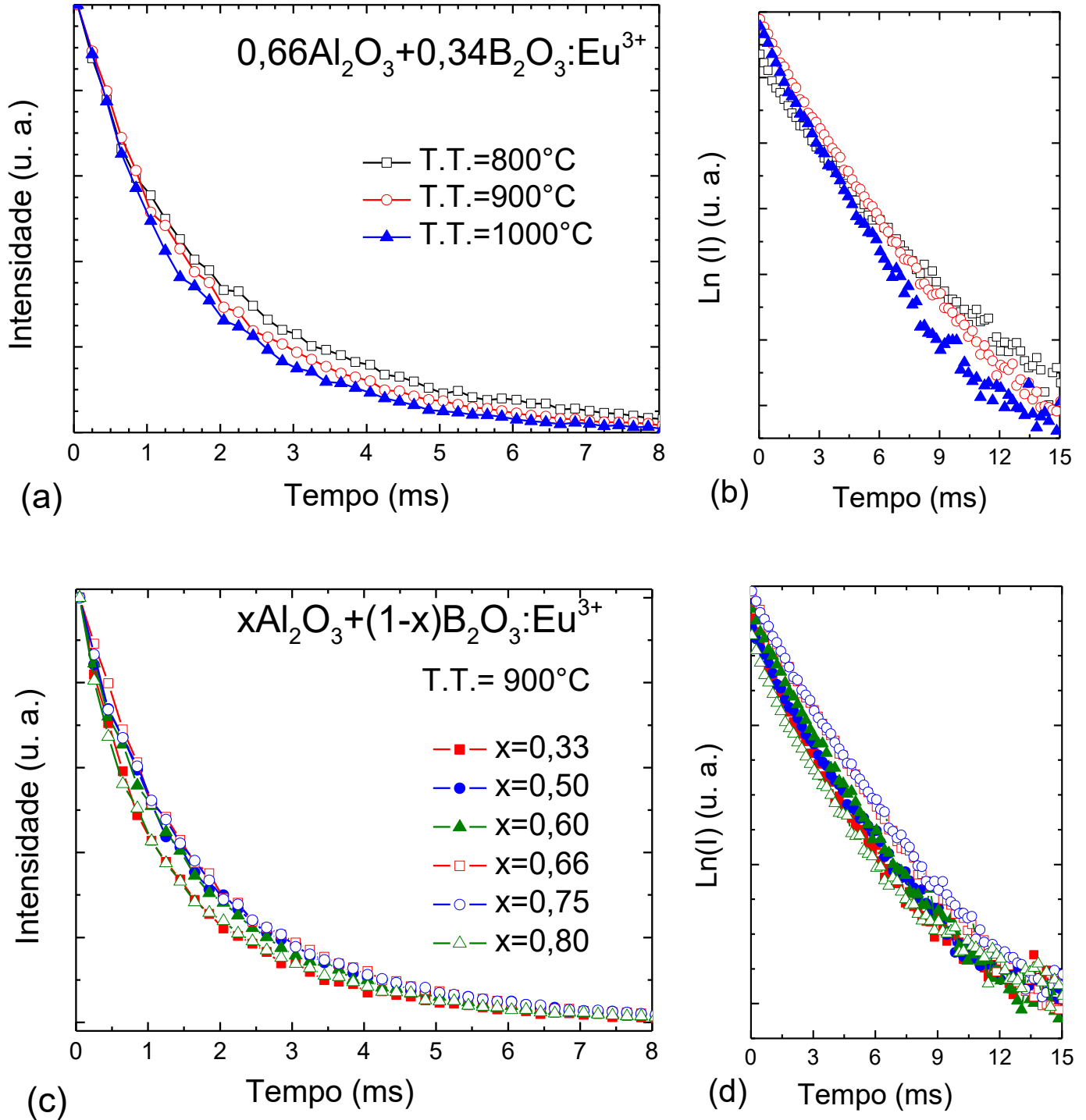
Concentração (x)	Tratamento térmico ($^\circ\text{C}$)	R_{21}
0,33	900	$2,8 \pm 0,1$
0,50	900	$3,2 \pm 0,1$
0,60	900	$2,9 \pm 0,1$
0,66	900	$3,1 \pm 0,1$
0,75	900	$3,1 \pm 0,1$
0,80	900	$2,8 \pm 0,1$
0,66	800	$2,6 \pm 0,1$
0,66	900	$3,1 \pm 0,1$
0,66	1000	$3,4 \pm 0,1$

Figura 6.2.2: Intensidades relativas da emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ das amostras $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com Eu^{3+} para diferentes valores de x e diferentes tratamentos térmicos.



As Figuras 6.2.3(a) e (c) mostram as curvas de decaimento referentes à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ das amostras de composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ com $x=0,66$ e diferentes temperaturas de tratamentos térmicos (800, 900 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$) e amostras com $x=0,33$; 0,50; 0,60; 0,66; 0,75 e 0,80 tratadas termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$. O valor do tempo de vida médio do estado 5D_0 do íon Eu^{3+} para cada amostra está disposto na Tabela 6.2.2. Estes valores foram obtidos utilizando a equação $\tau = \int I(t)dt/I(0)$, onde $I(t)$ e $I(0)$ são parâmetros de intensidade. Note que os decaimentos não são mono exponencial (Figuras 6.2.3(b) e (d)), isto ocorre pela influência de grupos hidroxilas (MAIA, 2006).

Figura 6.2.3: Curva de decaimento do estado 5D_0 do íon Eu^{3+} para as amostras de composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (a) com $x=0,66$ e diferentes temperaturas de tratamento térmico e (c) com tratamento térmico à 900°C e diferentes valores de x . (b) Logaritmo natural das curvas de decaimento da Figura 6.2.3(a) em função do tempo e (d) das curvas de decaimento da Figura 6.2.3(c) em função da concentração (x).



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Tabela 6.2.2: Tempo de vida do estado 5D_0 do íon Eu^{3+} obtidos para todas as amostras da composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$.

Amostras		Tempo de vida $\pm 0,1$ (ms)
Concentração (x)	Tratamento Térmico ($^{\circ}\text{C}$)	
0,33	900	1,4
0,50	900	1,7
0,60	900	1,6
0,66	900	1,8
0,75	900	1,8
0,80	900	1,4
0,66	800	2,1
0,66	900	1,8
0,66	1000	1,6

Observe que o maior valor para o tempo de vida foi em torno de 2,1 ms e refere-se a decaimentos do estado 5D_0 de íons Eu^{3+} na amostra de composição $0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,34\text{B}_2\text{O}_3$ tratada a 800°C . Observou-se que, quanto maior a temperatura de tratamento térmico, menor o tempo de vida. Possivelmente, isto se deve porque os materiais tratados a temperaturas mais altas possuem maior conteúdo cristalino (são mais densos), por consequência, maior índice de refração, fazendo com que o tempo de vida diminua (MAIA, 2006 e 2007b). As concentrações intermediárias com x igual a 0,66 e 0,75 das amostras foram as que demonstraram maior tempo de vida comparado a outras concentrações.

Utilizando as equações 4.2.4, 4.2.5, 4.2.6 e 4.2.7, foram calculadas a probabilidade de emissão espontânea (A), o tempo de vida radiativo (τ_{rad}), a eficiência quântica da emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, e os parâmetros de *Judd-Ofelt* Ω_2 e Ω_4 para todas as amostras da composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com 1% em mol de Eu^{3+} ($x=0,33; 0,50; 0,60; 0,66; 0,75$ e $0,80$ - T.T.=800, 900 ou 1000°C).

A Tabela 6.2.3 lista os valores determinados para A_{01} , A_{02} , A_{04} , A_T , τ_{rad} , $q(\%)$, Ω_2 e Ω_4 . A eficiência quântica da emissão foi calculada usando τ_{med} . Para o cálculo destes parâmetros foi usado um índice de refração de 1,57; 1,62; 1,65; 1,66; 1,69 e 1,71 para a composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (com $x=0,33; 0,50; 0,60; 0,66; 0,75$ e $0,80$, respectivamente). Os valores dos índices de refração foram calculados pela fórmula de Lorentz-Lorentz:

$$\frac{\eta^2-1}{\eta^2+2} = f_a \left(\frac{\eta_a^2-1}{\eta_a^2+2} \right) + f_b \left(\frac{\eta_b^2-1}{\eta_b^2+2} \right) \quad (6.2.1)$$

onde η é o índice de refração da composição de aluminoborato, η_a e η_b são os índices do Al_2O_3 e do B_2O_3 , respectivamente e f_a e f_b são as frações molares de cada componente. Conhecendo previamente os valores dos índices de refração dos óxidos individuais, pode-se calcular o índice de refração de uma combinação deles em diferentes proporções.

Tabela 6.2.3: Valores determinados para a taxa do decaimento radiativo de A_{0j} ($J=1, 2$ e 4) e A_T , tempo de vida radiativo (τ_{rad}) e experimental (τ_{exp}), eficiência quântica (q) e parâmetros de *Judd-Ofelt* Ω_2 e Ω_4 para a composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} .

$x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$	A_{01} (s^{-1})	A_{02} (s^{-1})	A_{04} (s^{-1})	A_T (s^{-1})	τ_{rad} (ms)	τ_{exp} (ms)	q (%)	Ω_2 (10^{-20}cm^2)	Ω_4 (10^{-20}cm^2)
x=0,33 e T.T.=900°C	58,27	160,31	16,32	234,90	4,26	1,4	33	4,59	0,68
x=0,50 e T.T.=900°C	63,84	198,33	17,52	279,69	3,58	1,7	48	5,15	0,66
x=0,60 e T.T.=900°C	67,39	189,44	17,80	274,63	3,64	1,6	44	4,64	0,63
x=0,66 e T.T.=900°C	69,62	209,31	19,43	298,35	3,35	1,8	54	4,95	0,67
x=0,75 e T.T.=900°C	73,03	218,39	21,50	312,93	3,20	1,8	56	4,89	0,70
x=0,80 e T.T.=900°C	74,92	198,50	27,06	300,49	3,33	1,4	42	4,33	0,85
x=0,66 e T.T.=800°C	69,48	171,17	17,96	258,60	3,87	2,1	54	4,05	0,62
x=0,66 e T.T.=900°C	69,62	209,31	19,43	298,35	3,35	1,8	54	4,95	0,67
x=0,66 e T.T.=1000°C	69,60	226,17	19,07	314,84	3,18	1,6	50	5,35	0,65

Aumentando a concentração de alumínio, nota-se que o tempo de vida radiativo do estado 5D_0 do Eu^{3+} na matriz $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ reduz, o mesmo padrão acontece com o aumento de temperatura de tratamento térmico. Notou-se que o comportamento da taxa de decaimento radiativo é oposto ao do tempo de vida radiativo. A eficiência quântica do estado 5D_0 (q em %) é relativamente alta, e descreve uma curva em função da concentração com valor máximo de 56% para $x=0,75$. Em função do aumento de temperatura de tratamento térmico, a eficiência quântica tem uma pequena redução.

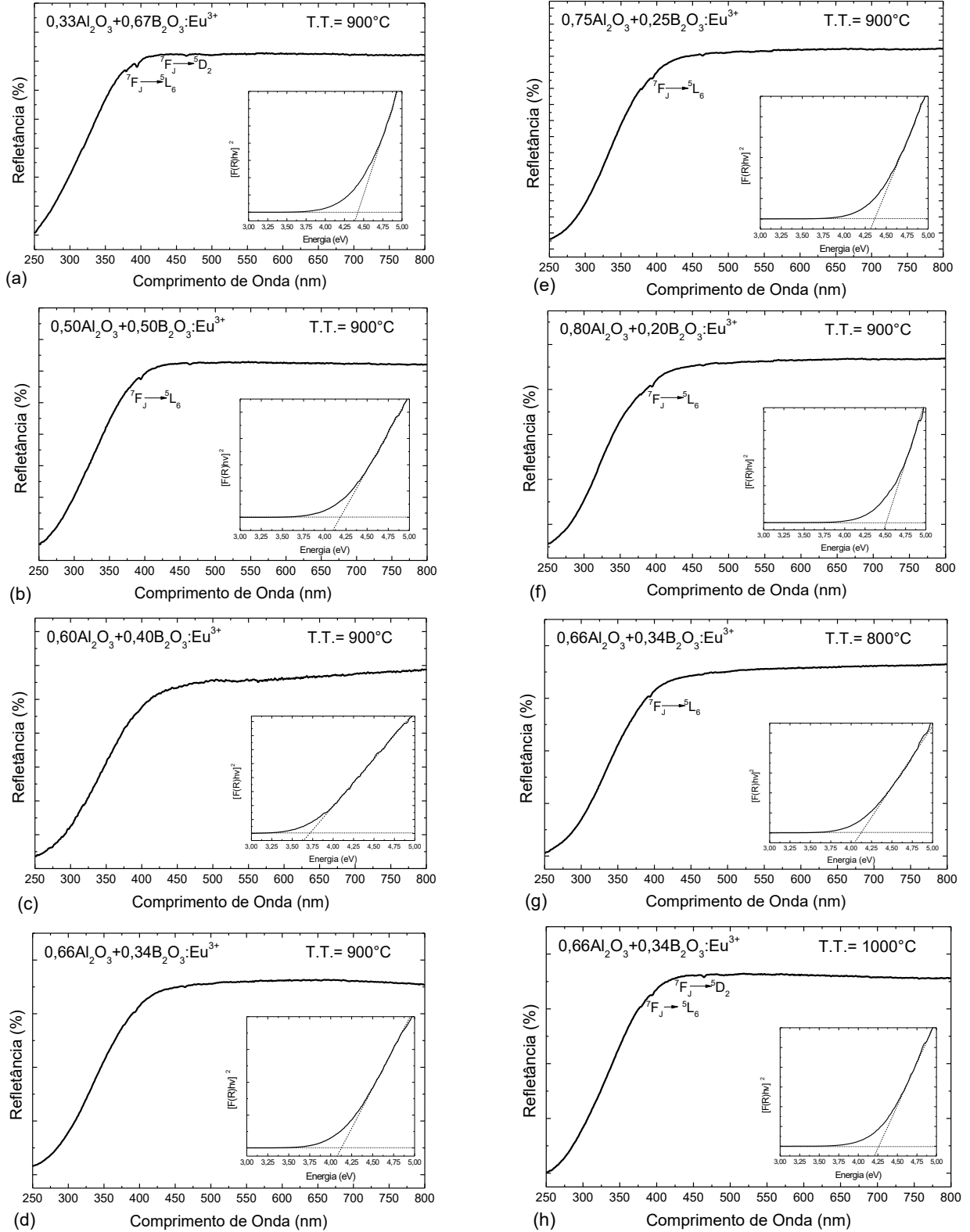
Como foi descrito no capítulo 4, o comportamento assimétrico e a polarização dos íons terras-raras ligantes são determinados pelo parâmetro Ω_2 , e o parâmetro Ω_4 depende dos efeitos de longo alcance (SOM e col., 2014). Os valores altos de Ω_2 para o Eu^{3+} na matriz hospedeira indica um ambiente não simétrico que é confirmado pela razão R/O da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ que variou de 2,6 a 3,4. O baixo valor de Ω_4 implica que a eficiência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ aumenta, ou seja, a intensidade da cor vermelha. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é a

emissão principal do Eu^{3+} nesta matriz, indicando que a emissão vermelha é mais significativa que a emissão laranja.

