



EMILLE MARTINAZZO RODRIGUES

**PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE MEMBRANAS DE
POLIDIMETILSILOXANO CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE FLUORETO DE
LANTÂNIO DOPADO COM ÍONS LANTANÍDEOS.**

CAMPINAS

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

EMILLE MARTINAZZO RODRIGUES

**PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE MEMBRANAS DE
POLIDIMETILSILOXANO CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE FLUORETO DE
LANTÂNIO DOPADO COM ÍONS LANTANÍDEOS.**

ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO APARECIDO SIGOLI

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM QUÍMICA NA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR EMILLE MARTINAZZO RODRIGUES E ORIENTADA PELO PROF.DR. FERNANDO
APARECIDO SIGOLI.**

ASSINATURA DO ORIENTADOR

CAMPINAS

2013

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR DANIELLE DANTAS DE SOUSA -
CRB8/6490 - BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

R618p

Rodrigues, Emille Martinazzo (1988-).
Propriedades luminescentes de membranas de
polidimetilsiloxano contendo nanopartículas de fluoreto
de lantânio dopado com íons lantanídeos / Emille
Martinazzo Rodrigues. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Fernando Aparecido Sigoli.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Terras raras. 2. Compostos de lantânio. 3.
Luminescência. 4. Nanopartículas I. Sigoli, Fernando
Aparecido. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Luminescent properties of polydimethylsiloxane membranes containing lanthanide-doped lanthanum fluoride nanoparticles

Palavras-chave em inglês:

Rare earths
Lanthanide compounds
Luminescence
Nanoparticles

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestra em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Fernando Aparecido Sigoli [Orientador]
Elizabeth Berwerth Stucchi
André Luiz Barboza Formiga

Data de defesa: 31/07/2013

Programa de pós-graduação: Química

“-Eis o meu segredo. É muito simples: só se vê bem com o coração. O essencial é invisível aos olhos.”

O pequeno príncipe - Antoine de Saint-Exupéry

“Dedico este trabalho a meu avô, Alcides Martinazzo, que não está mais entre nós, mas a quem tive o prazer de ter presente quando me tornei Química, quem sempre teve vontade de ver “as netas formadas”, de quem sempre tive orgulho e a quem tenho o prazer de dedicar meu título de mestre.”

Agradecimentos.

A Deus, por tudo.

Aos meus pais, Elaine e Daniel pelo carinho, compreensão, apoio, paciência e pelo amor inigualável com o qual me amaram e me criaram.

Ao professor Dr. Fernando Sigoli pela orientação, pelo incentivo, pela paciência, pela amizade, pela dedicação e por tudo que me ensinou pessoal e profissionalmente.

A toda a minha família, em especial às primas Geovana, Jamila, Carol e Thaíssa, e ao meu primo-irmão Jessé Andronic pelo carinho, pelas risadas, pelas conversas e pelas horas de descontração.

Aos meus amigos-irmãos Renata Siqueira, Tati, Andreo, Fernanda, Wesley, Teo, Thiago, Carol Kuchnier e Eliel Scaparo pela amizade, companheirismo, pelas conversas, pelas idéias, por todo o apoio e carinho.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Funcionais (LMF) e ao professor Dr. Italo Odone Mazali pelas discussões produtivas, idéias, e momentos de descontração.

Aos grandes amigos Rafael e Jorge e às grandes amigas Gabi, Cris, Débora e Sabrina por compartilharem comigo todos os momentos fáceis e difíceis durante estes dois anos, pelas palavras e gestos amigos, pelo carinho, risadas, sorvetes/batatas/chocolates e por estarem sempre presentes quando mais precisei.

Aos amigos/amigas Amanda, Juliana, Pedro Rollo, Sérgio, Cecília, Victor Quito e Pedro Lopes por todo o apoio e amizade.

A todos os funcionários e técnicos do Instituto de Química da Unicamp, em especial às técnicas Cláudia Martelli, Milene Martins e Márcia Antonelli pela grande ajuda nas análises espectroscópicas.

Ao Instituto de Química e à Unicamp pela oportunidade do mestrado e ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para este trabalho.

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome: Emille Martinazzo Rodrigues

Data de nascimento: 14 de abril de 1988

RG: 43.618.315-8

CPF: 368.451.928-63

Email: milli.martinazzo@gmail.com

Formação acadêmica

2007-2011 Graduação – Bacharelado em Química Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, São Paulo, Brasil.

Publicações

Rodrigues, E. M.; Souza, E. R.; Monteiro, J. H. S. K.; Gaspar, R. D. L.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. “Non-stabilized europium-doped lanthanum oxyfluoride and fluoride nanoparticles well dispersed in thin sílica films.” J. Mater. Chem., 2012, 22, 24109-24123.

Gaspar, R. D. L.; Rodrigues, E. M.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. “Luminescent properties of passivated europium(III)-doped rare earth oxide sub-10 nm nanoparticles.” RSC Advances, 2012, 3, 2794-2801.

Trabalhos apresentados em congressos nacionais

Rodrigues, E. M.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. “Estudo espectroscópico de pdms contendo nanopartículas de LaF₃ dopadas com íons lantanídeos.” 36^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia-SP.

Rodrigues, E. M.; Souza, E. R.; Monteiro, J. H. S. K.; Gaspar, R. D. L.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. “Non-stabilized Eu(III)-doped lanthanum oxyfluoride and fluoride nanoparticles well dispersed in thin sílica films.” Advanced School on Materials for Photonic Applications, 2012, Araraquara-SP.

Rodrigues, E. M.; Gaspar, R. D. L.; Souza, E. R.; Monteiro, J. H. S. K.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. “Membranas de polidimetilsiloxano contendo nanopartículas de $\text{LaF}_3\text{:Eu(III)}$ estabilizadas em oleilamina.” 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia-SP.

Rodrigues, E. M.; Souza, E. R.; Gaspar, R. D. L.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. “Propriedades ópticas de nanopartículas de $\text{LaF}_3\text{:Eu(III)}$ dispersas em membranas de polidimetilsiloxano.” 5º Encontro Nacional sobre Terras Raras, João Pessoa-PB.

Rodrigues, E. M.; Gaspar, R. D. L.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. “Oxifluoreto de lantânio dopado com Eu(III) em filmes finos de sílica.” 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis-SC.

Rodrigues, E. M.; Gaspar, R. D. L.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. “Preparação e caracterização de fluoreto e oxifluoreto de lantânio dopados com Eu(III) .” 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia-SP.

Rodrigues, E. M.; Belini, T. C.; Gaspar, R. D. L.; Sigoli, F. A. “Preparação de óxido de lantânio via precipitação homogênea em mistura de solventes.” 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza-CE.

Trabalhos apresentados em congressos internacionais

Rodrigues, E. M.; Sigoli, F. A. “Siloxane composites containing Eu(III) or Er(III)/Yb(III) -doped luminescent LaF_3 nanoparticles.” 245th American Chemical Society National Meeting, 2013, New Orleans-LA, USA. Apresentação oral.

Premiações

Prêmio de melhor poster apresentado na Escola Avançada em Materiais para Aplicação em Fotônica, 2012, UNESP- Araraquara-SP.

Resumo

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades espectroscópicas de membranas de polidimetilsiloxano (pdms) contendo nanopartículas de fluoreto de lantânio (LaF_3) dopadas com íons lantanídeos. Para isso, em um primeiro momento foi feita a caracterização e o estudo espectroscópico de nanopartículas de LaF_3 dopadas com o íon Eu(III) e estabilizadas com N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, oleilamina ou oleilamina/ácido oleico, a fim de escolher o melhor sistema para a co-dopagem com os íons Er(III) e Yb(III) e posterior dispersão no polidimetilsiloxano. As nanopartículas estabilizadas com oleilamina apresentaram os melhores resultados espectroscópicos e de dispersão no pdms e, portanto, foi o sistema escolhido para co-dopagem com Er(III) e Yb(III) . Em seguida, foi feito o estudo espectroscópico dessas nanopartículas co-dopadas com Er(III) e Yb(III) a fim de verificar se as mesmas apresentavam propriedades luminescentes desejáveis para aplicação em fotônica. Tanto as nanopartículas dopadas com Eu(III) quanto as nanopartículas co-dopadas com Er(III) e Yb(III) estabilizadas com oleilamina foram dispersas em polidimetilsiloxano. A reticulação da cadeia de pdms foi feita utilizando diferentes proporções entre dois reticulantes: tetravinilsilano e divinilbenzeno, permitindo assim o ajuste do valor do índice de refração do material híbrido obtido. As nanopartículas apresentaram boa dispersibilidade no pdms resultando em membranas transparentes, termicamente estáveis até aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$ e com índice de refração variável dependendo das proporções entre os reticulantes utilizados. Por fim realizou-se um estudo sistemático de luminescência compreendendo emissão Stokes e anti-Stokes desses materiais.

Abstract

In the present work the spectroscopic properties of polydimethylsiloxane (pdms) membranes containing lanthanide-doped lanthanum fluoride (LaF_3) nanoparticles were studied. In a first moment, Eu(III)-doped LaF_3 nanoparticles stabilized with N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, oleylamine or oleylamine/oleic acid were prepared and their spectroscopic properties were studied in order to find out the best system for subsequent co-doping with Er(III)/Yb(III) and dispersion in pdms. The oleylamine-stabilized nanoparticles show the best spectroscopic and dispersion results, and therefore they were chosen for co-doping with Er(III) and Yb(III) ions. The Er(III)/Yb(III) co-doped nanoparticles were studied in order to analyze their potential use as a material for photonic applications. Eu(III)-doped and Er(III)/Yb(III) co-doped LaF_3 nanoparticles stabilized with oleylamine were dispersed in pdms. The crosslinking of pdms network was done using different ratios between two types of crosslink molecules: tetravinylsilane (tvs) and divinylbenzene (dvb) allowing the control of the resulting material refractive index. The nanoparticles were well dispersed into the pdms matrix and the resulting hybrid membranes were transparent and thermally stable up to 300 °C with variable refractive index depending on the ratio of used crosslink molecules. A systematic luminescence spectroscopy was done including Stokes and anti-Stokes emissions of these materials.

