



**Roberto Carlos  
de Jesus Costa**

**Síntese e caracterização da granada de itérbio e  
alumínio dopada com érbio e molibdénio para  
aplicações em termometria ótica**





**Roberto Carlos  
de Jesus Costa**

**Síntese e caracterização da granada de itérbio e  
alumínio dopada com érbio e molibdénio para  
aplicações em termometria ótica**

**Synthesis and characterization of ytterbium  
aluminium garnet doped with erbium and  
molybdenum for optical thermometry applications**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Luis Miguel Rino Cerveira da Silva, professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e sob a coorientação científica do Doutor Nuno Miguel Freitas Ferreira, investigador do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT no âmbito do projeto UID/CTM/50025/2013.



Cofinanciado por:





*Aos meus pais, pelo sacrificio incondicional...*

*A vós leitor que lê este documento, o qual sem vós o mesmo não teria significado...*



## **o júri**

Presidente

**Professor Doutor Leonel Marques Vitorino Joaquim**

Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Vogal – Arguente

**Professora Doutora Maria Fátima Guimarães Cerqueira**

Professora Auxiliar do Departamento de Física da Escola de Ciências da Universidade do Minho.

Vogal – Orientador

**Professor Doutor Luis Miguel Rino Cerveira da Silva**

Professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.



## agradecimentos

Reconheço a Universidade de Aveiro, o Departamento de Física e o laboratório associado I3N-Aveiro, como as instituições de acolhimento, as quais disponibilizaram as condições técnicas para o desenvolvimento deste trabalho.

Quero aqui deixar um profundo e pesado agradecimento ao meu orientador, o Professor Doutor Luis Rino, por todo o tempo precioso alocado na orientação a qualquer nível neste trabalho. Destaco, o acompanhamento ao nível laboratorial, as correções do documento e as discussões dos resultados aqui apresentados. Agradeço-lhe por todo o conhecimento técnico e teórico, assente no saber fazer, que me tem vindo a transmitir ao longo destes seis anos, uma bagagem que levarei sempre comigo ao nível pessoal e profissional.

Quero expressar gratidão ao meu coorientador, o Doutor Nuno Ferreira, sempre pronto a motivar e a discutir resultados. Agradeço o acompanhamento técnico no LFZ e nas medidas de SEM/EDS e DRX. Agradeço à Professora Doutora Florinda Costa, que sempre se disponibilizou para me ajudar neste trabalho.

Quero agradecer ao Artur Sarabando pelas medidas infundáveis de DRX. Aproveito para agradecer também a ajuda do Professor Leonel na interpretação dos mesmos.

Uma nota de reconhecimento ao Professor Baosheng Cao e à Doutora Rosa Soares pelas discussões muito uteis que tive sobre este trabalho.

Aos restantes docentes e não docentes do departamento de física, que direta ou indiretamente tiveram um contributo positivo no desenvolvimento deste trabalho. Aos colegas da sala de bolsiros pelas discussões construtivas.

Ao José Carreira pelo acompanhamento inicial na síntese por SCS, nas medidas de Raman, e na discussão de resultados. À Maria Relvas pelas medidas de PL e PLE. Ao João, pelo suporte e motivação infundáveis. À Jennifer Teixeira, ao Renato Pereira, ao Carlos Rosário, ao Fábio Wilson, ao João Patrício, à Rita Frias e à Rita Naia, ao André Martins, Adriana Alves, ao Tiago Paixão, ao Edgar Wright, ao Tiago Gonçalves. Pela amizade e pelo apoio.

À Família, à mãe, ao pai e à mana. Pelo acompanhamento no crescimento... A todos, pela paciência e pela força...

Um muito, muito obrigado!



**palavras-chave**

YbAG, granada, itérbio, érbio, molibdénio, fósforos, SCS, upconversion, termometria ótica

**resumo**

Neste projeto sintetizaram-se pela primeira vez e caracterizou-se estrutural, ótica e termicamente a granada de itérbio e alumínio (YbAG) dopada com érbio e codopada com molibdénio sintetizada pelo método de autocombustão em solução (SCS). Este método, rápido e de baixo custo, permitiu a síntese de fósforos, na forma de pós com dimensões submicrométricas que foram posteriormente sujeitos a tratamentos térmicos.

Para a caracterização estrutural dos fósforos foram usadas as técnicas de difração de raios-X (DRX) e a espectroscopia de Raman, que corroboram a existência predominante da fase YbAG nas amostras sintetizadas, com uma perda do carácter monofásico com a incorporação de molibdénio, recuperada posteriormente com um tratamento térmico aos 1200 °C.

As amostras produzidas foram também analisadas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) com análise química elementar por espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Identificou-se a composição típica de uma estrutura de YbAG e uma dispersão de partículas compostas por aglomerados submicrométricos.

As propriedades óticas das amostras, foram analisadas por técnicas de refletância, fotoluminescência (PL) e excitação da fotoluminescência (PLE) revelando a estrutura dos níveis de energia eletrónica importantes para a compreensão do desempenho deste material como emissor/sensor de temperatura. As propriedades opto-térmicas, foram estudadas por PL em "upconversion" com excitação no infravermelho para diferentes densidades de excitação e temperaturas entre os 80 K (-190°C) e os 800 K (530 °C).

Mostrou-se, relativamente às amostras apenas dopadas com érbio, uma melhoria significativa das propriedades de emissão da amostra codopada com molibdénio, sendo estas essenciais para a melhoria das propriedades termométricas.

As amostras de YbAG:Er:Mo submetidas a tratamentos térmicos a 1200 °C revelaram excelentes características (intensidade de emissão, gama de temperaturas utilizável, sensibilidade) para a sua utilização como sensor de temperatura na gama dos 80 K (-190°C) aos 800 K (530 °C).



**keywords**

YbAG, grenade, ytterbium, erbium, molybdenum, phosphors, SCS, upconversion, optical thermometry

**abstract**

In this project, for the first time it was synthesized YbAG doped with erbium and co-doped with molybdenum by the self-combustion solution method (SCS) and structurally, optically and thermally characterized. This fast and low-cost method, allowed the synthesis of phosphors in the form of powders with submicron dimensions that were later subjected to thermal treatments.

Structural characterization was performed by X-Ray Diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Both corroborate the predominant existence of YbAG phase in the synthesized samples, with a loss of the monophasic character with the incorporation of molybdenum, lately recovered with a heat treatment at 1200 °C. The synthesized samples were also analysed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). A typical chemical composition of a YbAG structure were obtained and a dispersion of particles composed by submicron agglomerates were identified.

The optical properties of the samples were analysed by photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE), revealing the structure of the electronic energy levels, important for understanding the performance of this material as emitter/temperature sensor. The opto-thermal properties were studied by up conversion PL with infrared excitation at different excitation densities and temperatures. A significant enhancement in the emission properties of the sample co-doped with molybdenum was shown.

The YbAG: Er: Mo samples submitted to thermal treatments at 1200 °C, revealed excellent characteristics (emission intensity, usable temperature range, sensitivity) to be use as a temperature sensor in the range of 80 K (-190°C) and 800 K (530 °C).



# Conteúdo

Conteúdo .....	i
Lista de Siglas e Acrónimos .....	iii
Lista de Figuras.....	v
Lista de Tabelas .....	vii
<b>Capítulo 1</b>	<b>Introdução e Motivação..... 1</b>
1.1	Objetivos e estrutura do documento ..... 2
<b>Capítulo 2</b>	<b>Fundamentos teóricos e revisão do estado de arte..... 3</b>
2.1	Princípios fundamentais da fotoluminescência por “upconversion” .. 3
2.1.1	Mecanismos de emissão por UC ..... 3
2.2	Mecanismos de controlo da emissão por UC em matrizes dopadas com lões lantanídeos ..... 6
2.2.1	A matriz hospedeira, o sensibilizador e o ativador ..... 6
2.2.2	lões lantanídeos inseridos em matrizes cristalinas..... 7
2.2.3	Manipulação da distância e da simetria local ..... 8
2.2.4	Introdução de níveis de energia externos induzidos pela dopagem com metais de transição ..... 9
2.3	Termometria ótica por emissão em UC ..... 10
2.3.1	Fundamentos da técnica da razão das intensidades de fluorescência/emissão (FIR) ..... 10
2.4	Matriz de granada de itérbio e alumínio codopada com Er e Mo ..... 13
2.4.1	Dopagem com Er <sup>3+</sup> vs codopagem com Mo <sup>3+</sup> ..... 14
<b>Capítulo 3</b>	<b>Síntese dos compostos .....15</b>
3.1	A síntese por autocombustão em solução: SCS ..... 15
3.1.2	Síntese e dopagem de YbAG por SCS..... 17
<b>Capítulo 4</b>	<b>Resultados e discussões .....21</b>
4.1	Caracterização estrutural ..... 21
4.1.1	Difração de raios-X: DRX ..... 21
4.1.2	Espectroscopia de Raman ..... 24

4.1.3	Microscopia eletrônica de varrimento e espectroscopia de dispersão de energia: SEM/EDS.....	28
4.2	Caracterização ótica .....	30
4.2.1	Medidas de fotoluminescência por upconversion.....	30
4.2.2	Medidas de refletância .....	32
<b>Capítulo 5</b>	<b>Termometria em YbAG:Er:Mo.....</b>	<b>37</b>
5.1	Caracterização ótica fundamental .....	37
5.1.1	Fotoluminescência (PL) e excitação da fotoluminescência: (PLE)....	37
5.1.2	Estudos com a densidade de excitação.....	39
5.1.3	Dependência da UCL com a temperatura local.....	41
5.1.4	Processos de upconversion envolvidos na emissão verde .....	44
5.2	Propriedades termométricas do YbAG:Er:Mo.....	45
5.2.1	Calibração e características do termómetro.....	45
<b>Capítulo 6</b>	<b>Conclusões e perspectivas futuras .....</b>	<b>47</b>
<b>Bibliografia.....</b>		<b>48</b>

# Lista de Siglas e Acrónimos

<b>IV</b> Infravermelho.....	<b>1</b>
<b>UC</b> <i>Upconversion</i> .....	<b>1</b>
<b>Ln<sup>3+</sup></b> Iões lantanídeos triplamente ionizados ( <i>Triply-ionized lanthanides ions</i> ) .....	<b>2</b>
<b>TM</b> Metais de transição ( <i>Transition Metals</i> ) .....	<b>2</b>
<b>CSU</b> <i>Cooperative Sensitization Upconversion</i> .....	<b>3</b>
<b>DC</b> <i>Down Conversion</i> .....	<b>3</b>
<b>DS</b> <i>Down Shifting</i> .....	<b>3</b>
<b>EMU</b> <i>Energy Migration-mediated Upconversion</i> .....	<b>3</b>
<b>ESA</b> Absorção com origem no estado excitado ( <i>Excited State Absorption</i> ).....	<b>3</b>
<b>ETU</b> <i>Energy Transfer Upconversion</i> .....	<b>3</b>
<b>PA</b> Avalanche de fótons ( <i>Photon Avalanche</i> ) .....	<b>3</b>
<b>SHG</b> Geração de segundos harmônicos ( <i>Second Harmonic Generation</i> ).....	<b>3</b>
<b>TPA</b> Absorção consecutiva de dois fótons ( <i>Two Photon Absorption</i> ).....	<b>3</b>
<b>UCL</b> <i>UpConversion Luminescence</i> .....	<b>3</b>
<b>c.d.o</b> Comprimento de onda.....	<b>4</b>
<b>GSA</b> Absorção a partir do estado fundamental ( <i>Ground State Absorption</i> ).....	<b>4</b>
<b>CT</b> Transferência de carga ( <i>Charge Transfer</i> ) .....	<b>8</b>
<b>G/R</b> Razão de intensidades das emissões verde e vermelha ( <i>Green to Red Ratio</i> ).....	<b>9</b>
<b>FIR</b> Razão de intensidades de fluorescência ( <i>Fluorescence Intensity Ratio</i> ).....	<b>10</b>
<b>HESET</b> <i>High Excited State Energy Transfer</i> .....	<b>10</b>
<b>LIR</b> Razão de intensidades de luminescência ( <i>Luminescence Intensity Ratio</i> ).....	<b>10</b>
<b>TCL</b> Níveis termicamente acoplados ( <i>Thermal Couple Level</i> ) .....	<b>10</b>
<b>EBE</b> Evaporação por feixe de elétrons ( <i>Electron Beam Evaporation</i> ) .....	<b>15</b>
<b>PLD</b> Deposição por laser pulsado ( <i>Pulsed Laser Deposition</i> ) .....	<b>15</b>
<b>SCS</b> Síntese por autocombustão em solução ( <i>Solution Combustion Synthesis</i> ) .....	<b>15</b>
<b>SHS</b> Síntese auto-propagante a elevada temperatura ( <i>Self-propagating High temperature Synthesis</i> ) .....	<b>15</b>
<b>SNR</b> Razão sinal/ruído ( <i>Signal-to-Noise Ratio</i> ) .....	<b>30</b>
<b>VIS</b> Visível .....	<b>32</b>
<b>UV</b> Ultravioleta .....	<b>32</b>
<b>FWHM</b> Largura a meia altura ( <i>Full Width at Half Maximum</i> ).....	<b>33</b>
<b>NIR</b> Infravermelho próximo ( <i>Near Infra Red</i> ) .....	<b>33</b>



# Lista de Figuras

<b>Figura 2.1.</b> Representação esquemática dos processos de UC.....	4
<b>Figura 2.2.</b> Diagrama parcial de energias dos iões $\text{Ln}^{3+}$ .....	8
<b>Figura 2.3.</b> Ilustração de um processo de termometria ótica em fósforos dopados com lantanídeos.. .....	11
<b>Figura 2.4.</b> Diagrama de fases calculado para o sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ e estrutura cristalina/célula unitária do YbAG.....	13
<b>Figura 2.5.</b> Modelo estrutural do cristal YbAG dopado ao longo da direção [111] e diagrama de energias dos processos de upconverion para a matriz de YbAG dopada com $\text{Er}^{3+}$ e a codopada com $\text{Mo}^{3+}$ .....	14
<b>Figura 3.1.</b> Simulação da temperatura adiabática de uma SCS em função da razão entres combustíveis/oxidantes ( $\varphi$ ) para a síntese CYb/CEr/CMol e CMoll.....	18
<b>Figura 3.2.</b> Esquema do processo de síntese pelo método SCS utilizado na produção dos pós de YbAG (amostras: CYb, CEr, CMol/II) .....	20
<b>Figura 4.1.</b> Série de difractogramas obtidos para o pó base de YbAG: (a) não dopado (CYb) e (b) singularmente dopado com Er (CEr) e para os respetivos pós tratados termicamente a 600, 900, 1200 e 1500 °C.....	22
<b>Figura 4.2.</b> Série de difractogramas obtidos para o pó base de YbAG duplamente dopado com Er e Mo .....	23
<b>Figura 4.3.</b> Espectros de Raman obtidos à temperatura ambiente das amostras (a) CYb, CYb6, CYb9, CYb12, CYb15 .....	26
<b>Figura 4.4.</b> Espectros de Raman à temperatura ambiente das amostras CYb, CYEr, CMol e CMoll antes e depois dos tratamentos térmicos.....	27
<b>Figura 4.5.</b> Micrografias de SEM das amostras CYb, CEr, CMol e CMoll dos pós de partida (base) e tratados termicamente a 1200 °C para comparação. ....	29
<b>Figura 4.6.</b> Espectros de fotoluminescência por UC (excitação 980 nm) à temperatura ambiente das amostras CEr, CEr15, CMol, CMol12, CMoll e CMoll12, normalizados aos respetivos máximo de emissão. ....	31
<b>Figura 4.7.</b> Espectros de absorção <i>FKM</i> das amostras CYb12, CEr12 e CMoll12 e respetiva indexação dos estados de energia do ião Er associados.....	33
<b>Figura 4.8.</b> Funções $T_{auc}$ , $\alpha K M h \nu^2$ em função da energia ( $h\nu$ ), obtidas para as amostras CYb12, CEr12 e CMoll12.....	35
<b>Figura 5.1.</b> Espectros de absorção <i>FKM</i> e de UCL com excitação a 980 nm da amostra CMoll12 à temperatura ambiente, espectros de PL com excitação aos 325, 365, 337, 406 e 490 nm e espectros de PLE com deteção aos 405, 415, 530, 553 e 670 nm.....	38
<b>Figura 5.2.</b> Espectros de UCL em função da densidade de excitação à temperatura ambiente e pressão atmosférica.....	40
<b>Figura 5.3.</b> Espectros de UCL em função da densidade de excitação a T=83 K em atmosfera de azoto. .....	41

<b>Figura 5.4.</b> Emissão por UC com a temperatura das bandas violeta, verdes e vermelhas sob uma densidade de excitação de $110 \text{ mW.cm}^{-2}$ em atmosfera de $\text{N}_2$ . .....	42
<b>Figura 5.5.</b> Dependência com a temperatura, da intensidade das bandas de emissão dos estados: ( $^4\text{S}_{9/2} + ^2\text{H}_{11/2}$ ), $^4\text{F}_{9/2}$ e $^2\text{H}_{9/2}$ , e respectivos ajustes.....	43
<b>Figura 5.6.</b> Montagem experimental utilizada para as calibrações em termometria da amostra CM0112 para baixas temperaturas arrefecido a azoto liquido e para altas temperaturas aquecida através de uma célula de Peltier. ....	45
<b>Figura 5.7.</b> Razão de intensidades entre as bandas: $^2\text{H}_{11/2} / ^4\text{S}_{3/2}$ . Em (i) e em (ii) são apresentadas respetivamente, as fotografias da pastilha da amostra CM0112 iluminada com laser 980 nm (i) e à luz natural (ii). São apresentadas a sensibilidade e os respetivos erros resultantes da determinação da função de calibração .....	46

# Lista de Tabelas

**Tabela 3.1.** Pesagem dos reagentes usados na síntese de cada uma das amostras de YbAG: CYb/CEr/CMol,II. .... 19

**Tabela 4.1.** Parâmetros de rede e tamanhos de cristalites determinados para as amostras CYb/CEr/CMol,II sintetizadas e tratadas termicamente e obtidos em relação ao pico de difração localizado a  $2\theta \sim 33,56^\circ$  ..... 23

**Tabela 5.1.** Parâmetros das equações I e/ou II obtidos pelo ajuste aos resultados experimentais.43



# Capítulo 1

## Introdução e Motivação

A termometria é a área da física que estuda os fenômenos associados à temperatura inclusive os dispositivos que a mede. Os métodos de medição de temperatura, podem ser por contato ou remotos (sem contato) {[1], [2], [3]}.

Os métodos de termometria por contacto/intrusivos, como termístores, termopares ou elementos térmicos (termômetros líquidos convencionais), são relativamente baratos e práticos para medir temperatura especialmente à macro escala. Ainda assim, existem limitações ao nível da sua utilização em ambientes agressivos ou de difícil acesso. Tome-se como exemplo para as primeiras: estações de alta tensão caracterizadas por possuírem elevados níveis de interferência eletromagnética ou em reatores industriais, os quais podem operar a elevadas temperaturas, níveis de indução magnética ou de radioatividade e em processos industriais caracterizados por ambientes químicos extremamente corrosivos. Quanto a aplicações de difícil acesso, tornam o uso destes termômetros convencionais inviáveis e supérfluos na determinação precisa de temperaturas locais, como em ambientes de origem vulcânica, em minas, no espaço ou em processos à escala submicrométrica como em células e tecidos orgânicos ou mesmo em micro fabricação {[3], [4]}. Adicionalmente, pode ser muito útil a medição de temperatura sem um contacto direto como em corpos em movimento ou em corpos e/ou espaços de reduzidas dimensões [3].

Em contraste, a termometria ótica é um método de termometria sem contacto, i.e., termometria remota, onde se destacam técnicas como a termografia de IR, termorefletância, interferometria ótica e a luminescência, cujas principais características podem ser consultadas na tabela 1 da referência [3]. A termometria luminescente, recorre à análise da intensidade, posição espectral e dos tempos de vida de uma ou de várias emissões de um dado material para medir temperatura, as quais são fortemente dependentes desta.

A termometria pela razão de intensidades (FIR) permite num único espectro de emissão o cálculo da temperatura local de um material emissor (tipicamente um fósforo) localizado na fonte de aquecimento/arrefecimento. Por usar as propriedades de emissão de dois estados emissores, possibilita uma deteção remota, rápida, independente de ruídos externos (radiações, eletrônicos e magnetizações) diluídos na razão de intensidades e de fácil implementação (fonte de excitação/deteção), indicada na implementação em ambientes agressivos ou de difícil acesso {[1], [2], [3] e [4]}.

Desde a descoberta dos processos de emissão por *upconversion* (UC) por François Auzel [5], este mecanismo de emissão tem despertado a atenção da comunidade científica [6] pela possibilidade da obtenção de emissão visível usando fontes de excitação eficientes no infra vermelho (IV) . Em Bio-aplicações é possível uma supressão da fluorescência dos tecidos orgânicos e do espalhamento da radiação utilizando uma fonte de excitação que se encontre dentro da janela de transmissão biológica (800 – 1600 nm) [2]. Em aplicações *in vitro* ou *in vivo*, as nanopartículas ativadas por UC, oferecem um baixo foto dano nos tecidos orgânicos apresentado uma elevada razão sinal/ruído e uma elevada profundidade de penetração minimizando os efeitos de atenuação [2].

Em termometria ou em imagiologia, uma forma de obter sensores luminescentes de elevada resolução é através da diminuição do tamanho dos fósforos em nanopartículas (tamanhos

<100 nm). Os materiais dopados com íons lantanídeos triplamente ionizados ( $\text{Ln}^{3+}$ ) apresentam propriedades de luminescência com forte independência à redução do seu tamanho e ao meio ambiente onde são inseridos. Estes apresentam uma elevada resistência de foto branqueamento (*photobleaching*) e cintilação (*photoblinking*), possuem ainda tempos de vida nos mili e microssegundos e um elevado desvio de anti-Stokes [7].

Há mais de quatro décadas que os pares de íons Er-Yb continuam a ser os constituintes principais da maioria dos materiais excitados em UC. É possível aumentar a eficiência dos processos de UC, através da incorporação de novas vias de transferência de energia com origem na incorporação de íons metálicos de transição (íons TM), como o molibdénio (Mo), por serem muito sensíveis ao ambiente cristalino que os rodeia {[1], [8]}.

Existe um enorme esforço na melhoria da eficiência do UC através da escolha de novas matrizes hospedeiras capazes de albergar estes íons. Atualmente, as matrizes hospedeiras oxídicas destacam-se por ser muito resistentes a ambientes agressivos como a elevadas temperaturas, níveis de acidez, stress mecânico etc, onde materiais como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o  $\text{TiO}_2$ , o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , o  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  e o  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YbAG) são conhecidos por serem emissores eficientes em UC quando dopados com Er(Tm)/Yb/Mo [8]. A combinação destas propriedades com a possibilidade de uma síntese económica e sustentável projeta a utilização e a escalabilidade destes materiais nas mais variadas áreas desde o sensoriamento de temperatura e/ou pressão à emissão em LED's, tudo com um baixo custo associado.

## 1.1 Objetivos e estrutura do documento

O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um fósforo termométrico luminescente para deteção remota, sendo necessário o cumprimento das seguintes etapas:

- (1)** Uso de uma técnica de síntese sustentável (rápida, económica e ecológica) para sintetizar fósforos de YbAG dopados com Er e Mo, com e sem tratamentos térmicos;
- (2)** Validar os fósforos sintetizados e sujeitos ao tratamento térmico em função das suas propriedades estruturais, estabilidade ao tratamento térmico e intensidade de emissão quando excitados no IV;
- (3)** Identificar a amostra mais promissora para ser utilizada como sonda térmica num sistema de termometria ótica local com deteção remota, caracterizar as suas propriedades óticas e calibrar esse fósforo usando o método de termometria FIR numa gama larga de temperaturas.

Neste trabalho serão apresentados os fundamentos teóricos e a revisão do estado de arte para a emissão em UC, para a termometria FIR e para a matriz YbAG dopada com Er e Mo (Capítulo 2). Será descrita a técnica de autocombustão em solução (SCS) usada na síntese de fósforos de YbAG e respetivas dopagens (Capítulo 3). Mais adiante, serão apresentados os resultados experimentais e respetivas discussões decorrentes das caracterizações estruturais e óticas realizadas às amostras obtidas e tratadas termicamente (Capítulo 4). Neste capítulo, foi selecionada a amostra que exibiu as melhores propriedades ótico-estruturais para aplicabilidade em termometria com base na emissão em UC. Após essa seleção, a amostra foi submetida a um estudo mais detalhado no que toca aos processos de emissão por UC, com o foco na dependência da densidade de excitação e na temperatura. Consequentemente, a amostra foi calibrada obtendo-se um fósforo termométrico caracterizado segundo uma dependência com a temperatura da razão de intensidades de emissão de dois estados emissores do YbAG-Er-Mo (Capítulo 5). Finalmente, são apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho e o trabalho futuro a ser realizado no seguimento deste (Capítulo 6).

# Capítulo 2

## Fundamentos teóricos e revisão do estado de arte

Neste capítulo vão ser apresentados os princípios fundamentais dos processos de emissão por *upconversion* (UC) como mecanismo intermediário em sistemas de termometria ótica, com ênfase no tipo de matrizes e dopantes utilizados neste trabalho. De seguida, são documentados os princípios fundamentais da termometria ótica pela razão de intensidades de emissão (FIR) e as suas características. Por fim, vai ser apresentada uma revisão bibliográfica das características mais relevantes do material escolhido neste trabalho como sensor de temperatura, o YbAG:Er:Mo.

### 2.1 Princípios fundamentais da fotoluminescência por “upconversion”

Num processo típico de fotoluminescência (PL) excita-se um material com radiação eletromagnética de determinada energia, sendo absorvida e conseqüentemente emitida com energia inferior, podendo ser um processo de *Down Shifting* (DS) ou *Down Conversion\** (DC) (emissões de Stokes). Neste trabalho pretende-se promover a emissão de fotões com energia superior à dos fotões de excitação. Este processo é designado por *upconversion* (UC) (emissão anti-Stokes) e consiste na absorção de dois ou mais ( $N$ ) fotões de menor energia que promovem a emissão de outro com energia superior, tal que  $h\nu_{em} \leq N h\nu_{abs}$  (valores de energia muito superiores ao povoamento térmico, entre os 10 e os  $100k_B T$ ) {[5], [9], [10]}.

A possibilidade de existir a emissão de fotões com energia superior há dos fotões incidentes implica a existência de mecanismos de absorção, transferência de energia<sup>†</sup> e emissão que não violem o princípio de conservação de energia e garantam que a eficiência total do processo é  $\leq 1$  [5]. Serão abordados alguns desses mecanismos de seguida.

#### 2.1.1 Mecanismos de emissão por UC

Existem descritos na literatura diversos mecanismos de emissão por UC (*Upconversion Luminescence* – UCL) tais como: por transferência de energia (*Energy Transfer Upconversion* – ETU); por absorção a partir de um estado excitado (*Excited State Absorption* – ESA); pela sensibilização cooperativa de dois ou mais iões (*Cooperative Sensitization Upconversion* – CSU); pela absorção de dois fotões (*Two Photon Absorption* – TPA); por geração de segundos harmónicos (*Second Harmonic Generation* – SHG); por avalanche de fotões (*Photon Avalanche* – PA); e ainda mediada por migração (*Energy Migration-mediated Upconversion* (EMU) {[1], [5], [7] e [11]}). Cada mecanismo possui eficiências de emissão distintas e refere-se ainda que não existe nenhum mecanismo universal que caracterize as luminescências dos iões lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) [7]. Os mecanismos mais relevantes para este trabalho serão abordados de seguida (apresentados na figura 2.1):

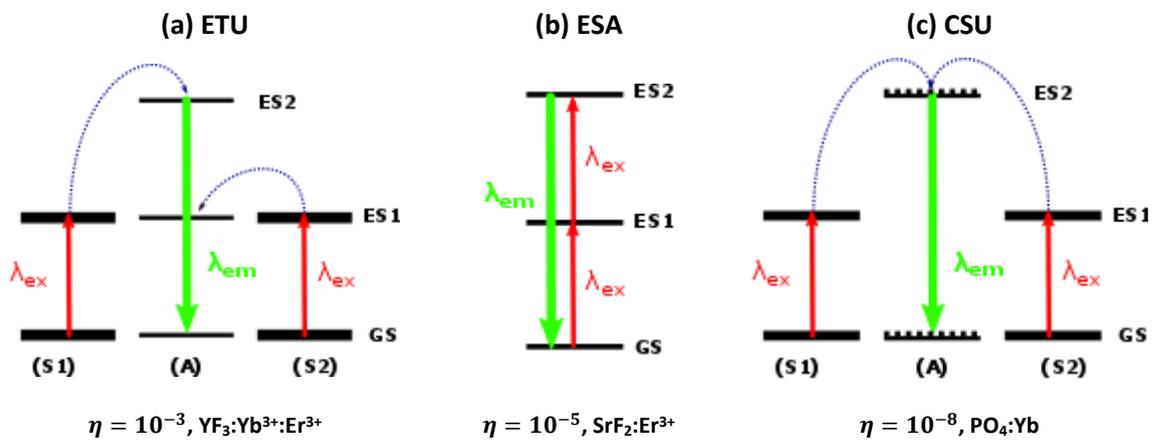
---

\* O processo DC difere do DS, onde no DC os  $N$  fotões emitidos possuem uma energia inferior submúltipla à energia absorvida:  $h\nu_{em} = h\nu_{abs}/N$ .