A Figura 6.2.4(a), (b), (c), (d), (e) e (f) mostra espectros de refletância difusa das amostras de composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com íons Eu^{3+} para diferentes valores de x (0,33; 0,50; 0,60; 0,66; 0,75 e 0,80, respectivamente) e tratadas termicamente à 900 °C. A Figura 6.2.4(g) e (h) mostra espectros de refletância difusa das amostras de composição $0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,34\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com íons Eu^{3+} tratadas termicamente a 800 e 1000 °C, respectivamente. As amostras apresentam baixa absorção em torno de 394 e 463 nm que são características dos íons Eu^{3+} . Através dos espectros de refletância, calculou-se pelo método de Kubelka-Munk descrito por Morales, 2007, o *band gap* de cada amostra, os quais estão listados na Tabela 6.2.4.

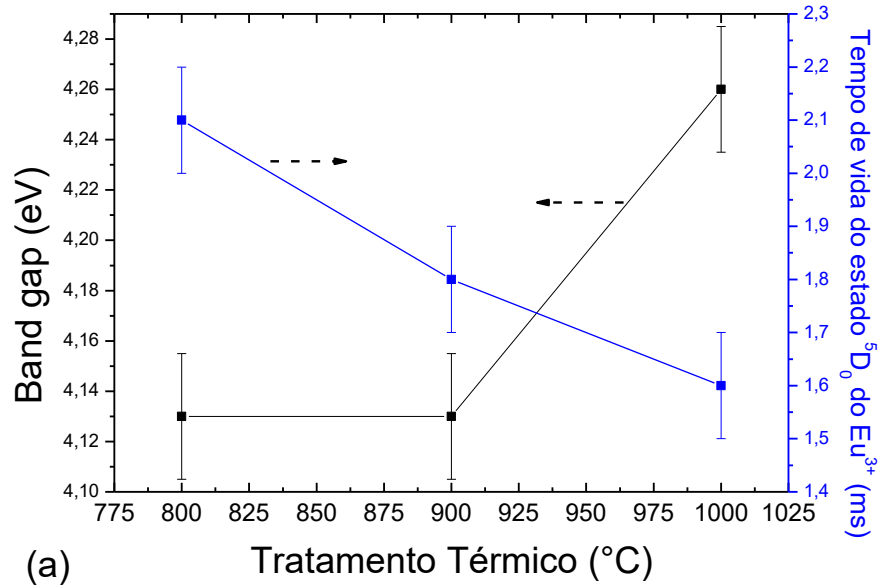
O *band gap* aumenta conforme a temperatura de tratamento térmico for maior, ou seja, com o aumento da densidade do material (maior índice de refração). Portanto, o comportamento do *band gap* é oposto ao do tempo de vida (Figura 6.2.5(a)). Para as diferentes concentrações, os maiores valores do *band gap* foram obtidos nas amostras com concentrações dos extremos no sistema estudado ($x=0,33$ e $0,80$). Neste caso, o comportamento do *band gap* é novamente oposto ao do tempo de vida (Figuras 6.2.5(b)), relacionado à cristalinidade e qualidade estrutural do material.

Figura 6.2.4: Espectros de refletância difusa da amostra de composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} para (a) $x=0,33$ e T.T.= 900 °C, (b) $x=0,50$ e T.T.= 900 °C, (c) $x=0,60$ e T.T.= 900 °C, (d) $x=0,66$ e T.T.= 900 °C, (e) $x=0,75$ e T.T.= 900 °C, (f) $x=0,80$ e T.T.= 900 °C, (g) $x=0,66$ e T.T.= 800 °C e (h) $x=0,66$ e T.T.= 1000 °C. Os gráficos inseridos são resultados do método utilizado por Morales, 2007. O valor do *band gap* está na intersecção das duas retas pontilhadas.

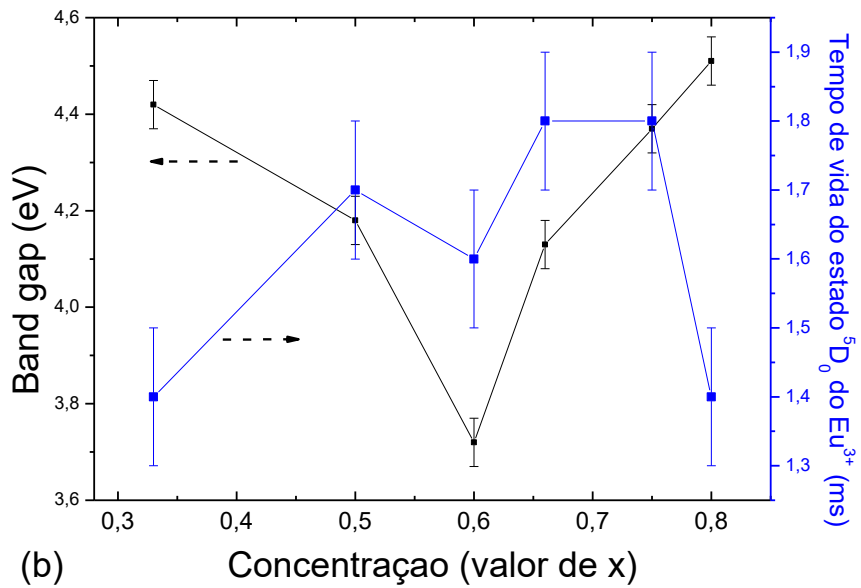


Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Figura 6.2.5: Comportamento do tempo de vida do estado 5D_0 do Eu^{3+} e do *band gap* (a) em função da temperatura de tratamento térmico da composição $0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,34\text{B}_2\text{O}_3$ e (b) em função da concentração (valor de x) da composição $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$.



(a)



(b)

Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Tabela 6.2.4: *Band Gap* para diferentes concentrações e diferentes tratamentos térmicos da amostra $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} .

Concentração (x)	Tratamento térmico(°C)	<i>Band Gap</i> $\pm 0,05$ (eV)
0,33	900	4,42
0,50	900	4,18
0,60	900	3,72
0,66	900	4,13
0,75	900	4,37
0,80	900	4,51
0,66	800	4,13
0,66	900	4,13
0,66	1000	4,26

6.3 Conclusões parciais

A amostra de composição $0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,34\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} , quando tratada a altas temperaturas, apresentou a fase cristalina $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ identificada pela ficha JCPDS número 29-0010. Espectros de absorção na região do infravermelho mostraram bandas referentes aos grupos: AlO_6 , AlO_4 , BO_4 e BO_3 . Espectros de emissão na região do visível ilustraram um ambiente homogêneo e de baixa simetria. A amostra mais emissiva foi a de composição $0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,34\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+} e tratada a 900°C ($x=0,66$), tendo a fase ortorrômbica $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ como majoritária. Para a intensa emissão em 612 nm foi medido o tempo de vida da transição do estado 5D_0 dos íons Eu^{3+} , e seus valores foram de 1,4 e 2,1 ms, sendo considerados altos, especialmente para matrizes boratos. O *band gap* das amostras também foram determinados e seus valores ficaram entre 3,72(5) e 4,42(5) eV e, assim, os materiais obtidos são dielétricos com condutividade muito baixa ou não condutores.

CAPÍTULO 7 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE NANOCRISTAIS DE $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ DOPADO COM $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Ao sintetizar as diferentes combinações de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (Capítulo 6 – $x\text{Al}_2\text{O}_3+(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopada com Eu^{3+}) observou-se a fase cristalina $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ para amostras tratadas termicamente a altas temperaturas. Li e Chang, 2006, sintetizaram $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ pelo método de deposição química de vapor usando como precursores triiodeto de boro (BI_3) com gás argônio (Ar) a altas temperaturas (750-850 °C). Elssfah e col., 2007, sintetizaram esta fase por calcinação direta a dos pós de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 850 °C. Tao e col., 2007, sintetizaram pelo método de combustão com temperatura entre 900 e 1050 °C usando $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , NH_4NO_3 e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvidos em água. Wang e col., 2008, sintetizaram por uma rota baseada na calcinação de borato de alumínio amorfo, o qual foi preparado por uma reação de precipitação entre isopropóxido de alumínio e uma solução de álcool isopropílico com ácido bórico.

Nestes estudos os autores somente exploraram as propriedades mecânicas e estruturais do composto $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Recentemente, Zeng e Chen, 2011, sintetizaram $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopada com Eu^{2+} através de uma reação do estado sólido modificada a temperatura de 850 °C usando ureia como reagente auxiliar (um tipo do método de reação de combustão). Nesta amostra foram estudadas emissões de luz azul sob excitação de luz ultravioleta. Mas, em nenhum destes trabalhos, estudou-se as emissões no infravermelho dos íons Nd^{3+} e do Yb^{3+} nas amostras de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ e nem preparou esta fase através do método Pechini.

No presente trabalho, as propriedades morfológicas, estruturais e ópticas de pós nanométricos de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopados com íons terra-rara Nd^{3+} e Yb^{3+} , preparadas pelo método dos precursores poliméricos, foram investigadas. Compostos previamente tratados a temperatura de 900 °C foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Coletou e analisou-se espectros fotoluminescentes sob excitação a 804 nm. O tempo de decaimento da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} (emissão em 1080 nm) e da transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} (emissão em torno de 975 nm) foram medidos e a energia de transferência entre o Nd^{3+} e o Yb^{3+} avaliada variando a concentração relativa entre eles, determinando assim, a melhor proporção destes íons na matriz, visando aplicação como concentradores solares, fósforos para o infravermelho ou lasers.

7.1 Propriedades estruturais e microestruturais: resultados e discussões

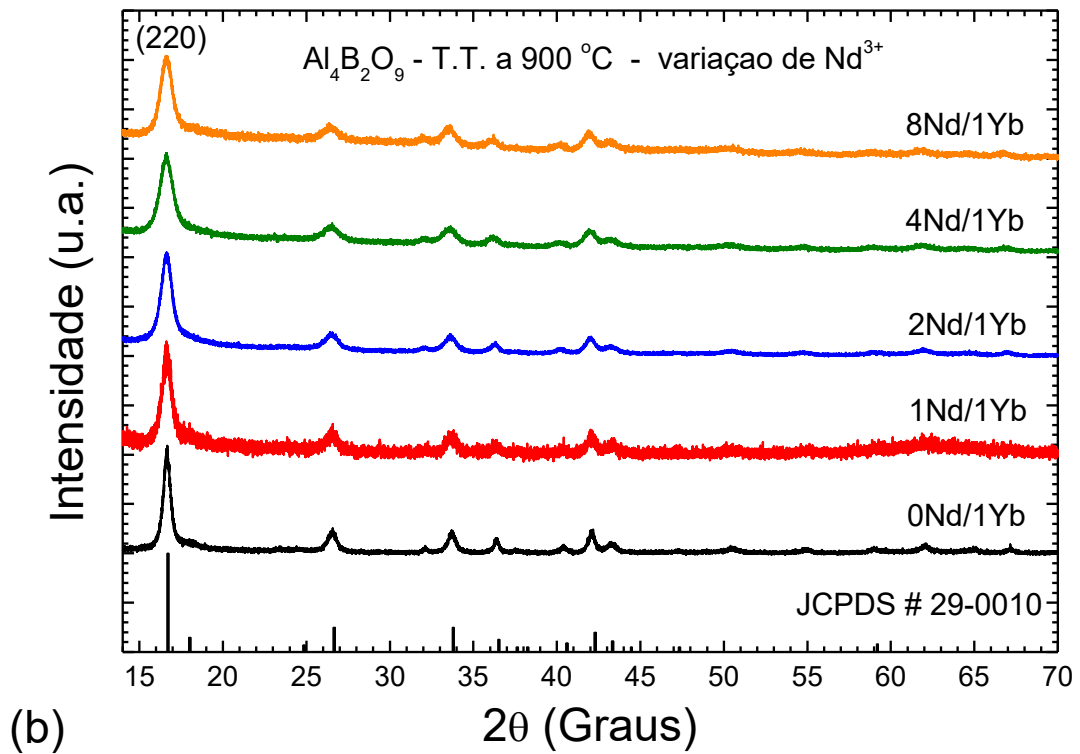
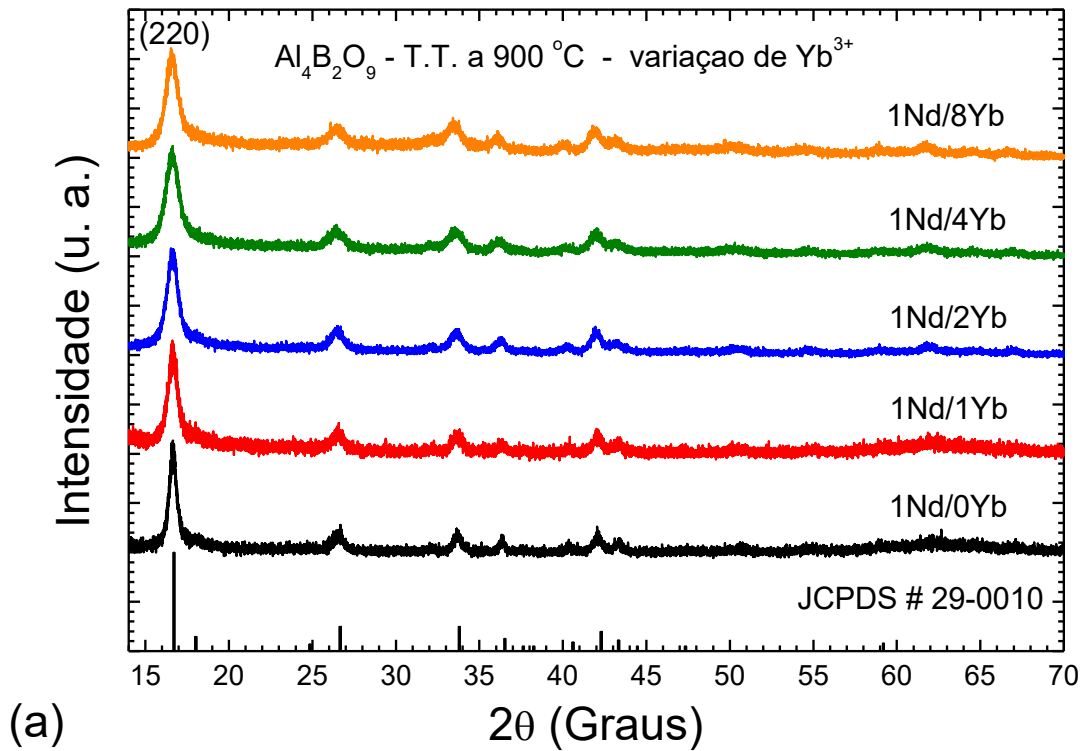
As Figuras 7.1.1(a) e (b) mostram padrões de difração de raios X da amostra $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ em pó tratada termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Neste estudo o equipamento utilizado foi o fabricado pela Bruker e instalado no CRTi/UFG (Centro Regional de Tecnologia e Inovação / Universidade Federal de Goiás). A fase cristalina $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ foi claramente observada mas, para as concentrações de lantanídeos usados, não foram observados picos de difração associados ao Nd_2O_3 ou ao Yb_2O_3 . Os resultados indicaram que os íons lantanídeos podem estar localizados no interior dos cristais ou na superfície das partículas. O padrão de difração da ficha JCPDS número 29-0010 foi incluído nas figuras 7.1.1(a) e (b) para comparação com os dados das amostras. A estrutura $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ é ortorrômbica e apresenta grupo espacial $Pbam$ (55) com parâmetros de cela $a = 14,746\text{Å}$, $b = 15,268\text{Å}$ e $c = 5,557\text{Å}$.