Índice

Lista de Tabelas.....	xxi
Lista de Figuras.....	xxiii
Capítulo I - Introdução.....	1
I.1. Luminescência e estrutura eletrônica de íons lantanídeos.....	3
I.2. Nanopartículas luminescentes de LaF ₃ dopado com íons lantanídeos.....	15
I.3. Materiais híbridos de siliconas.....	21
I.4. Guias de onda amplificadores com filmes finos de sílica.....	27
Capítulo II - Objetivos.....	31
Capítulo III - Parte Experimental e Caracterizações.....	35
<u>III.1. Síntese das nanopartículas de LaF₃</u>	37
III.1.1. Nanopartículas estabilizadas com N,N-dimetilacetamida (dma) e N,N-dimetilformamida (dmf).....	37
III.1.2. Nanopartículas estabilizadas com oleilamina ou com oleilamina/ácido oleico.....	38
<u>III.2. Síntese das membranas de polidimetilsiloxano (pdms) contendo as nanopartículas de LaF₃</u>	40
<u>III.3. Caracterização das amostras</u>	40
III.3.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).....	40
III.3.2. Espectroscopia Raman Confocal (Raman).....	41
III.3.3. Difractometria de raios X (XRD).....	41
III.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	41
III.3.5. Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial (TGA e DTA).....	42
III.3.6. Espectroscopia de absorção nas regiões do Ultravioleta-Visível e Infravermelho Próximo (UV-Vis-NIR).....	42
III.3.7. Acoplamento por prisma (m-lines).....	43
III.3.8. Espectroscopia de luminescência (LS).....	43
<u>III.4. Nomenclatura das amostras</u>	44
Capítulo IV - Resultados e Discussão.....	49
IV.1. Nanopartículas de LaF ₃ dopadas com Eu(III) e co-dopadas com Er(III)/Yb(III) estabilizadas com dma, dmf, oleilamina e oleilamina/ácido oleico.....	51
<u>IV.1.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)</u>	51
<u>IV.1.2. Espectroscopia Raman Confocal (Raman)</u>	55

<u>IV.1.3. Difractometria de raios X (XRD)</u>	57
<u>IV.1.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</u>	60
<u>IV.1.5. Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial (TGA e DTA)</u>	65
<u>IV.1.6. Espectroscopia de luminescência (LS)</u>	70
IV.2. Membranas de pdms contendo nanopartículas de LaF ₃ dopadas com Eu(III) e co dopadas com Er(III)/Yb(III) e estabilizadas com oleilamina.	115
<u>IV.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)</u>	116
<u>IV.2.2. Difractometria de raios X (XRD)</u>	118
<u>IV.2.3. Análise termogravimétrica (TGA)</u>	119
<u>IV.2.4. Espectroscopia de absorção nas regiões do Ultravioleta-Visível e Infravermelho Próximo (UV-Vis-NIR)</u>	121
<u>IV.2.5. Acoplamento por prisma (m-lines)</u>	123
<u>IV.2.6. Espectroscopia de luminescência (LS)</u>	125
Capítulo V - Conclusão e perspectivas	145

Lista de Abreviaturas

dma - N,N-dimetilacetamida

dmf – N,N-dimetilformamida

pdms – polidimetilsiloxano H-terminal

tvb - tetravinilsilano

dvb - divinilbenzeno

NP – nanopartículas

OL – oleilamina

O/A – ácido oleico

Lista de Tabelas

Tabela 1: Nomenclatura das amostras de nanopartículas isoladas (NP) de LaF_3 dopadas com íons terras raras.

Tabela 2: Nomenclatura das membranas de pdms contendo nanopartículas (NP) de LaF_3 dopadas com íons terras raras e estabilizadas com oleilamina.

Tabela 3: Atribuição das bandas observadas nos espectros da Figura 10.

Tabela 4: Atribuição das bandas observadas nos espectros da Figura 11.

Tabela 5: Valores do baricentro e largura à meia altura da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ do íon Eu(III) para as nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$.

Tabela 6: Parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ) e razão assimétrica (R_{12}) das amostras de LaF_3 dopadas com Eu(III) .

Tabela 7: Coeficientes de emissão espontânea radiativo (A_{rad}), não radiativo (A_{nr}), total (A_{tot}), tempos de vida (τ) e eficiência quântica (η) das amostras de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$.

Tabela 8: Valores de tempo de vida do nível emissor $^4\text{I}_{13/2}$ obtidos para as nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com $\text{Er(III)}/\text{Yb(III)}$ em diferentes proporções.

Tabela 9: Atribuição das bandas observadas nos espectros da Figura 35.

Tabela 10: Valores de índice de refração obtidos para as membranas de pdms reticuladas com tvs e dvb em diferentes proporções contendo as nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ e estabilizadas com oleilamina.

Tabela 11: Parâmetros de intensidade (Ω_λ) e razão assimétrica (R_{12}) das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina dispersas nas membranas de pdms reticuladas com diferentes reticulantes.

Tabela 12: Coeficientes de emissão espontânea radiativo (A_{rad}), não radiativo (A_{nr}), total (A_{tot}), tempos de vida (τ) e eficiência quântica (η) das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina e dispersas nas membranas de pdms reticuladas com diferentes reticulantes.

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de um íon luminescente em uma matriz hospedeira. (a) Energia absorvida pela matriz e transferida ao ativador. (b) Energia absorvida pelo próprio ativador. (c) Energia absorvida por um sensibilizador e transferida ao ativador. (d) Energia absorvida e emitida pela matriz.

Figura 2: Função de distribuição radial hidrogenóide para um lantanídeo (Ce) neutro (a). Função de distribuição radial hidrogenóide para um íon lantanídeo (Pr(III)) trivalente (b). Adaptados de Huang, C.⁴

Figura 3: Esquema representativo dos desdobramentos dos orbitais 4f em um íon lantanídeo (Ho(III)). Adaptado de Bartolo, B. D. e Forte, O.⁵

Figura 4: Níveis de energia dos íons Ln(III) dopados em um monocristal de LaF₃. Adaptado de Carnall, W. T. e colaboradores⁶.

Figura 5: Estrutura molecular do polidimetilsiloxano.

Figura 6: Exemplo de uma reação de reticulação do pdms com o reticulante tvs na presença de um catalisador de Pt(0)– catalisador de Karstedt resultando em uma rede polimérica tridimensional.

Figura 7: Estrutura molecular dos reticulantes utilizados na reação de hidrossililação do pdms. (a) tetravinilsilano (tvs). (b) p-divinilbenzeno (dvb).

Figura 8: Esquema ilustrativo da amplificação do sinal em 1550 nm em dispositivos amplificadores contendo o íon Er(III).

Figura 9: Esquema ilustrativo de um guia de onda planar preparado por fotolitografia.

Figura 10: Espectros vibracionais na região do infravermelho das nanopartículas de LaF₃:Eu(III). (a) nanopartículas estabilizadas com dma e dmf. (b) Nanopartículas estabilizadas com oleilamina e com oleilamina/ácido oleico. (c) Estrutura molecular dos estabilizantes utilizados: da esquerda para a direita – dma, dmf, oleilamina e ácido oleico. Os espectros dos precursores líquidos (dma, dmf, oleilamina, ácido oleico) foram feitos em janela de NaCl

enquanto que os espectros das amostras sólidas e do oleato de sódio foram feitos pela técnica de ATR.

Figura 11: Espectros Raman das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com dma, dmf, oleilamina e oleilamina/ácido oleico (obtidos com laser de 514 nm) bem como do LaF_3 bulk e $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ bulk para efeito de comparação (obtidos com laser de 632,8 nm).

Figura 12: Difractogramas de raios X das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com dma, dmf, oleilamina e oleilamina/ácido oleico. (a) Difractogramas completos. (b) Difractograma contendo apenas o pico de maior intensidade ilustrando o deslocamento deste pico nas amostras preparadas.

Figura 13: Geometria em torno do cátion La(III) na matriz de LaF_3 evidenciando o grupo pontual C_2 .

Figura 14: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com dma (a), dmf (b), oleilamina (c) e oleilamina/ácido oleico (d).

Figura 15: Distribuições de tamanho das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com dma (a), dmf (b), oleilamina (c) e oleilamina/ácido oleico (d).

Figura 16: Análises térmicas sob fluxo de ar sintético das amostras de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com dma (a), dmf (b), oleilamina (c) e com oleilamina/ácido oleico (d).

Figura 17: Análise térmica sob fluxo de nitrogênio da amostra de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ e estabilizada com oleilamina.

Figura 18: Espectros de excitação (a) e de emissão (b) da amostra LaFEubulk .

Figura 19: Espectros de excitação (a) e (c) e de emissão (b) e (d) das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com dma (a) e (b) e com dmf (c) e (d).

Figura 20: Espectros de excitação (a) e de emissão (b) e (c) das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina. Espectro de excitação (d) e de emissão (e) da oleilamina pura para comparação.

Figura 21: Espectros de emissão resolvidos no tempo das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina (a) incluindo os espectros com a emissão da oleilamina e (b) excluindo o espectro com a emissão da oleilamina. Variação da razão assimétrica com o tempo (c).

Figura 22: Espectros de excitação (a) e de emissão (b) e (c) das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina/ácido oleico.

Figura 23: Curvas de decaimento da intensidade de emissão do nível $^5\text{D}_0$ da amostra de LaFEubulk com excitação em 396 nm monitorando-se a emissão em 590 nm.

Figura 24: Curvas de decaimento da intensidade de emissão do nível $^5\text{D}_0$ das amostras de LaFEudma (a) e LaFEudmf (b) com excitação em 396 nm monitorando-se a emissão em 590 nm.

Figura 25: Curvas de decaimento da intensidade de emissão do nível $^5\text{D}_0$ das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ e estabilizadas com oleilamina (a) e (b) e com oleilamina/ácido oleico (c) e (d).

Figura 26: Diagrama de níveis de energia simplificado do par $\text{Er(III)}/\text{Yb(III)}$ ilustrando as emissões de conversão ascendente de energia no verde (525 e 545 nm) e no vermelho (650 nm), bem como a emissão do íon Er(III) na região do infravermelho próximo (1,53 a 1,55 μm). Adaptado de Elieseeva, S. V. e Bunzli, J. C. V.⁴¹.

Figura 27: Espectros de emissão das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er(III)}/\text{Yb(III)}$ e estabilizadas com oleilamina com diferentes proporções molares de co-dopagem com os íons Er(III) e Yb(III) .

Figura 28: Curvas de decaimento da intensidade de emissão do nível $^4\text{I}_{13/2}$ das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er(III)}/\text{Yb(III)}$ e estabilizadas com oleilamina nas diferentes proporções molares de Er/Yb (a) Er/Yb 1:1, (b) Er/Yb 1:2 e (c) Er/Yb 1:3.

Figura 29: Espectros de conversão ascendente de energia das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er(III)/Yb(III)}$ e estabilizadas com oleilamina na proporção molar Er/Yb 1:1 (a). Intensidade da emissão na região do verde e do vermelho em função da potência do laser de 980 nm utilizado como fonte de excitação (b).