† Podem ser do tipo: transferência de energia ressonante radiativa, não radiativa e não radiativa assistida por fonões.

(a) **ETU**: é o processo de UC mais comum e o que apresenta maior probabilidade de ocorrência. Por ETU, pelo menos dois iões, designadamente um ou mais sensibilizador/es (S) cooperam na população de um ativador (A) formando um centro óticamente ativo em UC, onde a secção eficaz de absorção do sensibilizador é muito maior do que a do ativador. Após os sensibilizadores S1 e S2 absorverem dois fotões de igual c.d.o (comprimento de onda),  $\lambda_{ex}$ , estes ficam com os seus estados excitados (ES1) povoados, transferindo a energia absorvida para o estado excitado (ES2) do ativador (A) via interação ressonante dipolo-dipolo. Em dois processos de transferência de energia não radiativa, provenientes de S1 e S2, o estado excitado ES2 do aceitador fica povoado tendo condições para emitir um fotão de c.d.o mais energético,  $\lambda_{em} < \lambda_{ex}$  {[7], [9]}.

Um dos exemplos mais comuns de ETU, são os sistemas dopados com iões  $Yb^{3+}$  (sensibilizador) e iões  $Er^{3+}$  (ativador). O ião  $Yb^{3+}$  possui dois estados de energia, o estado fundamental (GS)  $^2F_{7/2}$  e o estado excitado  $^2F_{5/2}$  (ES1), onde a absorção do estado fundamental,  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ , possui um elevado valor de secção eficaz de absorção e um longo tempo de vida radiativo (na ordem dos ms) [9].



**Figura 2.1.** Representação esquemática dos processos de UC. Os processos apresentados correspondem: (a) ETU, (b) ESA, (c) CSU. Os estados eletrónicos dos iões  $Ln^{3+}$  são apresentados com linhas preenchidas pretas horizontais e os estados virtuais a linhas a tracejado. As setas vermelhas e verdes representam a excitação direta e a emissão radiativa, respetivamente, enquanto que as linhas a azul representam os processos de transferência de energia não radiativa. Imagens adaptadas de [7], e [5] de [9]. Na imagem, são apresentadas ainda as eficiências reportadas em alguns materiais com emissão em UC [5].

(b) **ESA/TPA**: no ESA o povoamento do estado excitado ES2 é realizado num único ião. Por GSA\*, o ião ativador absorve do seu estado fundamental (GS) um fotão,  $\lambda_{ex}$ . Esta absorção é caracterizada pela secção eficaz de absorção:  $\sigma_{GS}$ . Se o segundo fotão for absorvido num período de tempo inferior ao tempo de vida do estado de excitação ES1, será possível o povoamento do estado excitado ES2 e a conseqüente emissão de um fotão com maior energia. De uma forma geral a secção eficaz de absorção do estado excitado ES1,  $\sigma_{ES1}$ , tem de ser maior do que a do estado estado fundamental,  $\sigma_{ES1} \geq \sigma_{GS}$ , para que não haja extinção do mecanismo GSA [9]. No processo TPA, ao contrário do ESA está envolvido um estado excitado ES1 intermédio virtual. A eficiência deste mecanismo é substancialmente mais baixa do que um ESA {[7], [9]}.

O processo ESA é mais provável de ocorrer para menores concentrações de dopante (tipicamente  $< 1\%$ at.) do que para maiores, as quais poderão levar ao aparecimento de processos não radiativos por relaxação cruzada que deverão deteriorar a emissão substancialmente. Este

\* GSA: absorção a partir do estado fundamental (*Ground State Absorption*).

processo é fortemente dependente da densidade de excitação e da secção eficaz de absorção dos estados do ião  $\text{Ln}^{3+}$  envolvidos [7]. Um dos exemplos mais comuns de UC por ESA observa-se em materiais dopados unicamente com iões  $\text{Er}^{3+}$ , povoados a partir de processos de dois, três ou mesmo quatro fotões. Neste caso, quanto mais energético o estado excitado, menor a secção eficaz de absorção, logo menor a probabilidade/intensidade da emissão [9].

**(c) CSU:** processo semelhante ao ETU com a diferença da ausência de um nível intermédio de energia no ativador (A). Para povoar o estado ES2 do ativador é necessário que dois ou mais sensibilizadores (S) transfiram cooperativamente, a partir dos seus estados excitados ES1, a energia absorvida de dois fotões de igual c.d.o  $\lambda_{\text{ex}}$ . Um exemplo deste tipo de UC, ocorre no par  $\text{Yb}^{3+}$  (sensibilizador)/  $\text{Tb}^{3+}$  (ativador). Como o ião  $\text{Tb}^{3+}$  ativador, não possui um estado de energia correspondente ao  ${}^2\text{F}_{5/2}$  do ião sensibilizador  $\text{Yb}^{3+}$  a  $\sim 10\,000\text{ cm}^{-1}$ , o seu estado excitado  ${}^5\text{D}_4$  (ES2) localiza-se a  $\sim 25\,000\text{ cm}^{-1}$ , sendo possível o seu povoamento através de um processo de CSU [9]. Este mecanismo não implica a existência de um ião ativador distinto, no entanto a eficiência do processo é extremamente reduzida requerendo elevadas densidades de excitação para ocorrer. Neste caso, a emissão cooperativa é fortemente dependente da distância entre os iões sensibilizadores pelo que a probabilidade será maior quando maior for a sua dopagem. Um exemplo típico ocorre num material fortemente dopado com iões de  $\text{Yb}^{3+}$ , onde os pares sensibilizadores  $\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$  emitem cooperativamente com uma energia duas vezes superior à sua emissão de Stokes {[7], [9]}.

### 2.1.1.1 Eficiência e dependência da densidade de excitação da UCL

O rendimento ou eficiência quântica ( $\eta$ ) é um dos parâmetros que permite caracterizar a eficiência de emissão de um fóforo. Esta é definida pela razão entre os fotões emitidos sobre os fotões absorvidos. Para uma emissão de Stokes o seu valor máximo teórico é 1. Já para uma UCL, é limitada a  $1/N$ , para um processo de  $N$  número de fotões. Um caso particular em que  $\eta > 1$ , ocorre num processo de *Down Conversion* onde um fotão de maior energia pode dar origem a submúltiplos de fotões com menor energia {[1], [9]}.

$$I_{UC}(I_{ex}) = K(\alpha I_{ex})^N \quad (2.1) \quad \eta_{UC} = \frac{I_{UC}}{I_{ex}} \propto \frac{I_{UC}}{\alpha I_{ex}} = K(\alpha I_{ex})^{N-1} \propto I_{ex}^{N-1} \leq \frac{1}{N} \quad (2.2)$$

Por forma a não violar o princípio de conservação de energia, a intensidade de emissão por UC,  $I_{UC}$ , possui uma dependência não linear com a densidade de excitação  $I_{ex}$ , equação (2.1). Onde  $\alpha I_{ex}$  é a densidade de excitação ( $I_{ex}$ ) absorvida e proporcional à potência da fonte de excitação,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do estado envolvido e  $K$  é uma constante relacionada com o material. O valor de  $N$  é o número de fotões requeridos numa emissão por UC [1].

Para baixas densidades de excitação, é possível determinar o valor de  $N$  a partir do declive da relação linear num gráfico  $\log(I_{UC}) - \log(I_{ex})$ . O valor de  $N$  pode ser afetado pelos processos de competição entre a taxa de decaimento e a taxa de UC, levando à sua diminuição para elevadas densidades de excitação. Este fenómeno é designado por efeito de saturação, o qual deverá ser cuidadosamente evitado durante as medidas experimentais da dependência da densidade de excitação. De uma forma genérica, na equação (2.2), o rendimento quântico de um processo de UC ( $\eta_{UC}$ ) é fortemente dependente da intensidade de excitação ( $I_{ex}$ ) para regimes de excitação abaixo da saturação [1].

A eficiência dos processos de UC não depende unicamente da densidade de excitação, mas de vários fatores como a secção eficaz de absorção do sensibilizador, do c.d.o de excitação, do

tamanho das partículas, entre outros parâmetros. Por exemplo, num dos materiais mais eficientes em emissão verde por UC, o  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}:2\%\text{Er}$ , verificou-se que na forma de nanopartículas, mesmo com densidade de excitação de  $150 \text{ W.cm}^{-2}$ , uma eficiência de emissão inferior a 0,1% (dependendo do tamanho das nanopartículas). Já na sua forma volumétrica possui uma eficiência de 3,0% sob uma densidade de excitação de apenas  $20 \text{ W.cm}^{-2}$  [11].

O trabalho detalhado de *Auzel* mostrou que o processo de UC mais eficiente é o ETU com eficiências na ordem dos  $10^{-3}\%$ . Seguem-se os processos ESA e CSU, com as eficiências nas ordens dos  $10^{-5}\%$  e dos  $10^{-6}\%$ , respetivamente (figura 2.1.a, b) e c)) [5].

Baseados em modelos simples, *Pollnau et. al.* mostraram que em processos de UC pelos mecanismos ETU e/ou ESA sequenciais será de esperar que o valor de  $N$  (equação (2.1)) seja sempre inferior ao número de fótons envolvidos no processo, refletindo a existência de processos não radiativos concorrentes com a UCL [12].

## 2.2 Mecanismos de controlo da emissão por UC em matrizes dopadas com iões lantanídeos

A manipulação da emissão devida a processos de UC resulta do controlo de vários parâmetros, com o intuito de aumentar a eficiência da emissão e alterar a sua forma espectral. Algumas das formas de controlar os processos de transferência de energia envolvem: a alteração das distâncias entre sensibilizador e ativador; a introdução de novos níveis de energia externos; a incorporação de extratores ou passivadores de energia (em aplicações com nanopartículas ou *core Shell*); e a regulação dos processos dinâmicos das transições de UC através da ressonância por plasmões de superfície ou por densidades locais de excitação ultraelevadas [7]. Para melhor compreender a influência destes parâmetros serão descritos sucintamente quais as características mais importantes da matriz e dos dopantes para uma UCL eficiente, e depois o efeito da introdução dos iões  $\text{Ln}^{3+}$  nos seus estados de energia. De seguida serão abordados alguns métodos de manipulação da emissão aplicados ao contexto deste trabalho.

### 2.2.1 A matriz hospedeira, o sensibilizador e o ativador

Uma matriz com propriedades atrativas para UCL pode ter um carácter amorfo, como um vidro. Na ausência de uma periodicidade de rede (cristalinidade) a distribuição dos iões  $\text{Ln}^{3+}$ , que vão compor o centro ópticamente ativo, vai ser aleatória ao longo do material. Como a distância entre os iões e o ambiente cristalino em que estes estão inseridos são parâmetros importantes na determinação da eficiência e do mecanismo de UC, a sua aleatoriedade e incorporação em ambientes não cristalinos pode contribuir para a extinção da luminescência, assim como para o alargamento das bandas de emissão {[1],[7],[9]}. Este último é bastante importante em termometria, onde é relevante a separação dos picos de emissão provenientes de estados distintos povoados termicamente. Portanto, uma matriz ideal deverá possuir: i) elevada tolerância à dopagem (i.e. incorporação de iões/centros luminescentes), ii) fótons de baixa energia para minimizar as relaxações não radiativas que contribuem para a extinção da emissão de UC, iii) elevada transparência para a migração dos fótons de excitação IV para o interior do material e dos fótons de emissão para o seu exterior e iv) propriedades químicas e térmicas estáveis, para manter íntegra a estrutura do material em diferentes ambientes [7].

Na síntese de matrizes, são usados materiais compostos por iões lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) e iões como  $\text{Sc}^{3+}$  e o  $\text{Y}^{3+}$ , por possuírem um estado de valência e propriedades físico-químicas

semelhantes aos  $\text{Ln}^{3+}$ . Também são muito usados os metais alcalinos e de transição como: o  $\text{Ca}^{2+}$ , o  $\text{Zr}^{4+}$ , o  $\text{Mn}^{2+}$ , etc. Como matrizes hospedeiras, até à data, têm sido usados óxidos à base de íões lantanídeos, oxissulfuretos e fluoretos {[7], [11]}.

Relativamente ao sensibilizador e focando a atenção no processo de ETU, este deve possuir uma elevada secção eficaz de absorção e níveis de energia que coincidam com os restantes ativadores com estados excitados localizados na região IV. Entre os íões lantanídeos (ver lista da figura 2.2) o íão que melhor preenche estes requisitos é o  $\text{Yb}^{3+}$ . A secção eficaz do íão  $\text{Yb}^{3+}$  é cerca de  $9.11 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-2}$  (976 nm,  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ ), o que é relativamente elevada comparando com os restantes. Em adição, o diagrama de energias do íão  $\text{Yb}^{3+}$  é extremamente simples, apenas possui um estado excitado  ${}^2\text{F}_{5/2}$  a cerca de  $10\,000 \text{ cm}^{-1}$  do seu estado fundamental. Note-se na figura 2.2.a), que este estado é coincidente com muitos outros estados excitados dos íões  $\text{Ln}^{3+}$ , como: o  $\text{Er}^{3+}$ , o  $\text{Tm}^{3+}$ , o  $\text{Ho}^{3+}$  etc [7], o que o torna um excelente sensibilizador.

Genericamente, os ativadores deverão possuir estados excitados intermédios com tempos de vida longos, isto é, taxas de decaimento radiativo reduzidas, para que os eletrões excitados do estado intermédio, tenham tempo de extrair energia dos sensibilizadores vizinhos promovendo a transição para os estados mais energéticos. Garante-se assim, uma probabilidade de transferência de energia  $S \rightarrow A$  elevada. Por outro lado, os estados de energia dos ativadores não deverão ser próximos uns dos outros para minimizar as relaxações não radiativas, cuja probabilidade aumenta exponencialmente com a diminuição dessa diferença de energia. Assim, os íões  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  são considerados ideais ativadores em processos de ETU por causa do arranjo em escada dos seus níveis de energia [7].

Embora todos os íões  $\text{Ln}^{3+}$ , com a exceção do  $\text{La}^{3+}$  ( $4f^0$ ),  $\text{Ce}^{3+}$  ( $4f^1$ ) e  $\text{Lu}^{3+}$  ( $4f^{14}$ ), possam emitir eficientemente por UC (com mecanismos de UC característicos), de entre estes, o íão  $\text{Er}^{3+}$  é o que possui maior eficiência de UC. Os seus estados excitados possuem separações energéticas idênticas entre si, semelhantes à energia do estado excitado do íão  $\text{Yb}^{3+}$  ( ${}^2\text{F}_{5/2}$ ). Na literatura é possível a identificação de vários pares sensibilizador/ativador, destacando-se os seguintes:  $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+} - \text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ , dos quais os pares  $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$  apresentam-se como os mais eficientes {[5],[7]}.

Habitualmente a dopagem dos íões  $\text{Yb}^{3+}$  é mantida acima dos 20%at. e a do ativador abaixo dos 2%at. Esta grande diferença entre as concentrações do par  $S - A$  é atribuída ao carácter intrínseco das configurações das orbitais  $f$ . Como os níveis de energia do ativador são geralmente complicados e densos, os baixos valores de dopagem irão minimizar os indesejáveis processos de relaxação cruzada. Em contrapartida, a configuração dos níveis do  $\text{Yb}^{3+}$  é mais simples e mostra uma grande tolerância às concentrações de dopagem que irão promover substancialmente a probabilidade de absorção dos fotões na gama do IV [7].

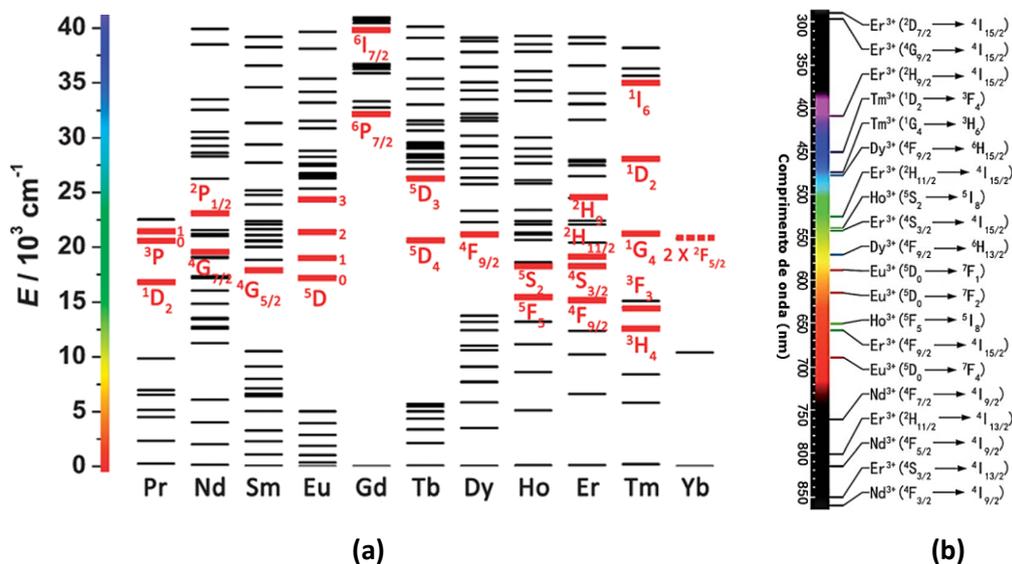
### 2.2.2 Íões lantanídeos inseridos em matrizes cristalinas

Os fósforos são materiais inorgânicos na forma de pó que exibem propriedades de luminescência, desenvolvidos para uma determinada aplicação. A maioria dos fósforos são compostos por uma estrutura microcristalina, designada por matriz hospedeira onde é incorporada\* uma quantidade pequena de impurezas designada por ativadores, que são

---

\* Processo designado por dopagem, em que os átomos são designados por dopantes. A dopagem pode ser substitucional se substituir qualquer tipo de átomos que compõe o material base (o tipo de dopagem usada neste trabalho). Já a dopagem não substitucional contribui para o aparecimento de defeitos na estrutura do material base.

responsáveis pela criação de centros óticamente ativos (figura 2.2.a) {[13], [9], [10]}. Neste trabalho utilizou-se a matriz de YbAG e os íons Er e Mo como impurezas. Ambos os íons Yb e Er são íons lantanídeos com uma configuração eletrônica genérica  $[Xe]4f^n5s^25p^6$  (sendo  $n$  o número de elétrons na orbital  $f$ ), o que permite proteger a orbital de valência  $4f^n$  da interação com campos externos, nomeadamente o campo cristalino proveniente da matriz hospedeira, devido ao efeito de blindagem das camadas completamente preenchidas  $5s^25p^6$  mais exteriores.



**Figura 2.2.** (a) Diagrama parcial de energias dos íons Ln<sup>3+</sup>. As linhas preenchidas a vermelho representam os níveis típicos emissores em UC dos respetivos íons [7]. (b) Vários tipos de emissões e respetivas transições, sem ser necessariamente por UC, de alguns íons Ln<sup>3+</sup> usados em termometria ótica [4].

As propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos triplamente ionizados (Ln<sup>3+</sup>) por conseguinte, os seus estados de energia, estão associadas às transições intraconfiguracionais nas orbitais  $f - f$  e às interconfiguracionais provenientes da transferência de carga (*Charge Transfer* – CT) entre as orbitais  $4f^{N-1}5d \rightleftharpoons 4f^N$ . Na figura 2.2, são apresentados em (a) os níveis de energia (também conhecido como diagrama de Dieke) dos íons lantanídeos trivalentes identificando os principais níveis emissores por UC e em (b), são apresentadas as transições mais relevantes em termometria ótica pelo método FIR.

Quando inseridos numa matriz hospedeira estes íons são expostos ao campo cristalino da rede, criado pela matriz hospedeira no local do íon, induzindo o desdobramento dos seus estados de energia por efeito de Stark (os chamados desdobramentos de Stark, com separações energéticas típicas de  $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ). No caso dos íons lantanídeos é apropriada a aproximação do campo cristalino fraco, pelo que o número máximo de níveis de Stark desdobrados irá depender da simetria do campo cristalino e de  $J$  (momento angular total),  $2J + 1$  (se inteiro) ou  $J + 1/2$  (se semi-inteiro)\* {[9], [10]}.

### 2.2.3 Manipulação da distância e da simetria local

A distância entre os níveis de energia do sensibilizador e do ativador é um dos fatores mais importantes que afetam os processos de transferência de energia. Nos pares Yb<sup>3+</sup> – Ln<sup>3+</sup>, o íon Yb<sup>3+</sup> cede energia ao íon Ln<sup>3+</sup> por interação ressonante dipolo – dipolo, sendo esta interação

\* Teorema de Kramers.

inversamente proporcional à sexta potência da distância entre o par S – A. A alteração desta distância modifica a intensidade da emissão das várias transições envolvidas e pode ser conseguida pela escolha da estrutura cristalina, alterando a concentração de dopagem e incorporando defeitos, entre outras [11].

As características de emissão de um centro luminescente dependem do ambiente cristalino que os rodeia pelo que a escolha da matriz hospedeira irá afetar a sua emissão devido às diferentes distâncias interiónicas e coordenação desses iões. Em adição, matrizes com diferentes modos de vibração (energia de fonões) irão facilitar a libertação de energia não radiativamente por relaxação vibracional para a rede. Soukka *et. al*, encontraram uma relação entre a razão de intensidades das emissões verde e vermelha (G/R) em materiais dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  –  $\text{Er}^{3+}$  dependente do tipo de matriz hospedeira [7].

Usualmente, a distância entre os iões que formam os pares S – A diminui com o aumento das suas concentrações logo, controlar a concentração de dopagem, dentro de certos limites, permite alterar as distâncias entre os iões. Tipicamente os níveis de maior energia são mais sensíveis a esta distância resultando numa maior alteração da intensidade de emissão em transições que os envolvam [7].

As transições  $4f - 4f$  são proibidas por paridade. No entanto, como os iões estão embebidos numa rede, esta proibição é levantada devido à sobreposição das funções de onda com paridade diferente em locais com uma determinada simetria. Assim é possível manipular a UCL alterando a simetria do campo cristalino local, através da incorporação de outros iões opticamente inertes como por exemplo, alguns metais alcalinos ou de transição tais como:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Pb}^+$  e  $\text{Mg}^+$ . Este método foi usado pela primeira vez por Zhang *et. al* com iões de  $\text{Li}^+$  em matrizes de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , registando com sucesso o aumento da eficiência da emissão verde do  $\text{Er}^{3+}$  em cerca de 20 vezes, após a incorporação do ião metálico [7].

#### 2.2.4 Introdução de níveis de energia externos induzidos pela dopagem com metais de transição

Os processos de transferência de energia são fortemente influenciados pela introdução de níveis externos de energia que interajam com os estados nativos do ião ativador, induzindo novos processos de relaxação por multi-fonões e outros percursos de transferência de energia. Para o efeito, podem ser introduzidos outros iões  $\text{Ln}^{3+}$  e/ou iões de metais de transição (TM) que deverão alterar o povoamento dos estados emissores e os percursos de transição [7]. Discute-se de seguida o segundo caso.

Nos TM, as orbitais de valência espectralmente ativas são as  $d$ , que são fortemente dependentes do campo cristalino local. Assim, qualquer perturbação do meio deverá induzir um maior efeito nestas, do que nas orbitais  $f$  dos iões  $\text{Ln}^{3+}$ . Este fato, torna os iões de TM atrativos e versáteis em aplicações de UCL, permitindo variabilidade de diversas propriedades foto-físicas como: energia dos estados, dinâmica dos estados excitados e respetivos tempos de vida, taxas de relaxação e acoplamento vibrónico (eletrão – fonão), {[1],[7]}.

Até à data têm sido usados TM em vários estados de valência como os iões  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$  e  $\text{Re}^{4+}$  etc [7]. Li *et. al* demonstraram os efeitos da incorporação do ião  $\text{Mn}^{2+}$  em YbAG dopado com  $\text{Er}^{3+}$ . Estes autores registaram um aumento da eficiência da emissão verde proveniente das transições:  $\{^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  suprimindo parte da emissão vermelha proveniente da transição:  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  no ião de  $\text{Er}^{3+}$ , mostrando ainda que a incorporação do  $\text{Mn}^{2+}$  levou à formação de dímeros locais do tipo  $\text{Yb}^{3+}$  -  $\text{Mn}^{2+}$ . Através da transferência de energia de um estado excitado mais elevado

(*Highest Excited State Energy Transfer* - HESET),  $|^4F_{7/2}, ^4T_{1g}\rangle$ , do dímero  $\text{Yb}^{3+} - \text{Mn}^{2+}$ , para o estado  $^4F_{7/2}$  do íon de  $\text{Er}^{3+}$ , os estados  $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}$  (verdes) aumentam significativamente a sua população, comparativamente com o estado  $^4F_{9/2}$  (vermelho), aumentando a intensidade da emissão proveniente dos primeiros [14].

Ainda na matriz de YbAG, Dong *et. al.* observou os mesmos efeitos para a dopagem com o íon  $\text{Mo}^{3+}$ . Antes da sua incorporação era dominante a transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (vermelha) do íon  $\text{Er}^{3+}$  e após a incorporação, a transição verde  $\{^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}\} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$  aumentou 3 ordens de grandeza. Observaram ainda uma situação idêntica em menor grau, substituindo o  $\text{Er}^{3+}$  por  $\text{Tm}^{3+}$ . Os autores descreveram o efeito da incorporação do íon  $\text{Mo}^{3+}$  como a formação de um dímero  $\text{Yb}^{3+} - \text{MoO}_4^{2-}$ , o qual possui como estado fundamental o  $|^2F_{7/2}, ^1A_1\rangle$ , o estado excitado intermédio o  $|^2F_{5/2}, ^1A_1\rangle$ , e os seus estados superexcitados o  $|^2F_{7/2}, ^3T_{1,2}\rangle$  e o  $|^2F_{7/2}, ^1T_{1,2}\rangle$ . A absorção sequencial de fótons IV ocorre do estado fundamental do dímero até aos seus estados superexcitados, a partir dos quais transfere ressonantemente a energia para os estados vizinhos excitados  $^4F_{7/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  ou  $^1G_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$ , aumentando a sua população e por sua vez a intensidade das emissões de maior energias dos respetivos íões {[7], [8]}.

## 2.3 Termometria ótica por emissão em UC

A termometria luminescente é uma técnica de deteção remota por registar localmente alterações na emissão que deveriam ser convertidas em temperatura recorrendo a dispositivos capazes de fazer a respetiva conversão à distância (remotamente). Usando materiais dopados com íões  $\text{Ln}^{3+}$  é possível obter emissões em que a intensidade, o c.d.o e os tempos de vida das emissões dos seus estados eletrónicos são fortemente dependentes da temperatura. Na figura 2.2 mostraram-se os vários estados de energia para diversos íões  $\text{Ln}^{3+}$  que, através da sua emissão, permitem inferir a temperatura da matriz onde estão inseridos [4]. No processo de fotoluminescência, dois níveis adjacentes, um mais elevado e o outro mais baixo em energia, podem ser povoados e despovoados termicamente através da mudança da temperatura local. No entanto, a medição da temperatura através da emissão absoluta de intensidades ou análise dos tempos de vida dos estados emissores caracteriza-se por ser uma técnica sujeita a muitos fatores ambientais, no primeiro caso, e complexa e demorada no segundo caso {[1], [2], [3]}.

A técnica FIR surge como uma forma de colmatar estes problemas recorrendo à medição relativa de intensidades, eliminando a maioria dos fatores ambientais que degradam a qualidade do sinal medido, permitindo obter uma maior razão sinal/ruído através da implementação de um sistema de medida mais simples, mais rápido e com recurso a equipamentos mais baratos [3].