Analisando a posição do pico principal em torno de $16,6^\circ$ há um deslocamento para ângulos menores com o aumento da concentração de Yb^{3+} e Nd^{3+} . Este comportamento indica que Nd^{3+} e Yb^{3+} substituem íons Al^{3+} da estrutura cristalina $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$.

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado através da largura à meia altura do pico principal dos difratogramas de raios X (referente ao plano cristalino (220) centrado aproximadamente em $16,6^\circ$) e da equação de Scherrer, $D_{hkl} = \lambda k / \beta \cos\theta$, onde λ é o comprimento de onda $K_{\alpha 1}$ do cobre, θ é o ângulo de difração, k é uma constante igual a 0,9 para partículas esféricas e β é uma largura média do pico de difração principal. O valor de β foi determinado usando a equação $\beta = (B_{obs}^2 - B^2)^{1/2}$, onde B_{obs} é a largura à meia altura da amostra e B é a largura à meia altura de um padrão de *corundum*.

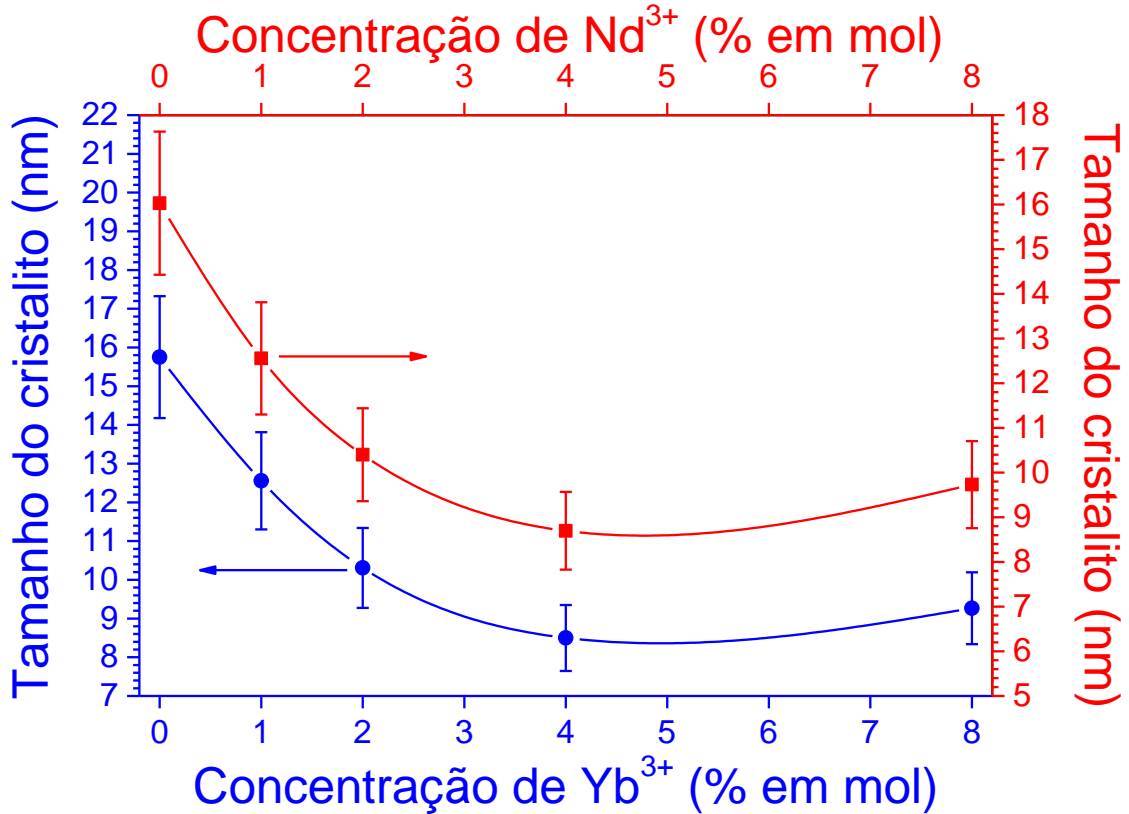
A variação do tamanho de cristalitos em função das concentrações de Yb^{3+} e Nd^{3+} são mostradas na Figura 7.1.2. Estes variaram de 15,8 a 8,5 nm com o aumento da concentração de Yb^{3+} e de 16,0 a 8,7 nm com o aumento da concentração de Nd^{3+} . Estes resultados sugerem que os íons lantanídeos agem como limitadores de crescimento dos nanocristais de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ e quase o mesmo efeito foi observado para amostras com 4 e 8%, provavelmente devido ao limite de solubilidade de lantanídeos na fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$.

Figura 7.1.1: Difratogramas de raios X dos pós $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ tratados termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ variando a concentração de (a) íons Yb^{3+} e (b) de íons Nd^{3+} . O padrão de difração da ficha JCPDS número 29-0010 é mostrado como referência.



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

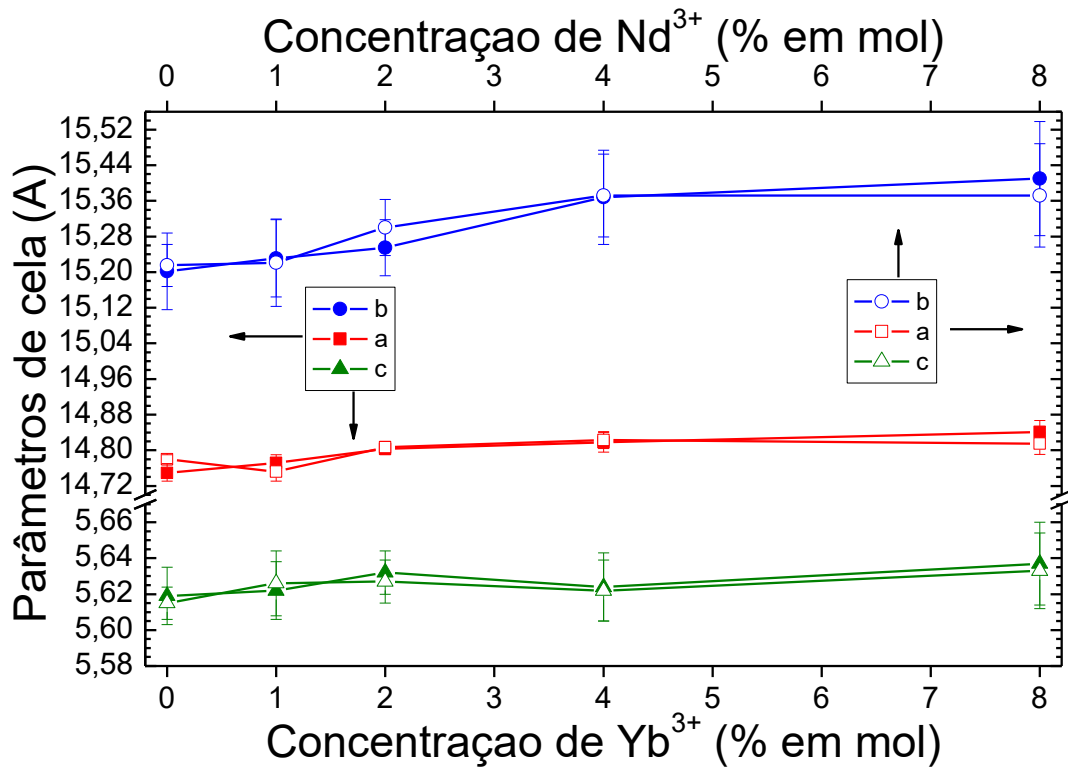
Figura 7.1.2: Tamanho dos cristallitos da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ sintetizada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ em função da concentração de íons Yb^{3+} ou Nd^{3+} .



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Baseado nas posições dos picos dos difratogramas de raios X da Figura 7.1.1(a) e (b), nos índices de *Miller* dos planos difratados que estão na ficha JCPDS número 29-0010 e usando o *software* Rede 93, desenvolvido por Paiva Santos, C. O. e col., 1989, os parâmetros de cela *a*, *b* e *c* da matriz $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ em função das concentrações de Nd^{3+} e/ou Yb^{3+} foram calculados como mostra a Figura 7.1.3. Observou-se um aumento dos parâmetros de cela com o aumento da concentração de íons Nd^{3+} e Yb^{3+} , mostrando claramente que estes íons são incorporados pela matriz. Para a concentração de 8% em mol de Nd^{3+} ou Yb^{3+} , os valores dos parâmetros de cela são similares à concentração de 4% em mol e este comportamento pode estar relacionado à pequena mudança no tamanho dos cristallitos mostrado na Figura 7.1.2 para estas concentrações. As barras de erros dos parâmetros de cela são devido aos tamanhos nanométricos dos cristallitos, ao grau de cristalinidade da amostra e a ampla largura à meia altura dos picos de difração. Especialmente para alta concentração de íons lantanídeos, uma fração dos íons não incorpora o interior dos nanocristais, posicionando-se na superfície dos cristallitos, como consequência, sua fotoluminescência será influenciada por defeitos, grupos hidroxilas e umidade do ar atmosférico.

Figura 7.1.3: Parâmetros de cela da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ sintetizada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ em função da concentração de íons Yb^{3+} ou Nd^{3+} .

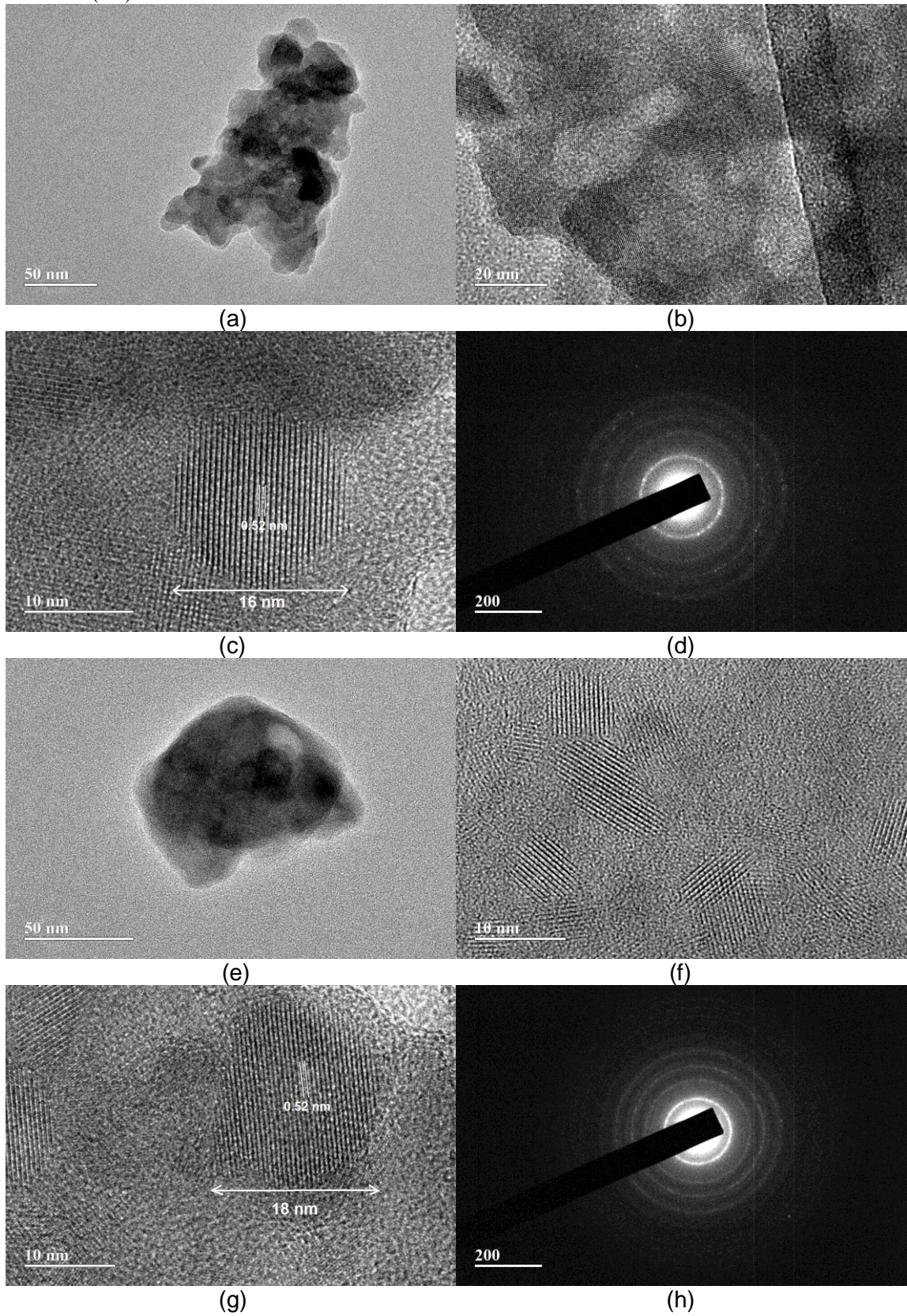


Fonte: FARIA FILHO, F.M.