Figura 30: Espectros de conversão ascendente de energia das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er(III)/Yb(III)}$ e estabilizadas com oleilamina na proporção molar Er/Yb 1:2 (a). Intensidade da emissão na região do verde e do vermelho em função da potência do laser de 980 nm utilizado como fonte de excitação (b).

Figura 31: Espectros de conversão ascendente de energia das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er(III)/Yb(III)}$ e estabilizadas com oleilamina na proporção molar Er/Yb 1:3 (a). Intensidade da emissão na região do verde e do vermelho em função da potência do laser de 980 nm utilizado como fonte de excitação (b).

Figura 32: Representação esquemática dos mecanismos envolvidos nas emissões de conversão ascendente de energia através da absorção de 2 fótons no infravermelho e emissão de 1 fóton no visível. (a) Mecanismo para emissão no verde. (b) Mecanismo para emissão no vermelho. Adaptado de Bomfim, F. A. e colaboradores⁶⁵.

Figura 33: Ilustração dos mecanismos de absorção sequencial de fótons (a) e APTE (b) para altas concentrações de íons Er(III) originando as emissões de conversão ascendente de energia na região do visível. Adaptado de Auzel, F⁶⁶.

Figura 34: Representação de uma proposta de mecanismo envolvido na emissão de conversão ascendente de energia através da absorção de 5 fótons no infravermelho e emissão de 2 fótons no visível. (a) Mecanismo para emissão no vermelho. (b) Mecanismo para emissão no verde.

Figura 35: Espectros vibracionais na região do infravermelho das membranas de pdms reticuladas com diferentes reticulantes contendo ou não as nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina.

Figura 36: Estruturas do polidimetilsiloxano-pdms (a) e dos reticulantes tetravinilsilano-tvs (b) e divinilbenzeno-dvb (c).

Figura 37: Difractogramas de raios X das membranas de pdms reticuladas com diferentes reticulantes e contendo nanopartículas de $\text{LaF}_3\text{:Eu(III)}$ estabilizadas em oleilamina.

Figura 38: Termogramas das membranas de pdms reticuladas com diversos reticulantes e contendo as nanopartículas de $\text{LaF}_3\text{:Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina.

Figura 39: Espectros de transmitância na região do UV-Vis-NIR das membranas de pdms reticuladas com diversos reticulantes e contendo nanopartículas de $\text{LaF}_3\text{:Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina. O símbolo * indica o ponto onde foi feita a correção do espectro.

Figura 40: Espectros de excitação (a) e de emissão (b, c) da membrana de pdms reticulada com tvs e contendo as nanopartículas de $\text{LaF}_3\text{:Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina.

Figura 41: Espectros de excitação (a) e de emissão (b, c) da membrana de pdms reticulada com a mistura tvs:dvb na proporção 1:1 e contendo as nanopartículas de $\text{LaF}_3\text{:Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina.

Figura 42: Espectros de excitação (a) e de emissão (b, c) da membrana de pdms reticulada com a mistura tvs:dvb na proporção 1:2 e contendo as nanopartículas de $\text{LaF}_3\text{:Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina.

Figura 43: Espectros de emissão da membrana de pdms reticulada com tvs contendo nanopartículas de $\text{LaF}_3\text{:Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina. (a) Incluindo os espectros com a emissão da parte orgânica e (b) excluindo os espectros com a emissão da parte orgânica. Variação da razão assimétrica com o tempo (c).

Figura 44: Curvas de decaimento da intensidade de emissão do nível $^5\text{D}_0$ do íon Eu(III) nas amostras de pdms reticulado com diferentes reticulantes, contendo nanopartículas de $\text{LaF}_3\text{:Eu(III)}$. (a) e (b) amostra reticulada apenas com tvs. (c) e (d) amostra reticulada com a mistura tvs:dvb 1:1. (e) e (f) amostra reticulada com a mistura tvs:dvb 1:2.

Figura 45: Estrutura do 4-terc-butil catecol presente como impureza no reagente divinilbenzeno utilizado na reticulação das membranas de pdms.

Figura 46: Espectros de emissão na região do infravermelho próximo das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er(III)/Yb(III)}$ estabilizadas com oleilamina dispersas nas membranas de pdms reticuladas com tvs:dvb na proporção 1:2.

Figura 47: Espectros de conversão ascendente de energia das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er(III)/Yb(III)}$ e estabilizadas com oleilamina na proporção molar Er/Yb 1:1 (a), Er/Yb 1:2 (b), Er/Yb 1:3 (c) dispersas nas membranas de pdms.

Capítulo I - Introdução

Este capítulo trata das propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos, bem como de nanopartículas inorgânicas luminescentes dopadas com estes íons. Em seguida, são descritas as propriedades químicas e possíveis aplicações de materiais híbridos originados pela dispersão de nanopartículas inorgânicas em siliconas e, por fim, as vantagens da preparação de guias de onda para amplificação óptica a partir de filmes de siliconas como alternativa aos guias de onda preparados a partir de filmes de sílica, justificando os estudos realizados neste trabalho.

I.1. Luminescência e estrutura eletrônica de íons lantanídeos.

Um material luminescente é definido como aquele que transforma algum tipo de energia (elétrica, eletromagnética, mecânica, química) em radiação eletromagnética. Este material pode ser uma molécula orgânica em solução, um complexo contendo um íon metálico, ou mesmo um sólido inorgânico. No caso de um sólido inorgânico, o sistema pode ser composto de uma matriz hospedeira, um íon ativador e em alguns casos, um íon sensibilizador também está presente. Estes sistemas são esquematizados na Figura 1 a seguir:

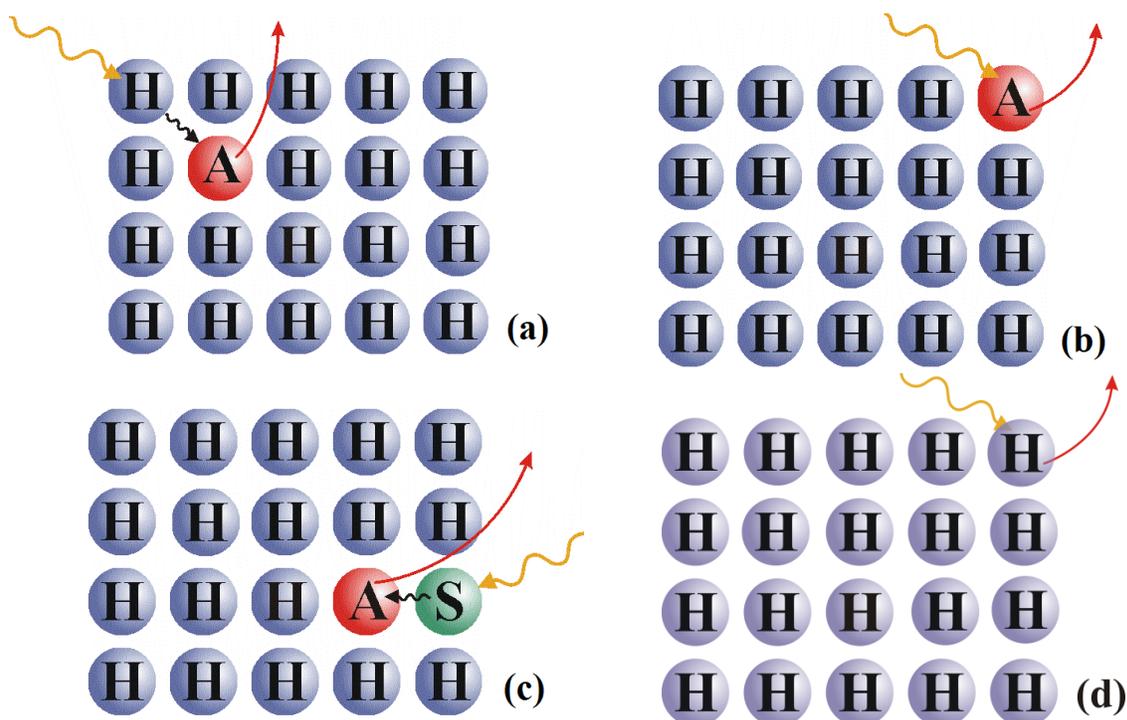


Figura 1: Esquema de um íon luminescente em uma matriz hospedeira. (a) Energia absorvida pela matriz e transferida ao ativador. (b) Energia absorvida pelo próprio ativador. (c) Energia absorvida por um sensibilizador e transferida ao ativador. (d) Energia absorvida e emitida pela matriz.

No caso da fotoluminescência, a radiação eletromagnética incidente no material pode ser absorvida pela matriz hospedeira, transmitida ao íon

emissor, também chamado de ativador que então emite, conforme esquematizado na Figura 1a; No caso da Figura 1b, a radiação incidente é absorvida pelo próprio íon ativador, que em seguida emite; No caso da Figura 1c tanto a matriz hospedeira quanto o íon ativador não absorvem eficientemente a energia incidida, portanto é utilizado um íon sensibilizador para absorver a energia, transmiti-la ao ativador, que por fim emite e no caso da Figura 1d, a própria matriz hospedeira pode absorver a energia e em seguida emitir¹.

Íons lantanídeos (Ln) são frequentemente utilizados como ativadores e sensibilizadores em sólidos luminescentes. Os lantanídeos são os elementos localizados no sexto período do terceiro grupo da Tabela Periódica e quando são incluídos o ítrio (Y) e o escândio (Sc) são denominados “terras raras” (TR). O nome “terras raras” sugere em um primeiro momento que estes elementos são pouco abundantes. No entanto, alguns deles têm maior abundância na crosta terrestre do que alguns elementos como a platina (Pt), por exemplo. Eles não são muito raros, mas a ocorrência destes elementos juntos em minerais é quase inevitável e a separação entre eles requer diversos processos físicos e químicos. Para exemplificar, ocorreu um intervalo de tempo de aproximadamente 100 anos entre a descoberta do primeiro deles, o ítrio, em 1794 até a separação do último elemento da série, o lutécio (Lu) em 1907. O promécio (Pm), o único elemento radioativo da série, foi isolado apenas em 1948 por Marinsky e Coryell usando cromatografia de troca iônica em produtos de fissão nuclear do urânio. O nome “terras raras” tem origem histórica e advém das pequenas quantidades dos mesmos que eram conseguidas no início de suas descobertas devido às dificuldades encontradas na separação destes elementos.²

A história da descoberta dos elementos terras raras se inicia em 1787 na Suécia, em uma cidade chamada Ytterby, onde foi descoberto um mineral que posteriormente foi nomeado gadolinita, em homenagem a Johan Gadolin, que o estudou e separou do mineral recém-descoberto uma quantidade de uma “nova terra”, óxido de ítrio. O ítrio e o cério foram os primeiros elementos do grupo dos terras raras a serem descobertos. Acreditava-se que estes dois óxidos estavam na forma pura, mas em 1839, Carl Gustav Mosander, químico e mineralogista suíço, separou do que se achava ser apenas cério, o lantânio, cujo nome significa “escondido” e o didímio, que em 1885 foi separado por Auer Von Welsbach em praseodímio (gêmeo verde) e neodímio (novo gêmeo). De 1850 em diante, o desenvolvimento de técnicas espectroscópicas veio ajudar grandemente na identificação dos terras raras, e Auer Von Welsbach teve importantes contribuições neste ramo da espectroscopia, hoje tão desenvolvido e utilizado³. Percebendo a natureza complexa das novas terras encontradas, Mosander separou do mineral chamado então de “ítrio” pelo menos três outras novas terras: um óxido de cor branca cujo nome foi deixado como “yttria”, um óxido amarelo denominado “terbia” e outro de coloração rósea denominado “erbia”. Em 1878 o nitrato de “erbia” foi separado em dois novos óxidos: o óxido de érbio (Er_2O_3) de coloração rosada e o óxido de itérbio (Yb_2O_3), de cor branca. A descoberta do európio, foi feita apenas em 1901 por Eugène-Anatole Demarçay, após uma série de fracionamentos elaborados do nitrato de samário (Sm) e magnésio (Mg). A maioria dos sais dos elementos terras raras são trivalentes e possuem propriedades muito similares, tornando difícil a sua separação. No entanto, quando anidros, seus óxidos apresentam propriedades físicas diferentes².