### 2.3.1 Fundamentos da técnica da razão das intensidades de fluorescência/emissão (FIR)

A medição da temperatura utilizando a técnica da razão de intensidades de fluorescência/luminescência (*Fluorescence/Luminescence Intensity Ratio* - FIR/LIR) baseia-se na distribuição da população de dois estados de energia excitados. Estes dois níveis de energia são designados por estados termicamente acoplados (*Thermal Couple Level* – TCL), cuja população relativa depende da temperatura. Quando a temperatura local varia, existe uma redistribuição, segundo a estatística de Boltzman das suas populações que, sendo igualmente níveis emissores, irão emitir com intensidades proporcionais a essa população {[3], [2], [4]}. Medindo a intensidade

das emissões (tipicamente linhas espectrais ou bandas) dos dois TCLs pode-se inferir a temperatura, como se esquematiza na figura seguinte.

Esta técnica tem a vantagem de, com apenas uma medida espectral, ter toda a informação necessária para determinar a temperatura absoluta e ainda de ultrapassar as limitações dos métodos baseados na intensidade de emissão absoluta de alguns estados singulares. De fato, pela distribuição de Boltzmann, é possível determinar a temperatura com base num único estado emissor. Contudo, a precisão da medição da temperatura dessa transição, vai ser muito dependente de vários fatores como: a concentração do centro emissor, a quantidade e homogeneidade do material, luminosidade ambiental e da instabilidade optoelectrónica dos sistemas de excitação e/ou deteção [2].

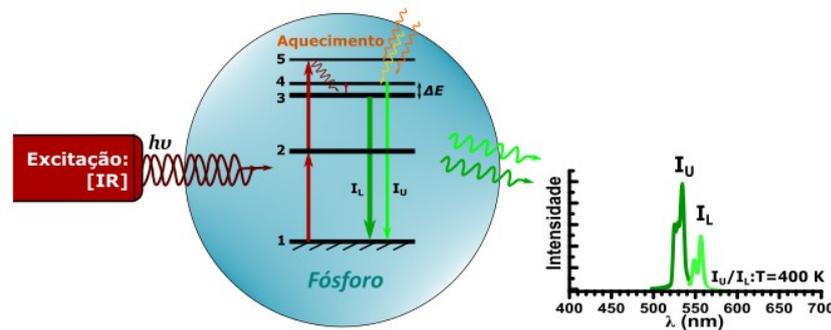


Figura 2.3. Ilustração de um processo de termometria ótica em fósforos dopados com lantanídeos. Adaptada de [4].

Teoricamente, a razão das intensidades de emissão dos TCLs em função da temperatura  $FIR(T)$  é dada pela equação (2.3). Esta utiliza a distribuição de Boltzmann para descrever a população dos dois TCLs emissores, um de energia mais elevada ( $E_U$ ) e outro de energia mais baixa ( $E_L$ ), que por sua vez apresentam uma razão de intensidades de emissão  $I_U(T)/I_L(T)$ , dependentes da temperatura ( $T$ ) {[4], [3]}. Tipicamente as intensidades são definidas pelos integrais calculados sob as bandas de emissão, os quais são delimitados pelos extremos espectrais de cada banda, tal que:  $\lambda_3 < \lambda_2 < \lambda_1$ .

$$FIR(T) = \frac{I_U(T)}{I_L(T)} = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_3} I_U(T) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_L(T) d\lambda} = \frac{g_U A_U h\nu_U}{g_L A_L h\nu_L} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) + C \Leftrightarrow \quad (2.3)$$

$$\Leftrightarrow \log(FIR(T) - C) = -\frac{\Delta E}{k_B T} + \log(B) \Leftrightarrow y(x) = mx + b \quad (2.4)$$

onde os  $g$ 's representam as degenerescências dos estados de energia ( $J + 1/2$ ), os  $A$ 's a taxa de emissão espontânea de cada nível,  $B$  é uma constante que depende das propriedades espectroscópicas ( $g_U, A_U, h\nu_U, g_L, A_L, h\nu_L$ ) e  $\Delta E^*$  é a diferença de energia entre os TLCs ( $E_U$  e  $E_L$ ). A constante  $C$  é um parâmetro com origem na sobreposição da emissão proveniente dos dois TCL's, na luz espalhada proveniente de outras emissões e/ou com origem na fonte excitação. Através da distribuição  $\log(FIR) vs \log(1/T)$  é possível, a partir de uma distribuição linear ( $y(x)$ ), obter o valor de  $\Delta E$  e de  $B$ , através do declive ( $m$ ) e da interceção à origem ( $b$ ) da reta de ajuste, equação (2.4) {[2],[4]}.

\*  $k_B T$ , tem o valor de energia e para uma temperatura ambiente,  $T = 298 K$ , corresponde a  $25,7 \text{ meV} / 207 \text{ cm}^{-1}$ .

Para que dois TCLs sejam candidatos a aplicações em termometria, é necessário que [2]\*:

- A sua diferença de energia seja inferior a  $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ , para garantir o acoplamento térmico e conseqüentemente um povoamento suficientemente elevado no estado de mais alta energia, para uma larga gama de temperaturas;
- A largura espectral das bandas de emissão seja maior que  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ , para facilitar a sua resolução na deteção;
- A intensidade de emissão seja a mais elevada possível para garantir uma fácil deteção com uma boa razão sinal/ruído.

Um parâmetro crucial usado para avaliar a possibilidade da implementação prática do fósforo como sensor de temperatura é a taxa da variação da FIR em função da variação da temperatura – sensibilidade  $S(T)^\dagger$ , sendo um valor indicativo do seu desempenho e é determinada por [4]:

$$S(T) = \frac{d(FIR(T))}{dT} = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \cdot \frac{\Delta E}{k_B} \cdot \frac{1}{T^2} = \frac{\Delta E}{k_B} \cdot \frac{FIR(T)}{T^2} \quad (2.5)$$

Esta relação demonstra a não linearidade da sensibilidade que é dependente de parâmetros independentes da temperatura como  $\Delta E$  e  $B$ . Calculando o valor máximo da equação anterior,  $dS(T)/dT = 0$ , é possível determinar a sensibilidade máxima ( $S_{max}$ ) do termómetro que ocorrerá para um determinado valor de temperatura,  $T_{max}$  [15]:

$$S_{max} = \frac{4e^{B-2} k_B}{\Delta E} \quad (2.6)$$

$$T_{max} = \frac{1}{2} \frac{\Delta E}{k_B} \quad (2.7)$$

Contudo a sensibilidade não inclui algumas variáveis igualmente importantes na descrição do seu desempenho nomeadamente, a razão sinal/ruído e o rendimento quântico da emissão. O erro da medida de temperatura ( $\Delta T$ ) é calculado segundo a equação (2.8) [16]. Define-se a resolução térmica mínima,  $\Delta T_{min}$ , como o mínimo de temperatura efetivamente resolúvel. É descrita estatisticamente pela razão entre o desvio padrão de uma amostra ( $\sigma$ ) composta por alguns ciclos de medidas FIR, em relação à sensibilidade para uma dada temperatura ( $S(T)$ ), equação (2.9) [2]:

$$\Delta T = \frac{k_B}{\Delta E} \cdot \frac{\Delta FIR}{FIR} \cdot T^2 \quad (2.8)$$

$$\Delta T_{min}(T) = \frac{\sigma}{S(T)} \quad (2.9)$$

$$\delta(\%) = \frac{|\Delta E_f - \Delta E_m|}{\Delta E_m} \times 100\% \quad (2.10)$$

Teoricamente os valores de  $\Delta E$  e  $B$  são independentes da temperatura e assumem-se constantes. Para o mesmo material, tem sido demonstrado que estas constantes variam com as dimensões e com o método de síntese da amostra e que por sua vez afetam a sensibilidade [2].

O erro relativo entre o hiato dos estados acoplados termicamente medido experimentalmente ( $\Delta E_m$ ) em relação ao encontrado no ajuste da equação (2.3) ( $\Delta E = \Delta E_f$ ), é definido por:  $\delta(\%)$ , equação (2.10). Um valor elevado de  $\delta(\%)$  implica que as transferências de energia entre os estados acoplados termicamente e os restantes, não podem ser negligenciadas [4].

Na figura 5.6 da referência [2], é possível consultar a sensibilidade de alguns materiais mais sensíveis usando o método FIR. Com base nesta consulta, o YbAG-Er-Mo é o sexto nano-termómetro, com 60 nm de dimensão (tamanho médio das partículas constituintes do

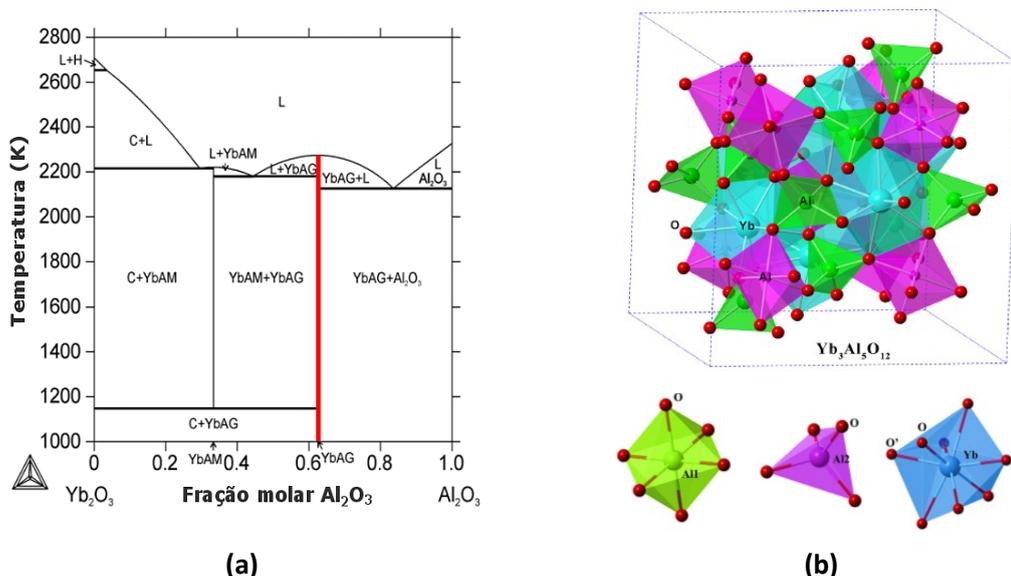
\* Destacam-se os TCL's dos iões:  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^2\text{H}_{11/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ :  ${}^3\text{F}_{2,3}$  e  ${}^3\text{H}_4$  e  $\text{Ho}^{3+}$ :  ${}^5\text{S}_2$  e  ${}^5\text{F}_4$ .

† Existe uma distinção muito bem definida entre a sensibilidade relativa  $S_r(T) = S(T)$  e a sensibilidade absoluta  $S_a(T)$ . A sensibilidade absoluta é normalizada ao FIR:  $S_a(T) = S_r/FIR(T)$ . Se o valor  $\Delta E_f$  encontrado no ajuste for muito próximo ao valor  $\Delta E_m$  medido experimentalmente, então a determinação das  $S_r(T)$  e  $S_a(T)$  será precisa [4].

fósforo), mais sensível, com  $4,3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  aos 298 K, e o qual possui a maior gama de operação calibrada, dos 300 até aos 950 K [2].

## 2.4 Matriz de granada de itérbio e alumínio codopada com Er e Mo

A granada de itérbio e alumínio (i.e.,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  – YbAG) é um material sintético inorgânico cristalino cujas propriedades o tornam promissor em aplicações óticas como camada fina ativa em lasers de estado sólido, em cintiladores e sensores de detecção de radiação de uma forma geral. Este óxido apresenta simultaneamente propriedades óticas {[17], [18], [19], [20], [21]}, cristalográficas, térmicas e mecânicas {[22], [23], [24]}, que mesmo comparadas com as de outros materiais promissores como o  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  e o  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , ou com o seu homólogo, o YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), são ideais para a sua utilização como sonda de temperatura.



**Figura 2.4.** (a) Diagrama de fases calculado para o sistema binário  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , a linha a vermelho representa a fração molar estequiométrica para obtenção da fase YbAG ao longo da temperatura [24]. (b) Estrutura cristalina/célula unitária do YbAG e as respetivas unidades construtivas: octaédrica  $\text{AlO}_6$ , tetragonal  $\text{AlO}_4$  e dodecaédrica  $\text{YbO}_8$  em (c) [22].

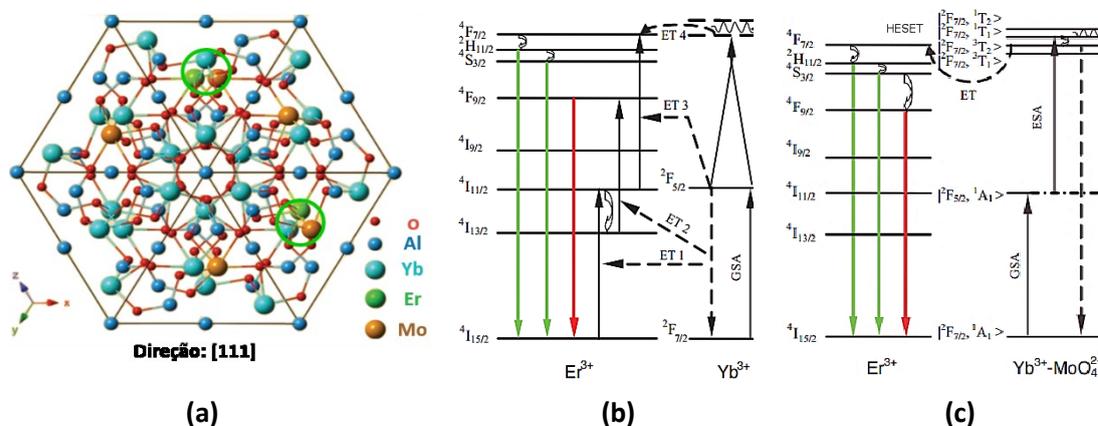
Esta estrutura apresenta a vantagem de garantir uma proximidade entre iões vizinhos pelo que a interação entre os iões  $\text{Yb}^{3+}$  (estruturais e sintetizadores) e os iões lantanídeos dopantes (ativadores como o  $\text{Er}^{3+}$  ou o  $\text{Tm}^{3+}$ ), deverá ser forte e ideal para uma maior eficiência no processo de UC [8]. O YbAG, é uma das fases possíveis de obter, segundo o sistema binário,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , apresentado na figura 2.4.a). Variando a fração molar da alumina na fase corindo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em relação à itérbia na mesma fase ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ), é possível obter as fases: YbAM monolítica ( $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ) e YbAG granada ( $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), à medida que se vai aumentando a concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na mistura. Na literatura ainda podem ser encontradas as fases hexagonal YbAH e perovskite YbAP, ambas com a mesma composição química ( $\text{YbAlO}_3$ ). Para a fração molar de 0,625 (62,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é possível sintetizar o YbAG ao longo de uma larga gama de temperaturas, indo dos 977 K aos 2273 K até à fusão dos seus constituintes [24].

O YbAG possui 25 modos de vibração ativos em Raman com simetrias  $A_{1g}$ ,  $E_g$  e  $T_{2g}$  e outros 18  $T_{1u}$ , ativos em infravermelho. É expectável que nem todos os 25 modos de Raman sejam observados pois a intensidade de alguns é demasiado fraca para se detetarem ou ainda por existirem degenerescências que os possam obscurecer [20].

### 2.4.1 Dopagem com $\text{Er}^{3+}$ vs codopagem com $\text{Mo}^{3+}$

Em 2012, a equipa de Bin Dong [8] demonstrou pela primeira vez um nano-termómetro fotoluminescente de YbAG dopado com  $\text{Er}^{3+}$  e codopado com  $\text{Mo}^{3+}$  a operar numa vasta gama de temperaturas, entre os 300 e os 900 K, e com uma eficiência elevada de emissão verde em UC (cerca de 0,2 %). As nanopartículas de YbAG, com tamanhos entre os 30 e os 100 nm, foram sintetizadas pelo método do sol-gel dopando a matriz  $\text{Yb}_{3-x-y}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}_x:\text{Mo}_y$ , tal que  $x = 0,25$  para o YbAG:Er e  $x = 0,25$  e  $y = 0,50$  para o YbAG:Er:Mo. Quando dopado unicamente com  $\text{Er}^{3+}$ , a eficiência do processo de UC do YbAG é muito menor comparativamente com a matriz dopada com  $\text{Mo}^{3+}$ . Dong mostrou ainda que, numa codopagem com o ião  $\text{Mo}^{3+}$  a posição mais provável para este ocupar será o local do  $\text{Yb}^{3+}$ , com a energia de  $\sim 1,8$  eV, menor do que qualquer outra posição na rede (p. ex. a posição dos iões de  $\text{Al}^{3+}$ ), mesmo numa situação de existência de lacunas de oxigénio nas vizinhanças. Assim o dodecaedro que contem os iões  $\text{Yb}^{3+}$ , garante a possibilidade de encontrar na sua vizinhança, um ião de  $\text{Er}^{3+}$  e/ou um ião de  $\text{Mo}^{3+}$ , esperando-se uma forte interação entre ambos, i.e., a criação de centros óticamente ativos em UC, figura 2.5.(a).

Na figura 2.5.(b) e (c), são mostrados os processos de relaxação e sensibilização sequencial do ião  $\text{Er}^{3+}$ , respetivamente sem e com codopagem com Mo, propostos por Dong para explicar a UCL na matriz YbAG [8]. Na figura 2.5.(b), encontra-se ainda ilustrado o processo CSU de transferência de energia (ET4) por cooperação de dois ou mais iões de  $\text{Yb}^{3+}$ . Não estando representado na figura, é possível através de uma transferência de energia adicional do estado  $^4\text{F}_{9/2}$ , para o estado  $^4\text{G}_{11/2}$ , obter emissão violeta correspondente à transição  $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Assim, tanto para o YbAG:Er como para o YbAG:Er:Mo são espetáveis processos de UC com recurso a 2 fótons para as emissões vermelha e verde, e 3 fótons para a emissão violeta [8].



**Figura 2.5.** (a) Modelo estrutural do cristal YbAG dopado ao longo da direção [111]. Os catiões  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Mo}^{3+}$  estão distribuídos aleatoriamente nas posições ocupadas anteriormente pelos catiões  $\text{Yb}^{3+}$ . Em círculos a verde, são ilustrados ainda os centros óticamente ativos compostos pelos grupos catiónicos Yb-Mo-Er. (b) e (c) Diagrama de energias dos processos de *upconversion* para a matriz de YbAG dopada com  $\text{Er}^{3+}$  e a codopada com  $\text{Mo}^{3+}$ , respetivamente. Em (c), é indicada os níveis de energia do dímero  $\text{Yb}^{3+}\text{-MoO}_4^{2-}$  e o respetivo processo HESET, [8].

Os processos de absorção e transferência de energia  $\text{GSA} \rightarrow \text{ESA} \rightarrow \text{HESET}$  resultantes da formação do dímero, explicam a elevada eficiência do povoamento e consequente emissão dos estados  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  do ião  $\text{Er}^{3+}$ . Comparativamente com o YbAG dopado unicamente com Er, a codopagem com Mo permite a eficiente povoação direta (ou quase direta) do estado  $^4\text{F}_{7/2}$ , contornando as consecutivas ineficientes transições que promovem os processos de extinção por relaxação por fónons e o povoamento preferencial do estado  $^4\text{F}_{9/2}$ , em detrimento do povoamento do estado  $^4\text{F}_{7/2}$  [8]. Este fato diminui substancialmente a probabilidade de emissão das transições  $\{^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}\} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  essenciais para aplicações em termometria, sendo estes os TCL de interesse.

# Capítulo 3

## Síntese dos compostos

A síntese de nano/micro partículas de YbAG tem sido realizada por técnicas como sol-gel, co precipitação e reação por estado sólido [25]. Para amostras volúmicas (cristais/fibras) já foram utilizados os métodos de Czochralski e de Bridgman {[26],[27]}. Para o crescimento de filmes, até à data têm sido usadas técnicas de deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition* - PLD) e evaporação por feixe de eletrões (*Electron Beam Evaporation* - EBE) [28]. Contudo, estes métodos caracterizam-se por serem lentos, com elevada carga térmica, apresentam geralmente uma implementação complexa, sendo sensíveis em termos da estequiometria da reação [25].

Para uma implementação industrial e do ponto de vista prático, são necessários métodos simples, rápidos e económicos que não ponham em causa a qualidade dos materiais. Foi nesta perspetiva que se estudou e otimizou a implementação inovadora da síntese de YbAG na forma de pós de dimensões submicrométricas, a partir da técnica de autocombustão em solução (SCS: *Solution Combustion Synthesis*). No seguimento desta implementação, seguiu-se a dopagem com Er e posteriormente a codopagem com Mo, otimizando processos e reações durante cada etapa.

### 3.1 Síntese por autocombustão em solução: SCS

A síntese por autocombustão em solução é uma técnica alternativa derivada da síntese auto-propagante a elevada temperatura (SHS: *Self-propagating High temperature Synthesis*). Proposta por Kingsley e Patil, a SCS consiste na utilização de uma solução aquosa saturada composta por precursores metálicos como agentes oxidantes e combustíveis orgânicos como agentes redutores\*. A reação é desencadeada através da ignição desta solução após a evaporação do solvente, produzindo uma rápida combustão autossustentada quimicamente, resultando na produção do material desejado [29].

O produto da reação é um pó poroso (i.e. cinzas), podendo possuir uma única fase cristalina ou uma mistura de fases associadas às misturas dos vários óxidos metálicos resultantes da decomposição térmica dos reagentes metálicos. Habitualmente é necessário proceder a tratamentos térmicos<sup>†</sup> para a melhoria da pureza cristalina (fase) e eliminação de contaminantes do produto final, especialmente quando este é composto por uma mistura de vários óxidos [30].

Este método requer a utilização de sais oxidantes, como nitratos, sulfatos e carbonatos metálicos e ainda combustíveis orgânicos redutores, como a glicina, a ureia e outros carbo-hidratos solúveis em água. Dentro dos sais oxidantes, os nitratos são os mais usados por apresentarem um baixo custo e uma elevada solubilidade em água, permitindo uma maior homogeneização da solução prevenindo a sua precipitação preferencial. Estes são responsáveis por ceder os iões metálicos essenciais à formação do material desejado, como também possuem os grupos NO<sub>3</sub> que

---

\* Ao contrário da SHS, onde os pós são misturados ao nível micrométrico (0,1-100 µm), na SCS é possível fazer-se uma mistura ao nível iónico (0,1 – 1 nm) [33].

† Tanto os nitratos metálicos como a ureia decompõem-se totalmente a temperaturas >600 °C, resultando na libertação de gases e na formação dos óxidos metálicos (no caso dos nitratos). Acima desta temperatura alguns combustíveis orgânicos deixam resíduos carbonáceos, os quais se vão decompondo em CO<sub>2</sub> ou noutros derivados a elevadas temperaturas {[63], [64], [65] e [66]}.

agem como espécies oxidantes [30]. Por outro lado, a glicina e a ureia, são dos combustíveis orgânicos mais baratos e de fácil aquisição no mercado e são usados para complexar os íons metálicos através dos grupos ácido carboxilo e amino da glicina e através dos dois grupos amino da ureia, ambos localizados nas extremidades de cada molécula {[30],[31]}.

De uma forma geral, a solução deve manter a solubilidade dos catiões metálicos e dos combustíveis orgânicos e a combustão não deve produzir gases tóxicos e reagir violentamente, reagindo a uma temperatura de ignição (tipicamente,  $100 < T_{ig} < 500$  °C) consideravelmente mais baixa do que a temperatura de síntese ( $T_{ig} < T_m$ ). Nessas condições, a reação irá produzir maioritariamente vapor de água, azoto (N<sub>2</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), podendo ser considerada uma técnica de síntese ambientalmente sustentável, económica e de baixa carga energética. Adicionalmente, numa única etapa, a combustão da solução em alguns minutos, é possível a obtenção de materiais dopados uniformemente com terras raras {[30],[31]}.

A formação rápida de um grande volume de gases produzidos durante a combustão, dissipa o calor libertado pelo processo e limita a temperatura de síntese, reduzindo o crescimento extensivo das partículas. Como consequência, à medida que o calor vai diminuindo na reação, a cristalização ao nível atómico promove uma solidificação das nanopartículas com morfologia tipicamente alongada. Estas vão criando ligações electroestáticas separadas por espaços vazios (poros) à medida que a onda da combustão se vai propagando ao longo da solução. Esta produção de gases limita o contato interpartículas, i.e. a aglomeração e a porosidade [32].

As características dos pós, tais como o tamanho de cristalite, a área de superfície, a natureza da aglomeração (forte ou fraca)\* são influenciadas pela entalpia e a temperatura da chama, as quais são dependentes do tipo de combustíveis e da combinação química entre os oxidantes/combustíveis [30] sendo a temperatura da reação um dos principais parâmetros que permite definir a cristalização do material desejado [33].

### 3.1.1.1 Coeficiente estequiométrico

A base para a técnica de SCS reside nos conceitos termodinâmicos de uma reação *redox*. A constituição da mistura *redox* é determinada pela razão entre oxidantes (comburentes)/ combustíveis (redutores) e é definida pelo coeficiente estequiométrico elementar ( $\phi_e$ ), descrito pela equação proposta por Joint *et al.* {[34],[35]}:

$$\phi_e = \frac{\sum \text{Coeficiente dos elementos oxidantes} \times \text{valência}}{(-1) \sum \text{Coeficiente dos elementos redutores} \times \text{valência}} = \frac{n_o \times v_o}{n_r \times v_r} = \frac{1}{\varphi}, \quad (3.1)$$

$$\text{se } \phi_e = \varphi = 1 \Leftrightarrow n_r = -\left(\frac{n_o \times v_o}{v_r}\right)$$

O parâmetro  $\varphi$ , é o coeficiente estequiométrico para a razão combustível/oxidante e é diretamente proporcional à quantidade de combustível, tal que<sup>†</sup>:  $\phi_e = \varphi^{-1} = (n_r \times v_r) / (n_o \times v_o)$ .

A solução encontra-se no seu estado estequiométrico quando  $\phi_e = 1$  ( $n_r = (n_o \times v_o) / v_r$ ), estado para o qual a soma da valência dos reagentes é nula permitindo, teoricamente, a libertação máxima de energia durante a combustão.

Para uma solução rica em combustível ( $\phi_e < 1$ ) a combustão irá requerer mais oxigénio para compensar a reação *redox* {[33],[35]}. Em oposição, para uma solução pobre em combustível ( $\phi_e > 1$ ), a temperatura da reação será consideravelmente mais baixa [35].

\* Uma alternativa para a prevenção da aglomeração das cinzas é a utilização de um sal inorgânico inerte de baixo custo como o NaCl {[30], [67]}.

† Definem-se as valências ( $v$ ): oxigénio (-2), hidrogénio (+1), o carbono (+4), o alumínio (+3) e os lantanídeos (+3).

Em suma, a quantidade de combustível é um importante fator para a definição do coeficiente estequiométrico, o qual pode ser usado para controlar a temperatura da reação e consequentemente a quantidade de emissão de gases, a cristalinidade e as propriedades físicas do produto final.

### 3.1.2 Síntese e dopagem de YbAG por SCS

Xu *et al.* foram os primeiros e únicos a sintetizar YbAG e as respectivas codopagens com Er e Li (em 2010), a partir de uma reação de combustão em solução usando hidrazina\* como combustível redutor não carbonáceo [36].

Neste trabalho, demonstramos pela primeira vez, a síntese de YbAG e respectivas codopagens com Er e Mo pela técnica SCS, recorrendo a dois tipos de combustíveis: ureia e glicina. O conceito da utilização de uma mistura de dois combustíveis advém da sua reatividade individual entre os nitratos de alumínio (como outros nitratos de metais de transição) e Yb/Er (como outros nitratos de lantanídeos) com respeito à ureia e glicina<sup>†</sup>, respetivamente {[37], [38]}.

#### 3.1.2.1 Definição das amostras e nomenclatura

Sintetizaram-se três composições segundo a estrutura  $Yb_{3-x-y}Er_xMo_yAl_5O_{12}$ , i.e. YbAG não dopado denominado por CYb, YbAG singularmente dopado com Er ( $x = 0,25 \rightarrow 1,25$  %mol) designada por CEr, e amostras duplamente dopadas com Er e Mo ( $x = 0,25 \rightarrow 1,25$  %mol e  $y = 0,50 \rightarrow 2,50$  %mol) denominada por CMo. No último caso foram realizadas duas reações SCS com diferentes precursores (Amónio HeptaMolibdato – AHM e  $MoO_3$ ), sendo as amostras denominadas respetivamente por CMol e CMolI.

Realizaram-se igualmente tratamentos térmicos às temperaturas de 600 e de 1200 °C, sendo as respetivas amostras denominadas por CYb6/CEr6/CMo6 e por CYb12/CEr12/CMo12. Para as amostras CYb e CEr, foram realizados ainda tratamentos térmicos aos 900 e 1500 °C, denominando as amostras por CYb9/CEr9 e CYb15/CEr15.