O boro não apresenta caráter iônico e na matriz cristalina forma grupos como BO_3 e/ou BO_4 . Por outro lado, o alumínio normalmente apresenta característica iônica nos cristais. O raio iônico do boro e do alumínio é de $0,23\text{ \AA}$ e $0,54\text{ \AA}$, respectivamente, enquanto Nd^{3+} e Yb^{3+} possuem caráter iônico, tendo um raio de $1,12\text{ \AA}$ e $0,99\text{ \AA}$, respectivamente (HAYNES, 2014). O alumínio em cristais é coordenado por 6 átomos de oxigênio e os íons terras-raras apresentam coordenação de 6 a 9 dependendo da matriz e do processo de síntese. Assim sendo, é sugestivo dizer que os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} substituem os íons Al^{3+} na estrutura cristalina $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$.

A Figura 7.1.4 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e difração de elétrons em uma área selecionada nas amostras cristalizadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ contendo $1\text{Nd}^{3+}/2\text{Yb}^{3+}$ (Figura 7.1.4(a)-(d)) e $2\text{Nd}^{3+}/1\text{Yb}^{3+}$ (Figura 7.1.4(e)-(h)). Note que os cristalitos $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ possuem estrutura bem definida de tamanho entre 10 e 20 nm. No caso das Figuras 7.1.4(c) e (g), as nanopartículas apresentam alta cristalinidade com diâmetros de 16 e 18 nm, respectivamente. Em ambos os casos, a mesma distância de $0,52\text{ nm}$ entre os planos foi medida, a qual corresponde ao plano (220) de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (de acordo com a ficha JCPDS número 29-0010).

Figura 7.1.4: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e padrões de difração de elétrons em uma área selecionada de nanopós da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ Tratados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ para $1\text{Nd}^{3+}/2\text{Yb}^{3+}$ (a-d) e para $2\text{Nd}^{3+}/1\text{Yb}^{3+}$ (e-h).



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Observou-se que as nanopartículas medidas formaram aglomerados do tamanho entre 100 e 150 nm e o padrão da difração de elétrons em uma área selecionada mostrou que ambas amostras possuem aglomerados policristalinos. Os tamanhos dos cristalitos medidos pela microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução têm a mesma ordem de tamanho determinados através da difração de raios X.

O padrão de difração de elétrons em uma área selecionada (Figura 7.1.4 (d) e (h)) mostrou círculos estreitos e concêntricos, além de serem observados pontos brilhantes dentro dos círculos. Estas características indicam que o aglomerado é policristalino contendo alguns nanocristais randomicamente orientados e outros com uma orientação preferencial.

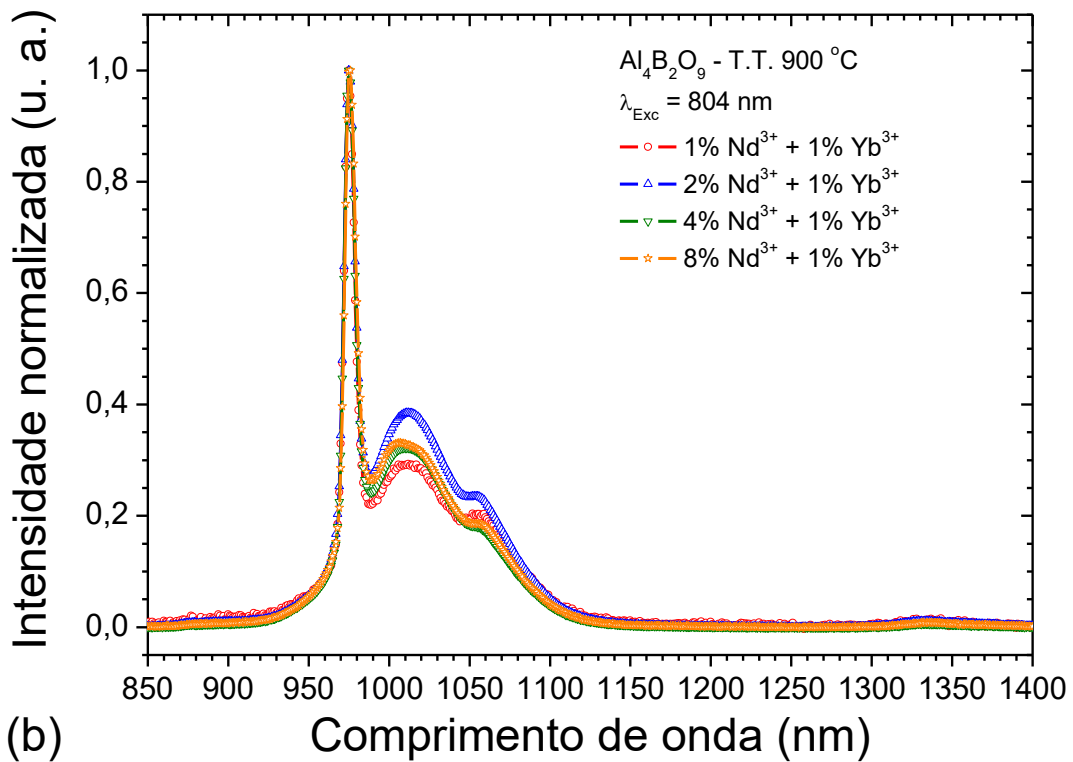
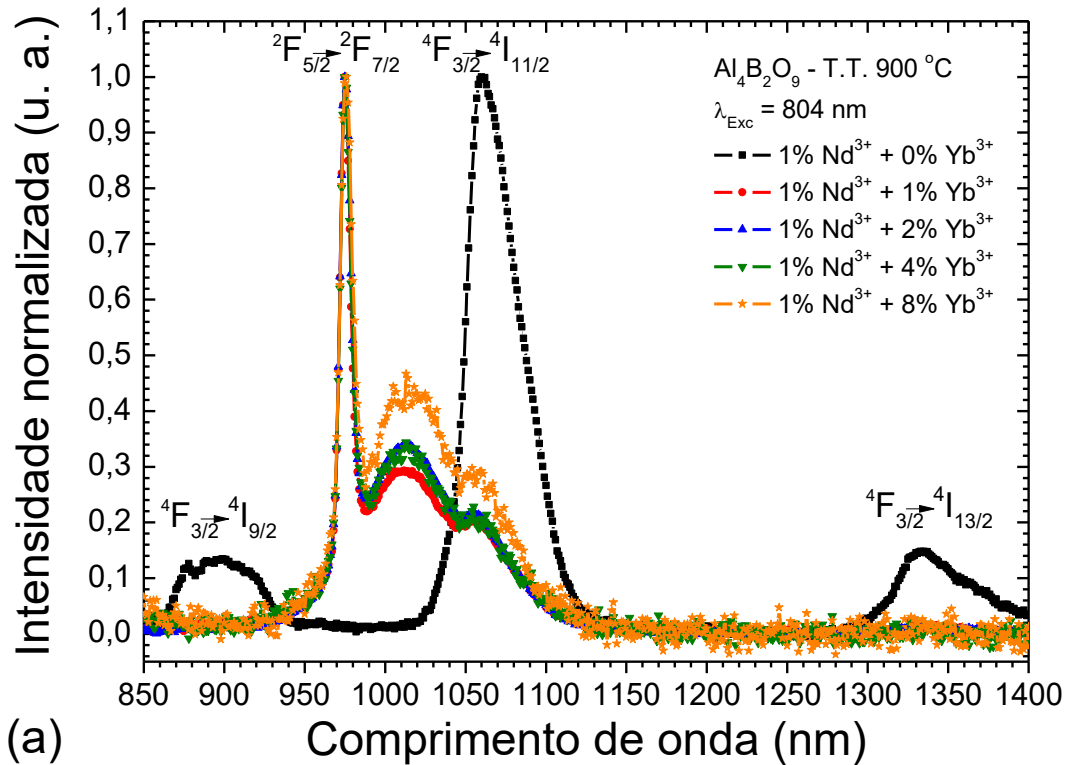
7.2 Propriedades ópticas

Para caracterizar as propriedades fotoluminescentes dos nanocristais, as amostras foram excitadas a 804 nm e o espectro fotoluminescente foi coletado de 805 a 1400 nm. A Figura 7.2.1(a) mostra os espectros normalizados em função da concentração de Yb^{3+} para uma concentração fixa de Nd^{3+} e a Figura 7.2.1(b) mostra os espectros normalizados em função da concentração de Nd^{3+} para uma concentração fixa de Yb^{3+} . Todos os espectros foram normalizados pela sua intensidade máxima.

Na amostra contendo $1\text{Nd}^{3+}/0\text{Yb}^{3+}$, emissões de Nd^{3+} foram observadas devido as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, centradas em torno de 900, 1060 e 1330 nm, respectivamente. Para as amostras co-dopadas: $1\text{Nd}^{3+}/1\text{Yb}^{3+}$, $1\text{Nd}^{3+}/2\text{Yb}^{3+}$, $1\text{Nd}^{3+}/4\text{Yb}^{3+}$, $1\text{Nd}^{3+}/8\text{Yb}^{3+}$, $2\text{Nd}^{3+}/1\text{Yb}^{3+}$, $4\text{Nd}^{3+}/1\text{Yb}^{3+}$ e $8\text{Nd}^{3+}/1\text{Yb}^{3+}$, somente emissões entre 930 e 1130 nm foram observadas devido a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} com emissões máximas em torno de 975 e 1012 nm e devido a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} com emissão máxima em 1060 nm.

Para calcular a intensidade de emissão das amostras, os espectros, antes de normalizados, tiveram seus comprimentos de onda (nm) convertidos em números de onda (cm^{-1}), que é diretamente proporcional ao espectro de energia e, então, as curvas de emissão foram integradas de 930 a 1130 nm. As intensidades integradas em função da concentração de Nd^{3+} ou Yb^{3+} estão dispostas na Figura 7.2.2. As intensidades relativas integradas podem ser comparadas porque todos os espectros foram coletados com as amostras contendo massas equivalentes e mesma posição com relação ao feixe de excitação e ao detector, lembrando que as amostras possuem grãos com distribuição de tamanhos aproximadamente similares.

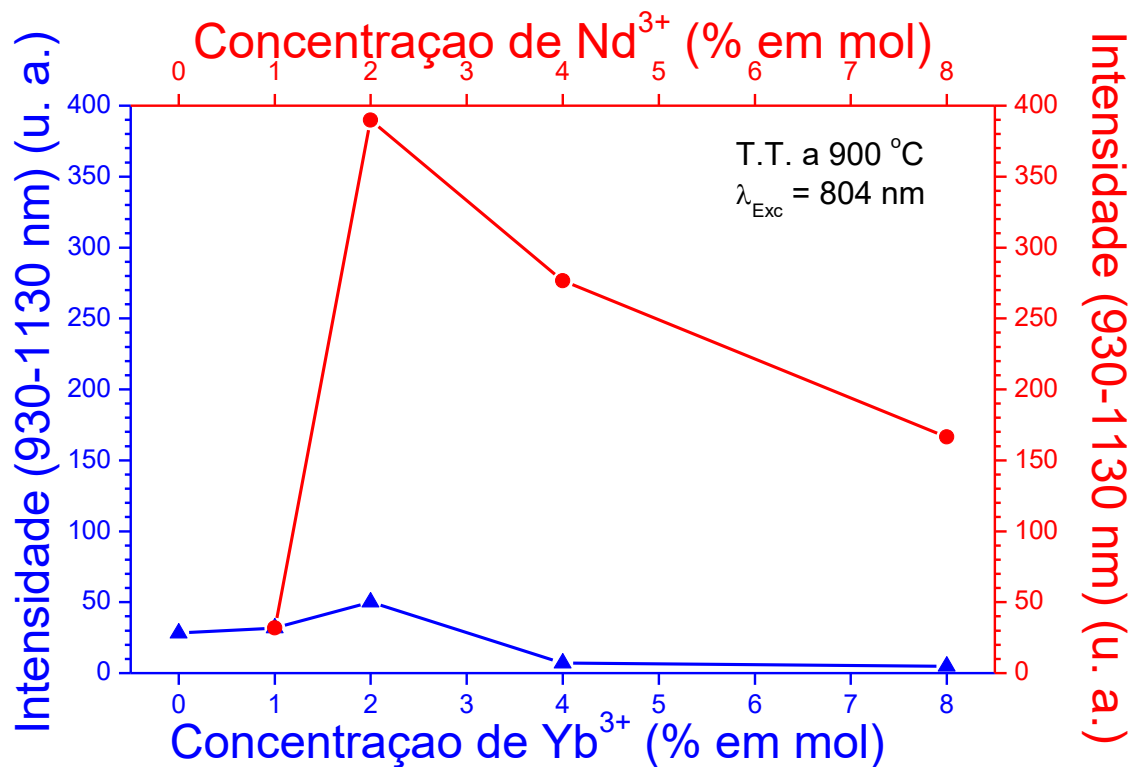
Figura 7.2.1: Espectros fotoluminescentes normalizados de pós da composição $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ tratados termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$: (a) com 1% em mol de Nd^{3+} e mudando a concentração de Yb^{3+} e (b) com 1% em mol de Yb^{3+} variando a concentração de Nd^{3+} . Todos os espectros foram medidos à temperatura ambiente sob excitação de 804 nm .