Com relação à estrutura eletrônica, os elementos lantanídeos (Ln) possuem caroço do gás nobre antecedente, o xenônio (Xe) e sua configuração

eletrônica pode ser de dois tipos: $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ e $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$ dependendo da energia de cada uma destas configurações para cada elemento⁴. A partir do cério, 14 elétrons podem ser gradualmente preenchidos nos orbitais 4f que estão localizados em uma região mais próxima do núcleo do que os orbitais $5s^25p^6$ que fazem parte do caroço de Xe (Figura 2a). Desta maneira a diminuição do raio com o aumento do número atômico é mais evidente para os elementos desta série do que no restante da Tabela Periódica, uma vez que com o aumento do número atômico, são adicionados elétrons nos orbitais 4f mais próximos do núcleo em relação aos elétrons 5s, 5p, 5d e 6s e portanto, sofrem maior influência do aumento da carga nuclear efetiva. Além disso, estes elétrons 4f têm distribuição radial relativamente difusa, de maneira que a repulsão intereletrônica após a adição dos elétrons não anula tão eficientemente o aumento na carga nuclear efetiva, resultando em uma contração no raio destes elementos ao longo da série maior do que seria esperado pelas tendências periódicas. A contração lantanídea, permite explicar a grande similaridade química entre o zircônio (Zr) e o háfnio (Hf) por exemplo, que mesmo pertencendo a diferentes períodos possuem raios iônicos muito parecidos, já que o háfnio está localizado logo após a série dos lantanídeos e, portanto sofre os efeitos da contração lantanídea³.

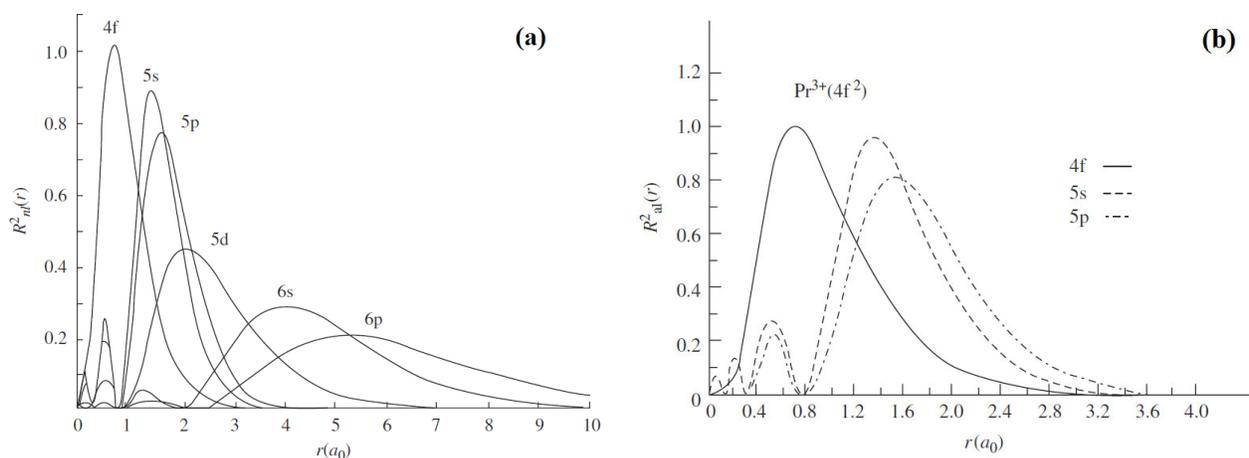


Figura 2: Função hidrogenóide de distribuição radial para um lantanídeo (Ce) neutro (a). Função hidrogenóide de distribuição radial para um íon lantanídeo (Pr(III)) trivalente (b). Adaptados de Huang, C.⁴

Sendo assim, os elétrons localizados nos orbitais 4f podem ser considerados quimicamente inativos, por estarem blindados do ambiente químico pelos elétrons 5s e 5p, o que explica a similaridade química entre os elementos lantanídeos (Figura 2a). O número de oxidação dos íons lantanídeos usualmente é Ln(III), pois eles tendem a perder 3 elétrons. Também são possíveis estados de oxidação diferentes, tais como Ln(II) para o Eu e Ln(IV) para o Ce e Tb, uma vez que com estes estados de oxidação, os íons são estabilizados por apresentarem os orbitais 4f semi-preenchidos. Após a formação do íon trivalente a função de distribuição radial dos elétrons 4f continua mais próxima do núcleo do que os elétrons 5s e 5p (vide Figura 2b). Portanto, a subcamada 4f é dita estar blindada do ambiente químico pelos elétrons mais externos. Daí, advém as propriedades espectroscópicas interessantes dos íons lantanídeos. As transições eletrônicas dos elétrons nesta subcamada semi-preenchida sofrem pouca influência do ambiente químico ao redor do íon e, portanto, as bandas de emissão são estreitas e as cores emitidas são puras quando comparadas com as emissões largas de alguns metais de

transição do bloco d, justificando a larga aplicação de materiais contendo estes elementos nos ramos de óptica e fotônica.

Por conta dos efeitos de repulsão intereletrônica, os orbitais 4f não são degenerados, ou seja, ocorre um desdobramento destes orbitais por conta destas repulsões, resultando em níveis com energias diferentes. Além disso, por serem íons pesados, os lantanídeos apresentam acoplamento entre os momentos angular de spin (representado pelo número quântico s) e o momento angular orbital (representado pelo número quântico l), conhecido como acoplamento spin-órbita o que também resulta em mais desdobramentos nos níveis de energia já desdobrados pela repulsão intereletrônica. Um esquema dos desdobramentos dos orbitais 4f para o íon Ho(III) é dado na Figura 3.

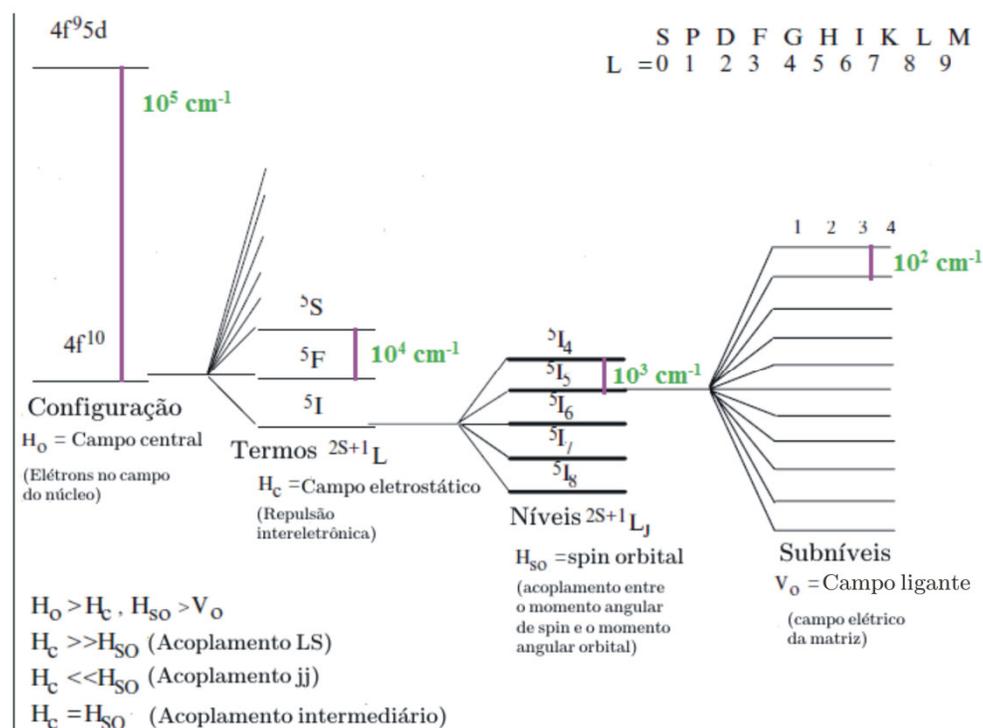


Figura 3: Esquema representativo dos desdobramentos dos orbitais 4f em um íon lantanídeo (Ho(III)). Adaptado de Bartolo, B. D. e Forte, O.⁵

Cada um dos níveis de energia desdobrados pela repulsão intereletrônica e pelo acoplamento spin-órbita são os possíveis estados eletrônicos em uma determinada configuração, que podem ser representados por termos espectroscópicos do tipo:

$$^{2S+1}L_J$$

onde:

S é o momento angular de spin resultante (somatório de s);

2S+1 é a multiplicidade de spin;

L é o momento angular orbital resultante (somatório de l);

J representa o acoplamento spin-órbita que varia de $|L-S|$ até $|L+S|$.