#### 3.1.2.2 Preparação da síntese

Os combustíveis utilizados nas várias reações foram<sup>‡</sup> a ureia [ $CO(NH_2)_2$ , Merck, 98%, +6] e a glicina [ $C_2H_5NO_2$ , ReagentPlus, 99,5%, +9].

Como reagentes oxidantes e fontes de iões metálicos para a síntese do YbAG, foram usados os seguintes nitratos: de alumínio [ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , Merck, 99,997 %, -15], de itérbio [ $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , Merck, 99,900 %, -15] e de Érbio [ $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , Merck, 99,900 %, -15].

No mercado não foi possível adquirir um reagente oxidante com base no Mo como o nitrato de molibdénio. Também não foi possível sintetizar com sucesso e fiabilidade o nitrato de Mo desejado utilizando o método descrito em [39]. Assim, foram adquiridos e testados dois tipos de reagentes: o Amónio HeptaMolibdato (AHM) [ $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , Merck,  $\leq 99,000$  %, 0] e o óxido de molibdénio (VI) [ $MoO_3$ , Merck, 99,970 %, 0]. Este último com uma solubilidade baixa (0,1 g/100 ml) cerca de 400 vezes a do AHM (43,0 g/ 100 ml) [40].

Na SCS, por motivos de reatividade e homogeneidade associada à precipitação dos reagentes, é de todo indesejável a utilização de óxidos como precursores, por serem praticamente insolúveis

\* A hidrazina é muito toxica e instável, sendo difícil a sua aquisição no mercado e preparação em laboratório [68].

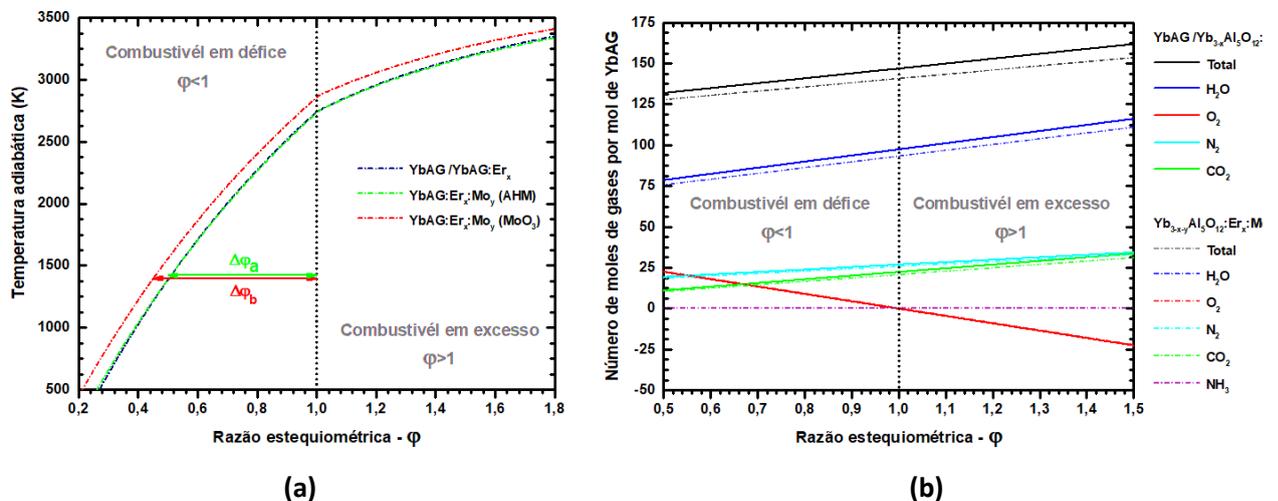
<sup>†</sup> A ureia tem sido amplamente usada na síntese de alumina ( $Al_2O_3$ ) [63], enquanto a glicina tem sido usada amplamente na síntese de óxidos de lantanídeos ( $Yb_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  etc) [32].

<sup>‡</sup> [nomenclatura, fornecedor, pureza, total da valência]

e inertes (i.e., possuem valência nula). No entanto o  $\text{MoO}_3$  não é de todo insolúvel e como na reação se comporta neutralmente, simplificará a interpretação da dinâmica da reação por reagir unicamente durante a ignição, na sua ligação com os restantes óxidos provenientes da decomposição dos nitratos. Já o AHM apresenta uma solubilidade típica contudo, decompõe-se ao longo da reação e poderá interagir com a ureia [41]. Independentemente da escolha do reagente,  $\text{MoO}_3$  ou AHM, verifica-se que em ambos os casos o precursor final do Mo será o seu óxido  $\text{MoO}_3$ . Se a reação não for rápida o suficiente e se estiver acima dos  $1155\text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura de sublimação do  $\text{MoO}_3$ ), o óxido sublimará resultando em perdas consideráveis de precursor. Adicionalmente a dopagem ficará incompleta por ausência de íão Mo na rede promovendo a sua distorção [40]. Em adição existem vários estados de oxidação do Mo pelo que poderão surgir vários óxidos:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ,  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  etc [40]. Por estas razões optou-se por realizar duas sínteses diferentes (I/II), em função da utilização destes dois reagentes, numa tentativa de encontrar a melhor solução para a codopagem com Mo.

Como discutido anteriormente, controlando a razão entre os combustíveis/oxidantes ( $\varphi$ ) é possível controlar tanto a temperatura da reação como a libertação de gases. O estudo foi feito, respetivamente, com base na simulação da temperatura limite máxima teórica que a reação pode atingir {[29], [30], [33], [35] e [38]} e na equação (3.2), resultando nos gráficos da figura 3.1.(a)/(b).

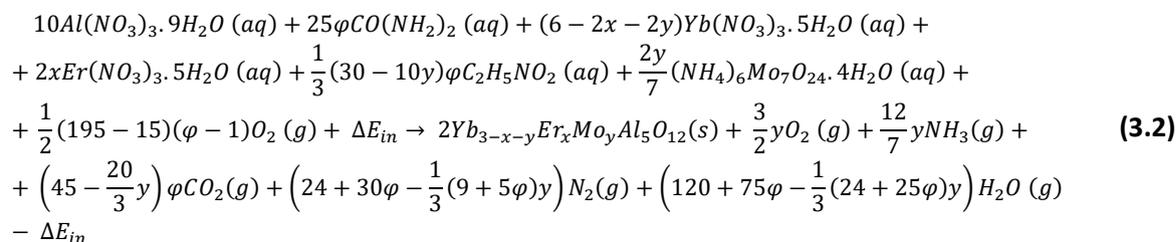
Este estudo permitiu escolher um valor  $\varphi$ , dentro de certas condições, para o qual a reação não irá exceder uma determinada temperatura, i.e., limitada pela sua temperatura adiabática. Este facto, é particularmente interessante para o caso da síntese com o  $\text{MoO}_3$ , o qual sublima acima dos  $1155\text{ }^\circ\text{C}$ . Permite ainda, contabilizar a quantidade e o tipo de gases libertados para esse valor de  $\varphi$ .



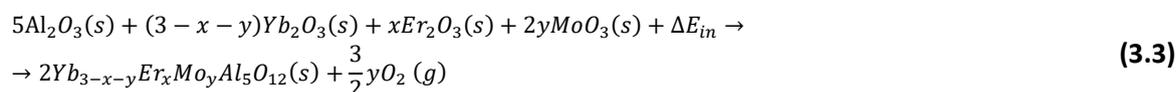
**Figura 3.1.** (a) Simulação da temperatura adiabática de uma SCS em função da razão entres combustíveis/oxidantes ( $\varphi$ ) para a síntese CYb/CEr/CMoI e CMoII. (b) Simulação da libertação total de gases como o vapor de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), azoto ( $\text{N}_2$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e amónia ( $\text{NH}_3$ ), em função de  $\varphi$ .

### 3.1.2.3 Descrição da reação

A partir das equações químicas que descrevem uma combustão em solução entre um nitrato metálico genérico e os combustíveis ureia e glicina na respetiva produção do seu óxido {[33], [35] e [40]} é possível escrever a reação química que descreve a síntese por SCS do  $Yb_{3-x-y}Er_xMo_yAl_5O_{12}$ , reagindo em paralelo com a decomposição do AHM [41], em função de  $\varphi$  ( $\phi_e^{-1}$ ) e das suas concentrações de Er ( $x$ ) e Mo ( $y$ ):



No caso da síntese se realizar com o precursor  $MoO_3$ , pode-se escrever a reação equivalente de estado sólido:



É de notar que, devido aos diferentes estados de oxidação dos iões dopantes Er e Mo (respetivamente, 3+/6+) em ambas as reações, os oxigénios nos produtos podem ser (ou não) inseridos na rede.

Em termos práticos, fixou-se a estequiometria da reação tal que  $\phi_e = 1$  ( $\varphi = 1$ ) e a razão molar entre o nitrato de alumínio e os restantes nitratos igual a 5/3. O cálculo do número de moles a usar de ureia e glicina, para  $\phi_e = 1$ , seguiu a equação (3.1), fazendo reagir a ureia individualmente com o nitrato de alumínio, e a glicina com o nitrato de itérbio/érbio. Para a reação com o AHM (amostra CMolI), pela incerteza do valor da sua valência, estima-se a obtenção de uma reação com  $\phi_e \cong 0,94$  ou  $\varphi \cong 1,1$ . Para as amostras CYb/CEr/CMol fizeram-se os cálculos dos reagentes para a síntese de 5 g de produto final de YbAG, enquanto para a amostra CMolI foi preparado 1,5 g.

**Tabela 3.1.** Pesagem dos reagentes usados na síntese de cada uma das amostras de YbAG: CYb/CEr/CMol,II.

Amostras	Concentração (Er, Mo) _ (x, y) (%mol)	Nitrato de alumínio (g) <sup>1</sup>	Nitrato de itérbio (g) <sup>1</sup>	Nitrato de érbio (g) <sup>1</sup>	AHM (g) <sup>1</sup>	MoO <sub>3</sub> (g) <sup>1</sup>	Ureia (g) <sup>1</sup>	Glicina (g) <sup>1</sup>
<b>CYb</b>	(0; 0)	11,0854	7,9690	-	-	-	4,4386	2,2186
<b>CEr</b>	(0,25; 0)	11,1037	7,3119	0,6562	-	-	4,444	2,2221
<b>CMol</b>	(0,25; 0,50)	11,6379	6,2690	0,6886	0,5498	-	4,6582	2,3287
<b>CMolI</b>	(0,25; 0,50)	3,4940	1,8840	0,2065	-	0,1370	1,3980	0,5842

<sup>1</sup>Erro associado à pesagem numa balança Kern Alj 220-4NM igual a 0,0001 g.

Após a pesagem dos reagentes segundo a tabela 3.1, a síntese das amostras CYb/CEr/CMol/II foi realizada segundo o esquema ilustrado na figura 3.2. A mistura dos reagentes foi feita com água desionizada adicionando aproximadamente 4 ml de água por grama de produto final. Para promover a total solubilidade da mistura, esta foi aquecida a 60 °C\* com agitação magnética

\* Tipicamente, quanto maior a temperatura maior a solubilidade. É seguro fazer-se a mistura destes reagentes abaixo dos 80 °C no entanto, acima desta temperatura, os nitratos começam por decompor-se seguidos pela decomposição dos combustíveis (informações TGA/DTA presentes em [63], [64], [65] e [66]).

(~1000 rpm) durante cerca de 20 min. Após a obtenção de uma solução homogênea e translúcida, esta foi transferida para um cadinho de alumina.

O cadinho foi então colocado numa placa térmica (Gerhardt ki2) e aquecido lentamente à taxa de 10 °C/min até aos 100 °C por forma a evaporar a água da solução. Ao finalizar a desidratação da solução, como resultado da decomposição dos reagentes e da libertação de gases, esta tornou-se pastosa e escura. Seguidamente, a taxa de aquecimento foi aumentada para 25 °C/min até ser atingida a temperatura de ignição da combustão, à volta dos 240 °C. Consecutivamente, obteve-se uma autoignição flamejante, com a duração aproximada de 7 s, seguida de um aumento substancial da temperatura (~2000 °C) e libertação de gases (H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>).



**Figura 3.2.** Esquema do processo de síntese pelo método SCS utilizado na produção dos pós de YbAG (amostras: CYb, CEr, CMol/II), e respetivo processamento, i.e., separação das cinzas, moagem e tratamento térmico. Adaptado de [36], [37] e [42].

Como resultado final, e típico da técnica, obtiveram-se maioritariamente cinzas brancas porosas (associadas à fase granada, [42]) e algumas cinzas amarelas localizadas nas faces do cadinho (associadas ao material amorfo ainda por reagir), que foram cuidadosamente separadas “a olho”. No caso das sínteses com Mo (CMol/II) ocorreram ainda cinzas de cor azul escuro, provavelmente associadas à formação de óxidos da família do Mo (Mo<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). Neste caso, a separação das cinzas foi mais complicada.

Por fim, as cinzas foram moídas manualmente em pós finos e posteriormente subtidas a tratamentos térmicos. Nestes, os pós CYb/CEr/CMo foram colocados em barquinhas de alumina e aquecidos em ar atmosférico com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. De seguida, foram mantidos durante 1h à temperatura máxima de tratamento térmico, seguidos de um arrefecimento segundo a inércia do forno. O forno usado foi um Termolab modelo MLR (temperatura máxima 1800 °C).

# Capítulo 4

## Resultados e discussões

### 4.1 Caracterização estrutural

Para caracterizar estruturalmente as amostras sintetizadas por SCS e tratadas termicamente, foram usadas as técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de Raman e microscopia eletrônica de varrimento (SEM).

Neste capítulo é dado ênfase ao efeito do tratamento térmico na melhoria da pureza e cristalinidade monofásica das amostras CYb/CeEr/CMol e CMolII, como também nos efeitos que advêm da incorporação sucessiva dos íons de Er e Mo na rede do YbAG. A caracterização estrutural em função dos tratamentos térmicos é uma ferramenta crucial para a garantia da estabilidade estrutural destes materiais quando aplicados em termometria a elevadas temperaturas.

#### 4.1.1 Difração de raios-X: DRX

A técnica de difração de raios-X (DRX) permite identificar a/s fase/s dos pós sintetizados bem como o tamanho da sua cristalite e o parâmetro de rede [43]. A partir destes parâmetros é possível fazer uma comparação relativa entre as amostras, provenientes diretamente da SCS, e as amostras tratadas termicamente a 600 (CYb/CMol/II), 900 (CYb/CeEr), 1200 (CYb/CeEr/CMol/II) e 1500 °C (CYb/CeEr).

As medidas de DRX foram efetuadas num difratômetro Rigaku Geigerflex (40 kV, 30 mA) utilizando a linha  $k_{\alpha}$  do ânodo de cobre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), uma variação de  $2\theta$  entre 15 e 65° com um passo de 0,02° e uma exposição de 2 s. A identificação de fases foi feita usando o *software* X'Pert HighScore 2.0 com a base de dados cristalográfica PDF-2 (ICDD, *International Crystallographic Diffraction Data*) do ano 2000. A cada difratograma foi feita uma correção em  $2\theta$  para retirar o desvio experimental associado ao equipamento\*, subtraída uma linha de base linear e normalizado ao valor máximo de difração.

O parâmetro de rede ( $a$ ) foi calculado através da equação de Bragg e o tamanho da cristalite ( $L$ ) foi calculado usando a fórmula de Scherrer devidamente corrigida para o alargamento experimental induzido pelo equipamento mas desprezando eventuais contribuições de micro-tensões na rede de cada amostra {[44] e [45]}. Os cálculos foram realizados sobre o pico de difração localizado a  $2\theta \sim 33,56^\circ (hkl = 420)$ , garantidamente pertence ao YbAG os quais são apresentados na tabela 4.1.

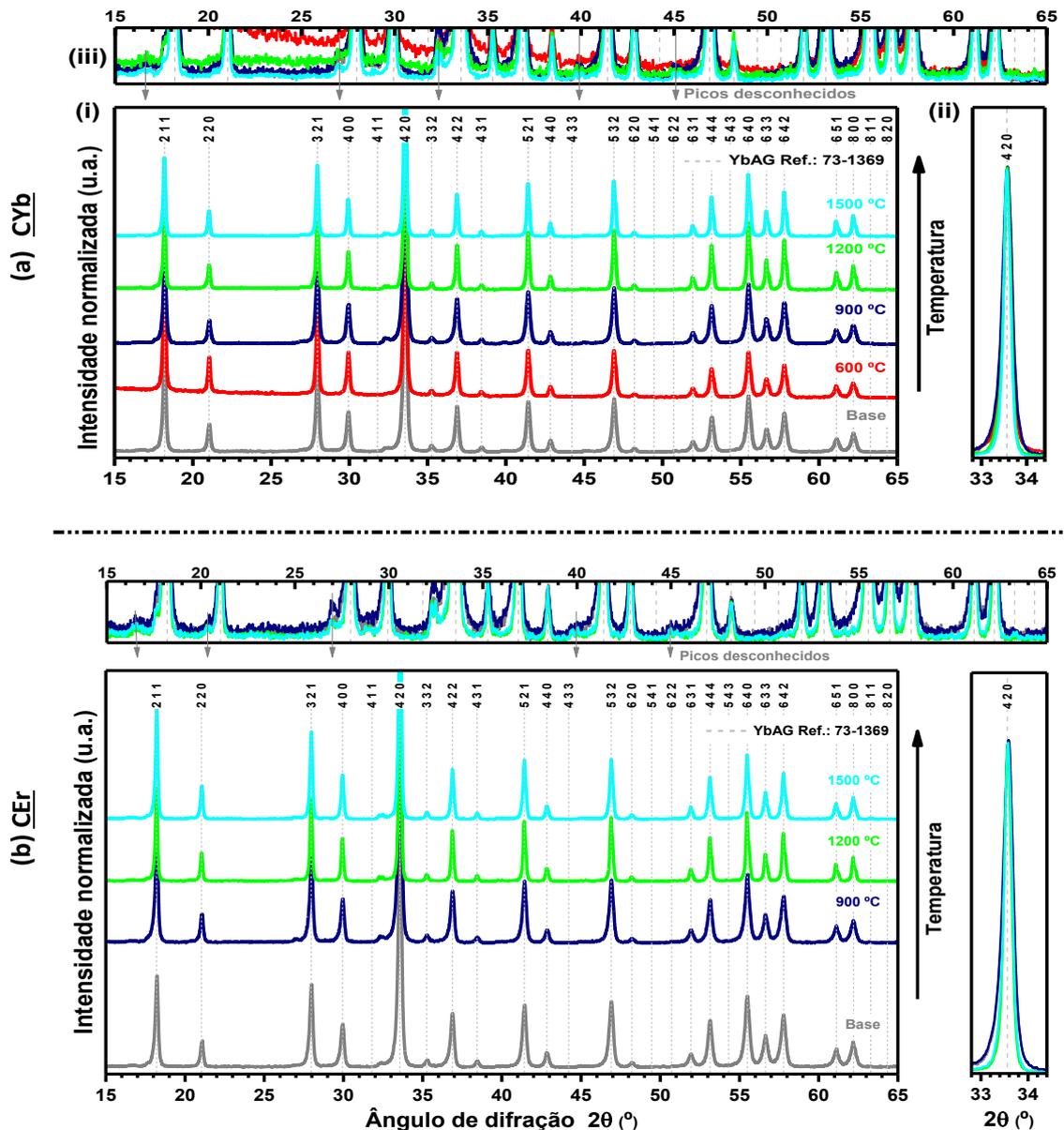
Os difratogramas obtidos para as amostras pós-sintetizadas CYb e CeEr e tratadas termicamente CYb6, CYb9, CYb12, CYb15 e CeEr9, CeEr12, CeEr15 são apresentados na figura 4.1.(a) e (b), respetivamente. Em ambos os sistemas, CYb e CeEr, é de notar a sobreposição clara dos difratogramas obtidos com a referência cristalográfica para o YbAG.

Foram identificados alguns picos de difração sem correspondência à fase YbAG mas com intensidade muito baixa (<3% em relação ao pico mais intenso), não sendo possível fazer uma identificação cabal das fases a eles associadas. Ainda assim, foi possível associar alguns desses picos às referências das fases:  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (JCPDS 01-074-1981),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 00-004-0877) e  $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (JCPDS

---

\* Através do valor médio da diferença relativa das posições  $2\theta$  (obtidos por um ajuste voigt) de quatro máximos de difração ( $2\theta$ : 18,2°, 27,96°, 46,9° e 55,5°) em relação à referência JCPDS 73-1369 do YbAG.

00-032-0029). Esta associação é coerente segundo as fases alternativas associadas ao sistema binário ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ ) o qual inclui o YbAG [24].



**Figura 4.1.** (i) Série de difractogramas obtidos para o pó base de YbAG: (a) não dopado (CYb) e (b) singularmente dopado com Er (CEr) e para os respectivos pós tratados termicamente a 600, 900, 1200 e 1500 °C. Sobrepõe-se o padrão de referência JCPDS 73-1369 para o YbAG. (ii) É apresentado o pormenor dos máximos de difração localizados a  $2\theta \sim 33,56^\circ$ . (iii) Pormenor dos vários difractogramas apresentados até 3 % da intensidade do pico mais intenso ( $2\theta \sim 33,56^\circ$ ).

Da tabela 4.1, conclui-se que o aumento da temperatura do tratamento térmico promove o aumento generalizado do tamanho de cristalite promovendo a sua cristalinidade. O parâmetro de rede da amostra CYb tende a convergir para o valor de referência ( $11,931 \text{ \AA}$ ) do YbAG enquanto que nas amostras CEr e CMo, os parâmetros de rede mantêm-se sempre inferiores à referência do YbAG o que poderá indicar uma ligeira contração na rede devido à ausência de iões de Yb, criada propositadamente para a promoção da dopagem substitucional com iões de Er e Mo, sendo mais acentuada no caso do Mo.

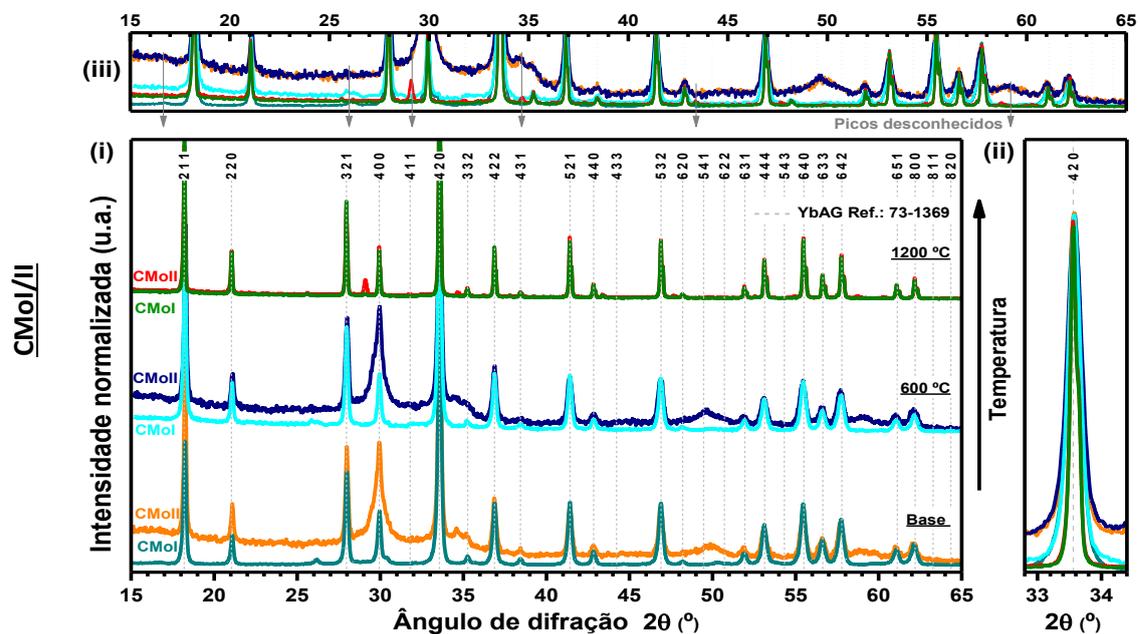
Neste estudo preliminar, foi possível validar por DRX a utilização da técnica SCS na síntese de YbAG e YbAG:Er(1,25 mol%) monofásico. Os pós sintetizados possuem tamanhos de cristalite de ~ 40 nm. Este valor é comparável ao publicado por Xu *et al.* (55 nm) para o YbAG dopado com Er e sintetizado pela mesma técnica recorrendo a hidrazina [36]. Pelos resultados da tabela 4.1, as temperaturas de tratamento térmico mais favoráveis à promoção cristalina deveriam ser iguais ou superiores a 1200 °C.

**Tabela 4.1.** Parâmetros de rede e tamanhos de cristalites determinados para as amostras CYb/CEr/CMol,II sintetizadas e tratadas termicamente e obtidos em relação ao pico de difração localizado a  $2\theta \sim 33,56^\circ$

	Parâmetro de rede <sup>1</sup> – $a \pm 0,003$ (Å)				Tamanho da cristalite – $L$ (nm)				
	Amostras	CYb	CEr	CMol	CMolI	CYb	CEr	CMol	CMolII
Temperatura (°C)	Base	11,930	11,930	11,928	11,927	44±2	37±2	41±2	43±2
	600	11,930	---	11,928	11,926	55±4	---	44±2	36±2
	900	11,930	11,929	---	---	40±2	37±2	---	---
	1200	11,932	11,930	11,928	11,928	64±5	68±6	164±32	153±28
	1500	11,931	11,929	---	---	78±7	55±4	---	---

<sup>1</sup>O parâmetro de rede teórico para o YbAG, segundo a referência cristalográfica JCPDS 73-1369 é de 11,9310 Å.

Na figura 4.2 são apresentados os difractogramas das amostras dopadas com Mo obtidas pelas duas reações distintas: CMol (AHM) e CMolII (MoO<sub>3</sub>), bem como as respectivas amostras tratadas termicamente CMol6/CMol12 e CMolII6/CMolII12.



**Figura 4.2.** Série de difractogramas obtidos para o pó base de YbAG duplamente dopado com Er e Mo (amostras CMol/II) e para os respectivos pós tratados termicamente a 600 e 1200 °C. Sobrepõe-se o padrão de referência JCPDS 73-1369 para o YbAG. (ii) É apresentado o pormenor dos máximos de difração localizados a  $2\theta \sim 33,56^\circ$ . (iii) Pormenor dos vários difractogramas apresentados até 20 % da intensidade do pico mais intenso ( $2\theta \sim 33,56^\circ$ ).

Antes de iniciar a discussão destes resultados, é importante descrever o efeito do tratamento térmico na alteração da cor dos pós. Enquanto as amostras CYb e CER\* se mantiveram brancas desde do pó de partida (base) até à temperatura mais elevada, o mesmo não ocorreu nas amostras CMo. Na reação I (com AHM), os pós transitaram da cor cinza escuro progressivamente até ao branco enquanto na reação II (com MoO<sub>3</sub>) a transição de cor foi mais expressiva, do cinza (amostra base), para o amarelo (amostra CMoII6) até ao branco (amostra CMoII12). Como mostrado por Schildhammer *et. al.* na síntese por SCS de óxidos cúbicos de molibdénio de terras raras [46], esta alteração de cor com a temperatura do tratamento térmico poderá estar associada ao estado de oxidação do material.

Na figura 4.2, é possível observar, para ambas as amostras, a sobreposição dos difractogramas dos pós de partida com a referência da fase YbAG. A diferença predominante entre as amostras, está na largura dos máximos de difração. Enquanto a amostra CMo ao longo do tratamento térmico é dominada por picos estreitos, a amostra CMoII apresenta uma transição abrupta entre picos largos para picos estreitos, dos 600 aos 1200 °C. Esta alteração evidencia uma transformação no material possivelmente com origem em material amorfo (nitratos ou óxidos) a finalizar a reação de síntese do YbAG, para temperaturas inferiores a 600 °C, caracterizado por uma sobreposição de uma banda larga localizada entre os 25 e os 40°.

Para além dos máximos de difração indexados à fase YbAG, na figura 4.2 é possível observar outros picos de baixa intensidade (<7 %) sem uma indexação clara. Como as amostras dopadas com Mo pertencem ao complexo quaternário representado pela mistura Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MoO<sub>3</sub> – Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, torna-se impraticável a associação destes picos pouco intensos, a qualquer fase que possa pertencer a esta família. Só a família de compostos Mo<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, possui uma variabilidade de compostos (MoO<sub>3</sub>, Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub>, Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub>, Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub> etc) e máximos de difração tal, que torna essa associação impossível. Contudo, à parte destes compostos, destacam-se as indexações dos compostos da família Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MoO<sub>3</sub>, como Yb<sub>6</sub>MoO<sub>12</sub> (JCPDS 00-019-1428), Yb<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>†</sup> (JCPDS 00-033-1451), Yb<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (JCPDS 00-024-1409), entre outras, que podem ser responsáveis pelos alargamentos dos picos na amostra CMoII abaixo dos 600 °C.