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Ao variar a concentração de Yb^{3+} , a emissão mais intensa foi a da amostra de concentração relativa $1\text{Nd}^{3+}/2\text{Yb}^{3+}$. Como os íons Nd^{3+} foram diretamente excitados (excitação ressonante), este resultado mostra que esta composição de dopagem teve maior eficiência na transferência de energia $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ e emissão do Yb^{3+} . Avaliou-se também a intensidade de emissão das amostras em que a concentração de Nd^{3+} foi variada e a concentração de Yb^{3+} fixa e, neste caso, a relação $2\text{Nd}^{3+}/1\text{Yb}^{3+}$ apresentou emissão mais intensa. A razão da emissão fotoluminescente entre a amostra da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopada com $2\text{Nd}^{3+}/1\text{Yb}^{3+}$ e da amostra dopada com $1\text{Nd}^{3+}/2\text{Yb}^{3+}$ é de 7,8, ou seja, a amostra com melhor resultado é a que possui a proporção de dois Nd^{3+} para um Yb^{3+} .

Figura 7.2.2: Intensidades das emissões fotoluminescentes integradas de 930 a 1130 nm através dos espectros de emissão não normalizados e convertidos em número de onda em função das concentrações de Yb^{3+} e Nd^{3+} .



Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Os íons Nd^{3+} são diretamente excitados pelo laser a 804 nm. A relativamente alta concentração deste terra-rara (2%) favorece o aumento da transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} e talvez proteja os íons emissores de defeitos estruturais e grupos OH. Será discutido a seguir que a presença de Yb^{3+} pode favorecer uma distribuição mais homogênea do Nd^{3+} , reduzindo a interação entre pares $\text{Nd}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ e favorecendo a migração de energia do

Nd^{3+} para o Yb^{3+} . Todos esses efeitos contribuem para uma maior eficiência de emissão fotoluminescente.

Para avaliar os centros de emissão em mais detalhes e o processo de transferência de energia entre os íons ativos, como os pares $\text{Nd}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, o tempo de decaimento fotoluminescente em 975 e 1080 nm foram medidos para a transição ${}^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} e para a transição ${}^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} , respectivamente, sob excitação de 804 nm com *laser* pulsado.

A Figura 7.2.3(a) e (b) mostra as curvas dos decaimentos fotoluminescente em função da concentração de Yb^{3+} a 1080 e 975 nm, respectivamente, enquanto que a Figura 7.2.4(a) e (b) mostra o comportamento fotoluminescente em função da concentração de Nd^{3+} .

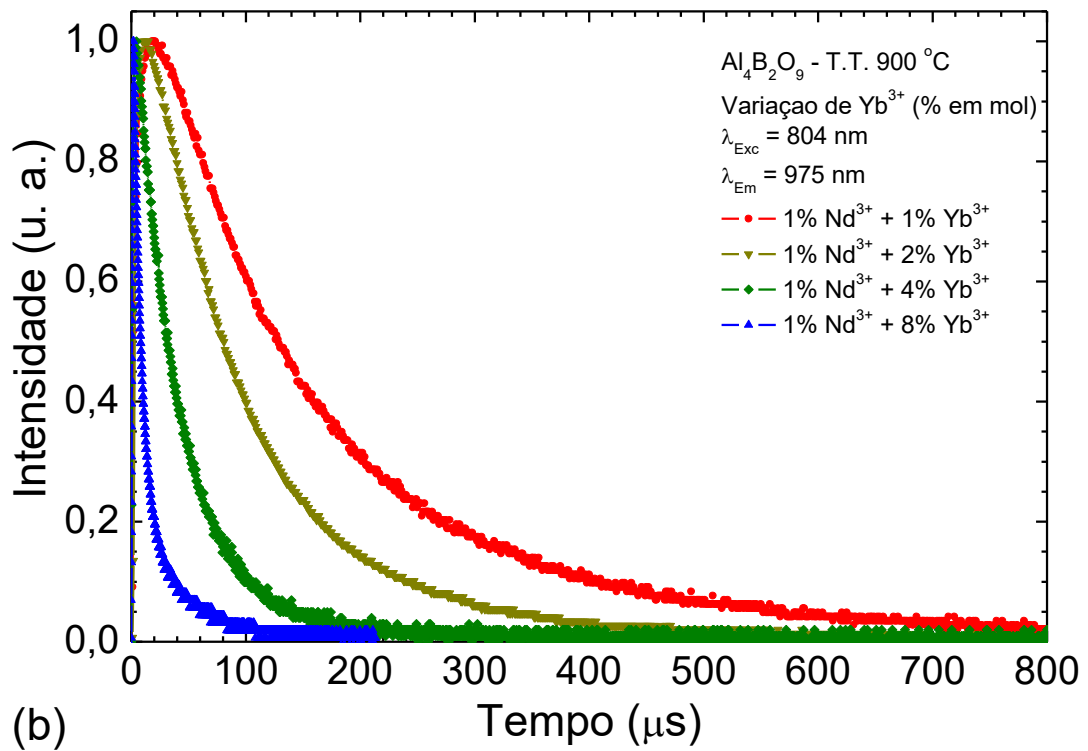
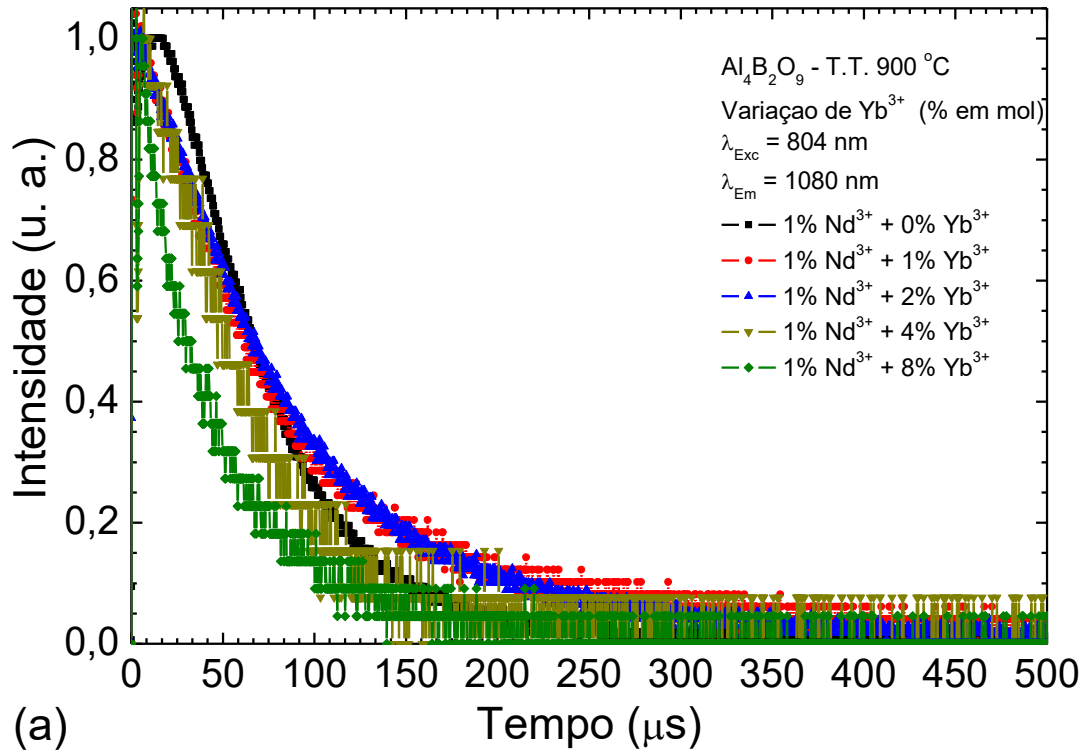
A maioria das amostras não exhibe decaimento exponencial simples. Isto se deve, provavelmente, ao acoplamento $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ e ao efeito de supressão (*quenching*) da fotoluminescência, que é devido à transferência de energia entre íons Nd^{3+} . Para todas as amostras, o tempo de vida médio, τ , foi calculado por:

$$\tau = \int_{t_0}^{t_f} \frac{I(t)}{I_0} dt \quad (7.2.1)$$

onde $I(t)$ é a intensidade fotoluminescente no tempo t , I_0 é a intensidade fotoluminescente para $t = t_0$ que corresponde a 0 μs enquanto t_f é o tempo no qual a intensidade da fotoluminescência se torna igual a zero ($\sim 1000 \mu\text{s}$).

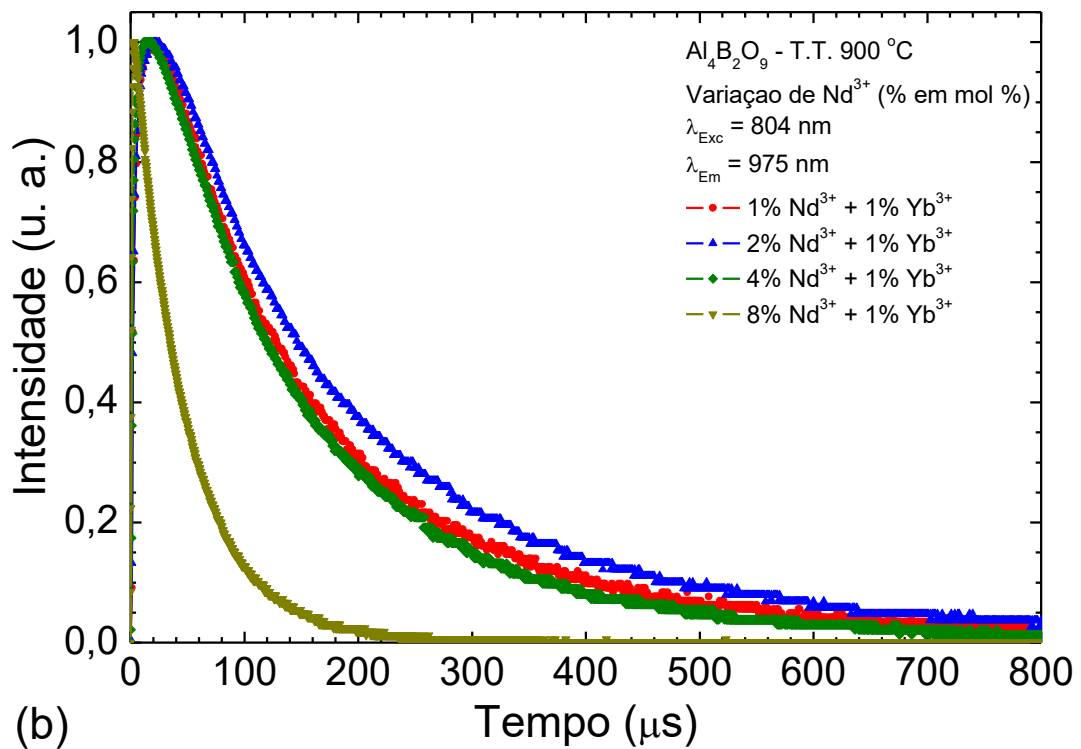
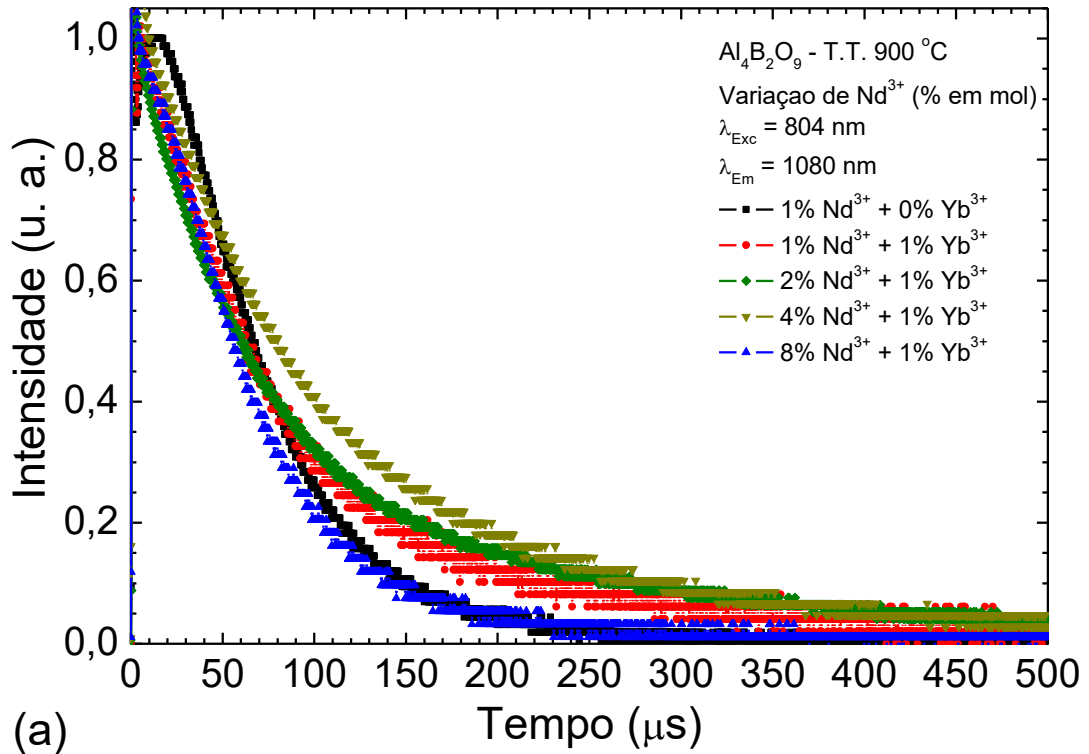
As Figuras 7.2.5(a) e (b) mostram o comportamento do tempo de vida das emissões em 975 e 1080 nm em função da concentração de Nd^{3+} e de Yb^{3+} , respectivamente. Variando a concentração de Nd^{3+} , o tempo de decaimento da transição ${}^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} a 1080 nm aumenta alcançando um máximo em torno de 120 μs na faixa de 1 a 4% em mol de terra-rara e há uma grande redução para a concentração de 8%. Apesar disso, a emissão em 975 nm, correspondente a transição ${}^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} , apresenta um tempo de decaimento máximo em torno de 200 μs para a amostra com 2% em mol Nd^{3+} . Este é um forte indicativo de que a interação dos íons $\text{Yb}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ é relevante para menores concentrações de Nd^{3+} . Em altas concentrações de Nd^{3+} , as interações $\text{Nd}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ ocorrem com maior frequência, contribuindo para uma redução significativa do tempo de decaimento do Nd^{3+} e do Yb^{3+} e também de suas intensidades de emissão (Figura 7.2.2). Estes resultados sugerem que uma grande parte dos íons Yb^{3+} está acoplada com íons Nd^{3+} , favorecendo o processo de transferência de energia de íons Nd^{3+} excitados para íons Yb^{3+} no estado fundamental.