Apesar de estarem blindados, existe um grau de influência do ambiente químico nos níveis de energia dos orbitais 4f, representados pelos desdobramentos do campo ligante que atuam nos números quânticos J desdobrando-os em até 2J+1 componentes, os desdobramentos de níveis Stark. No entanto, a influência do campo ligante se limita apenas ao desdobramento dos níveis Stark, não apresentando grande influência no deslocamento energético dos níveis, como acontece para os metais de transição do bloco d, os quais têm seus níveis de energia deslocados de acordo com a força do campo ligante (diagramas de Tanabe-Sugano determinam as posições destes níveis de acordo com a força do campo produzido pelos ligantes). Portanto, no caso dos íons lantanídeos, os níveis de energia são bem definidos e praticamente independentes da força do campo ligante. A pequena influência do ambiente químico na energia dos orbitais 4f também faz com que as transições eletrônicas 4f-4f se apresentem como bandas finas nos espectros de absorção e de emissão dos compostos contendo estes íons. Além disso, por serem mais internos, os orbitais 4f sofrem pouca influência do ambiente químico e têm baixa sobreposição para formação das ligações químicas

covalentes nos compostos contendo íons lantanídeos fazendo com que as ligações presentes em compostos contendo estes elementos sejam predominantemente iônicas.

Carnall e colaboradores⁶ fizeram uma análise sistemática dos espectros de todos os lantanídeos dopados em um monocristal de LaF₃, e os níveis de energia de cada íon foram calculados e são mostrados na Figura 4 a seguir.

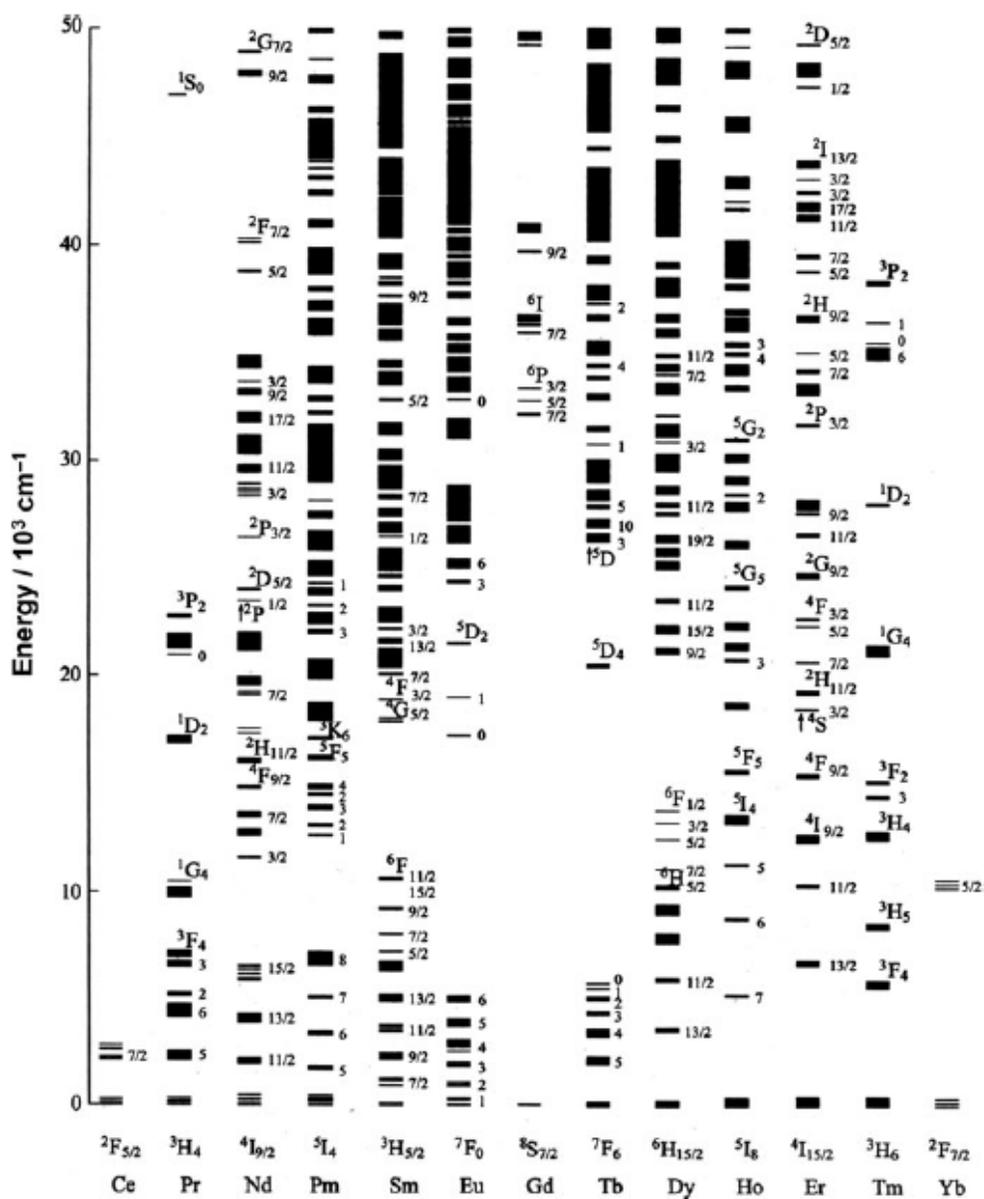


Figura 4: Níveis de energia dos íons Ln(III) dopados em um monocristal de LaF₃. Adaptado de Carnall, W. T. e colaboradores⁶.

Uma transição eletrônica pode ocorrer quando a frequência da radiação eletromagnética incidente e a frequência associada à transição entre o estado inicial e o estado final do sistema estão em ressonância, e as intensidades com que estas transições ocorrem podem ser explicadas pelas regras de seleção pertinentes. A radiação eletromagnética pode ser dividida em duas componentes: a componente magnética e a componente elétrica. Assim, dependendo da componente da radiação que interage com os níveis de energia do íon emissor em questão, a transição observada pode ser explicada através de diferentes mecanismos: os mecanismos de dipolo magnético ou dipolo elétrico. O mecanismo de dipolo magnético é dado pela interação da parte magnética da radiação incidente com os níveis de energia do íon Ln(III). Uma transição que ocorre por este mecanismo deve ter $\Delta J=1$. Já a parte elétrica da radiação pode ser tratada como uma combinação de multipolos (dipolos, quadrupolos, octopolos, etc). Este é o chamado tratamento multipolar da radiação eletromagnética. A parte do dipolo elétrico é a parte que contém a maior contribuição e, portanto, as transições que ocorrem pela interação da parte elétrica da radiação são dadas pela interação do dipolo elétrico com os níveis de energia do íon Ln(III). Uma transição que ocorre por este mecanismo deve ter $\Delta J=2$.

Apesar de serem observadas, as transições 4f-4f dos íons lantanídeos são proibidas pela regra de seleção de Laporte. Esta regra de seleção dita que transições que ocorrem por dipolo elétrico só são permitidas entre níveis de paridades opostas. No caso dos lantanídeos, como as transições são intraconfiguracionais, elas ocorrem entre estados de mesma paridade (como todos os níveis se originam de elétrons 4f, $\Delta l=0$) e, em princípio, não poderiam ser explicadas pelo mecanismo de dipolo elétrico, mas sim pelos mecanismos de dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. No entanto, o

mecanismo de dipolo magnético é relevante apenas para algumas transições específicas, como a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do íon Eu(III) por exemplo e a parte do quadrupolo elétrico contribui pouco para a parte elétrica da radiação eletromagnética e não poderia ser utilizada sozinha para explicar as intensidades de emissão observadas para os lantanídeos. A explicação para a ocorrência destas transições surge então da relaxação da regra de Laporte quando o íon lantanídeo se encontra em um campo ligante sem centro de inversão, pois na distorção da simetria esférica, ocorre mistura de estados com paridades opostas. Após a mistura, os estados não têm mais paridades bem definidas, as transições passam a ser parcialmente permitidas e, portanto, a regra de Laporte é relaxada⁵.

Em 1962, de maneira independente, Judd⁷ e Ofelt⁸ apresentaram um tratamento teórico para explicar as intensidades das transições 4f-4f dos íons lantanídeos, através do cálculo de parâmetros que hoje são conhecidos como os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. Neste tratamento teórico, é evidenciada a importância do mecanismo de dipolo elétrico para as transições dos íons lantanídeos. O ponto de partida da teoria é o fato de que, em um campo ligante sem centro de inversão, as funções de onda que descrevem cada um dos estados envolvidos na transição são perturbadas por este campo elétrico dos ligantes em torno do íon lantanídeo. Esta perturbação força a mistura destes estados com outros estados oriundos de configurações diferentes, e essa mistura de configurações resultante faz com que os estados 4f deixem de ser puramente 4f, relaxando assim a regra de Laporte para estas transições. Este mecanismo de relaxação da regra de Laporte ficou então conhecido como mecanismo de dipolo elétrico forçado, e é diretamente associado à simetria em torno do íon lantanídeo em questão.

Apesar de explicar as intensidades das transições 4f-4f através da relaxação da regra de Laporte, a teoria de Judd-Ofelt não foi capaz de explicar a ocorrência da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ do íon Eu(III), que é proibida por todas as regras de seleção ($\Delta J=0$) e ainda assim é observada. Uma extensão da teoria de Judd-Ofelt feita por Tanaka e Kushida⁹ indica a ocorrência da referida transição através de um efeito de mistura de J, onde as funções de onda dos estados com $J \neq 0$ são misturadas com os estados com $J=0$ pelo campo ligante, permitindo assim que a transição ocorra. Também foi proposto outro mecanismo inicialmente denominado mecanismo pseudoquadrupolar que hoje é também conhecido como acoplamento dinâmico¹⁰. Este mecanismo foi introduzido como uma extensão da teoria de Judd-Ofelt na tentativa de esclarecer a forte dependência do ambiente químico de algumas transições denominadas hipersensíveis ($\Delta J= 0, \pm 2; \Delta L \leq 2$), como por exemplo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu(III). O mecanismo de acoplamento dinâmico está relacionado com os efeitos de polarização dos ligantes pela radiação eletromagnética e as influências desta polarização na emissão dos íons lantanídeos. Resumidamente, o mecanismo de acoplamento dinâmico consiste na indução de dipolos elétricos oscilantes nas nuvens eletrônicas dos átomos ligantes em torno do íon lantanídeo. Como consequência, um campo elétrico oscilante adicional ao campo elétrico incidente influencia os níveis de energia do íon lantanídeo, e a dependência da magnitude deste campo elétrico oscilante com a simetria e polarizabilidade do ligante explica a presença de transições hipersensíveis. No entanto, vale a pena destacar que o acoplamento dinâmico é importante apenas nos casos em que os ligantes são polarizáveis.