A estabilidade da amostra CMo ao longo dos tratamentos térmicos pode ser explicada pela exotermicidade da reação que lhe deu origem. A temperatura de 600 °C não reflete alterações significativas comparativamente com o pó base, pelo que no futuro, deverão ser realizados tratamentos térmicos a temperaturas intermédias entre os 600 e os 1200 °C.

Por fim, principalmente para a amostra CMoII12, mostra-se a importância do tratamento térmico aos 1200 °C na promoção cristalina de amostras de YbAG:Er(1,25 mol%):Mo(2,50 mol%), através da obtenção de fósforos com tamanhos de cristalite à volta dos 150 nm.

#### 4.1.2 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica ótica que permite observar a dispersão inelástica de Raman em materiais e assim obter informações sobre os seus modos de vibração e rotação, os quais servem tanto para caracterização ótica como estrutural {[13], [47]}. Num cristal com uma

---

\* Uma característica do YbAG, no seu estado volúmico, é a sua transparência no visível. Já no estado em pó, devido à dispersão da luz, exibe uma cor branca. Os pós dopados com Er, na fase YbAG, exibem tipicamente uma cor branca ligeiramente rosada, característica da absorção no vermelho por parte do estado <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> do ião.

<sup>†</sup> Impureza encontrada em YbAG associada a uma elevada eficiência em emissão verde por UC {[8], [69] e [59]}.

dada simetria é possível identificar, quais as formas que esse cristal tem de vibrar/rodar (os seus modos de vibração/rotação), bem como as respetivas energias. A técnica de Raman permite determinar a diferença de energia entre estados vibracionais/rotacionais e, por conseguinte, saber o valor de energia de um determinado modo. Para o YbAG (simetria  $O^{10}_h$ ) são esperados 25 modos ativos em Raman [20] ainda que nem todos sejam observáveis. Comparando as energias observadas com a energia dos modos característicos de uma dada estrutura, é possível fazer uma identificação da sua estrutura cristalina. A observação de modos adicionais pode refletir a existência de outras estruturas (fases) ou impurezas. A falta de organização estrutural irá refletir-se no alargamento espectral dos modos e/ou aparecimento de bandas largas num espectro de Raman. Na caracterização ótica, a identificação dos modos de vibração da rede (fonões) é crucial na interpretação dos fenómenos que envolvem transições não radiativas assistidas por fonões. Adicionalmente, é uma técnica rápida, simples de aplicar e que não requer uma preparação complicada de amostras {[47], [48], [49]}.

Neste trabalho as medidas de espectroscopia Raman foram efetuadas à temperatura ambiente, numa geometria de retrodispersão num sistema Jobin Yvon HR800, excitando com um laser de estado sólido He-Cd (Kimmon IK Series,  $\lambda = 442$  nm), localizado no Departamento de Física da Universidade de Aveiro. As medidas foram realizadas numa gama espectral compreendida entre os 100 e os 1100  $\text{cm}^{-1}$  (típica das vibrações associadas ao YbAG), com uma abertura de íris de 150  $\mu\text{m}$ , sem filtros de densidade neutra, numa área circular definida por um raio aproximadamente igual a  $\sim 0,54$   $\mu\text{m}$ . (i.e., uma intensidade do laser  $\sim 455 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Os espectros foram alinhados previamente a partir da linha 520  $\text{cm}^{-1}$  do Si e serão apresentados sem a subtração de uma linha base. A imprecisão na posição espectral é estimada em cerca de  $\sim 2$   $\text{cm}^{-1}$ .

Na figura 4.3.(a) e (b), mostram-se respetivamente os espectros de Raman obtidos para as amostras base CYb e CEr antes e após os tratamentos térmicos. Independentemente do tratamento térmico efetuado, todas as amostras mantêm a assinatura espectral característica da fase YbAG. As amostras sem tratamento apresentam um fundo (linha base) crescente em intensidade para elevadas energias. Este fundo tende a desaparecer à medida que a temperatura do tratamento aumenta e deverá estar associado à dispersão ótica do laser nos vários tamanhos de grão do pó caracterizado\*. De fato a técnica de SCS caracteriza-se por apresentar uma grande variabilidade de tamanhos de aglomerados e/ou partículas. Assim, o tratamento térmico parece promover a uniformização do tamanho dos pós sintetizados, refletindo-se no desaparecimento deste fundo, especialmente acima dos 600 °C.

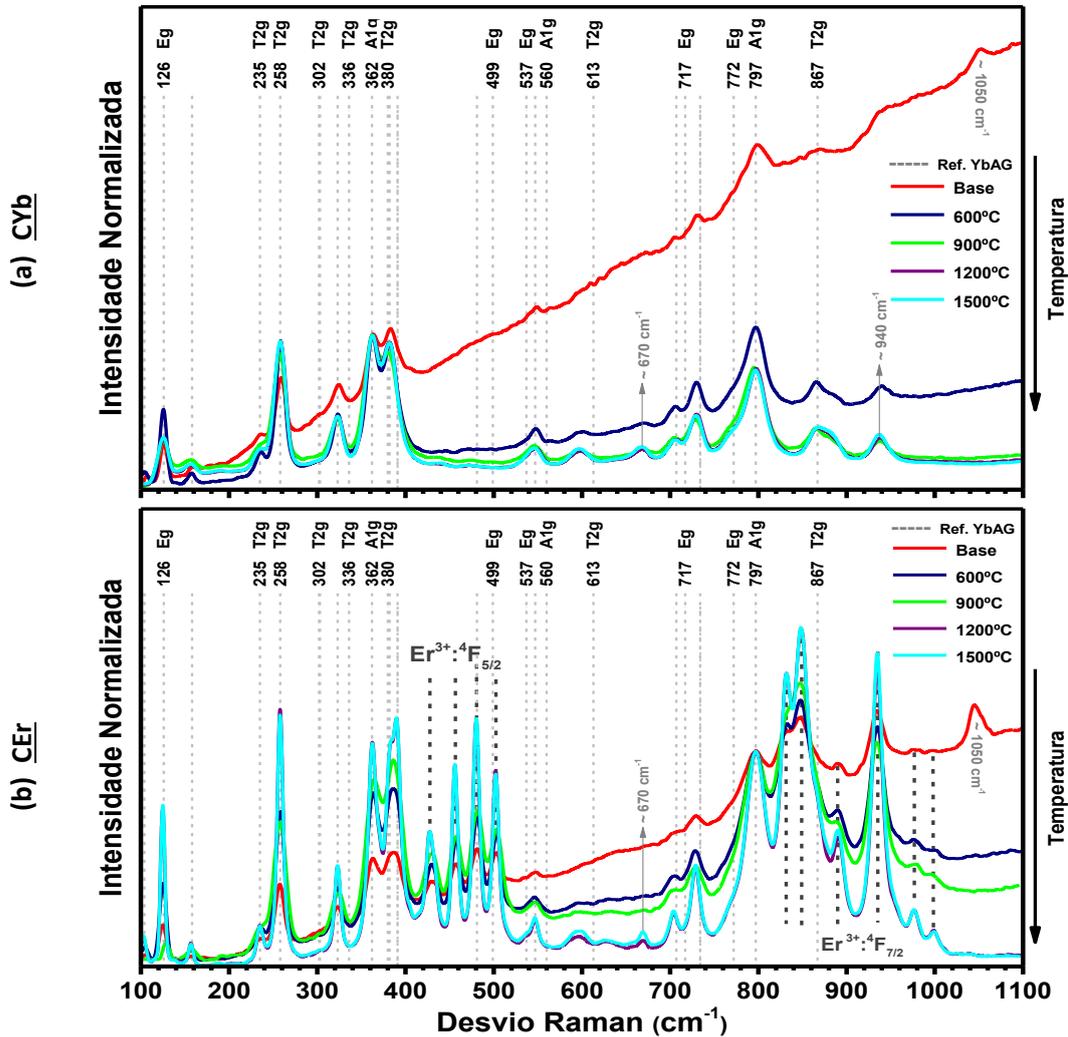
Nas amostras dopadas com Er, figura 4.3.(b), são observadas as emissões provenientes dos desdobramentos de Stark dos estados  $^4F_{5/2}$  (428, 458, 480 e 500  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $^4F_{7/2}$  (832, 848, 890, 935, 977 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) do ião  $\text{Er}^{3+}$  devido à excitação (laser 442 nm) ser ressonante com os estados  $^4F_{3/2}$  do ião.

Nas amostras não submetidas a tratamentos térmicos é visível a existência de um sinal aos  $\sim 1050$   $\text{cm}^{-1}$  que desaparece logo com o tratamento térmico a menores temperaturas. Foi possível associar este pico ao estiramento simétrico de elevada intensidade das ligações N=O, comuns nos nitratos metálicos [50]. Este pico revela uma contaminação característica existente em amostras pós-sintetizadas, associada aos precursores na reação, i.e., nitratos metálicos não reagidos ou

---

\* Amostras volúmicas de YbAG na forma de fibras sintetizadas pela técnica de LFZ (*Laser Floating Zone*) e submetidas a análise em Raman (síntese e caracterização não relatados nesta dissertação) revelaram que quando as fibras são medidas este fundo não existe, mas quando estas são moídas manualmente o fundo reaparece.

reagidos incompletamente, os quais, com o tratamento térmico, completam a reação e/ou se decompõem completamente.



**Figura 4.3.** Espectros de Raman obtidos à temperatura ambiente das amostras (a) CYb, CYb6, CYb9, CYb12, CYb15, normalizados à intensidade do pico observado a 362  $\text{cm}^{-1}$  e (b) das amostras CEr, CEr6, CEr9, CEr12, CEr15, normalizados ao pico da posição 797  $\text{cm}^{-1}$ . Apresenta-se ainda a indexação (a tracejado) dos picos de referência do YbAG [20].

Com o tratamento térmico é possível observar, tanto nas amostras dopadas como nas não dopadas, o aparecimento de dois novos picos aos 670 e 940  $\text{cm}^{-1}$  com intensidades inferiores a 20 % em relação ao máximo de intensidade. Com efeito, foi possível relacionar o desaparecimento do pico aos  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$  com o aparecimento destes dois novos picos, possivelmente associado à formação de um novo composto proveniente da decomposição térmica dos nitratos metálicos. Para esclarecer a origem destes sinais foram obtidos espectros de Raman para os precursores utilizados, nomeadamente: aos nitratos (Al, Yb e Er) e respetivos óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), incluindo a ureia, a glicina, o  $\text{MoO}_3$  e o AHM\*. Dos resultados obtidos, não foi possível indexar os picos 670 ou 940  $\text{cm}^{-1}$  a nenhum dos materiais estudados sugerindo, por conseguinte, a formação de uma nova fase. Do diagrama de fases  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ , pode-se especular a formação da fase YbAM ( $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ) promovida pelo tratamento térmico e proveniente da reação não estequiométrica entre os nitratos decompostos em óxidos e não reagidos totalmente durante a síntese.

\* Estes resultados não serão apresentados nesta dissertação, mas permitiram esclarecer a origem dos sinais observados.

É possível concluir, pelo menos qualitativamente, tanto para as amostras dopadas como para as não dopadas, que o tratamento térmico promove o aumento da cristalinidade do material através do aumento da intensidade dos desvios de Raman indexados ao YbAG\*. Adicionalmente a estrutura YbAG não sofre alterações quando submetida a tratamentos térmicos a altas temperaturas. Este resultado é particularmente importante quando se pretende utilizar o material em aplicações termométricas.

Para comparação entre amostras não dopadas, dopadas com Er, e codopadas com Er e Mo (por duas reações distintas) são apresentados na figura 4.4 os espectros de Raman das amostras (CYb/CEr/CMoI/II) antes e depois dos tratamentos térmicos a 600 e 1200 °C.

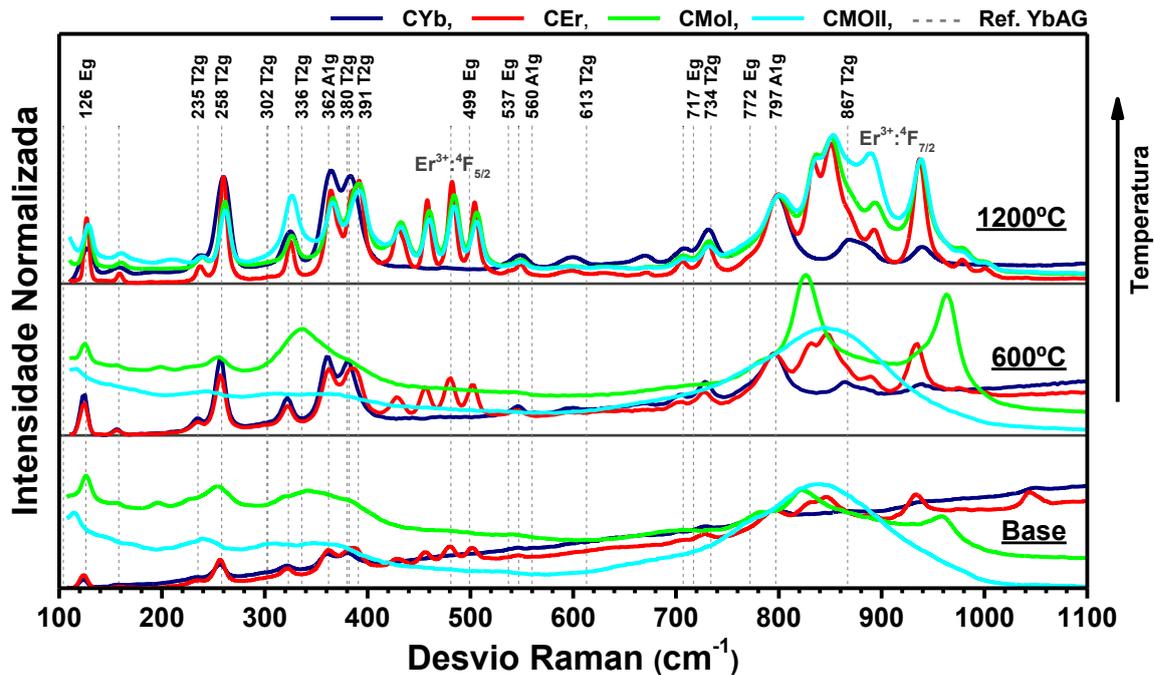


Figura 4.4. Espectros de Raman à temperatura ambiente das amostras CYb, CYEr, CMoI e CMoII antes e depois dos tratamentos térmicos. Os espectros estão normalizados à intensidade observada na posição 797  $\text{cm}^{-1}$ . Apresenta-se ainda a indexação (a tracejado) dos picos de referência do YbAG [20].

Pela análise da figura 4.4 e ao contrário dos resultados de DRX, só a partir dos 1200 °C se observa uma sobreposição clara dos espectros de Raman das amostras CMo com a referência YbAG. De fato, para esta temperatura, os espectros das amostras CMoI12/II12 sobrepõem-se claramente ao da amostra apenas dopada com Er (CEr12) revelando a estrutura maioritária de YbAG e a incorporação dos íons de Er nas amostras codopadas com Mo e tratadas a 1200 °C. Comparativamente com a amostra CEr, destaca-se o aumento da emissão dos estados de Stark do estado  ${}^4F_{7/2}$ † dos íons de Er em relação à emissão dos estados  ${}^4F_{5/2}$ . Na amostra CMoII esse aumento é mais significativo do que nas amostras CMoI e CEr. Como a amostra CMoII possui a maior razão verde/vermelho de emissão em UC (resultados a apresentar na secção 4.2.1), estes picos poderão

\* Conclusão reforçada pelos parâmetros obtidos do ajuste gaussiano, área e amplitude, para o pico 258  $\text{cm}^{-1}$ , usado como referência isolada e indexada à fase YbAG. Para validar as conclusões apresentadas garantiu-se que, durante todas as medidas, foram mantidos constantes os seguintes parâmetros: distância amostra/objetiva, distância focal da objetiva, parâmetros de aquisição, potência do laser de excitação e compactação dos pós analisados.

† O estado  ${}^4F_{7/2}$  é um dos principais estados responsáveis pelo povoamento dos estados termicamente acoplados,  ${}^2H_{11/2}$  e  ${}^4S_{3/2}$ , os quais são responsáveis pela emissão verde dominante nas amostras CMoI/II (resultados a apresentar mais adiante).

ser usados no futuro como uma identificação qualitativa da razão de emissão em UC verde/vermelho por Raman.

Abaixo dos 1200 °C, nas amostras CMo não se observam picos estreitos, típicos de Raman, exibindo bandas largas, mais ou menos estruturadas, que cobrem a gama espectral analisada. Ao contrário das medidas de DRX, não é possível identificar claramente a fase YbAG pelos espectros de Raman obtidos, onde se pode concluir que o material não possui organização estrutural suficiente para reproduzir modos de vibração observáveis. Assim, é possível afirmar que, abaixo dos 1200 °C, as amostras CMo são fortemente dominadas por material amorfo. Até aos 600 °C, tal como no DRX, o carácter estrutural da amostra CMoll mantém-se inalterado. No caso da amostra CMol, surgem os picos aos 830 e 965  $\text{cm}^{-1}$  evidenciando a formação de uma fase intermédia não associada ao YbAG.

Em suma, independentemente dos reagentes usados (AHM ou  $\text{MoO}_3$ ), a técnica de Raman permitiu demonstrar a importância do tratamento térmico a 1200 °C na completa formação da fase YbAG quando dopado com Mo\*.

### 4.1.3 Microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de dispersão de energia: SEM/EDS

Recorreu-se à microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e à espectroscopia de dispersão de energia (EDS), para estudar respetivamente a morfologia e a composição química dos pós sintetizados por SCS. Estas análises foram realizadas num SEM TESCAN Vega 3 SBH equipado com um sistema de EDS Bruker. Os pós foram colados num suporte de SEM e depois depositados com um filme de carbono para permitir o contacto elétrico entre o pó e o suporte.

A figura 4.5 apresenta micrografias representativas obtidas por SEM, para as amostras CYb, CEr, CMol e CMoll dos pós de partida (base) e tratados termicamente a 1200 °C para comparação.

De uma forma geral, para os pós de partida, conclui-se que são compostos por partículas aglomeradas de tamanho micrométrico variado e com forma irregular. Com uma distribuição aleatória, foram observados aglomerados com duas texturas distintas: aglomerados sólidos e aglomerados porosos. Este formato é característico da técnica SCS quando é utilizada uma mistura de combustíveis, como a ureia (responsável por aglomerados sólidos) e a glicina (responsável por aglomerados porosos) [51].

Ainda para os pós de partida, as amostras CYb e CEr possuem uma distribuição de tamanho ligeiramente inferior comparativamente com as amostras CMo. A principal diferença comparativamente com as amostras tratadas termicamente a 1200 °C, é a sua ligeira diminuição e uniformização de tamanho, como também o aparecimento das partículas que compõem os aglomerados. Em muitos casos, principalmente acima dos 1200 °C (amostras CYb15/CEr15), estas partículas aparecem em estado de aglutinação sugerindo um processo de sinterização.

Destacam-se as amostras CMo, principalmente a CMoll, pelo aparecimento quase disperso de partículas de tamanho mais reduzido na ordem das centenas de nanómetros. Por falta de contraste das micrografias e devido à elevada aglomeração e distribuição de tamanhos, não foi possível

---

\* No futuro, será útil comparar estes resultados com medidas de espectroscopia de IV (FTIR) para a deteção dos modos de vibração ativos em IV e de vibrações associadas a impurezas ou a diferentes estruturas presentes nas amostras.

realizar um estudo estatístico para a determinação de um tamanho médio para as partículas constituintes de cada amostra\*.

Das medidas de EDS e por comparação com os valores esperados teoricamente para a estrutura YbAG, é possível confirmar a composição química das amostras CYb e CEr. Para esta última, o EDS confirma a dopagem planeada para o YbAG com 1,25 %mol de Er dopado. O mesmo se pode verificar para as amostras CMol pós-sintetizadas, sendo possível observar por EDS a presença do ião Mo nas concentrações: ~1,8 %mol, na amostra CMol e ~2,25 %mol, na amostra CMoll.

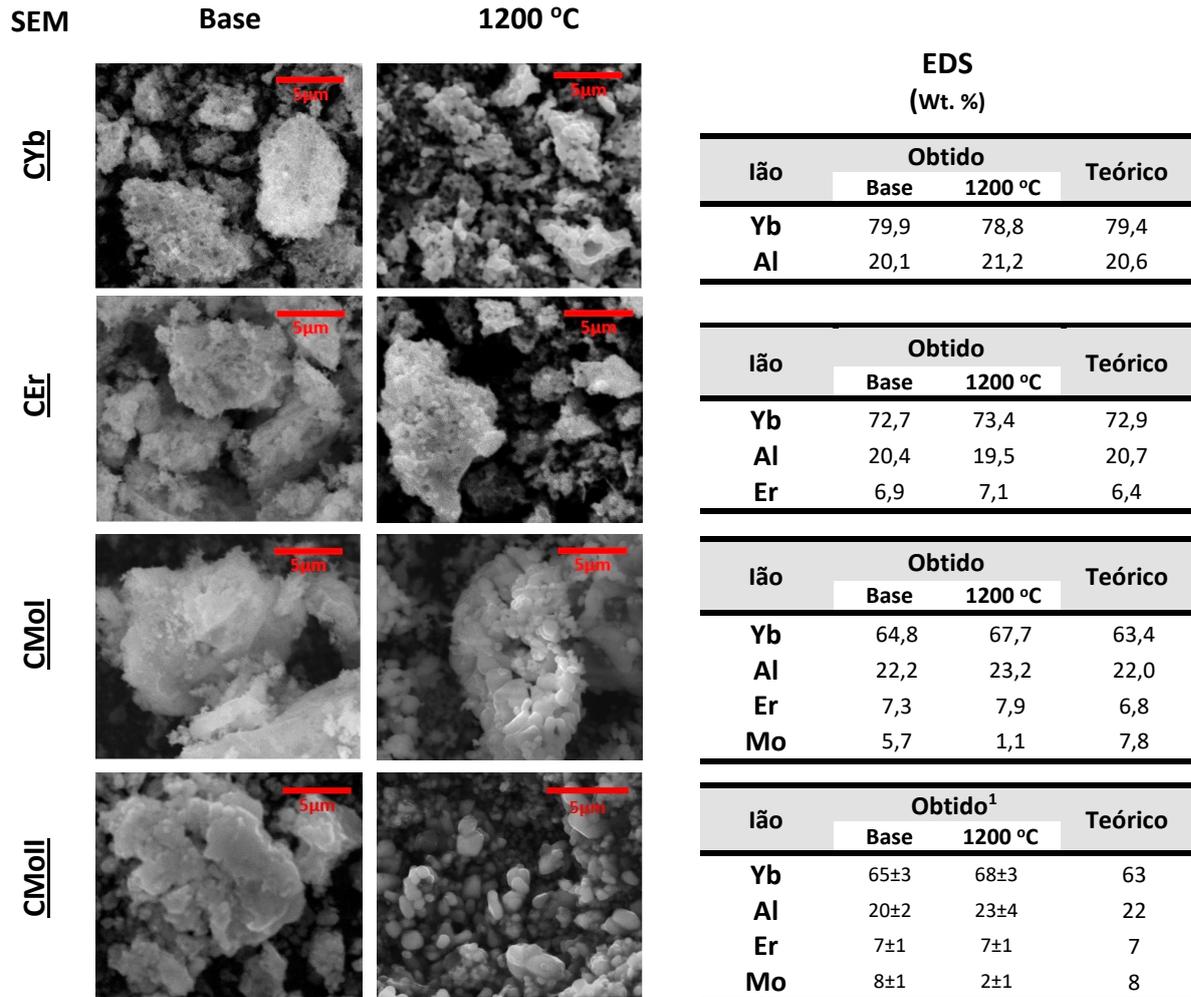


Figura 4.5. Micrografias de SEM das amostras CYb, CEr, CMol e CMoll dos pós de partida (base) e tratados termicamente a 1200 °C para comparação. Para cada amostra, são apresentadas ao lado as tabelas com as percentagens de massa (em Wt. %) de cada ião constituinte obtidas por EDS.

A reação I (CMol, reação mais exotérmica) tende a exibir perdas de Mo logo durante o processo de síntese por SCS (perdas iniciais na ordem dos 29 %). Em adição, a reação II no máximo irá contribuir com 10 % de perdas. Portanto, o tipo de reagente precursor de Mo (AHM/MoO<sub>3</sub>) a utilizar numa reação SCS irá influenciar as perdas deste ião no pó sintetizado. Porém, estas perdas são mais

\* No futuro sugere-se a utilização da técnica TEM (Microscopia Eletrónica de Transmissão) para o aprofundamento do conhecimento da morfologia de superfície destes aglomerados como também na determinação de um tamanho médio para os pós sintetizados.

expressivas durante o tratamento térmico a 1200 °C (80 % na amostra CMol e 75 % na amostra CMoII). A justificação destas perdas, podem estar relacionadas com dois processos que ocorrem durante o tratamento térmico a 1200 °C: (i) o Mo não é incorporado persistindo à volta do pó nas várias formas  $Mo_xO_y$  sendo sublimado à temperatura 1155 °C e/ou (ii) é incorporado na rede sendo difundindo ao longo desta até à sua superfície onde oxida formando o seu óxido, sendo posteriormente perdido pelo processo (i). Com a falta de iões de Mo são esperados dois efeitos: a contração da rede por estes não ocuparem as posições outrora ocupados pelos iões Yb e/ou a promoção da formação de fases secundárias, tais como: o YbAG fortemente dopado com Er e/ou  $Al_2O_3$  devido à descompensação estequiométrica da fase YbAG pertencente ao sistema binário  $Al_2O_3 - Yb_2O_3$ . Foi possível ainda analisar a uniformidade da composição química para as amostras CMoII e CMo12. Por EDS, com base na composição química de quatro zonas distintas dos pó, foi possível obter uniformidades acima dos 83 %, através da razão entre os desvios e os valores absolutos de massa obtidos.

Em suma, pelas técnicas de SEM foi possível verificar a variabilidade de tamanhos submicrométrico dos fósforos de YbAG sintetizados por SCS. Por outro lado, por EDS, verificar a composição química típica da estrutura YbAG e respetivas dopagens com Er e Mo. Numa SCS existem perdas de Mo as quais intensificam-se num tratamento térmico a 1200 °C.

## 4.2 Caracterização ótica

Dos resultados obtidos na caracterização estrutural, foram escolhidas para a caracterização ótica as amostras CEr12, CMo12 e CMoII12, tratadas termicamente. Por terem sido submetidas ao tratamento térmico, estas exibem estabilidade estrutural a altas temperaturas, elevada pureza química, distribuição uniforme de tamanhos de grão (submicrométricos) e o carácter mais monofásico de entre as restantes amostras. Acima de tudo, confirmou-se nestas a estrutura YbAG e a respetiva composição química mais próxima ao planeado. Para comparação e por conveniência\*, as amostras pós-sintetizadas CEr, CMol e CMoII irão também ser analisadas óticamente. Esta caracterização irá permitir selecionar progressivamente as amostras que apresentarem as melhores propriedades para aplicação em termometria.

### 4.2.1 Medidas de fotoluminescência por *upconversion*

As medidas de fotoluminescência por *upconversion* (UCL) são indispensáveis para caracterizar as amostras sintetizadas no que toca à emissão dos níveis termicamente acoplados do ião de Er ( $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$ ) alegadamente inseridos na matriz YbAG. Como a técnica de termometria descrita neste trabalho recorre à razão de intensidades destes estados emissores, estes deverão possuir uma elevada intensidade de emissão para garantir uma elevada razão sinal/ruído (SNR), essencial durante a extinção térmica característica destes termómetros. Com efeito, esta técnica é fundamental para a seleção das amostras que apresentarem os perfis de emissão em UC mais vantajosos para aplicação em termometria, i.e., uma maior intensidade de emissão dos estados TLC's (emissão verde no ião  $Er^{3+}$ ).