Figura 7.2.3: Sinal de decaimento fotoluminescente correspondente à transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} (emissão em 975 nm) e à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} (emissão em 1080 nm) para diferentes concentrações de Yb^{3+} .



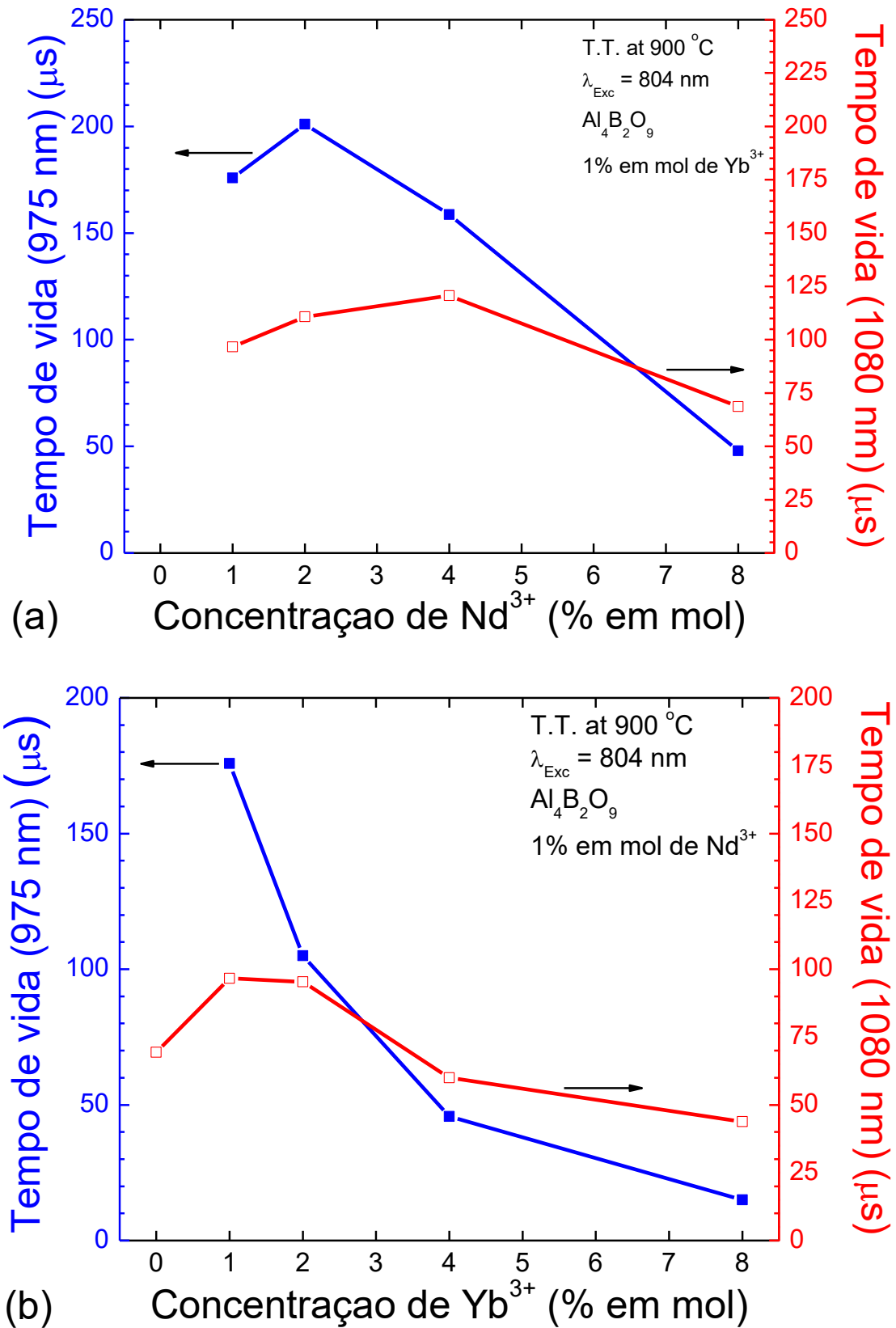
Fonte: FARIA FILHO, F.M.

Figura 7.2.4: Sinal de decaimento fotoluminescente correspondente à transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} (emissão em 975 nm) e à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} (emissão em 1080 nm) para diferentes concentrações de Nd^{3+} .



Fonte: FÁRIA FILHO, F.M.

Figura 7.2.5: Comportamento do tempo de vida das emissões em 975 e 1080 nm da amostra $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopada com uma relação de $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ variando a concentração de (a) Yb^{3+} e (b) Nd^{3+} .



Analisando o comportamento do tempo de vida em função da concentração de Nd^{3+} foi observado um máximo na amostra com 2% (para emissão em 975 nm) e um máximo na amostra com 4% (para emissão em 1080 nm), sendo estes valores de 200 e 120 μs , respectivamente. Variando a concentração de Yb^{3+} , o maior tempo de vida da emissão a 975 nm (1080 nm) é em torno de 175 μs (96 μs) para a amostra com 1% em mol de Yb^{3+} . Com o aumento da concentração de Yb^{3+} é observado um decréscimo exponencial do tempo de vida.

Resultados similares com relação à transferência de energia dos íons Nd^{3+} para o Yb^{3+} foram observados por Jaque e col., 2003, para $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ dopado com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. O mesmo comportamento foi observado por Garskaite e col., 2013, em materiais de TiO_2 dopados com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Lupei e col., 2010(a) e (b) observaram que a transferência de energia de íons Nd^{3+} para íons Yb^{3+} em cerâmicas de Y_2O_3 transparentes mostram uma forte dependência sobre a variação da quantidade de Yb^{3+} .

Jaque e col., 2003, calcularam a eficiência da transferência de energia (η_t) através tempo de decaimento de monocristais de $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ dopados com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ pela equação:

$$\eta_t = 1 - \frac{\tau_{\text{Nd-Yb}}}{\tau_{\text{Nd}}} \quad (7.2.1)$$

onde τ_{Nd} é o tempo de vida da amostra dopada apenas com íons Nd^{3+} e $\tau_{\text{Nd-Yb}}$ é o tempo de vida de amostra co-dopada com uma relação de $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, mantendo sempre a mesma concentração de Nd^{3+} . Foi observado um aumento da η_t de 0,40 a 0,62 para uma variação de 0,2 a 10% em mol de Yb^{3+} .

Usando a equação 7.2.1 para calcular η_t para as amostras do presente trabalho, $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopadas com $1\text{Nd}^{3+}/y\text{Yb}^{3+}$, com $y=0, 1, 2, 4$ e 8 , foram encontrados os seguintes valores: 0; -0,39; -0,37; 0,13 e 0,37, respectivamente. Os valores negativos de η_t das amostras $1\text{Nd}^{3+}/1\text{Yb}^{3+}$ e $1\text{Nd}^{3+}/2\text{Yb}^{3+}$ são porque a presença de íons Yb^{3+} favorece uma melhor distribuição de Nd^{3+} na amostra, reduzindo a interação entre os pares $\text{Nd}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ e, assim, aumentando o tempo de vida do estado ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} quando comparado à amostra dopada somente com Nd^{3+} .

Por outro lado, nas amostras com concentrações $1\text{Nd}^{3+}/4\text{Yb}^{3+}$ e $1\text{Nd}^{3+}/8\text{Yb}^{3+}$, a η_t mudou de 0,13 para 0,37, indicando que houve considerável transferência de energia dos íons Nd^{3+} para os íons Yb^{3+} , contudo os valores mais baixos da intensidade fotoluminescente se devem a formação de pares $\text{Yb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, no qual ocorre migração de energia entre os íons Yb^{3+} e a supressão de grande parte dessa energia.

7.3 Conclusões parciais

Nanocristais de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} foram preparados pelo método Pechini e as suas propriedades estruturais, microestruturais, luminescentes e a transferência de energia entre íons foram estudadas. A fase ortorrômbica $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ e os detalhes estruturais corroboram com a ficha JCPDS número 29-0010. Após aumentar a concentração de Yb^{3+} ou Nd^{3+} de 0 a 4% em mol, o tamanho dos cristalitos diminuiu de ~16 nm para ~9 nm obtidos com auxílio dos difratogramas de raios X e estão de acordo com as imagens obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. A concentração de Yb^{3+} de 2% em mol foi a que apresentou o melhor desempenho óptico. Uma eficiente transferência de energia foi observada e a melhor concentração relativa foi $1\text{Nd}^{3+}/2\text{Yb}^{3+}$. A energia é primeiramente absorvida pelo Nd^{3+} que age como doador e transfere a energia para o Yb^{3+} que age como aceitador e emissor de luz. O tempo de decaimento da emissão em 1080 nm (975 nm) em função da concentração de Nd^{3+} apresenta um valor máximo em torno de 120 μs para uma concentração de 4% em mol (cerca de 200 μs para 2% em mol). Mudando a concentração de Yb^{3+} , o tempo de decaimento máximo medido para 1080 nm (975 nm) foi de aproximadamente 100 μs (175 μs) para 1% em mol de Yb^{3+} . O tempo de decaimento destas transições é fortemente influenciado pela concentração relativa dos íons terras-raras. Os resultados obtidos mostram que nanocristais de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopado com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ são bons candidatos para concentradores de energia solar e lasers de infravermelho de alta potência.

CAPÍTULO 8 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Todas as amostras foram preparadas com precursores considerados de baixo custo e rotas simplificadas quando comparadas a outras metodologias encontradas na literatura. Obteve-se nanopartículas de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$, não dopadas (puras) e dopadas com íons Eu^{3+} ou íons Er^{3+} tratadas termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Os materiais dopados com Eu^{3+} apresentaram alta emissão fotoluminescente em torno de 612 nm sob excitação de 394 nm . O nível 5D_0 apresentou dois valores diferentes para o tempo de vida: um em torno de $2,12\text{ ms}$ associado ao Eu^{3+} que substitui o Al^{3+} no octaedro AlO_6 da estrutura cristalina de $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ e o outro em torno de $0,97\text{ ms}$ devido ao Eu^{3+} sobre a superfície das nanopartículas e/ou influenciado por grupos hidroxilas. A eficiência quântica foi de 64% e 29% para estes dois diferentes sítios (dois valores de tempo de vida), respectivamente; a média da eficiência quântica para o tempo de vida experimental médio ($1,77\text{ ms}$) foi de 54% . Quando a amostra $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ dopada com Er^{3+} foi excitada em 378 nm , apresentou emissão na região verde do espectro visível e, quando excitada a 977 nm , apresentou emissão na região do infravermelho próximo com largura à meia altura em torno de 48 nm . O *band gap* foi determinado, sendo $4,19(5)$ e $4,21(5)$ eV para a amostra sem dopante e dopada com Er^{3+} , respectivamente. Portanto, estes materiais são promissores para dispositivos que requeiram, especialmente, emissões de luz na região do verde e vermelho.

Por outro lado, amostras com a composição $0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,34\text{B}_2\text{O}_3$ dopadas com Eu^{3+} foram sintetizadas e apresentaram a fase cristalina $\text{A}_4\text{B}_2\text{O}_9$ identificada pela ficha JCPDS número 29-0010 quando tratadas a temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$, sendo a que possui maior emissão fotoluminescente. Os espectros de emissão na região do visível mostraram um ambiente homogêneo de baixa simetria e, para a emissão em 612 nm , foi medido o tempo de vida do decaimento do estado 5D_0 , cujos valores estão entre $1,4$ e $2,1\text{ ms}$. O *band gap* das amostras também foram determinados e ficaram entre $3,72(5)$ e $4,42(5)$ eV. Estes resultados indicaram que a amostra contendo majoritariamente a fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ é uma boa candidata para uso em *displays*, emitindo luz na região do vermelho quando dopada com íons Eu^{3+} .

Na sequência, nanocristais de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} foram preparados e a amostra com concentração de 1% em mol de Nd^{3+} e 2% em mol de Yb^{3+} foi a que apresentou o melhor desempenho óptico. Uma eficiente transferência de energia foi observada entre os íons neodímio e itérbio. Verificou-se que o tempo de decaimento das transições é influenciado pela concentração relativa dos íons terras-raras. O tempo de decaimento da emissão a 1080

nm (975 nm) em função da concentração de Nd^{3+} apresentou um valor máximo de cerca de 120 μs para uma concentração de 4% em mol (cerca de 200 μs para 2% em mol). Mudando a concentração de Yb^{3+} , o tempo de decaimento máximo medido para 1080 nm (975 nm) foi de aproximadamente 100 μs (175 μs) para 1% em mol de Yb^{3+} . Este material possui potencial para serem usados em células solares como concentradores de energia luminosa. Entretanto, estudos futuros devem ser realizados para determinar a sua aplicabilidade e eficiência em células solares. Além disso, para que testes como lasers de alta potência sejam desenvolvidos e estudados, deve-se obter monocristais *bulk*.

Finalmente, conclui-se que as amostras apresentadas neste trabalho possuem potencial para aplicações tecnológicas, principalmente como componentes emissores de luz, concentradores de energia solar ou lasers de alta potência. Após este estudo sobre a morfologia, estrutura e pureza, e identificação das potencialidades, sugere-se estudos futuros combinando diferentes íons terras-raras, tais como Er^{3+} , Eu^{3+} , Ce^{3+} e Tb^{3+} , na fase $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ (quando tratada à 1000 °C) e $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (quando tratada à 900 °C), buscando sintetizar um único fósforo com emissão vermelha, verde e azul (RGB), com foco na obtenção de luz branca quente. Sugere-se também, incorporar ítrio e/ou silício na matriz de aluminoborato ($0,66\text{Al}_2\text{O}_3+0,34\text{B}_2\text{O}_3$) contendo íons Eu^{3+} para criar defeitos ativos nas amostras e, assim, obter um fósforo emissor de luz branca.