Por serem transições intraconfiguracionais proibidas, os estados emissores dos íons lantanídeos normalmente tem longos tempos de vida de emissão, e podem ser chamados de estados metaestáveis. O tempo de vida de

um nível emissor é definido como o tempo que leva para a população daquele nível decair a $1/e$ de sua população inicial e inclui todas as taxas de decaimento, tanto radiativas quanto não-radiativas. Os valores de tempo de vida de emissão do nível emissor de um íon lantanídeo podem ser calculados a partir de medidas de decaimento da intensidade de emissão. Usualmente, é feita a excitação em um comprimento de onda e é monitorada a emissão em outro comprimento de onda e a curva resultante pode ser ajustada como uma função de decaimento exponencial de primeira ordem, resultando no valor de tempo de vida total, ou seja, incluindo os decaimentos radiativos e não-radiativos do nível emissor. Em alguns casos, a curva de decaimento de emissão obtida pode ser ajustada como funções de decaimento exponenciais de ordem maior do que 1 (de ordem 2 ou 3 por exemplo), indicando que o íon lantanídeo está localizado em mais de um ambiente químico no composto, e cada um destes íons possui um valor característico de tempo de vida de emissão. Isso ocorre pois em ambientes químicos com diferentes simetrias, os mecanismos de despopulação de um mesmo nível emissor podem ser diferentes. Como exemplo, pode-se citar a presença de diferentes valores no tempo de vida de decaimento da emissão a partir do nível emissor 5D_0 do íon Eu(III) em nanopartículas^{11,12}, onde um valor de tempo de vida é atribuído aos íons próximos à superfície e o outro valor de tempo de vida é atribuído aos íons localizados no interior da mesma. Além disso, a presença de osciladores N-H, C-H e O-H nas proximidades dos íons lantanídeos, bem como o alto fônnon de rede da matriz inorgânica na qual o íon está inserido ou até mesmo a presença de grande quantidade de íons emissores dopados na matriz podem fornecer rotas alternativas de decaimento não-radiativo e diminuir o tempo de vida de emissão ou até mesmo suprimir a emissão destes íons. Sendo assim, no caso de sólidos inorgânicos, a escolha de uma matriz hospedeira adequada,

da quantidade de íons dopados na matriz e a presença ou não de osciladores N-H, O-H e C-H nas proximidades do íon emissor são parâmetros que devem ser cuidadosamente considerados quando se estuda as propriedades luminescentes dos íons lantanídeos trivalentes.

I.2. Nanopartículas luminescentes de LaF₃ dopado com íons lantanídeos.

Os sólidos luminescentes contendo íons lantanídeos normalmente são iônicos e, conforme explicitado na seção I.1., são constituídos por uma matriz hospedeira, onde um íon lantanídeo emissor ou um íon emissor e um sensibilizador são inseridos na rede cristalina do sólido (Figura 1). A presença de íons lantanídeos na rede muda a composição do sólido pela inserção de íons diferentes dos que compõem a rede cristalina caracterizando assim, um defeito extrínseco. A dopagem do íon lantanídeo pode ser feita de duas maneiras. Na dopagem intersticial, os íons dopantes são inseridos nos interstícios da rede cristalina do sólido e na dopagem substitucional os dopantes são inseridos nos lugares dos cátions ou dos ânions que compõe a matriz hospedeira¹³. No caso dos sólidos luminescentes contendo íons lantanídeos, para que a dopagem substitucional aconteça, o íon lantanídeo dopante deve ter o raio iônico próximo ao raio do cátion que compõe matriz hospedeira e, além disso, é interessante que ambos possuam o mesmo estado de oxidação e as mesmas estruturas cristalinas.

Além das características citadas acima a escolha da matriz hospedeira para os íons lantanídeos tem importância fundamental nas propriedades de emissão dos mesmos. É desejável que a matriz hospedeira seja térmica e quimicamente estável, de maneira a não perder suas propriedades nas condições variadas às quais os materiais luminescentes resultantes porventura

possam ser submetidos durante suas aplicações. A matriz hospedeira também deve ser opticamente transparente, ou seja, não deve apresentar absorções na região de emissão dos íons lantanídeos, evitando assim que ocorra absorção desta radiação pela matriz e também devem possuir baixa energia de fônon evitando, assim, a supressão da radiação emitida pelos dopantes através da relaxação multi-fônon.

Neste contexto, fluoretos^{14,15}, oxifluoretos^{16,17} e óxidos^{18,19} de terras raras se apresentam como boas matrizes hospedeiras para os íons lantanídeos emissores e têm sido extensivamente estudados. Fluoretos são as matrizes mais utilizadas por apresentarem os menores fônons de rede²⁰ e os melhores resultados para emissões de conversão ascendente de energia dos íons lantanídeos. A síntese destes materiais na forma de nanopartículas apresenta as vantagens das propriedades luminescentes interessantes dos íons lantanídeos, tais como bandas de emissão estreitas e altos tempos de vida de emissão com as vantagens da utilização de materiais inorgânicos nanoparticulados, que são mais fotoestáveis, química e termicamente estáveis do que complexos contendo íons lantanídeos. Também é possível dispersar estas nanopartículas luminescentes em meios polares ou apolares através da utilização de diferentes estabilizantes na superfície das mesmas^{20,21}. Desta maneira existe uma diversidade de aplicações possíveis para estas nanopartículas inorgânicas, como por exemplo em amplificadores ópticos²², bioimageamento²³, detecção de íons metálicos²⁴, dispositivos emissores de luz^{19,25}, dentre outros²⁶.

Nas últimas décadas tem crescido o interesse na utilização de nanopartículas de fluoreto de lantânio (LaF_3) contendo íons lantanídeos em aplicações biológicas, uma vez que o mesmo apresenta todas as características desejáveis de uma matriz hospedeira para íons lantanídeos e ao contrário dos

pontos quânticos de metais pesados (Cd, Pb) que normalmente são utilizados para estas aplicações, estas nanopartículas apresentam baixa toxicidade e a posição das bandas de emissão não se desloca com a variação do tamanho das nanopartículas, além de possuírem maiores valores de tempo de vida de emissão e intensidade de emissão constante. No entanto, é necessário que as nanopartículas possam ser dispersas em meios aquosos, para que sejam biologicamente compatíveis. Muitos trabalhos são encontrados na literatura descrevendo a síntese e as propriedades luminescentes de nanopartículas de LaF_3 dopadas com íons lantanídeos e possíveis de serem dispersas em água^{20,24,27}. Diamante e van Veggel²⁸ sintetizaram nanopartículas de LaF_3 dopadas com Eu(III) e com Er(III) , com a finalidade de utilizar o íon Eu(III) como sonda espectroscópica do ambiente químico e avaliar a possibilidade da utilização da emissão do íon Er(III) na região do infravermelho próximo em meios biológicos, reduzindo os efeitos de absorção da radiação pelas moléculas biológicas e os efeitos de espalhamento. As nanopartículas sintetizadas apresentaram tamanho médio de 20 nm e foram estabilizadas com ligantes que possuem cadeia do tipo do polietilenoglicol ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) com terminações NH_2 possibilitando a dispersão em água e, ao mesmo tempo, a bioconjugação das mesmas com proteínas. Esses autores observaram alta intensidade tanto na luminescência dos íons Eu(III) quanto dos íons Er(III) dopados nas nanopartículas sintetizadas mesmo após a dispersão das mesmas em água, e os valores de tempo de vida de emissão obtidos foram da ordem de milissegundos para o íon Eu(III) e de 50 a 100 μs para o íon Er(III) . Além da dispersão em água, os autores estudaram a funcionalização das terminações NH_2 dos ligantes na superfície das nanopartículas e observaram que após a reação de funcionalização as propriedades luminescentes das nanopartículas foram mantidas, indicando que as interações e reações na superfície não

afetam as propriedades luminescentes dos íons dopados no LaF_3 tornando possível a bioconjugação das nanopartículas com proteínas. Outra estratégia para a dispersão em água e a bioconjugação de nanopartículas de LaF_3 dopadas com íons lantanídeos foi realizada por Sivakumar, Diamante e van Veggel²⁹ e consistiu na síntese de uma capa de sílica em torno das nanopartículas de LaF_3 dopadas, uma vez que a sílica é altamente biocompatível e sua superfície pode ser facilmente utilizada para ancoramento de proteínas. Os autores demonstraram ser possível o ancoramento de avidina na superfície das nanopartículas sem prejudicar as propriedades luminescentes dos íons lantanídeos dopados na matriz de LaF_3 encapada pela sílica.

Abordagens semelhantes podem ser utilizadas para tornar as nanopartículas de LaF_3 dopadas com lantanídeos possíveis de serem dispersas em meios orgânicos. Estas nanopartículas podem ser dispersas em solventes como hexano ou tolueno e em seguida adicionadas a polímeros orgânicos ou polissiloxanos, originando materiais híbridos com propriedades interessantes.

Neste sentido, Stouwdam e colaboradores¹² prepararam nanopartículas de LaPO_4 e LaF_3 dopadas com Eu(III) , Nd(III) , Pr(III) e Er(III) e estabilizadas com di-n-octadecilditiofosfato de amônio. As nanopartículas obtidas apresentaram um diâmetro médio de 20 nm e mantiveram as intensidades de luminescência após dispersão em solventes orgânicos. Os valores de tempo de vida de emissão tanto do íon Eu(III) quanto do íon Er(III) dopados no LaPO_4 e no LaF_3 após dispersão em solventes orgânicos diminuíram com relação às nanopartículas isoladas, mas ainda são maiores quando comparados aos íons dispersos em meios orgânicos ou em complexos, indicando que existe uma blindagem dos íons emissores pela matriz hospedeira e pelo estabilizante na superfície. Segundo esses autores, essa diminuição no tempo de vida não prejudica as possíveis aplicações das nanopartículas em dispositivos emissores

na região do infravermelho ou no visível através do fenômeno de conversão ascendente de energia.

Outro aspecto interessante estudado pelos mesmos autores foi a observação de um decaimento exponencial de emissão de segunda ordem para as nanopartículas. Foi desenvolvido um modelo, onde o decaimento bi-exponencial foi descrito em termos da supressão da emissão dos íons localizados na superfície e, portanto, mais próximos dos osciladores orgânicos.

Wang e colaboradores³⁰ também sintetizaram nanopartículas de LaF_3 que podem ser dispersas em meio orgânico, através da estabilização destas nanopartículas com ácido oleico, em um procedimento sintético similar ao utilizado por Stowdam e colaboradores¹². As nanopartículas obtidas apresentaram tamanho entre 5-10 nm e foram co-dopadas com Er(III) e Yb(III) a fim de estudar a emissão do íon Er(III) na região do infravermelho próximo. Foram comparados os espectros de emissão e o tempo de vida de emissão das nanopartículas isoladas, dispersas em tolueno e também do material híbrido resultante da dispersão das nanopartículas em uma matriz de polimetilmetacrilato (pmma). Observou-se que após as dispersões tanto em tolueno quanto em pmma, as nanopartículas continuaram apresentando forte luminescência na região de 1550 nm, com largura à meia altura em torno de 70 nm mas o tempo de vida de emissão diminuiu de 64 para 24 e 20 μs para as nanopartículas isoladas, dispersas em tolueno e no pmma, respectivamente. Tal resultado indicou que a estabilização da superfície das nanopartículas não elimina completamente as influências do meio orgânico no qual as mesmas estão inseridas, concordando com o trabalho publicado por Stouwdam¹² e colaboradores. No entanto, a possibilidade de dispersar estas nanopartículas em um polímero orgânico abre perspectivas para preparação de novos

materiais para aplicações em fotônica, como por exemplo guias de onda amplificadores.