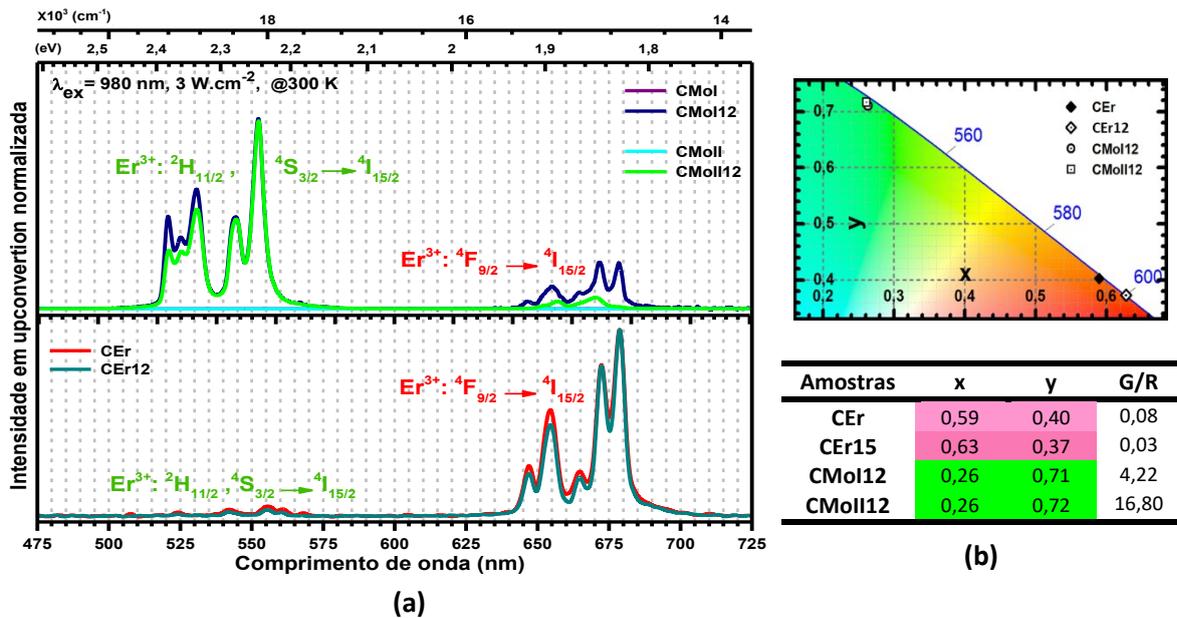
As medidas de UCL foram realizadas excitando com um díodo laser Roithner contínuo (cw 980±5 nm, potência variável: 0 a 1 W) acoplado a uma lente de quartzo (f = 10 cm). A excitação foi colocada a 60° da detenção composta por um colimador acoplado por fibra ótica a um

---

\* Será sempre desejável escolher uma amostra que apresente propriedades vantajosas para termometria sem ter de recorrer a tratamentos térmicos posteriores.

espectrómetro ANDOR iccd (modelo DH-520, P46 revestido a fósforo, *slit* entrada com 100  $\mu\text{m}$ ) com uma *grating* de 400 linhas/mm centrada nos 600 nm. Antes de qualquer aquisição, foi feita uma calibração espectral a partir das linhas de emissão de uma lâmpada de néon. Os espectros obtidos foram posteriormente corrigidos em intensidade, utilizando a emissão de uma lâmpada de filamento de tungstênio. A resolução espectral encontra-se na ordem dos 2 nm.

Na figura 4.6.(a) são apresentados os espectros de emissão por UC à temperatura ambiente (densidade de excitação  $I_{\text{ex}} = 3 \text{ W.cm}^{-2}$ ) característicos das amostras CEr, CEr12, CMol, CMol12, CMoII e CMoII12. Na figura 4.6.(b), apresentam-se as coordenadas de cor calculadas para o diagrama de cor CIE 1931.



**Figura 4.6.** (a) Espectros de fotoluminescência por UC (excitação 980 nm) à temperatura ambiente das amostras CEr, CEr15, CMol, CMol12, CMoII e CMoII12, normalizados aos respectivos máximo de emissão. (b) Coordenadas de cor obtidas para a emissão das amostras CEr, CEr15, CMol12 e CMoII12, sobrepostas ao diagrama de cor CIE 1931. Na tabela é apresentada ainda a razão (G/R) entre as áreas integradas das bandas de emissão verde (G) e vermelha (R).

Observam-se as emissões típicas do íon  $\text{Er}^{3+}$  associadas às transições eletrónicas dos estados  $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}/^4\text{F}_{9/2}$  para o estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  nas amostras CEr, CEr15, CMol12 e CMoII12. Cada banda apresenta os desdobramentos parciais associados às transições entre microestados (níveis de Stark) dos níveis eletrónicos envolvidos. Estes resultados confirmam a incorporação do íon Er em posições favoráveis ao processo sensibilização. Em contrapartida, as amostras pós-sintetizadas dopadas com Mo não apresentam emissão\*, sugerindo a introdução dos íões Er na matriz em posições demasiado distantes dos íões Yb para que ocorra transferência de energia do íon Yb para o íon Er e conseqüentemente a respetiva emissão. Com efeito, por não apresentarem emissão em UC, as amostras CMol e CMoII serão descartadas nos estudos que se seguem. Pela sobreposição das coordenadas de cor sobre a linha monocromática do diagrama CIE, é possível verificar a pureza da cor vermelha e verde associada à emissão de UC das amostras CEr e CMol/II12, respetivamente.

\* De referir que, quando sujeitas a elevadas densidades de excitação estas entram ao rubro, emitindo radiação de corpo negro (amarela). Após essa excitação, o local excitado passa a emitir a radiação característica das amostras tratadas termicamente a 1200 °C.

Visualmente verificou-se que a emissão da amostra CMoll12 é substancialmente mais intensa comparativamente com as restantes. Assim, mantendo constantes todas as condições experimentais (densidade de excitação, alinhamento e parâmetros de aquisição) verificou-se, a partir da área integrada dos espectros obtidos, que a emissão da amostra CEr12 é cerca de 3x mais intensa do que a amostra CEr e a emissão da amostra CMoll12 é cerca de 35x mais intensa do que a amostra CMol12. Em termos da razão entre a intensidade de emissão verde (soma das bandas:  ${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$ ) /vermelha (banda:  ${}^4F_{9/2}$ ) (G/R), conclui-se que a amostra CMoll é a que possui a maior dominância de emissão verde. Já as amostras CEr são dominadas pela emissão vermelha proveniente da banda  ${}^4F_{9/2}$ , possuindo uma razão de emissão G/R muito baixa, onde as emissões  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_3$  se subpõem ao ruído do espectro. Por outro lado, devido à baixa intensidade de emissão, muito dificilmente se consegue separar as bandas H e S para a realização viável do FIR.

Concluindo, as medidas de UCL permitiram estabelecer um processo de seleção entre as amostras sintetizadas, com base nos seguintes parâmetros: maior razão G/R, maior separação das bandas H/S e maior intensidade relativa. Selecionou-se assim, a amostra CMoll12 como a melhor candidata, para a continuação dos estudos de termometria FIR por UC (Capítulo 5).

#### 4.2.2 Medidas de refletância

As medidas de reflectância permitem extrair indiretamente informações quanto aos estados envolvidos nos processos de absorção de radiação por parte de um material. Mediante certas aproximações, é possível relacionar um espectro de reflectância difusa com o coeficiente de absorção pela teoria de Kubelka-Munk [52]. Nestes casos, a expressão que descreve a absorção é dada pela função de Kubelka-Munk,  $F_{KM}$ :

$$F_{KM}(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \propto \alpha \quad (4.1)$$

onde  $R_{\infty}$  representa a reflectância de uma amostra de faces planas, ou pós em quantidade suficiente, tal que, aumentando a sua espessura não se altera a medida da reflectância [52]. Assim, realizaram-se medidas de reflectância total por forma a estudar os efeitos óticos resultantes da sucessiva incorporação dos iões de Er/ Mo na inclusão de níveis de energia no hiato da matriz YbAG. As medidas de reflectância foram obtidos num espectrofotómetro Shimadzu UV 3600 equipado com uma esfera integradora\* e com uma resolução espectral de 1 nm. Os pós foram analisados sem compactação e colocados num suporte de PTFE (Teflon ótico) com uma área exposta de 1 cm<sup>2</sup> com 1 mm de profundidade. Aos espectros de reflectância assim obtidos, foi removida uma linha de base linear e convertidos em espectros de absorção Kubelka-Munk segundo a equação (4.1).

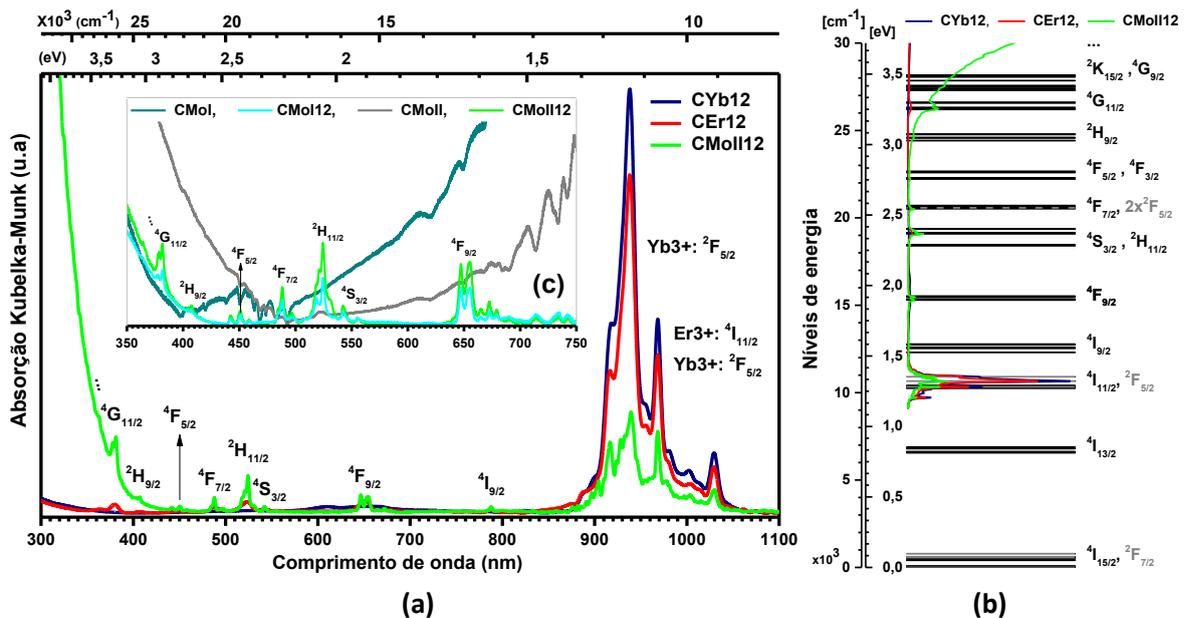
Na figura 4.7.(a), são apresentados os espectros de absorção  $F_{KM}$  das amostras CYb12, CEr12 e CMoll12, sobrepostos aos diagramas de energia do ião Er na matriz YbAG em (b) [26]. As absorções observadas à temperatura ambiente, sobrepõem-se perfeitamente aos níveis de energia dos iões Er e Yb inseridos no YbAG, obtidos na literatura {[18], [26], [53] e [54]} e identificados no diagrama de energias da figura 4.7.(b). Com exceção de uma banda desconhecida pouco intensa localizada aos ~630 nm, confirma-se a transparência ótica da amostra CYb12 pela ausência de picos/bandas de absorção intensos ao longo da região do UV/VIS (ultravioleta/visível) .

---

\* Os espectros referentes às amostras CMo (I/II12 e II/II12) inseridos na figura 4.7.(c), foram adquiridos em modo de reflectância direta, recorrendo a um colimador acoplado por fibra ótica e a um espectrómetro Ocean Optics (usb4000) orientado a cerca 20° da excitação de uma lâmpada de Xenon.

Como consequência da dopagem do ião Er, surgem os sinais característicos da matriz YbAG, proveniente da absorção do estado fundamental  $4I_{15/2}$  para os seus estados excitados. Dada a presença simultânea dos iões Er/Yb, é possível identificar os níveis de absorção correspondentes à sobreposição dos estados do Er:  $4I_{11/2}$  com o Yb:  $2F_{5/2}$  (968 nm) e aos estados do Er:  $4F_{7/2}$  com o estado virtual  $2x^2F_{5/2}$  do ião de Yb (correspondente à absorção cooperativa do ião Yb aos 486 nm). Esta sobreposição de níveis dos iões Yb (sensibilizador) e Er (ativador) - definidos respetivamente pelos estados  $2F_{5/2}$  e  $4I_{11/2}$ , os quais estão separados dos seus estados excitados  $4F_{7/2}$  e  $4I_{15/2}$  por cerca de  $\sim 10\,000\text{ cm}^{-1}$  - facilita os processos de transferência de energia entre os iões, promovendo uma eficiente emissão por UC no YbAG:Er, essencial em termometria.

No NIR (infravermelho próximo, *Near Infra Red*), entre os 850 e os 1050nm, observa-se uma banda característica de absorção do ião Yb estrutural, correspondente à transição e respetivos desdobramentos de Stark entre o estado fundamental  $2F_{7/2}$  e o seu único estado excitado  $2F_{5/2}$ . Para as amostras CYb12 e CEr12, a largura desta banda de absorção mantêm-se constante com uma FWHM (largura a meia altura, *Full Width at Half Maximum*) de 27 nm. A incorporação dos iões Er e Mo nas amostras CEr12 e CMoII12, afeta a intensidade relativa\* dos desdobramentos desta banda de absorção. Comparando com a banda da amostra CYb12, conclui-se que a incorporação do Er não deforma a banda mas que a incorporação do Mo contribui para o aumento relativo da intensidade dos restantes desdobramentos, levando ao alargamento da mesma, com uma FWHM de 40 nm.



**Figura 4.7.** (a) Espectros de absorção  $F_{KM}$  das amostras CYb12, CEr12 e CMoII12 e respetiva indexação dos estados de energia do ião Er associados. (c) Espectros de absorção  $F_{KM}$  das amostras CMO para ilustrar o efeito do tratamento térmico a 1200 °C no aparecimento dos estados de energia do ião Er<sup>3+</sup> no hiato do YbAG. (b) Sobreposição dos espectros de absorção no diagrama de energias do ião Er na matriz YbAG [26]. São igualmente apresentados os estados e respetivos desdobramentos do ião Yb<sup>3+</sup> no YbAG {[18],[53] e [54]}.

O processo de UC é intermediado pela absorção de fótons no NIR na região desta banda, compostos por dois picos correspondentes aos desdobramentos de Stark do estado excitado Yb:  $2F_{5/2}$ , particularmente intensos localizados aos  $937\pm 9\text{ nm}$  e aos  $968\pm 5\text{ nm}$ . Para a promoção de uma absorção eficiente por parte dos iões sensibilizadores de Yb, será sempre desejável a excitação

\*Através das normalizações da banda aos picos pertencentes unicamente à absorção de Yb localizado aos 937 nm e à sobreposição da absorção dos iões Er/Yb aos 968 nm.

em UC destes dois picos. A principal diferença entre eles é a sua largura de banda de absorção e a ressonância com o nível excitado  $^4I_{11/2}$  do íon de Er. Enquanto o pico localizado aos 637 nm possui quase o dobro da largura da banda de absorção, este não se encontra ressonante com o nível excitado do íon ativador de Er, tendo que libertar o excesso de energia através da emissão de fônons para a rede com  $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$  de energia. Já o pico localizado aos 968 nm possui menor intensidade de absorção e menor largura de banda podendo, no entanto, ser ressonante com o nível Er:  $^4I_{11/2}$  esperando-se uma transferência de energia mais eficiente.

O conhecimento do perfil de absorção do material na região do NIR possui informações cruciais na compreensão da primeira etapa do processo de UC: a absorção da radiação por parte do íon sensibilizador e a consequente transferência de energia para o íon ativador. Como o processo de emissão por UC caracteriza-se por ser intrinsecamente pouco eficiente, pois a eficiência é, no máximo, inversamente proporcional ao número de fótons requeridos para a emissão, será determinante a adaptação da energia de excitação à gama espectral onde esta seja mais absorvida. Nesse sentido, a excitação em UC utilizada neste trabalho não se encontra nestas condições tendo sido utilizado um laser  $980 \pm 5 \text{ nm}$ . Relativamente ao máximo de intensidade da banda do NIR localizado aos 937 nm, a absorção na região de excitação aos 980 nm é cerca de 88% menos intensa nas amostras CYb12 e CEr12 e 79% menos intensa na amostra CMoII12. Assim, será vantajoso explorar no futuro o efeito da alteração da região de excitação localizando-a nos máximos de absorção mais intensos e/ou com uma maior largura de banda. Para aplicações práticas de termometria poderá ser ainda vantajosa a utilização de LED's de alto brilho (mais económicos do que os lasers), contudo menos intensos, mas com uma gama espectral de excitação mais larga, por exemplo centrada aos 937 nm com uma largura a meia altura de cerca de  $40 \text{ nm}^*$ .

A absorção está diretamente relacionada com a concentração dos íons que dão origem aos respetivos centros óticos, neste caso os íons de Er e Yb. Assim a análise que se segue será focada nas transições dos estados fundamentais dos respetivos íons para os seus primeiros estados excitados (Yb:  $^2F_{5/2}$  e Er:  $^4I_{11/2}$ ). A amostra CEr12 apresenta uma redução da absorção, calculada pela área integrada da respetiva banda, para cerca de 76% quando comparada com a amostra CYb12. Numa mole de YbAG existe 15 %mol de íons de Yb, enquanto que, após a dopagem com Er passam a existir 13,75%. Portanto, na amostra CEr12 esperava-se uma diminuição da absorção em cerca de 92% ( $13,75^{\dagger}/15 \text{ %mol}$ ). Segundo este raciocínio, presume-se que a contribuição do íon de Er nesta absorção é negligenciável [7]. A origem desta diferença (redução de 76% para 92%) não é clara, mas poderá significar que a linha base com que os espectros de reflectância foram corrigidos não foi a mais apropriada. Aplicando a mesma análise à amostra CMoII12 a discrepância é suficientemente grande para deixar dúvidas sobre a influência de eventuais erros na linha base. Contudo, nesta banda no NIR, é expressiva a redução da absorção à medida que o YbAG é dopado com Er e Mo.

Normalizando os resultados das amostras CYb12, CEr12 e CMoII12 à maior intensidade<sup>‡</sup> (máximo aos 937 nm) verifica-se que a codopagem com Mo altera a probabilidade de transição dos desdobramentos de Stark dos estados  $^2F_{5/2}$  do íon Yb. Este resultado sugere um aumento da secção eficaz de absorção por parte do íon Yb, devido à criação de um estado misto  $|^2F_{5/2}, ^1A_1\rangle$  (onde  $^1A_1$ , é um estado metálico do íon de Mo), anteriormente proposto por Dong *et. al.* em [8].

---

\* A amostra CMoII12 foi excitada com um LED de GaAs de  $950 \pm 25 \text{ nm}$  com 15 mW de potência, sendo perceptível a olho nu uma missão tênue verde.

<sup>†</sup> Valores confirmados por EDS.

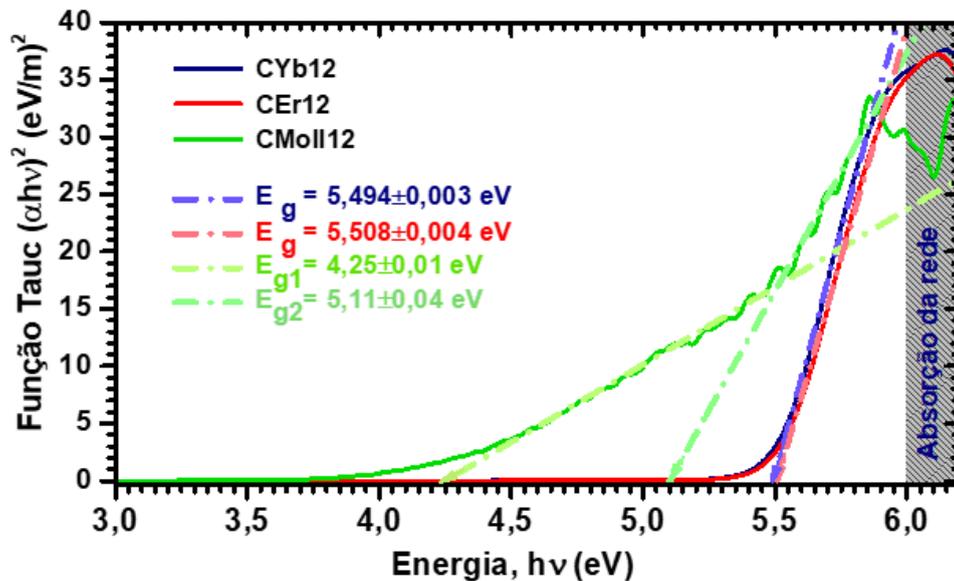
<sup>‡</sup> Espectros não apresentados neste trabalho.

Ainda na figura 4.7.(c), apresentam-se os espectros das amostras CMO para comparação com o efeito do tratamento térmico a 1200 °C. Dos resultados de DRX, em ambas as amostras CMO pós-sintetizadas foi possível identificar a fase YbAG dominante, sendo agora observável a sua presença pela cauda de absorção associada ao aparecimento da banda de condução a partir dos 350 nm. Esta cauda parece ser uma característica das amostras CMO pois nas amostras CYb12 e CEr12 só surge aos 250 nm. Ao contrário das amostras CMO12, as amostras CMO pós-sintetizadas não apresentam as absorções características do íon Er na zona visível do hiato, o que justifica a ausência de emissão por UC. A existência de bandas de absorção muito largas nestas amostras, não indexadas a nenhum dos seus supostos componentes, sugere a existência de contaminantes ou outras fases que se manifestam através das bandas localizadas no hiato energético previsto.

É possível determinar o hiato ótico ( $E_g$ ) usando a técnica de Tauc, onde o coeficiente de absorção ( $\alpha$ , neste caso a absorção de Kubelka-Munk:  $F_{KM}$ ) é descrito como uma função parabólica composta pela energia do fotão incidente ( $E = hv$ ) e pelo hiato ótico do material {[55], [56]}:

$$\alpha = \frac{\beta(hv - E_g)^n}{hv} \Rightarrow (\alpha_{KM}hv)^2 \propto (hv - E_g) \quad (4.2)$$

onde  $\beta$  é uma constante e  $n$  é o expoente que caracteriza a natureza das transições ( $n = 1/2$  para transições diretas permitidas,  $2/3$  para transições diretas proibidas,  $2$  para transições indiretas permitidas e  $3$  para transições indiretas proibidas). A função acima apresentada assume um hiato direto para o YbAG ( $n = 1/2$ ), à semelhança da maioria das granadas de alumínio, particularmente como o caso do YAG [57].



**Figura 4.8.** Funções Tauc,  $(\alpha_{KM}hv)^2$  em função da energia ( $hv$ ), obtidas para as amostras CYb12, CEr12 e CMo112. São apresentados também os ajustes lineares e respectivos declives correspondentes às energias de hiato de cada amostra.

Na figura 4.8, são apresentados os resultados obtidos pela transformação dos espectros de absorção  $F_{KM}$  segundo a equação anterior. Foram determinadas as energias de hiato através do ajuste linear da equação (4.2) à cauda de absorção do YbAG (CYb12) e do YbAG dopado com Er (CEr12), sendo respetivamente:  $5,494 \pm 0,003$  e  $5,508 \pm 0,004$  eV. Em termos relativos é possível concluir que os hiatos das amostras CYb12 e CEr12 mantêm-se praticamente constantes. Ou seja, a incorporação do íon Er no YbAG não altera significativamente o hiato ótico do material.

Já para a amostra CMoll12 é possível encontrar duas inflexões na cauda de absorção localizadas aos 4,5 eV e aos 5,4 eV, as quais correspondem às energias de  $4,25 \pm 0,01$  e  $5,11 \pm 0,04$  eV. Como o Er não altera significativamente o hiato do YbAG, a primeira inflexão da cauda de absorção deverá ter origem num *continuum* de estados criados devido ao efeito da dopagem com Mo. Como verificado por EDS, a quantidade de Mo efetivamente presente na amostra CMoll12 é inferior ao que foi utilizado aquando da definição da sua reação por SCS, podendo criar lacunas na estrutura do material e consequentemente a sua deformação (i.e. uma possível contração). Estes dois fatores podem ser responsáveis pelas alterações óticas observadas no hiato da amostra CMoll12.

A falta de iões de Mo substitucionais vai afetar a estrutura cristalina modificando as distâncias interiônicas, logo a simetria e o campo cristalino local. Assim, a probabilidade de transferência de energia entre os pares Yb/Er será modificada, podendo ser significativamente maior quando, por exemplo, o abaixamento de simetria devido a lacunas, permitir transições anteriormente proibidas pelas regras de paridade. A presença de um metal de transição pode ainda ser responsável pela criação de novos níveis de energia associados ao metal. Ou pelo aumento das probabilidades de transição por ressonância destes com os níveis de energia dos iões lantanídeos. E ainda pela formação de dímeros, ligando-se a unidades estruturais do YbAG, com propriedades óticas distintas [16]. De fato, Wang *et. al.* [58] e de Wu *et. al.* [59] mostram respetivamente, os espetros de absorção, muito semelhantes ao da amostra CMoll12, provenientes dos compostos  $\text{Yb}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}:\text{Er}$  e  $\text{YbMoO}_4:\text{Er}$  (dímero:  $\text{Yb}^{3+}(\text{Er}^{3+}) - \text{MoO}_4^{3-}$ , com o Mo no estado de valência V). Por comparação pode-se deduzir que o *continuum* de estados observado dentro do hiato de energia do YbAG neste trabalho, deverá resultar da formação de impurezas/dímeros que possuem características óticas de compostos com origem no complexo  $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  (tais como  $\text{Yb}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}:\text{Er}$  e o  $\text{YbMoO}_4:\text{Er}$ ).

# Capítulo 5

## Termometria em YbAG:Er:Mo

Demonstrou-se nas secções anteriores que a amostra CMoll12 possui um elevado potencial para ser utilizada como sonda num sistema de termometria por UC à escala micrométrica. Neste capítulo serão aprofundados os estudos óticos e termométricos que irão caracterizar as suas propriedades e demonstrar a real capacidade deste material ao nível do sensoriamento termométrico.

### 5.1 Caracterização ótica fundamental

#### 5.1.1 Fotoluminescência (PL) e excitação da fotoluminescência: (PLE)

Para compreender melhor os processos de emissão por UC surgiu a necessidade de identificar quais os estados de energia responsáveis pela emissão intensa na região verde do espectro da amostra CMoll12. Com efeito, realizaram-se medidas de fotoluminescência no UV-VIS (PL: 325, 365, 377, 406 e 490 nm) e de fotoluminescência de excitação no visível (PLE: 405, 415, 530, 553 e 670 nm)\*. A amostra foi analisada em pó e colocada entre duas lamelas de quartzo com uma área exposta com cerca de 1,5 cm<sup>2</sup>.

As medidas de PL foram realizadas utilizando um sistema Fluorolog-3 da Horiba Scientific em modo frontal<sup>†</sup>. Como fonte de excitação foi utilizada uma lâmpada contínua de Xe de 450 W, acoplada a um monocromador de excitação Gemini 180 com uma rede de difração de 1200 linhas/mm e uma distância focal de 180 mm, permitindo uma seleção de comprimentos de onda de excitação numa gama compreendida entre os 220 nm e os 660 nm. Na deteção foi utilizado um monocromador de varrimento iHR550 com uma rede de difração de 1200 linhas/mm, com uma distância focal de 550 mm, e um detetor R928P PMT a operar na gama dos 200 nm aos 850 nm. De igual modo, foi usado o mesmo sistema para realizar as medidas de fotoluminescência de excitação. Para reduzir o aparecimento de artefactos nos espectros, foram usados filtros. Na PL os filtros foram escolhidos por forma a cortar o c.d.o de excitação na deteção enquanto em PLE, os filtros foram escolhidos por forma a permitirem a passagem do c.d.o monitorado. Os resultados são automaticamente corrigidos pela intensidade de excitação e pela resposta do sistema.

A figura 5.1. apresenta, para a amostra CMoll12 à temperatura ambiente, a sobreposição dos seguintes espectros: (a) absorção ( $F_{KM}$ ) e fotoluminescência por UC (980 nm), (b) PL com excitação aos 325, 365, 377, 406 e 490 nm e em (c) PLE com a deteção aos 405, 415, 530, 553 e 670 nm. Identificam-se igualmente as indexações (linhas verticais) dos níveis de energia do ião Er<sup>3+</sup> inserido no YbAG.