**LISTA DE PUBLICAÇÕES REALIZADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO
DESTA TESE**

- 1) Fausto M. Faria Filho, Rogéria R. Gonçalves, Sidney J.L. Ribeiro, Lauro J.Q. Maia, Structural and optical properties of Er^{3+} doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ compounds prepared by a simple route, *Materials Science and Engineering B*, 194, 21–26, 2015. DOI: 10.1016/j.mseb.2014.12.023.
- 2) Lauro J. Q. Maia, Fausto M. Faria Filho, Vladimir Jerez, André L. Moura, Cid B. de Araújo, Structural and luminescence properties of $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ nanocrystalline powders, *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 11689-11696, 2015. DOI: 10.1039/c5tc01696g.
- 3) Fausto M. Faria Filho, Lauro J. Q. Maia, Rogéria R. Gonçalves, Sidney J. L. Ribeiro, Luminescent Eu^{3+} doped $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ nanocrystals obtained by the sol gel process for photonics, em processo de submissão ao *Optical Materials*, abril de 2017.
- 4) Fausto M. Faria Filho, Lauro J. Q. Maia, Rogéria R. Gonçalves, Sidney J. L. Ribeiro, Propriedades estruturais e ópticas de nanocristais do sistema $x\text{Al}_2\text{O}_3-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ dopados com Eu^{3+} , em processo de redação e a ser submetido ao *Journal of Luminescence*, 2017.

APÊNDICE A (CAMARGO, 2003; JUDD, 1962 e OFELT, 1962)

A teoria de Judd-Ofelt é usada para descrever as transições eletrônicas $f-f$ de íons lantanídeos trivalentes que são proibidas pela regra de seleção de Laporte ($\Delta l = 0, \pm 1$). Essa teoria é amplamente utilizada em análises quantitativas das transições dos íons terras-raras em materiais vidros e cristais (Saisudha e Ramakrishna, 1996). A teoria se baseia no fato de que os estados $4f$ não podem ser considerados puros, mas sim, como uma mistura de estados da camada $4f$ e $5d$. Desta forma considera-se que as transições $f-f$ podem ser descritas devido um mecanismo de dipolo-elétrico forçado. Camargo, 2003, descreveu em sua tese de maneira simplificada a teoria de Judd-Ofelt, desenvolvida independentemente por Judd, 1962 e Ofelt, 1962, a qual segue abaixo.

Quando o íon terra-rara se encontra em uma matriz, as interações deste íon com o ambiente devem ser consideradas, essa interação é chamada de campo ligante, o qual pode ser escrito em termos de uma série de harmônicos esféricos.

$$V_{CC} = \sum_{t,p} A_{t,p} \sum_i r_i^t (C_p^t)_i \quad (\text{A.1})$$

sendo $A_{t,p}$ os parâmetros de campo ligante, r_i^t as coordenadas radiais de cada elétron e C_p^t os operadores de *Racah*. A equação A.1 pode ser dividida em duas partes, uma com paridade par, associado à quebra de degenerescência dos mutipletos *Strak*, e outra com paridade ímpar, associado à mistura dos estados $4f$ e $5d$.

$$V_{CC} = \sum_{t,p,i}^{t=par} A_{t,p} r_i^t (C_p^t)_i + \sum_{t,p,i}^{t=ímpar} A_{t,p} r_i^t (C_p^t)_i \quad (\text{A.2})$$

Considerando apenas a parte ímpar do potencial ($V_{ímpar}$), pela mecânica quântica podemos escrever dois estados que representam a mistura de estados $4f$ e $5d$ como:

$$|A\rangle = |f^N \psi J M\rangle + \sum_k \frac{|\psi''\rangle \langle \psi'' | V_{ímpar} | f^N \psi J M\rangle}{E_a - E(\psi'')} \quad (\text{A.3})$$

$$|B\rangle = |f^N \psi' J' M'\rangle + \sum_k \frac{|\psi''\rangle \langle \psi'' | V_{ímpar} | f^N \psi' J' M'\rangle}{E_b - E(\psi'')} \quad (\text{A.4})$$

Estes estados misturados, diferente dos estados puros da camada $4f$, podem participar de uma transição via dipolo elétrico (pelo operador de momento de dipolo elétrico $P = -e \sum_i r_i (C_q^{(1)})$). Sendo assim, temos o elemento de matriz que representa a transição de dipolo elétrico descrito pela equação A.5.

$$\langle B | P | A \rangle = \sum_k \frac{\langle f^N \psi' J' M' | P | \psi'' \rangle \langle \psi'' | V_{ímpar} | f^N \psi J M \rangle}{E_a - E(\psi'')} + \sum_k \frac{\langle f^N \psi' J' M' | V_{ímpar} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | P | f^N \psi J M \rangle}{E_b - E(\psi'')} \quad (\text{A.5})$$

Para facilitar os cálculos são realizadas duas aproximações, a primeira consiste em considerar que as configurações de paridades opostas e a configuração $4f^n$ são degeneradas,

tendo um valor médio de energia de separação aproximadamente igual à diferença de energia entre os baricentros das configurações. E a segunda aproximação considera todos os níveis M_j do estado fundamental igualmente populados. Partindo dessas considerações e da equação A.5, obtém-se:

$$| \langle B|P|A \rangle |^2 = e^2 \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} | \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle |^2 \quad (\text{A.6})$$

Sendo U^{λ} os operadores tensoriais unitários e Ω_{λ} os parâmetros fenomenológicos de intensidade que contém denominadores de energia, também chamados de parâmetros de Judd-Ofelt. Estes parâmetros estão associados ao ambiente em que o íon se encontra, sendo indicativo de grau de covalência do íon com átomos vizinhos, de simetria do sítio, e de efeitos de longo alcance. Através da equação A.6 é possível obter a força de oscilador por dipolo elétrico forçado (JUDD, 1962):

$$F^{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m (n^2 + 2)^2}{3h9n} \frac{\nu}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} | \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle |^2 \quad (\text{A.7})$$

Sendo ν a frequência de radiação, h a constante de *Planck*, m a massa do elétron e n o índice de refração da matriz. O termo $(n^2 + 2)^2/9n$ é o fator de correção de *Lorentz* e está associado à refratividade do meio. Se for considerado que há uma contribuição do mecanismo de dipolo magnético em uma transição eletrônica, a força de oscilador total é dada por:

$$F^{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m (n^2 + 2)^2}{3h9n} \frac{\nu}{2J+1} \left(\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} | \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle |^2 + n^3 \left(\frac{h}{2mc} \right) | \langle f^N \psi' J' | L + 2S | f^N \psi J \rangle |^2 \right) \quad (\text{A.8})$$

Embora as transições $f-f$ são permitidas via dipolo magnético, esta contribuição é muito pequena comparada àquelas por dipolo-elétrico forçado. Através dos cálculos acima e de aproximações introduzidas por Judd e Ofelt, têm-se as seguintes regras de seleção para as transições via dipolo elétrico forçado: $\Delta J \leq 6$; $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta L \leq 2l$.

REFERÊNCIAS

- ATTIA, Y. A., *Sol-Gel Processing and Applications*. Plenum Press: New York, 1994.
- CAMARGO, A. S. S., Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+} . Tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos, USP, Brasil, 2003.
- CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; ZEA BERMUDEZ, V.; RIBEIRO, S. J. L., Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic–Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. *Advanced Materials*, v. 21(5), p. 509-534, 2009.
- CARNALL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RAJNAK, K. e RANA, R. S., A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single Crystal LaF_3 . *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, p. 3443-3457, 1989.
- CHIASERA, A.; MACCHI, C.; MARIAZZI, S.; VALLIGATLA, S.; LUNILLI, L.; PEDERZOLLI, C.; RAO, D. N.; SOMOZA, A.; BRUSA, R. S. e FERRARI, M., CO_2 Laser irradiation of GeO_2 planar waveguide fabricated by rf-sputtering. *Optical Materials Express*, v. 3, p. 1561-1570, 2013.
- CONTI, G. N.; BERNESCHI, S.; BRENCI, M.; PELLI, S.; SEBASTIANI, S. RIGHINI, G. C.; TOSELLO, C.; CHIASERA, A. e FERRARI, M., UV Photoimprinting of Channel Waveguides on Active. *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 121102-121102-3, 2006.
- DEKKER, P. e DAWES, J. M., Characterisation of nonlinear conversion and crystal quality in Nd- and Yb-doped YAB. *Optics Express*, v. 12, p.5922-5930, 2004.
- DIEKE, G. H. e CROSSWHITE, H. M., The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *Applied Optics*, v. 2, p. 675-686, 1963.
- DOWNING, E.; HESSELINK, L. RALSTON, J. e MACFARLANE, R., A Three-Color, Solid-State, Three-Dimensional Display. *Science*, v. 273, p. 1185-1189, 1996.
- EISBERG, R. e RESNICK, R., *Física Quântica: átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Campus: Rio de Janeiro, 1979.
- ELSSFAH E. M.; TANG, C. C.; ZHANG, J.; SONG, H. S.; X. X. DING e QI, S. R., Low temperature performance of $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ nanowires. *Materials Research Bulletin*, v. 42, p. 482–486, 2007.
- FARIA FILHO, F. M. *Compostos do sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ dopados com Er para aplicação óptica*. Dissertação (Mestrado em Física de materiais) – Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Brasil, 2012.
- _____; GONÇALVES, R. R.; RIBEIRO, S. J. L. e MAIA, L. J. Q., Structural and optical properties of Er^{3+} doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ compounds prepared by a simple route. *Materials Science and Engineering B*, v. 194, p. 21–26, 2015.

- FENG, J.; LI, F.; GAO, W.; LIU, S.; LIU, Y. e WANG, Y., White Light Emission from Exciplex Using Tris-(8-Hydroxyquinoline)Aluminum as Chromaticity-Turnig Layer. *Applied Physics Letters*, v. 78, p.3947-3949, 2001.
- FISCHER, R. X.; KAHLENBERG, V.; VOLL, D.; MACKENZIE, K. J. D.; SMITH, M. E.; SCHNETGER; BRUMSACK, H.-J. e SCHNEIDER, H. Crystal Structure of Synthetic Al₄B₂O₉: A Member of Mullite Family Closely Related to Boralsilite. *American Mineralogist*, v. 93, p. 918-927, 2008.
- FUJITA, S.; YOSHIHARA, S.; DAKAMOTO, A.; YAMAMOTO, S. e TANABE, S., YAG Glass-Ceramic Phosphor for White LED (I): Background and Development. *SPIE*, v. 5941, p. 11-17, 2005.
- GAO, L.; WANG, H.; WANG, W. M. e FU, Z. Y., Ge nanoparticles from Al₆Ge₂O₁₃: Preparation by reduction and photoluminescence properties. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, v. 23, p. 1169-1173, 2007.
- GARCÍA SOLÉ, J.; BAUSÁ, L. E. e JAQUE, D., *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley & Sons: England, 2005.
- GARSKAITE, E.; FLØ, A. S. ; VAN HELVOORT, A. T. J.; KAREIVA, A. e OLSEN, E., Investigations of near IR photoluminescence properties in TiO₂:Nd,Yb materials using hyperspectral imaging methods. *Journal of Luminescence*, v. 140, p. 57-64, 2013.
- GOUVEIA-NETO, A. S.; BUENO, L. A.; DO NASCIMENTO, R. F.; DA SILVA JR., E. A. e DA COSTA, E. B., White Light Generation by Frequency Upconversion in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺-Codoped Fluorolead Germanate Glass. *Applied Physics Letters*, v. 91, p. 091114:1-3, 2007.
- GRANDI, S.; MUSTARELLI, P.; AGNELLO, S.; CANNAS, M. e CANNIZZO, A., Sol-Gel GeO₂-Doped SiO₂ Glasses for Optical Applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 26, p. 915-918, 2003.
- GREEN, W. H.; LE, K. P.; GREY, J.; AU, T. T. e SAILOR, M. J., White Phosphors from a Silicate-Carboxylate Sol-Gel Precursor that Lack Metal Activator Ions. *Science*, v. 276, p. 1826-1828, 1997.
- GU, F.; WANG S. F.; LU, M. K.; ZHOU, G. J., YUAN, D. e XU, D. R., Photoluminescence Properties of SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method, *Journal of Physical Chemistry*, v. 108, p. 8119-8123, 2004.
- GUIMARÃES, V. F. *Preparation and Characterization of Yttrium Aluminoborate Powders for the Development of a New Generation of Phosphors for Lighting*. Tese (Doutorado em Física de materiais) – Université Joseph Fourier, Grenoble I, UJF, França, 2012.
- HAYNES, W. M., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press: Colorado, 2014.
- HAPKE, B., *Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy*, Cambridge University Press: New York, 2012.

- HAYAKAWA, T.; HIRAMITSU, A. e NOGAMI, M., White Light Emission From Radical Carbonyl-Terminations in Al₂O₃-SiO₂ Porous Glasses with High Luminescence Quantum Efficiencies. *Applied Physics Letters*, v.82, p. 2975-2977, 2003.
- HE, G.; GUO, D.; HE, C.; ZHANG, X.; ZHAO, X. e DUAN, C., A Color-Tunable Europium Complex Emitting Three Primary Colors and White Light. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, p. 6132-6135, 2009.
- HEMONO, N.; ROCHERULLE, J.; LE FLOCH, M.; BUREAU, B. E BENARD-ROCHERULLE, P., Synthesis, characterization and devitrification behaviour of an yttrium containing boroaluminate glass, *Journal of Materials Science*, v. 41, p. 445-453, 2006.
- HENG, C. L; FINSTAD, T.G.; LI, V. J.; GUNNÆS, A. E.; OLSEN, A. e STORÅS, P., Ge Nanoparticle Formation and Photoluminescence in Er Doped SiO₂ films: influence of sputter gas and annealing. *Microelectronics Journal*, v. 36, p. 531-535, 2005.
- HELD, G., *Introduction to Light Emitting Diode Technology and Applications*. Macon: Auerbach Publications, 2008.
- HENG, C. L.; FINSTAD, T. G.; LI, Y. J.; GUNNÆS, A. E.; OLSEN, A. e STORAS, P., Ge nanoparticle formation and photoluminescence in Er doped SiO₂ films: influence of sputter gas and annealing. *Microelectron Journal*, v. 36, p. 531-535, 2005.
- JANG, J. H.; KOO, J. e BAE, B. S., Photosensitivity of germanium oxide and germanosilicate glass sol-gel films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 259, p. 144-148, 1999.
- JAQUE, D.; RAMIREZ, M. O.; BAUSA, L. E.; GARCIA SOLE, J.; CAVALLI, E.; SPEGHINI, A. E BETTINELLI, M., Nd³⁺→Yb³⁺ energy transfer in the YAl₃(BO₃)₄ nonlinear laser crystal. *Physical Review B*, v. 68, p. 035118, 2003.
- JIA, Z.; ARCANGELI, A.; TAO, X.; ZHANG, J.; DONG, C.; JIANG, M., BONELLI, L. E TONELLI, M., Efficient Nd³⁺→Yb³⁺ energy transfer in Nd³⁺, Yb³⁺:Gd₃Ga₅O₁₂ multicenter garnet crystal. *Journal of Applied Physics*, v. 105, p. 083113, 2009.
- JING, C.; HOU, J. E. ZHANG, Y., Fabrication of sol-gel 70GeO₂-30SiO₂ thick films from TEOG and DEOS and investigation of the 5 eV Band. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 39, p. 1174-1180, 2006
- Joint Committee for Powder Diffraction Standards, JCPDS Powder Diffraction File, File Card No. 29-0010, **1998**.
- JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physics Review*, v. 27, p. 750-761, 1962.
- KAPLYANSII, A. A. e MACFARLNE, R. M., *Spectroscopy of Solids containing Rare Earth Ions*. Amsterdam: North-Holland, 1987.
- KAUR, P.; KAUR, S.; SINGH, G. P. e SINGH, D. P., Sm³⁺ doped lithium luminoborate glasses for orange coloured visible laser host material. *Solid States Communications*, v. 171, p. 22-25, 2013.