Utilizando a mesma abordagem, Gai e colaboradores³¹ sintetizaram nanopartículas de vários fluoretos de terras raras (TRF_3 e NaTRF_4) estabilizadas com ácido oleico utilizando como solvente 1-octadeceno, em um método de síntese baseado na nucleação e crescimento das nanopartículas em um solvente com alto ponto de ebulição, permitindo assim a formação de nanopartículas menores e com maior cristalinidade. As nanopartículas preparadas têm entre 7 e 10 nm de diâmetro e apresentaram boas dispersibilidades em solventes orgânicos. As emissões resultantes da conversão ascendente de energia dos pares Er/Yb, Er/Tm e Er/Ho co-dopados nas nanopartículas continuaram sendo observadas mesmo após a dispersão em solventes orgânicos. As nanopartículas de NaTRF_4 apresentaram boa dispersibilidade em polidimetilsiloxano (pdms) comercial (SYLGARD 184 Dow Corning Corp.), resultando em um material transparente que apresenta a emissão proveniente da conversão ascendente dos pares de íons Er/Yb, Er/Tm e Er/Ho co-dopados nas nanopartículas, indicando que é possível a preparação de materiais híbridos luminescentes a partir da dispersão de nanopartículas de fluoretos em matrizes poliméricas orgânicas ou polissiloxanos. No entanto, nos monólitos preparados por estes autores não é feito o controle do índice de refração do material híbrido preparado, o que é desejável do ponto de vista de aplicação destes materiais em guias de onda amplificadores os quais devem ser acoplados com fibras ópticas de sílica e, portanto, é interessante que tenham índices de refração próximos aos da sílica. No presente trabalho, os materiais híbridos preparados a partir do pdms apresentam essa possibilidade de controle do índice de refração através da manipulação das proporções de reticulantes utilizados na síntese das membranas.

I.3. Materiais híbridos de siliconas.

O interesse da comunidade acadêmica na síntese de materiais híbridos vem crescendo por conta da possibilidade de preparação de materiais com propriedades interessantes. Os materiais híbridos consistem de uma parte inorgânica dispersa (Híbridos de Classe 1) ou covalentemente ligada em uma parte orgânica (Híbridos de Classe 2), permitindo a ocorrência de um sinergismo nas propriedades de ambas as partes³².

A matriz orgânica utilizada para a síntese de um material híbrido pode ser um polímero orgânico, como por exemplo pmma^{33,12} ou uma silicona^{31,34}. A parte inorgânica dispersa no polímero escolhido pode ser nanopartículas inorgânicas³¹, complexos contendo íons lantanídeos³⁴ ou até mesmo os próprios íons lantanídeos dispersos na matriz de silicona³⁵ resultando em novos materiais luminescentes interessantes^{36,37}.

As siliconas também chamadas de siloxanos têm sido pouco estudadas na literatura para a síntese de materiais híbridos contendo íons lantanídeos. Elas são organossiloxanos de cadeia linear cujas terminações podem ser um grupo silanol (-OH), um grupo hidreto (-H) ou um grupo trimetil não reativo (- $(\text{CH}_3)_3$). A cadeia principal das siliconas é composta de ligações Si-O-Si e os grupos laterais orgânicos podem ser funcionalizados, alterando assim as propriedades do organossiloxano de partida. Na Figura 5 é mostrada a estrutura molecular da silicona mais simples, o polidimetilsiloxano (pdms).

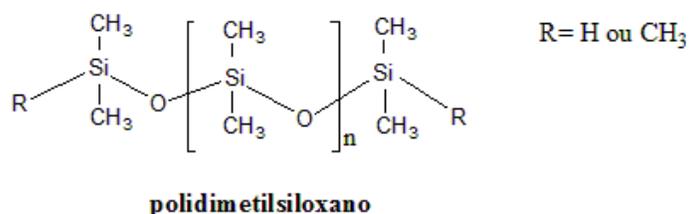


Figura 5: Estrutura molecular do polidimetilsiloxano.

No pdms a cadeia Si-O-Si é protegida pelos grupos metila ligados ao átomo de Si, fazendo com que o pdms seja um material quimicamente estável, exceto em presença de ácidos ou bases fortes apresentando também boa estabilidade térmica e resistência à oxidação. Além disso, os grupos metila ligados ao Si dão um caráter hidrofóbico ao composto e permite a interação com grupos orgânicos localizados na superfície de nanopartículas.

A ligação Si-O na cadeia dos siloxanos é longa e possui alto caráter iônico por conta da grande diferença de eletronegatividade de Pauling entre Si (1,90) e O (3,44)³⁸. Estas características permitem a livre rotação da ligação Si-O e os ângulos de ligação Si-O-Si podem ser distorcidos para minimizar possíveis impedimentos estéricos dos grupos laterais, como CH₃ ou outros grupos mais volumosos contribuindo para que as siliconas sejam materiais bem flexíveis, constituindo boas matrizes para a síntese de materiais híbridos. Vale ressaltar que a própria silicona pode ser considerada um material híbrido de classe 2, uma vez que possui cadeias laterais orgânicas, como o grupo –CH₃ no pdms, covalentemente ligadas a uma parte inorgânica, que é a cadeia de Si-O-Si.

Como pode ser observado na estrutura molecular do pdms (Figura 5), as cadeias de pdms podem possuir uma terminação Si-H. Para a síntese de filmes, monólitos e membranas de materiais híbridos contendo o pdms é necessário fazer a “cura” ou reticulação do polímero que consiste na formação de uma rede tridimensional conectando suas terminações Si-H através de outras moléculas, os reticulantes, resultando em um material sólido e com propriedades mecânicas diferenciadas dependendo do grau de reticulação (quantidade de ligações Si-H que foram reticuladas) e dos reticulantes utilizados. As reticulações das siliconas podem ser feitas principalmente por um dos quatro tipos seguintes de reação³⁹:

- reações radicalares induzidas por peróxidos;
- reações de condensação;
- reações de adição de hidrossililação;
- reações envolvendo hidridossilano/silanol.

A reação de hidrossililação no entanto, é a mais utilizada do ponto de vista industrial por conta de sua versatilidade, praticidade e pela possibilidade de ser realizada a baixas temperaturas. Esta reação consiste na adição de uma ligação Si-H a uma ligação insaturada carbono-carbono utilizando um metal nobre como catalisador. Um exemplo de reação de reticulação é ilustrado na Figura 6.

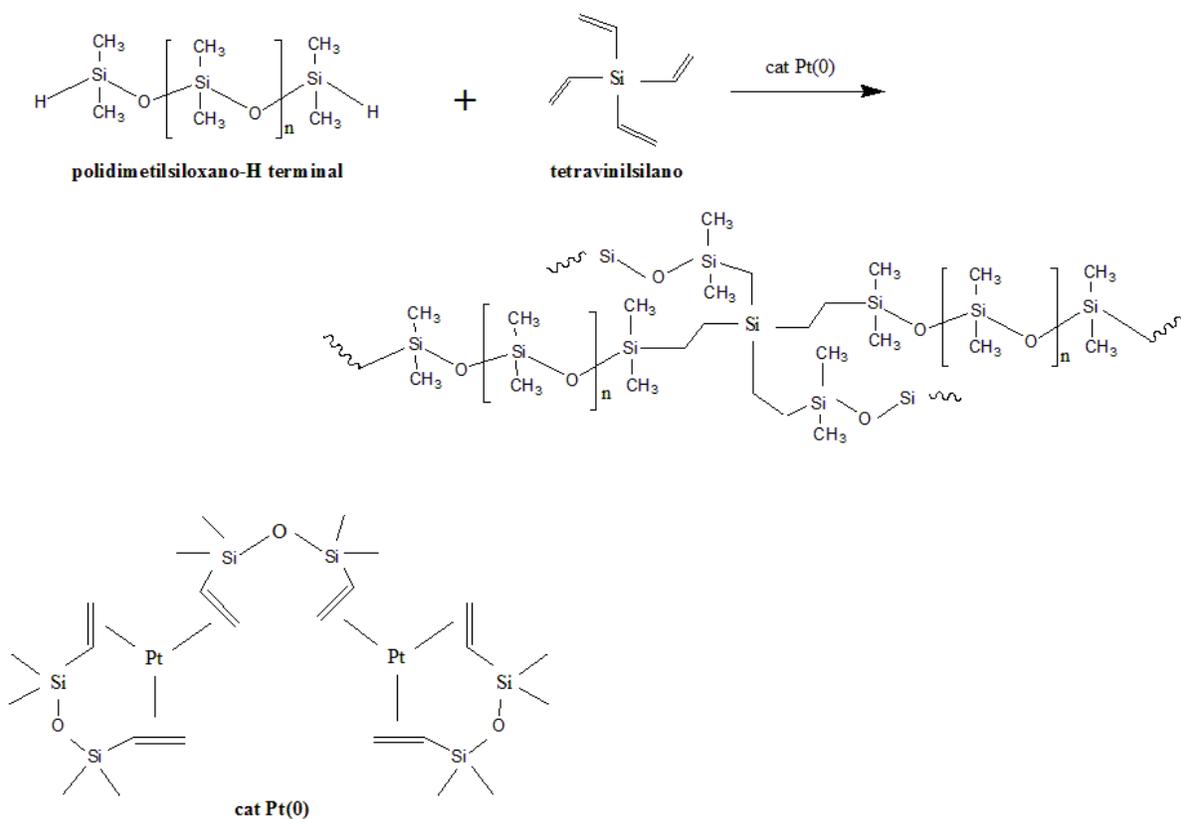


Figura 6: Exemplo de uma reação de reticulação do pdms com o reticulante tvs na presença de um catalisador de Pt(0) – catalisador de Karstedt, resultando em uma rede polimérica tridimensional.

Portanto, a reticulação do pdms através da reação de hidrossililação consiste na polimerização das cadeias pela adição da terminação Si-H nas ligações duplas dos reticulantes, resultando na cura do polímero. As estruturas de algumas moléculas utilizadas como reticulantes neste trabalho são dadas na Figura 7.