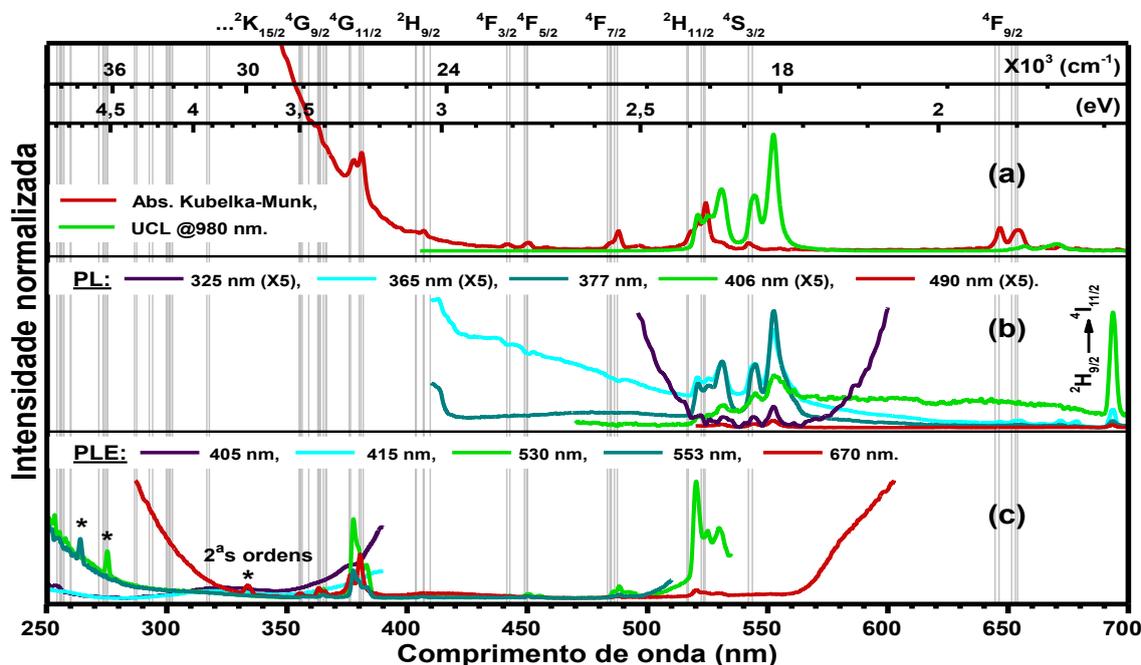
Na figura 5.1.(a) observam-se as bandas de UCL características das transições para o estado fundamental (<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) do Er<sup>3+</sup>: duas bandas verdes provenientes dos estados termicamente acoplados <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> e <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> (530 nm e 553 nm) e uma banda vermelha correspondente ao estado <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> (670 nm). Apesar de não ser visível no espetro apresentado, foi igualmente observada para maiores

---

\* No seguimento dos resultados de refletância no IV, por limitações do equipamento laboratorial, não foi possível realizar medidas de PL e PLE no IV na gama dos 800 aos 1100 nm. Os resultados obtidos neste tipo de medidas são cruciais no que toca à compreensão direta dos processos de UC.

<sup>†</sup> Montagem para a qual a excitação é feita no plano da deteção, com a amostra rodada 30° em relação à excitação.

densidades de excitação, a UCL pouco intensa no violeta correspondente à emissão do estado  $^2H_{9/2}$  (410 nm) do  $Er^{3+}$ . Comparativamente com as bandas de absorção para os mesmos estados, as respetivas emissões tendem a desviar-se para energias mais baixas devido aos desdobramentos de Stark do estado fundamental  $^4I_{15/2}$ .



**Figura 5.1.** (a) Espectros de absorção  $F_{KM}$  e de UCL com excitação a 980 nm da amostra CMol112 à temperatura ambiente. (b) Espectros de PL com excitação aos 325, 365, 337, 406 e 490 nm. (c) Espectros de PLE com deteção aos 405, 415, 530, 553 e 670 nm. As linhas verticais indexam os estados do  $Er^{3+}$  no YbAG. São ainda identificadas as segundas ordens dos filtros usados em PLE (\*, no espectro de PLE).

Excitando diretamente com fótons de energia correspondente a 2x (490 nm) e 3x (325 nm) a energia de excitação utilizada para a UCL, equivalente a processos de UC diretos com 2 e 3 fótons, verificou-se que a emissão verde é muito fraca, indicando uma baixa eficiência no processo de povoamento do seu estado emissor. Pelo contrário, excitando diretamente para os estados  $^4G_{11/2}$  (377 nm),  $^2K_{15/2} + ^4G_{9/2}$  (365 nm),  $^2H_{9/2}$  (406 nm) localizados sobre o contínuo de absorção, induzido pela presença do Mo, obtiveram-se emissões verdes mais intensas, em particular excitando para o estado  $^4G_{11/2}$ . Comparativamente, a emissão vermelha segue o mesmo comportamento ainda que com intensidade muito menor. De referir que a emissão aos 694 nm, observada com maior intensidade quando excitada aos 406 nm\*, deverá estar associada a uma transição radiativa do estado  $^2H_{9/2}$  para o estado excitado intermédio  $^4I_{11/2}$ .

Monitorando a PL dos estados emissores (UC) por PLE (figura 5.1.(c)), verificou-se que: a 405 e 415 nm (estado emissor  $^2H_{9/2}$ ), observa-se um possível povoamento proveniente de energias mais elevadas com bandas largas de excitação. Por ordem crescente em intensidade, para comprimentos de onda superiores a 350 nm, destaca-se os povoamentos provenientes dos estados:  $^2K_{15/2}$ ,  $^4G_{9/2}$ ,  $^4G_{11/2}$ . As bandas verdes e vermelha são fortemente povoadas, por ordem crescente em

\* O contínuo de emissão observado na gama dos 570-690 nm deverá ser um artefacto experimental devido ao filtro utilizado à entrada do detetor.

intensidade, pelas excitações aos: 355 ( $^2K_{15/2}$ ), 365 ( $^4G_{9/2}$ ), 490 ( $^4F_{7/2}$ ) e 377 nm ( $^4G_{11/2}$ ). Como seria de esperar, o estado  $^4S_{3/2}$  (553 nm) é dominado pelo povoamento proveniente do estado  $^2H_{11/2}$  (530 nm). O estado  $^4F_{9/2}$  é ainda povoado pelo estado  $^2H_{11/2}$ , mas não é povoado pelo estado  $^4S_{3/2}$ \*. Sem uma explicação aparente, este é povoado ainda por um *continuum* de energia localizado abaixo dos 560 nm ( $\sim 2,3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , acima do estado  $^4F_{9/2}$ ). Todos os estados emissores são de alguma forma povoados pelo *continuum* de estados do  $\text{Er}^{3+}$  localizados acima dos 300 nm.

### 5.1.2 Estudos com a densidade de excitação

Um parâmetro importante para a compreensão do processo de UC é o número de fótons de excitação requerido pelo processo para povoar um determinado estado emissor. Este parâmetro é obtido pela relação  $\log(I_{em})$  vs  $\log(I_{ex})$ , de acordo com a equação (2.1) previamente apresentada. Estes estudos foram realizados à temperatura ambiente (298 K, RT) e a baixa temperatura (83 K, LT), para melhor compreender os fenómenos envolvidos na UCL da amostra CMOII12.

Para o efeito, foi utilizado o mesmo aparato experimental usado no subcapítulo 4.2.1 para realizar as medidas de UCL. Nas medidas a LT (83 K) recorreu-se a um sistema de controlo de temperatura da LINKAM (THMS600) acoplado a uma célula de Peltier (contato em platina) e respetivo controlador de fluxo de azoto líquido direcionado para uma câmara blindada com uma janela de quartzo. A variação da densidade de excitação<sup>†</sup> foi feita pela combinação de filtros de densidade neutra NDUVXB da Thorlabs (X=01, 02, 03, 04, 05, 06, 10 e 20), colocados antes da amostra. Entre as mudanças de filtros mediou-se a potência de excitação com um detetor S310C acoplado a uma consola PM100D da Thorlabs, utilizando o valor médio de uma amostragem composta por 100 medidas. Para obter a densidade de excitação dividiu-se a potência de excitação pela média de 5 áreas, registadas em papel fotográfico no plano da amostra, no ponto de excitação. Para a realização destes estudos foi usada parte de uma pastilha, composta por 150 mg de pó proveniente da amostra CMOII12, compactado a uma pressão de 2 toneladas numa área circular com 7 mm de diâmetro durante 5 min. A intensidade de emissão foi calculada pelos integrais das respetivas bandas (área absoluta pelo método trapezoidal) acima de uma linha de base linear (definida pelos extremos da banda), utilizando o *software* de tratamento de dados Origin Pro 2016 da OriginLab.

Na figura 5.2.(a) apresentam-se os espectros de UCL em função da densidade de excitação entre os 36 e os 2200  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à RT (298 K) e à pressão atmosférica em  $\text{N}_2$ . Na figura 5.2.(c), apresentam-se os espectros de UCL em função da densidade de excitação entre os 16 e os 1300  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a LT (83 K) e à pressão atmosférica em  $\text{N}_2$ . Em (b) apresentam-se os espectros normalizados ao máximo de emissão relativo à emissão do estado  $^4S_{3/2}$ .

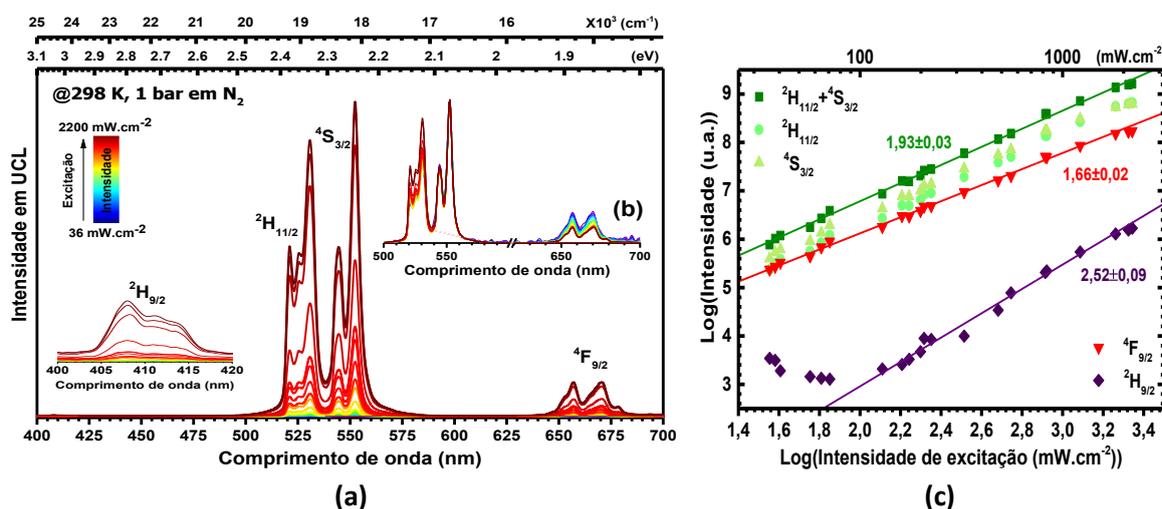
A intensidade de emissão ( $I_{em}$ ) aumenta com a densidade de excitação, seguindo a relação  $I_{ex}$ :  $I_{em} = I_{ex}^N$ , como se pode ver no gráfico log – log apresentado em (c) em ambas as figuras, os quais permitem a determinação do número de fótons envolvidos no processo de UC.

\* Espera-se um povoamento do estado  $^2H_{11/2}$  através do aumento da temperatura pelo acoplamento térmico ao estado  $^4S_{3/2}$ , conseqüentemente o estado  $^4F_{9/2}$  também poderá ser povoado em função do aumento da temperatura.

† Apesar do laser de 980 nm utilizado permitir um varrimento da potência de excitação dos 0 a 1 W, verificou-se que a área do ponto focal variava consideravelmente resultando no aparecimento de artefactos nos gráficos log – log. Esta descoberta revolucionou o aparato experimental optando-se por manter constante a potência de emissão do laser e utilizar filtros de densidade neutra para variar a densidade de excitação na amostra.

Os espectros são dominados por quatro bandas, uma violeta, duas verdes (com origem nos TCL's) e uma vermelha, verificando-se que, de uma forma geral, as suas intensidades relativas apresentam o mesmo comportamento com a variação da densidade de excitação, independentemente da temperatura a que foram sujeitas.

À RT todas as bandas alargam para energias mais elevadas, comparativamente com a LT. Por outro lado, enquanto a LT domina a emissão da banda verde menos energética ( $^4S_{3/2}$ ), à RT a banda verde mais energética ( $^2H_{11/2}$ ) possui uma emissão comparável. Comparativamente com a emissão da banda  $^4S_{3/2}$ , a emissão da banda verde ( $^2H_{11/2}$ ) tende a aumentar com a densidade de excitação. O alargamento observado, típico de uma redistribuição térmica da população do estado emissor pelos seus níveis de Stark e do aumento relativo da intensidade de um dos TCL's (descrito pela razão de intensidades, FIR:  $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$ , implica a existência de um aumento da temperatura local (na amostra) promovido pela incidência do laser. Este fato tem repercussões evidentes na aplicação prática num sistema de termometria FIR. Quando se pretende estender a gama do termómetro para LT's, é necessário garantir que a densidade de excitação usada é tal que, não aqueça de forma significativa a sonda, mas que por outro lado permita obter emissões com intensidades mensuráveis.

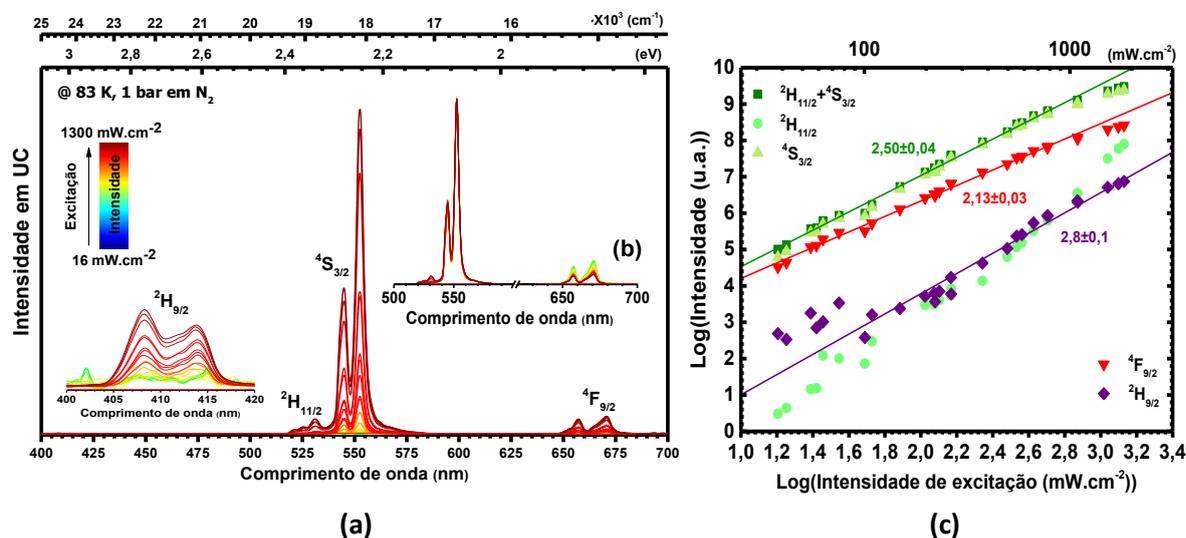


**Figura 5.2.** (a) Espectros de UCL em função da densidade de excitação à temperatura ambiente e pressão atmosférica. (b) Os mesmos normalizados ao máximo de emissão ( $^4S_{3/2}$ ). (c) Gráficos logarítmicos da intensidade de emissão em função da densidade de excitação para as bandas de emissão provenientes dos estados  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$  (verde),  $^4F_{9/2}$  (vermelho) e  $^2H_{9/2}$  (violeta).

Observa-se ainda a emissão violeta pouco intensa aos 410 nm (estado  $^2H_{9/2}$ ) para densidades de excitação elevadas ( $> 130 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), sugerindo um processo de povoamento do estado emissor com baixa probabilidade, espectável para um processo de UC envolvendo 3 fótons. Também aos 380 nm, surge uma banda pouco intensa, para elevadas densidades de excitação, associada à emissão do estado  $^4G_{11/2}$ , sendo mais evidente à RT do que a LT. Esta banda encontra-se nos limites de usabilidade do sistema utilizado, pelo que a sua análise foi descartada.

Os declives (parâmetro N da equação (2.1)) obtidos pelos ajustes lineares às relações logarítmicas entre as intensidades de emissão e as densidades de excitação, evidenciam tanto a diferenciação dos processos de UC responsáveis pelas várias emissões, como a influência que a temperatura irá ter na ativação/eficiência desses mesmos processos. Enquanto, à RT se obtêm valores de 1,93; 1,66 e 2,52 respetivamente para as bandas verde ( $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$ ), vermelha ( $^4F_{9/2}$ ) e violeta ( $^2H_{9/2}$ ), a LT obtêm-se 2,50; 2,13 e 2,8.

No caso da banda violeta é evidente, tal como esperado, a existência de um processo de UC envolvendo 3 fótons, independentemente da temperatura da amostra, variando apenas a eficiência do processo. O declive inferior a 3, evidencia a existência de processos de despovoamento, mais acentuados para a temperatura superior, que despovoam o estado emissor  ${}^2\text{H}_{9/2}$ .



**Figura 5.3.** (a) Espectros de UCL em função da densidade de excitação a  $T = 83$  K em atmosfera de azoto. (b) Os mesmos normalizados ao máximo de emissão ( ${}^4\text{S}_{3/2}$ ). (c) Gráficos logarítmicos da intensidade de emissão em função da densidade de excitação para as bandas de emissão provenientes dos estados  ${}^2\text{H}_{11/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$  (verde),  ${}^4\text{F}_{9/2}$  (vermelho) e  ${}^2\text{H}_{9/2}$  (violeta).

Para as emissões verde e vermelha, os valores dos declives obtidos a LT e à RT diferem significativamente, não só pelo valor absoluto mas pelo seu significado em termos do/s processo/s de UC envolvido/s. Um processo de UC requer no mínimo 2 fótons para ocorrer, pelo que valores inferiores a 2, como os obtidos à RT, são reveladores da existência de processos competitivos que despovoam os respetivos estados emissores, tal como observado anteriormente para a emissão violeta. No entanto, a LT esses declives são maiores do que 2 sugerindo a existência de processos de UC envolvendo 3 fótons para povoar os estados emissores ou a existência de um outro mecanismo paralelo e independente que, de alguma forma, esteja a povoar os estados emissores verdes simultaneamente ao processo de UC mas que envolva apenas 2 fótons. Independentemente do motivo, é claro que os processos que conduzem às emissões verdes e vermelha, são distintos.

### 5.1.3 Dependência da UCL com a temperatura local

Para determinar as energias de ativação dos processos que dão origem às emissões observadas, foram realizadas medidas de UCL variando a temperatura dos 83 aos 833 K, com excitação a  $110 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  em atmosfera de azoto. Os restantes detalhes experimentais serão apresentados mais à frente no subcapítulo dedicado à termometria. As intensidades apresentadas resultam do cálculo das áreas integradas para cada banda de emissão. Este cálculo foi realizado segundo um ajuste iterativo dos limites de integração de forma a contabilizar o alargamento das bandas com a temperatura e a respetiva sobreposição. É ilustrado na figura 5.4.(b) o método utilizado para minimizar as contribuições individuais de cada banda verde.

Na figura 5.4.(a), apresentam-se os espectros de UC dos estados emissores:  ${}^4\text{S}_{9/2}$ ,  ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2}$  e  ${}^2\text{H}_{9/2}$  em função da temperatura, onde é possível observar diferentes comportamentos de emissão.

Para descrever os comportamentos observados será utilizada uma equação de Arrhenius modificada\* {[60], [61] e [62]} para um (I) ou dois (II) processos de extinção:

$$(I): \frac{I(T)}{I_0} = \left(1 + \alpha \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)\right)^{-1} \quad (II): \frac{I(T)}{I_0} = \left(1 + \alpha_1 \exp\left(-\frac{E_{a_1}}{k_B T}\right) + \alpha_2 \exp\left(-\frac{E_{a_2}}{k_B T}\right)\right)^{-1} \quad (5.1)$$

onde  $I(T)/I_0$  é a intensidade de emissão em função da temperatura  $T$  normalizada ao máximo de emissão à temperatura  $T_0$ .  $\alpha_i = \tau_R/\tau_{NR}$ , é um parâmetro que se assume constante, associado á razão entre os tempos de vida radiativo ( $\tau_R$ ) e não radiativo ( $\tau_{NR}$ ).  $E_{a_i}$ , é a energia de ativação dos processos não radiativos e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. A equação (II) permite o ajuste numa gama larga de temperaturas, introduzindo-se duas energias de ativação que descrevam os processos não radiativos para baixas temperaturas ( $E_{a_1}$ ) e para altas temperaturas ( $E_{a_2}$ ). Através do valor destas energias é possível propor possíveis canais de transferência de energia não radiativos associados a cada emissão {[61], [62]}.

Na figura 5.5, apresenta-se a evolução com a temperatura da intensidade das bandas de emissão observadas, normalizados ao máximo de emissão da banda mais intensa composta pelas emissões dos estados  $^4S_{9/2}+^2H_{11/2}$ . Na tabela 5.1, são apresentados os valores dos parâmetros  $E_a$  e  $\alpha$  obtidos a partir do ajuste às intensidades de emissão dependentes da temperatura segundo as equações (5.1).(I) e/ou (II).

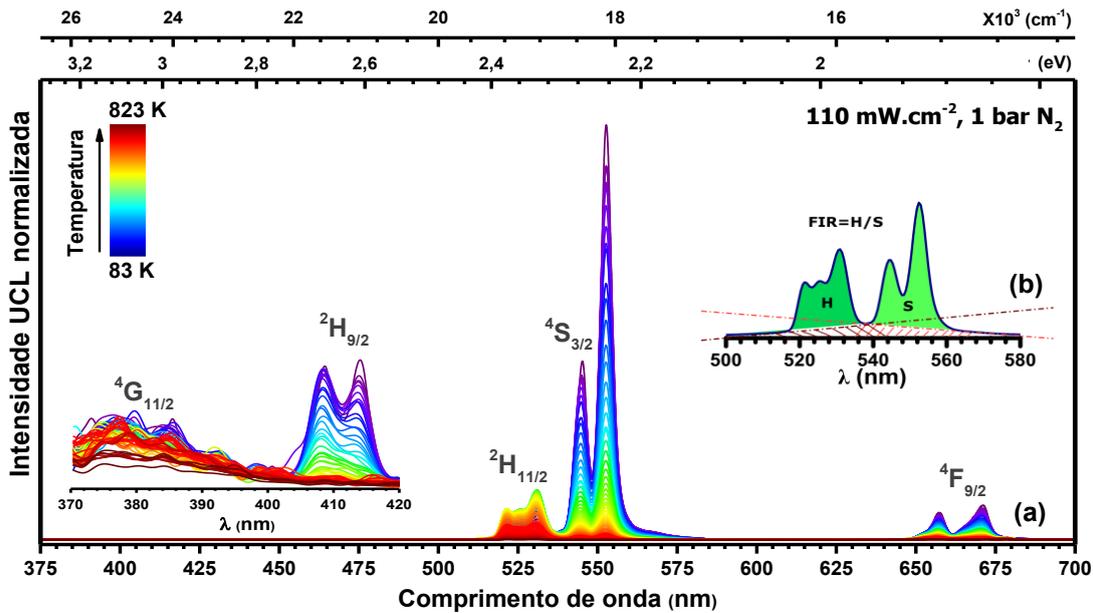


Figura 5.4. (a) Emissão por UC com a temperatura das bandas violeta, verdes e vermelhas sob uma densidade de excitação de 110 mW.cm<sup>-2</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub>. (b) Representação esquemática do método de determinação das áreas integradas sob as bandas de emissão.

Para todos os estados, exceto o  $^2H_{11/2}$ , a emissão tem um carácter de extinção refletindo uma diminuição exponencial da intensidade com o aumento da temperatura. O estado  $^2H_{11/2}$  só emite a partir de 100 K, apresentando um máximo aos 313 K com cerca de 17% da emissão da banda composta ( $^4S_{9/2}+^2H_{11/2}$ ). Esta caracteriza-se por ter um processo de ativação entre os 80 e os 313 K (ajuste I) e um de extinção para temperaturas superiores (ajuste II). Os restantes processos iniciam a sua extinção logo aos 83 K, com exceção da violeta que inicia aos 125 K.

\* Equação derivada a partir da contabilização dos processos radiativos e dos processos não radiativos termicamente ativados.

A banda de emissão dominante é aquela com origem nos estados  ${}^4S_{3/2} + {}^2H_{11/2}$ , seguida pela emissão do estado  ${}^4F_{9/2}$  com menor intensidade (7x). A emissão do estado  ${}^2H_{9/2}$  é a menos intensa, (1500x menos intensa), aumentado até aos 125 K e iniciando depois um processo de extinção. Os processos de extinção das bandas de emissão  ${}^4S_{3/2}$  e  ${}^2H_{9/2}$  possuem energias de ativação e razões  $\alpha = \tau_R/\tau_{NR}$  similares, indicando processos semelhantes que, para as temperaturas mais elevadas são largamente dominados por transições não radiativas (elevado valor de  $1/\alpha$ ), sendo esta última característica comum a todas as emissões observadas, tal como esperado.

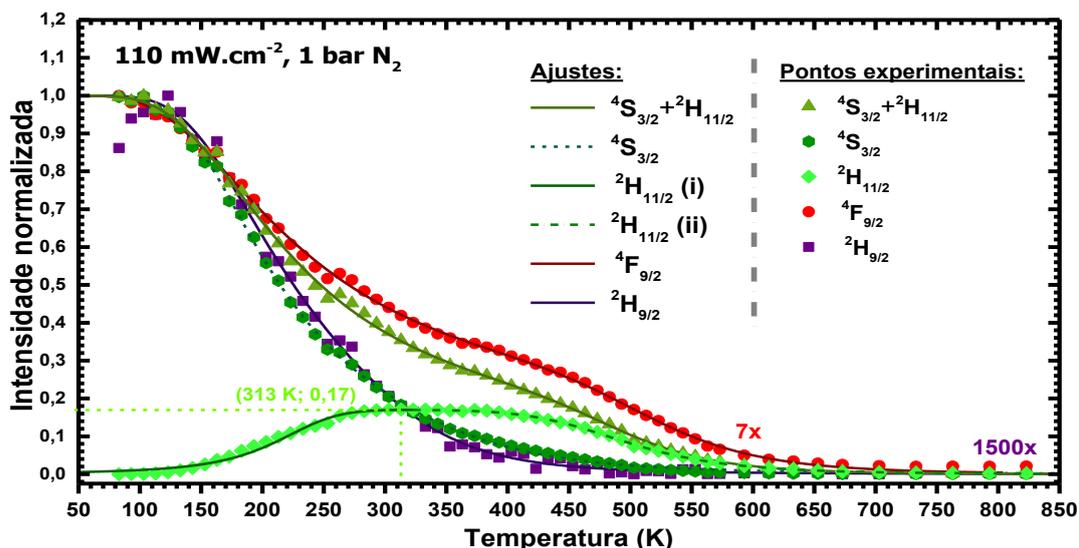


Figura 5.5. Dependência da intensidade das bandas de emissão dos estados: ( ${}^4S_{3/2} + {}^2H_{11/2}$ ),  ${}^4F_{9/2}$  e  ${}^2H_{9/2}$ , com a temperatura e respetivos ajustes.

Tipicamente os processos não radiativos são intermediados por um ou mais fonões da rede, logo a energia de ativação pode ser interpretada como a energia correspondente à “n” soma de fonões necessários ao processo. O fonão mais energético do YbAG tem  $867 \text{ cm}^{-1}$ , logo verifica-se que para as temperaturas mais altas, excetuando a banda  ${}^4F_{9/2}$ , todas as outras requerem processos de extinção mediados por vários fonões. Mesmo para a banda com maior energia do processo de extinção, o valor está próximo do número máximo de fonões habitualmente aceite como razoável nestes materiais ( $n = 5$ ).

Tabela 5.1. Parâmetros das equações I e/ou II obtidos pelo ajuste aos resultados experimentais.

Estado emissor	$E_{a_1} (\text{cm}^{-1})$	$\alpha_1$	$E_{a_2} (\text{cm}^{-1})$	$\alpha_2$
${}^4S_{3/2}$	$613 \pm 10$	$61 \pm 4$	$2250 \pm 150$	$(2 \pm 1) \times 10^4$
${}^2H_{11/2}$	(i) $1278 \pm 81$	$(4 \pm 2) \times 10^3$	---	---
	(ii) ---	---	$4075 \pm 50$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^5$
${}^4S_{3/2} + {}^2H_{11/2}$	$500 \pm 6$	$18,4 \pm 0,6$	$4693 \pm 343$	$(3 \pm 3) \times 10^6$
${}^4F_{9/2}$	$435 \pm 6$	$10,1 \pm 0,3$	$613 \pm 10$	$(8 \pm 6) \times 10^5$
${}^2H_{9/2}$	$628 \pm 44$	$54 \pm 17$	$2293 \pm 422$	$(6 \pm 10) \times 10^4$

Um resultado importante e potencialmente limitativo da gama de aplicabilidade em termometria é o fato de acima dos 600 K, a intensidade das bandas  ${}^4S_{3/2}$  e  ${}^2H_{11/2}$  ser de tal forma baixa que deverá apresentar um desafio instrumental no que toca à separação do ruído do sinal de

emissão. Adicionalmente, os comportamentos assintóticos das bandas ditam o fim da possibilidade de monitorar viavelmente o seu FIR (em termos de sinal, tem-se o equivalente a: 0/0).