KAUR, S.; SINGH, G. P.; KAUR, P. e SINGH, D. P., Cerium luminescence in borate glass and effect of aluminium on blue emission of cerium ions. *Journal of Luminescence*, v. 143, p. 31-37, 2013.

KIN, J.-K.; KANG, D. J. e BAE, B.-S., Wavelength-Dependent Photosensitivity in a Germanium-Doped Sol-Gel Hybrid Material for Direct Photopatterning. *Advanced Functional Material*, vol. 15, p. 1870-1876, 2005.

KIM, J. S.; JEON, P. E.; CHOI, J. C.; PARK, H. L.; MHO, S. I. e KIM, G. C., Warm-White-Light Emitting Diode Utilizing a Single-Phase Full-Color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ Phosphor. *Applied Physics Letters*, v. 84, p. 2931-2933, 2004.

KUZMANY, H., *Solid-State Spectroscopy: An Introduction*. 2 ed. Springer: Austria, 2009.

LEVINE, I. N., *Molecular Spectroscopy*. John Wiley & Sons: Toronto, 1975.

LI Y. e CHANG R. P. H., Synthesis and characterization of aluminium borate nanowires and nanotubes. *Materials Chemistry Physics*, v. 97, p. 23-30, 2006.

LIN, G.; LUO, F.; PAN, H.; CHEN, Q.; CHEN, D.; QIU, J. e ZHAO, Q., Three primary colors emitting from Er^{3+} - Eu^{3+} co-doped oxygen-deficient glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 6462-6466, 2011.

LIVAGE, J. e SANCHEZ, C., Sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 145, p. 11-19, 1992.

MAIA, L. J. Q., *Síntese e Caracterização de Filmes Finos do Sistema Y_2O_3 - Er_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 para Aplicação como Amplificadores Ópticos Planares*. Tese em cotutela (Doutorado em Ciências: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, USP, Brasil e Université Joseph Fourier, Grenoble I, UJF, França, 2006.

_____, L. J. Q.; IBANEZ, A.; FICK, J.; SANZ, N.; HERNANDES, A. C. e MASTELARO, V. R., $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ thin films prepared by the polymeric precursor method for integrated optics. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 7, p. 3629-37, 2007b.

_____, L. J. Q.; IBANEZ, A.; ORTEGA, L.; MASTELARO, V. R. e HERNANDES, A. C., Er:YAB nanoparticles and vitreous thin films by the polymeric precursor method. *Journal Nanoparticle Research*, v. 10, p. 1251-1262, 2008.

_____, L. J. Q.; MASTELARO, V. R.; HERNANDES, A. C., FICK, J. e IBANEZ, A., Er:YAl₃(BO₃)₄ glassy thin films from polymeric precursor and sol-gel methods: Waveguides for integrated optics. *Thin Solid Films*, v. 517, p. 6584-, 2009.

_____, L. J. Q.; MASTELARO, V. R.; PAIRIS, S.; HERNANDES, A. C. e IBANEZ, A., A sol-gel for the development of rare-earth aluminum borate nanopowders and transparent thin films. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, p. 611-618, 2007a.

MAJCHROWSKI, A.; KLOSOWICZ, S.; JAROSZEWICZ, L. R.; SWIRKOWICZ, M.; KITYK, I. V.; PIASECKI, M. e BRIK, M. G., Judd–Ofelt analysis and optically stimulated

two-photon absorption of Yb³⁺-doped NdAl₃(BO₃)₄ single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 491, p. 26-29, 2010.

LUPEI, A.; LUPEI, V.; IKESUE, A. e GHEORGHE, C., Spectroscopic and energy transfer investigation of Nd/Yb in Y₂O₃ transparent ceramics. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 27, p. 1002-1010, 2010a.

_____, A.; LUPEI, V.; IKESUE, A.; GHEORGHE, C. e HAU, S., Nd → Yb energy transfer in (Nd, Yb):Y₂O₃ transparent ceramics. *Optical Materials*, v. 32, p. 1333-1336, 2010b.

MALVINO, A. P., *Eletrônica*. McGraw Hill: São Paulo, 1987.

MARTUCCI, A.; BRUSATIN, G.; GUGLIELMI, M. ; STROHHÖFER, C.; FICK, J.; PELLI, S. e RIGHINI, G. C., Fabrication and Characterization of Sol-Gel GeO₂-SiO₂ Erbium-Doped Planar Waveguides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 13, p. 535-539, 1998.

MEINHOLD, R. H. e MACKENZIE, K. J. D., The system Ga₂O₃(Al₂O₃)-GeO₂(SiO₂) studied by NMR, XRD, IR and DTA. *Journal of Materials Chemistry*, v. 10, p. 701-707, 2000.

MICHEL, D.; COLOMBAN, PH.; ABOLHASSANI, S.; VOYRON, F. e KAHN-HARARI, A., Germanium Mullite: Structure and Vibrational Spectra of Gels, Glasses and Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 16, p. 161-168, 1996.

MORALES, A. E.; MORA, E. S. e PAL, U., Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-supported Nanostructures. *Revista Mexicana de Física*. v. 53, p. 18-22, 2007.

NAKAMURA, S.; SENOH, M.; NAGAHAMA, S.; IWASA, N.; YAMADA, T.; MATSUSHITA, T.; KIYOKU, H.; SUGIMOTO, Y.; KOZAKI, T.; UMEMOTO, H.; SANO, M. e CHOCHO, K., InGaN/GaN/AlGaIn-Based Laser Diodes with Modulation-Doped Strained-Layer Superlattices Grown on a Epitaxially Laterally Overgrown GaN Substrate. *Applied Physics Letters*, v. 72(2), p. 211-213, 1997.

NISHIDA, T.; MAKIMOTO, T.; SAITO, H. e BAN, T., AlGaIn-Based Ultraviolet Light-Emitting Diodes Grown on Bulk AlN Substrates. *Applied Physics Letters*, v. 84, p. 1002-1003, 2003.

NUNZI CONTI, G.; BERNESCHI, S.; BRENCI, M.; PELLI, S.; SEBASTIANI, S.; RIGHINI, G.C.; TOSELLO, C., CHIASERA, A. e FERRARI, M., UV photoimprinting of channel waveguides on active SiO₂-GeO₂ sputtered thin films. *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 121102/1 - 121102/3, 2006.

OFELT, G. S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *Journal Chemistry Physics*, v. 37, p. 511-521, 1962.

PAIVA SANTOS, C. O. ; GARCIA, D.; MASCARENHAS, Y. P. e EIRAS, J. A., Influencia da Adição de La e Sr Nos Parâmetros Estruturais do PbTiO₃. *Cerâmica*, v. 35, p. 153-157, 1989.

PAN, G.; SONG, H.; DAI, Q.; QIN, R.; BAI, X.; DONG, B.; FAN, L. e WANG, F., Microstructure and optical properties of Eu^{3+} activated $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ phosphors. *Journal of Applied Physics*, v. 104, p. 084910, 2008.

PESSONI, H. V. S.; MAIA, L. J. Q. e FRANCO JR, A., Eu-doped ZnO nanoparticles prepared by the combustion reaction method: Structural, photoluminescence and dielectric characterization. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 30, p. 135-141, 2015.

PISARSKI, W. A.; PISARSKI, J. e RYBA-ROMANOWSKI, W., Effect of erbium concentration on physical properties of fluorindate glass, *Chemical Physics Letters*, v. 380, p. 604-608, 2003.

PITA, RAJNI, K.; YU, S. F.; TJIN, S. C. e KAM, C. H., Fabrication of inorganic $\text{GeO}_2:\text{SiO}_2$ channel waveguides by ultraviolet imprinting technique. *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 071105, 2006.

QUIRINO, W. G., *Espectroscopia Óptica de Vidros Tetrafosfatos Dopados com Yb^{3+}* . Dissertação (Mestrado em ciências exatas e da terra) – Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil, 2003.

RAKOV, N. e MACIEL, G. S., Nd^{3+} - Yb^{3+} doped powder for near-infrared optical temperature sensing. *Optics Letters*, v. 39, p. 3767-3769, 2014.

REISFELD, R.; BERMAN, E.; ZELMER, M. e PATRA, A. Fluorescence study of zirconia films doped by Eu, Tb and Sm and their comparison with silica films. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 300–301, p. 147–151, 2000.

_____, R. E KALISKY, Y., Nd^{3+} e Yb^{3+} germanate and tellurite glasses for fluorescent solar energy collectors. *Chemical Physics Letters*, v. 80, p. 178-183, 1981.

SAISUDHA MB, RAMAKRISHNA J., Effect of host glass on the optical absorption properties of Nd^{3+} , Sm^{3+} , and Dy^{3+} in lead borate glasses. *Physics Review B Condensed Matter*, v. 53(10), p. 6186-6196, 1996.

SCHNEIDER, H.; FISCHER, R. X. e SCHREUER, J., Mullite: Crystal Structure and Related Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 98, p. 2948–2967, 2015.

SHANNON, R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, p. 751-767, 1976.

SHIGEMURA, H.; KAWAMOTO, Y.; NISHII, J. e TAKAHASHI, M., Ultraviolet-photosensitive effect of sol-gel-derived $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 85, p. 3413-3418, 1999.

SILVA, R. R. C. *A luminescência do Eu^{3+} para elucidação estrutural: Apropriação e utilização de conceitos e linguagens por estudantes de iniciação científica*. Dissertação, Universidade de Franca, Brasil, 2010.

SOARES, R. M.; SABIONI, A. C. S.; RESCK, I. S.; FALCOMER, V. A. S.; DIAS, J. A.; SILVA, N. M.; MENEZES, S. M. C. e COSTA, G. M., Structural Characterization of Mullites Synthesized by Thermal Decomposition of Topaz. *Materials. Research*, v. 10, p. 75-78, 2007.

SOM, S.; KUNTI, A. K.; KUMAR, V.; KUMAR, V.; DUTTA, S.; CHOWDHURY, M.; SHARMA, S. K.; TERBLANS, J. J. e SWART, H. C., Defect correlated fluorescent quenching and electron phonon coupling in the spectral transition of Eu^{3+} in CaTiO_3 for red emission in display application. *Journal of Applied Physics*, v. 115, p. 193101, 2014.

SONTAKKE, A. D.; BISWAS, K.; SEN, R. e ANNAPURNA, K., Efficient non-resonant energy transfer in Nd^{3+} - Yb^{3+} codoped Ba-Al-metaphosphate glasses. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 27, p. 2750-2758, 2012.

SUGIMOTO, N.; OHISHI, Y.; KATO, Y.; TATE, A.; SHIMOKOZONO, M. e SUDO, S., A ytterbium- and neodymium-co-doped yttrium aluminum garnet–buried channel waveguide laser pumped at 0.81 μm . *Applied Physics Letters*, v. 67, p. 582-584, 1995.

SZE, S. M., *Physics of Semiconductors Devices*. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1981.

TAO, X.; WANG, X. e LI, X., Nanomechanical characterization of one-step combustion-synthesized $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ and $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ nanowires. *Nano Letter*, v. 7, p. 3172-3176, 2007.

VOLL, D.; LENGAUER, C.; BERAN, A. e SCHNEIDER, H., Infrared band assignment and structural refinement of Al-Si, Al-Ge, and Ga-Ge mullites. *European Journal of Mineralogy*, v. 13, p. 591-604, 2001.

_____; D., ANGERER, P.; BERAN, A. e SCHNEIDER, H., A new assignment of IR vibrational modes in mullite. *Vibrational Spectroscopy*, v. 30, p. 237-243, 2002.

WANG, X.; XIAO, S.; BU, Y. e DING, J. W., Upconversion properties of Nd^{3+} - Yb^{3+} - Ho^{3+} -doped $\beta\text{-Na}(\text{Y}_{1.5}\text{Na}_{0.5})\text{F}_6$ powders. *Journal of Alloys and Compounds*, v.477, p. 941-945, 2009.

WANG, J.; NING, G.; YANG, X.; GAN, Z.; LIU, H. e LIN, Y., Large-scale synthesis of $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9/\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ whiskers via a novel method. *Materials Letter*, v. 62, p. 1208-1211, 2008.

WEBER, M. J. (Editor), *Handbook of optical materials*, CRC Press: New York, 2003.

WERTS, M. H. V.; JUKES, R. T. F. e VERHOEVEN, J. W., The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, p. 1542-1548, 2002.

XIANG, Q.; ZHOU, Y.; OOI, B. S.; LAM, Y. L.; CHAN, Y. C. e KAM, C. H., Optical Properties of Er^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ planar waveguide fabricated by sol-gel processes. *Thin Solid Films*, v 370, p. 243-247, 2000.

YAN, Y.; FABER, A. J. e WAAL, H., Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 181, p. 283-290, 1995.

ZHANG, J.; LIN, J.; SONG, H. S.; ELSSFAH, E. M.; LIU, S. J.; LUO, J. J.; DING, X. X.; TANG, C. e QI, S.R. Bulk-quantity fast production of $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9/\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ single-crystal nanorods by a novel technique. *Materials Letter*, v. 60, p. 3292-3295, 2006.

ZHENG, Y. e CHEN, D., Luminescence studies on $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ phosphor crystals. Luminescence. *Journal of Luminescence*, v. 26, p. 481-485, 2011.