#### 5.1.4 Processos de *upconversion* envolvidos na emissão verde

Pela sua importância para a aplicação em termometria ótica, explicam-se agora os processos e mecanismos que dão origem às emissões verdes dos TCL's. De referir que é impossível apresentar um resultado único e exato com as informações disponíveis recolhidas até agora, sendo necessário experiências complementares\* para o fazer. No entanto os resultados obtidos permitem fazer uma estimativa do caminho mais provável.

Considerando que a incorporação de Mo: (1) provocou uma possível contração da rede, por ter sido incorporado em quantidade deficiente, logo tem-se uma promoção de processos do tipo CSU; (2) criou um contínuo de estados próximos do hiato de energias do YbAG e uma banda de absorção associada ao Yb que diminui mais do que esperado pela quantidade de Yb retirada da rede, sugerindo a criação de defeitos estruturais (dímeros de Yb e Mo) na rede do YbAG com propriedades óticas mistas do ião Yb e Mo. Tem-se ainda que: (4) existe uma similaridade muito grande nos processo de extinção da emissão dos estados  $^4S_{3/2}$  e  $^2H_{9/2}$ , sendo a emissão deste último muito menos intensa que a do primeiro; (5) que os processos de extinção dos estados ( $^4S_{3/2}+^2H_{11/2}$ ) e  $^4F_{9/2}$  têm uma forma semelhante mas a emissão do primeiro é muito mais intensa; (6) que a baixas temperaturas são necessário 3 fotões de IV enquanto que a altas temperaturas bastam 2 evidenciando diferentes mecanismos de UC consoante a temperatura e (7) que as energias de ativação dos processos de extinção envolvem vários fonões. Propõe-se que os processos de UC sigam os mecanismos descritos de seguida.

Para a temperatura ambiente o mecanismo de UC para a emissão verde é descrito por: Yb:  $^2F_{7/2} \rightarrow GSA |Yb,Mo>_1^\dagger \rightarrow ESA |Yb,Mo>_2 \rightarrow HESET Er: ^4F_{7/2} \rightarrow NRD^\ddagger \rightarrow ^2H_{11/2}+^2S_{3/2}$  após o qual os estados emissores verdes emitirão com intensidades dependentes da distribuição das suas populações com a temperatura. Este processo é idêntico ao proposto por Dong, podendo ser consultado em [8]. Já para baixas temperaturas, os mecanismos de emissão por UC são descritos segundo: Yb:  $^2F_{7/2} \rightarrow GSA |Yb,Mo>_1 \rightarrow ESA |Yb,Mo>_2$  ou CSU  $\rightarrow ESA$  ou CSU  $|Yb,Mo>_{CA}^\S \rightarrow NRD Er: ^4F_{7/2} \rightarrow NRD \rightarrow ^2H_{11/2}+^2S_{3/2}$  seguido da consecutiva emissão dependente da distribuição da população com a temperatura.

---

\* Absorção do IV vibracional para identificar o composto formado pelo Mo, tempos de vida para clarificar o mecanismo de UC envolvido e medidas de eficiência absoluta das emissões observadas.

† Estados mistos formados pelos estados de energia dos iões Yb e Mo, ( $|Yb,Mo>_1$ , estado misto próximo do estado excitado do Yb<sup>3+</sup> ( $^4F_{5/2}$ ) e  $|Yb,Mo>_2$ , estado misto próximo do estado virtual do Yb<sup>3+</sup> ( $2x^4F_{5/2}$ ).

‡ NRD: decaimento não radiativo.

§ *Continuum* de estados formados pela sobreposição dos estados de energia dos iões Yb e Mo, localizados na cauda de absorção do hiato do YbAG ( $|Yb,Mo>_{CA}$ ).

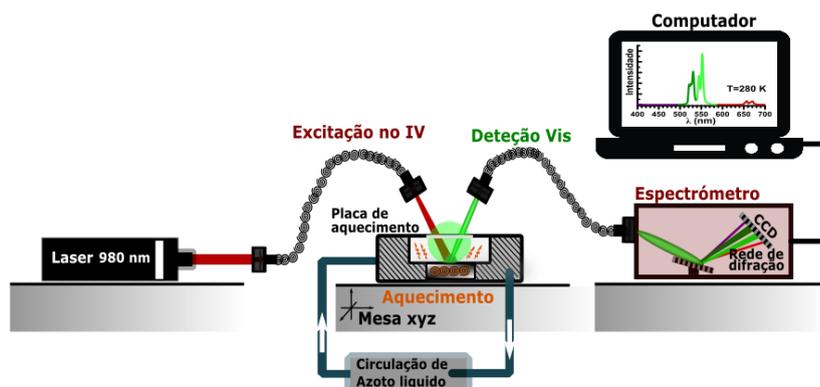
## 5.2 Propriedades termométricas do YbAG:Er:Mo

Após a caracterização estrutural, ótica e térmica da amostra de YbAG:Er:Mo será agora analisada a sua aplicação como elemento sensor num sistema de termometria por FIR.

Não é possível desenvolver corretamente nenhum sensor sem que sejam realizadas as devidas calibrações as quais garantam a sua correta operabilidade e viabilidade. Em adição, a sua calibração permite obter as suas figuras de mérito, as quais o caracterizam como sensor, ditando as suas limitações e condições de operabilidade.

### 5.2.1 Calibração e características do termómetro

Para realizar as medidas de calibração da amostra CMoII12, utilizou-se o aparato experimental ilustrado na figura 5.6. Para a excitação no IV, foi usado um díodo laser de estado sólido contínuo (cw) da Roithner 980±5 nm com densidade de excitação fixa aos 110 mW.cm<sup>-2</sup> de intensidade e acoplado a uma fibra ótica\* e aos respetivos colimadores. Para aquecer a amostra em ambiente controlado (atmosfera em fluxo de azoto), foi usada uma célula Peltier acoplada a uma câmara com uma janela ótica de quartzo por sua vez ligada a um circuito de azoto liquido responsável pelas medidas a baixas temperaturas (sistema integrado da LINKAM THM3600). A deteção foi feita através de um colimador acoplado por fibra ótica guiada até ao espectrómetro ANDOR iccd (modelo DH-520, P46 revestido a fósforo, *slit* de entrada com 100 µm) com a sua *grating* de 400 linhas/mm centrada nos 600 nm. Este encontra-se ligado ao computador, o qual permite realizar a aquisição em tempo real num *software* próprio da marca.



**Figura 5.6.** Montagem experimental utilizada para as calibrações em termometria da amostra CMoII12 para baixas temperaturas arrefecido a azoto liquido e para altas temperaturas aquecida através de uma célula de Peltier.

Um sensor FIR é caracterizado por uma função exponencial que relaciona, neste caso<sup>†</sup>, a razão de intensidades entre as áreas integradas das bandas de emissão verde  ${}^2\text{H}_{11/2}$  /  ${}^4\text{S}_{3/2}$ , como aquela obtida para a amostra CMoII12 e apresentadas na figura 5.7.(a). Os espectros que dão origem a esta calibração foram apresentados no subcapítulo anterior, figura 5.5.(a), durante os estudos da

\* Colocada para uniformizar a excitação numa mancha circular concêntrica, pois o laser utilizado possui um ponto de laser quadrado composto por 3 riscas luminosas.

<sup>†</sup> Este tipo de técnica possibilita a obtenção de várias funções de calibração FIR recorrendo a razões de intensidade entre combinações entre bandas, como por exemplo:  ${}^4\text{S}_{3/2}/{}^4\text{F}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}/{}^4\text{F}_{7/2}$ ,  ${}^2\text{H}_{9/2}/{}^4\text{S}_{3/2}$  etc. É possível encontrar ainda na literatura quem realize FIR's entre microestados da mesma banda, do tipo:  $S_{\perp}/S_{\parallel}$  [16].

emissão em UC com a temperatura. Na figura 5.7.(a) é possível observar respetivamente, as fotografias da amostra CMoll12 a emitir sob excitação IV (980 nm) (i) e sob iluminação natural (ii).

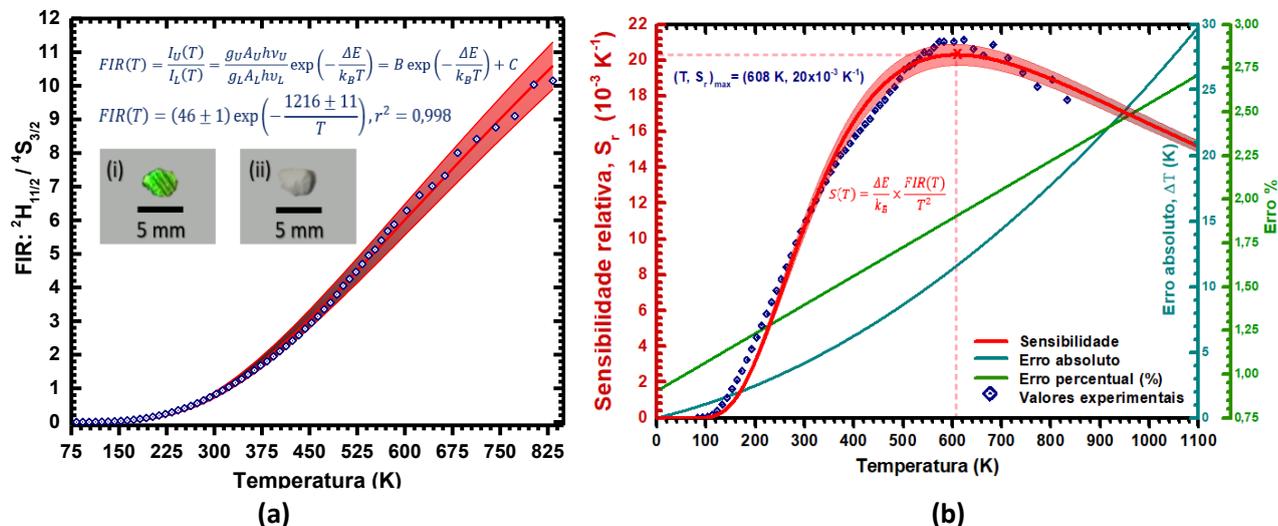


Figura 5.7. (a) Razão de intensidades entre as bandas:  ${}^2H_{11/2} / {}^4S_{3/2}$ . Em (i) e em (ii) são apresentadas respetivamente, as fotografias da pastilha da amostra CMoll12 iluminada com laser 980 nm (i) e à luz natural (ii). (b) São apresentadas a sensibilidade e os respetivos erros resultantes da determinação da função de calibração apresentada em (a). As manchas a cor vermelha indicam a precisão dos resultados.

Através do ajuste do FIR à equação (2.3) (apresentada na figura), obtêm-se os respetivos parâmetros:  $46 \pm 1$  e  $1216 \pm 11$ , para o coeficiente pré exponencial (B) e para o expoente ( $\Delta E/k$ ) pertencentes à função exponencial que caracteriza o FIR. Do expoente é possível obter o valor de separação de energias entre os estados emissores termicamente acoplados:  $845 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ . Da separação de energias orbitada pelo espectro de absorção, tem-se um valor de  $670 \text{ cm}^{-1}$ . Da equação (2.10), obtêm-se um  $\delta = 20,7 \%$ , indicativo da ocorrência de processos de transferência de energia paralelos ao povoamento térmico entre os TCL's. Na mesma figura, em (b), são apresentadas a sensibilidade e o erro absoluto/percentual obtidos para este fósforo, ambos dependentes da temperatura. A sensibilidade máxima do termómetro ocorre aos 608 K e possui um valor de  $(20 \pm 1) \times 10^{-3} K^{-1}$ . Este termómetro funciona numa gama larga de temperaturas (largura da gama: 750 K) entre os 83 (-190 °C) e os 833 K (560 °C) com respetivamente, 1 (1%) a 19 K (2%) de erro.

Comparativamente com o único trabalho publicado para este material, Dong *et. al.* obtiveram uma gama de caracterização inferior e acima da temperatura ambiente, dos 295 aos 973 K (largura da gama: 680 K) e com uma sensibilidade máxima inferior a  $5 \times 10^{-3} K^{-1}$  (4x menor).

# Capítulo 6

## Conclusões e perspectivas futuras

Nesta Dissertação reporta-se pela primeira vez a síntese, pelo método de autocombustão em solução (SCS), da granada de itérbio e alumínio (YbAG) dopada com érbio e codopada com molibdénio. Em particular demonstrou-se a possibilidade de sintetizar este composto quaternário com excelentes propriedades estruturais após um tratamento térmico a 1200 °C, bem como as suas boas propriedades opto térmicas podendo ser utilizado como sonda em termometria ótica por UC.

De fato, mostrou-se que após a síntese, a fase YbAG domina em todas as amostras produzidas (YbAG, YbAG:Er, YbAG:Er:Mo), no entanto o tratamento térmico permite por um lado, aumentar a cristalinidade, mantendo o tamanho de cristalite próximo dos 200 nm e por outro, eliminar os restos de reagentes não consumidos totalmente durante a reação, descontaminando o material produzido, particularmente nas amostras dopadas. Os fósforos são compostos por pós aglomerados porosos e densos constituídos por partículas submicrométricas. Os tratamentos térmicos realizados viabilizaram a utilização destes fósforos em aplicações termométricas. Contudo, nas amostras codopadas com Mo, observaram-se perdas de Mo durante os processos de síntese por SCS, as quais são intensificadas durante o tratamento térmico a 1200 °C. Nestas amostras, foram identificadas fases secundárias possivelmente associadas à formação de compostos envolvendo óxidos de Yb, Al e Mo, e observou-se uma ligeira contração da rede do YbAG devida à ausência de iões de Mo, previstos incorporarem as posições dos iões de Yb na rede.

A incorporação de Er<sup>3+</sup> foi confirmada pelas medidas óticas e verificou-se que a codopagem com Mo aumenta em várias ordens de grandeza a emissão verde, composta por dois TCL's, os quais podem ser usados para monitorar a temperatura local pelo método FIR. As medidas de UCL permitiram escolher as amostras em função da maior razão G/R, maior separação das bandas H/S e maior intensidade relativa, tendo sido selecionada a amostra codopada com Mo, tratada termicamente a 1200 °C e sintetizada a partir do precursor MoO<sub>3</sub>.

Os estudos de absorção, PL, PLE, dependência da emissão com a densidade de excitação em IV e com a temperatura, permitiram descrever os mecanismos envolvidos na emissão por UC sendo estes distintos à temperatura ambiente e a baixa temperatura. Estes são mediados por estados mistos provenientes dos níveis dos iões de Yb e de Mo através de processos de UC cooperativos.

Finalmente, mostram-se as potencialidades do sistema YbAG:Er:Mo como sensor de temperatura ótica funcionando numa gama larga de temperaturas (750 K) entre os 83 (-190 °C) e os 833 K (560 °C), com uma sensibilidade máxima de 20 x10<sup>-3</sup> K<sup>-1</sup>, aos 608 K.

No âmbito deste trabalho será relevante continuar a estudar a dinâmica da reação SCS na codopagem com Mo e verificar a sua reprodutibilidade. Para o estudo da morfologia, será interessante realizar TEM nos pós sintetizados. Para compreender as alterações do hiato do YbAG com a codopagem, deverão ser realizadas medidas de FTIR para identificar a presença de eventuais impurezas associadas ao dímero Yb<sup>3+</sup>(Er<sup>3+</sup>) – MoO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Seria muito útil realizar no futuro medidas de PL e PLE no IV, medidas de eficiência quântica e tempos de vida para possibilitar uma correta definição dos processos de UC envolvidos no YbAG-Er-Mo. Estudos preliminares mostraram ainda o potencial deste fósforo na capacidade de medir a pressão através do registo do aquecimento local induzido pelo laser de IV, possibilitando uma futura aplicação em sensores de pressão. Conseguindo uma reprodutibilidade e escalabilidade da síntese destes fósforos, ter-se-á condições para a realização de uma prototipagem e um consequente patenteamento deste termómetro.

# Bibliografia

- [1] F. Zhang, *Photon upconversion nanomaterials*, vol. 44. Springer, **2015**.
- [2] L. Carlos and F. Palacio, "Thermometry at the Nanoscale: Techniques and Selected Applications," Royal Society of Chemistry, **2015**.
- [3] C. Brites *et al.*, "Thermometry at the nanoscale," *R. Soc. Chem.*, vol. 4, p. 4799–4829 |, **2012**.
- [4] X. Wang *et al.*, "Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors," *R. Soc. Chem.*, vol. 5, no. 105, pp. 86219–86236, **2015**.
- [5] F. Auzel, "Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids," *Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 1, pp. 139–173, **2004**.
- [6] X. Huang, S. Han, W. Huang, and X. Liu, "Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 1, pp. 173–201, **2013**.
- [7] H. Dong, L. D. Sun, and C. H. Yan, "Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications," *R. Soc. Chem.*, vol. 44, no. 6, pp. 1608–1634, **2015**.
- [8] B. Dong, B. Cao, Y. He, Z. Liu, Z. Li, and Z. Feng, "Temperature sensing and in vivo imaging by molybdenum sensitized visible upconversion luminescence of rare-earth oxides," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 15, pp. 1987–1993, **2012**.
- [9] Ł. Marciniak, "Synthesis and luminescent properties of nanocrystalline , stoichiometric phosphors of rare earth ions," Warsaw University of Technology, Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences, **2014**.
- [10] J. G. Solé, L. E. Bausá, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain: Jonh Wiley & Sons, Ltd, **2005**.
- [11] C. Altavilla, *Upconverting Nanomaterials - Perspectives, Synthesis, and Applications*. IPCB CNR Institute for Polymers, Composites and Biomaterials - Italy: CRC Press, **2017**.
- [12] M. Pollnau *et al.*, "Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems," *Am. Phys. Soc.*, vol. 61, no. 5, pp. 3337–3346, **2000**.
- [13] W. M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Phosphor handbook*, 2nd ed. CRC Press, **2007**.
- [14] Z. P. Li, B. Dong, Y. Y. He, B. S. Cao, and Z. Q. Feng, "Selective enhancement of green upconversion emissions of Er 3+:Yb 3Al 5O 12 nanocrystals by high excited state energy transfer with Yb 3+Mn 2+ dimer sensitizing," *J. Lumin.*, vol. 132, no. 7, pp. 1646–1648, **2012**.
- [15] B. Cao *et al.*, "Multiple temperature effects on up-conversion fluorescences of Er3+ Yb3+ Mo6+ codoped TiO2 and high thermal sensitivity," *AIP Adv.*, vol. 5, pp. 2158–3226, **2015**.
- [16] B. Cao *et al.*, "Multiple temperature-sensing behavior of green and red upconversion emissions from stark sublevels of Er3+," *Sensors*, vol. 15, no. 12, pp. 30981–30990, **2015**.
- [17] M. Kreye *et al.*, "Spectroscopic studies of high-temperature processes in solids," *Solid State Ionics*, vol. 172, pp. 173–179, **2004**.
- [18] D. Peters *et al.*, "High quantum efficiency YbAG-crystals," *J. Lumin.*, vol. 125, no. 1–2, pp. 238–247, 2007.
- [19] T. C. May-Smith and R. W. Eason, "Comparative growth study of garnet crystal films fabricated by pulsed laser deposition," *J. Cryst. Growth*, vol. 308, no. 2, pp. 382–391, **2007**.
- [20] K. Papagelis, G. Kanellis, S. Ves, and G. A. Kourouklis, "Lattice Dynamical Properties of the Rare Earth Aluminum Garnets (RE3Al5O12)," *Phys. Status Solidi*, vol. 233, no. 1, pp. 134–150, **2002**.
- [21] K. Beil *et al.*, "Thermal and laser properties of Yb:LuAG for kW thin disk lasers.," *Opt. Express*, vol. 18, no. 20, pp. 20712–20722, **2010**.
- [22] Y. Zhou, H. Xiang, and Z. Feng, "Theoretical Investigation on Mechanical and Thermal Properties of a Promising Thermal Barrier Material: Yb3Al5O12," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 7, pp. 631–638, **2014**.
- [23] O. Fabrichnaya *et al.*, "New experimental investigations of phase relations in the Yb2O3–Al2O3 and ZrO2–Yb2O3–Al2O3 systems and assessment of thermodynamic parameters," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 10, pp. 2855–2871, **2015**.

- [24] O. Fabrichnaya and H. J. Seifert, "Thermodynamic assessment of the ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system," *Calphad*, vol. 34, no. 2, pp. 206–214, **2010**.
- [25] X. Wang, H. Xiang, X. Sun, J. Liu, F. Hou, and Y. Zhou, "Synthesis, characterization, and sintering behavior of Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> powders," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 1735–1742, **2015**.
- [26] M. Kaczkan, M. Borowska, M. Malinowski, T. Łukasiewicz, and K. Kołodziejek, "Up-conversion mechanisms in Er<sup>3+</sup> doped YbAG crystals," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 246, no. 7, pp. 1677–1685, **2009**.
- [27] V. Peters, "Growth and Spectroscopy of Ytterbium-Doped Sesquioxides," Universität Hamburg, **2001**.
- [28] T. Hlasek, "Physical vapor deposition of Er<sub>3</sub>Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> thin films from sol-gel derived targets," *Ceram. - Silikaty*, vol. 60, no. 4, pp. 1–9, **2016**.
- [29] S. L. González-cortés and F. E. Imbert, "Applied Catalysis A : General Fundamentals , properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis ( SCS )," *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 452, pp. 117–131, **2013**.
- [30] A. Kopp Alves et al., *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*. Springer, **2013**.
- [31] K. C. Patil, M. S. Hegde, T. Rattan, and S. T. Aruna, *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials - Combustion Synthesis, Properties and Applications*. **2008**.
- [32] M. Agthe, "Rare Earth Oxide Nanopowder (RE = Nd, Eu, Gd, Ho, Y, Yb) by Combustion Synthesis, Sulfation and Calcination," Luleå University of Technology. **2012**.
- [33] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, and K. V. Manukyan, "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials," *Chem. Rev.*, **2016**.
- [34] S. R. Jain, K. C. Adiga, and V. R. Pai Verneker, "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures," *Combust. Flame*, vol. 40, no. C, pp. 71–79, **1981**.
- [35] F. Li, J. Ran, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, "Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion," *Nanoscale*, vol. 7, no. 42, pp. 17590–17610, **2015**.
- [36] C. F. Xu et al., "Chemical combustion synthesis and up-conversion properties of Er<sup>3+</sup> doped Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> powder," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 32, no. 9, pp. 1188–1192, **2010**.
- [37] K. Laishram, R. Mann, and N. Malhan, "Single step synthesis of yttrium aluminum garnet (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) nanopowders by mixed fuel solution combustion approach," *Ceram. Int.*, vol. 37, pp. 3743–3746, **2011**.
- [38] L. E. Shea, J. McKittrick, O. A. Lopez, and E. Sluzky, "Synthesis of Red-Emitting, Small Particle Size Luminescent Oxides Using an Optimized Combustion Process," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, no. 12, pp. 3257–3265, **1996**.
- [39] M. S. Refat, S. A. Sadeek, and S. M. Teleb, "Reactions Of Urea With Oxides Of Mo(VI), V(V) And Se(IV), At High Temperature," *J. Argentine Chem. Soc.*, vol. 92, no. 4–6, pp. 23–29, **2004**.
- [40] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill Companies, Inc., **2003**.
- [41] D. Parviz et al., "Synthesis and characterization of MoO<sub>3</sub> nanostructures by solution combustion method employing morphology and size control," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 12, no. 4, pp. 1509–1521, **2010**.
- [42] J. F. C. Carreira, N. Ben Sedrine, T. Monteiro, and L. Rino, "YAG:Dy - Based single white light emitting phosphor produced by solution combustion synthesis," *J. Lumin.*, vol. 183, pp. 251–258, **2017**.
- [43] G. He, L. Mei, L. Wang, G. Liu, and J. Li, "Synthesis and Luminescence Properties of Nano-/Microstructured Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> Microspheres by Controlled Glass Crystallization," *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, pp. 5355–5361, **2011**.
- [44] Yoshio Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems*. Tohoku University: Springer, **2011**.
- [45] B. E. Warren, *X-ray Diffraction, 2<sup>a</sup>*. Dover publications, Inc., **1969**.
- [46] D. Schildhammer et al., "Synthetic Access to Cubic Rare Earth Molybdenum Oxides RE<sub>6</sub>MoO<sub>12-δ</sub> (RE = Tm–Lu) Representing a New Class of Ion Conductors," *Chem. Mater.*, p. acs.chemmater.6b03252, **2016**.
- [47] D. J. Gardiner, *Practical Raman Spectroscopy*, vol. 1, no. 1. Springer, **1989**.
- [48] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. John Wiley & Sons, **2005**.

- [49] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed. Elsevier, **2003**.
- [50] J. P. Larentzos, M. Roshdy, L. J. Criscenti, and H. C. Allen, "Aqueous divalent metal-nitrate interactions: hydration versus ion pairing," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 32, pp. 4793–801, **2008**.
- [51] E. A. C. Miranda, J. F. M. Carvajal, and O. J. R. Baena, "Effect of the Fuels Glycine, Urea and Citric Acid on Synthesis of the Ceramic Pigment ZnCr2O4 by Solution Combustion," *Mater. Res.*, vol. 18, no. 5, pp. 1038–1043, **2015**.
- [52] H. G. Hecht, "The Interpretation of Diffuse Reflectance Spectra," *J. Res. NBS A Phys. Ch.*, vol. 80, no. 4, pp. 567–583, **1976**.
- [53] X. Xu *et al.*, "Optical spectroscopy of Yb3Al5O12 single crystal," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 62, no. 1–3, pp. 645–648, **2005**.
- [54] W. Liu *et al.*, "Crystal growth and spectral properties of Yb3Al5O12," *J. Cryst. Growth*, vol. 331, no. 1, pp. 83–86, **2011**.
- [55] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *Phys. Status Solidi*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, **1966**.
- [56] O. Stenzel, *The Physics of Thin Film Optical Spectra - An Introduction*. Springer, **2005**.
- [57] Y.-N. Xu and W. Y. Ching, "Electronic structure of yttrium aluminum garnet Y3Al5O12," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 16, pp. 10530–10535, **1999**.
- [58] H. Q. Wang *et al.*, "A new crystal phase molybdate Yb2Mo4O15: The synthesis and upconversion properties," *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 32, no. 3, pp. 340–346, **2015**.
- [59] J. L. Wu *et al.*, "A new molybdate host material: Synthesis, upconversion, temperature quenching and sensing properties," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 16, pp. 18666–18673, **2016**.
- [60] V. M. Bachmann, "Studies on luminescence and quenching mechanisms in phosphors for light emitting diodes," Universiteit Utrecht, **2007**.
- [61] V. X. Ho *et al.*, "Photoluminescence quantum efficiency of Er optical centers in GaN epilayers," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. November 2016, p. 39997, **2017**.
- [62] J. Krustok, H. Collan, and K. Hjelt, "Does the low-temperature Arrhenius plot of the photoluminescence intensity in CdTe point towards an erroneous activation energy?," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 3, pp. 1442–1445, **1997**.
- [63] L. E. Shea, M. Collins, and D. Hirschfel, "Combustion Synthesis and Effects of Processing Parameters on Physical Properties of  $\alpha$ -Alumina," *Am. Ceram. Soc.*, **2000**.
- [64] W. W. Wendlandt and J. L. Bear, "Thermal decomposition of the heavier rare-earth metal nitrate hydrates: Thermobalance and differential thermal analysis studies," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 12, no. 1924, p. 276, **1960**.
- [65] P. M. Schaber *et al.*, "Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel," *Thermochim. Acta*, vol. 424, no. 1–2, pp. 131–142, **2004**.
- [66] A. Ashok *et al.*, "Cellulose assisted combustion synthesis of porous Cu–Ni nanopowders," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 36, pp. 28703–28712, **2015**.
- [67] W. Chen, F. Li, and J. Yu, "Salt-assisted combustion synthesis of highly dispersed perovskite NdCoO3 nanoparticles," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 2, pp. 397–400, **2007**.
- [68] K. C. Patil, S. T. Aruna, and T. Mimani, "Combustion synthesis: an update," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 6, no. 2002, pp. 507–512, **2003**.
- [69] X. Tian *et al.*, "Investigation of anomalous upconversion luminescence in YbAG: Er, Mo," *Mater. Lett.*, vol. 123, pp. 48–50, **2014**.