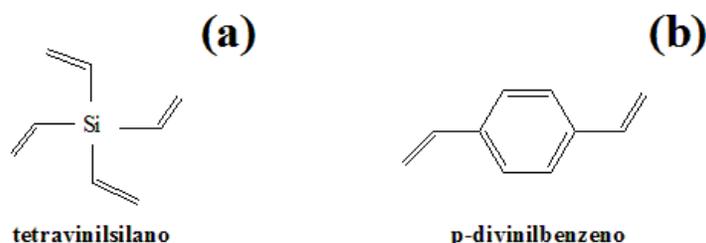


Figura 7: Estrutura molecular dos reticulantes utilizados na reação de hidrossililação do pdms. (a) tetravinilsilano (tvs). (b) p-divinilbenzeno (dvb).

No caso do pdms os grupos laterais ligados ao Si são pequenos (CH₃) o que faz com que sua cadeia polimérica seja uma das cadeias mais flexíveis dentre os siloxanos, apresentando uma das menores temperaturas de transição vítrea (T_g) dentre os polímeros comercialmente utilizados, em torno de 150 K³⁹. No entanto, a reticulação do pdms com diferentes reticulantes pode alterar a mobilidade das cadeias, refletindo em alterações na T_g do material.

O reticulante tvs possui quatro grupos vinil (na Figura 7a) e portanto, para cada molécula de tvs, quatro ligações Si-H são adicionadas, resultando em uma rede polimérica ramificada. Já o dvb possui apenas 2 grupos vinil na posição para do anel benzênico (Figura 7b). Portanto, a molécula de dvb não pode ser considerada exatamente um reticulante, uma vez que se apenas o dvb for utilizado cada uma das terminações Si-H do pdms seria adicionada aos grupos vinil do dvb, e o resultado seria apenas o crescimento da cadeia de pdms, sem formação de uma rede polimérica tridimensional. No entanto, o dvb aumenta o índice de refração do material resultante por conta de sua alta

polarizabilidade, de maneira que a utilização da molécula de dvb juntamente a outro reticulante pode fornecer um material reticulado e com alto índice de refração.

Conforme discutido nas sessões anteriores, nanopartículas inorgânicas dopadas com íons lantanídeos apresentam propriedades luminescentes que permitem uma diversidade de aplicações e a possibilidade de dispersar estas nanopartículas inorgânicas em meios orgânicos através da escolha adequada do estabilizante utilizado na superfície faz com que a síntese de materiais híbridos contendo íons lantanídeos seja uma alternativa promissora na síntese de novos materiais.

Cordoncillo e colaboradores³⁵ estudaram as propriedades luminescentes de materiais híbridos emissores no azul pela dispersão de Eu(II) e Ce(III) em matrizes preparadas por hidrólise e condensação de organohidrossilanos e alcoxissilanos. O material obtido se apresentou transparente, na região do visível e do ultravioleta e pode ser facilmente modelado em monólitos ou utilizado na fabricação de filmes. No entanto, mesmo os materiais sem os íons lantanídeos dispersos apresentaram emissão na região do azul, de maneira que no caso das amostras contendo Eu(II) e Ce(III) a emissão não pôde ser atribuída apenas à presença dos lantanídeos. Os valores de tempo de vida de emissão obtidos para os íons dispersos na matriz foram da ordem de ns até μ s.

Uma estratégia para aumentar o tempo de vida de emissão dos lantanídeos, conforme discutido na sessão anterior é protegê-los dos efeitos do meio orgânico dopando estes íons em matrizes inorgânicas que são dispersas na matriz orgânica. Le Quang e colaboradores³³ estudaram materiais híbridos de pmma contendo nanopartículas de Y_2O_3 dopadas com Er(III) preparadas pelo método da combustão. Os autores avaliaram a viabilidade de utilização destes materiais para amplificação óptica na região de 1550 nm. O material

resultante foi estudado na forma de filmes depositados sobre substrato de Si e a emissão do íon Er(III) na região de 1550 nm foi obtida com boa intensidade e tempo de vida da ordem de ms, indicando que existe uma blindagem do íon lantanídeo das vibrações das moléculas orgânicas. Para os filmes foram obtidos bons valores de ganho óptico, evidenciando a possibilidade de utilização dos materiais em guias de onda planares amplificadores na região de 1550 nm. Além da emissão do íon Er(III) na região do infravermelho próximo, também existem trabalhos na literatura que descrevem a possibilidade de utilização da emissão de conversão ascendente de energia do par Er(III)/Yb(III) co-dopados em fluoretos contidos em materiais híbridos. Boyer e colaboradores⁴⁰ prepararam monólitos de pmma contendo NaYF₄ co-dopados com Er(III)/Yb(III) que apresentaram boas propriedades de conversão ascendente e Gai e colaboradores³¹ prepararam um material híbrido de pdms contendo fluoretos de terras raras dopados com íons lantanídeos. No entanto, ainda existem poucos trabalhos na literatura tratando com detalhe das propriedades espectroscópicas resultantes de materiais híbridos de siloxanos contendo nanopartículas de fluoretos dispersas e com possibilidades de funcionalização das cadeias laterais dos polímeros bem como controle do índice de refração do material obtido.

I.4. Guias de onda amplificadores com filmes finos de sílica.

A utilização de fibras ópticas para a transmissão de sinais em geral tem crescido a cada ano. Os sinais de telecomunicações são transmitidos através da passagem de luz na região do infravermelho próximo (1,3 a 1,5 μm) pelas fibras ópticas que percorrem longos caminhos desde o local onde o sinal é gerado até onde ele é detectado. No entanto, o sinal sofre atenuações ao longo do caminho e precisa, portanto, ser amplificado.

Os dispositivos mais utilizados para esta finalidade são os amplificadores de fibra dopados com o íon Er(III) (EDFA, erbium-doped fiber amplifiers), que possui emissão larga na região de interesse para telecomunicações, em 1550 nm. Estes dispositivos são preparados pela dispersão de íons Er(III) diretamente nas fibras de sílica⁴¹. A amplificação do sinal em 1550 nm em um amplificador contendo o íon Er(III) é esquematizada na Figura 8.

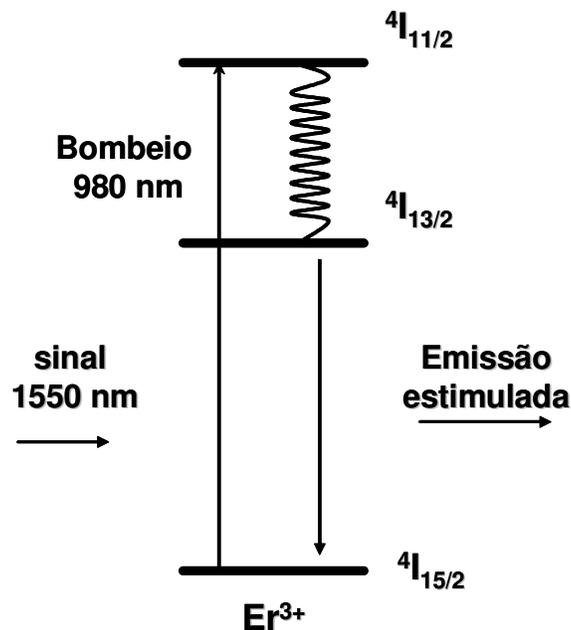


Figura 8: Esquema ilustrativo da amplificação do sinal em 1550 nm em dispositivos amplificadores contendo o íon Er(III) .

O princípio da amplificação nestes dispositivos é a emissão estimulada. Como pode ser observado pela Figura 8, os íons Er(III) são excitados por um laser de comprimento de onda de 980 nm até o nível $^4I_{11/2}$, a partir do qual ocorre um decaimento não-radiativo para o nível $^4I_{13/2}$. Este último nível possui alto tempo de vida de emissão permitindo que ocorra inversão de população semelhante à que acontece em um laser de 3 níveis. O sinal incidente em 1550 nm provoca então a emissão estimulada e, assim, a amplificação deste sinal incidente é alcançada.

Uma possibilidade de miniaturização destes sistemas amplificadores é a fabricação de guias de onda planares amplificadores de sinal (EDWA, erbium-doped waveguide amplifiers). Estes dispositivos consistem de um filme fino onde é feito um canal através do qual o sinal luminoso proveniente da fibra percorre e onde ocorre a amplificação do sinal. O filme fino normalmente é de sílica, para facilitar o acoplamento do dispositivo com as fibras, contendo os íons Er(III) dispersos. Este filme é depositado sobre uma camada “buffer” em um substrato de silício e um ou vários canais físicos com índice de refração diferente do índice de refração do filme de sílica são feitos para guiar o sinal luminoso evitando assim o espalhamento da radiação quando da passagem pelo dispositivo. Estes canais podem ser feitos por diferentes procedimentos, dentre os quais a fotolitografia se apresenta como um procedimento interessante. Tal técnica consiste na utilização de um material fotocurável misturado ao filme depositado. O material fotocurável é reticulado pela incidência de luz mudando assim o seu índice de refração. Uma máscara pode ser utilizada sobre o filme, fazendo com que a mudança de índice de refração ocorra em apenas algumas regiões, resultando assim nos canais pelos quais o sinal será guiado. A estrutura esquematizada de um guia de onda amplificador preparado por fotolitografia é dada na Figura 9 a seguir.

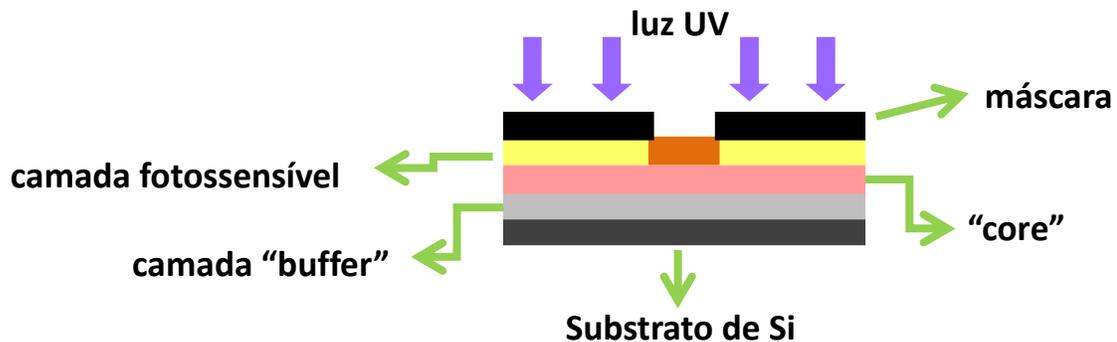


Figura 9: Esquema ilustrativo de um guia de onda planar preparado por fotolitografia.

Muitos canais podem ser preparados em um único substrato de silício, de maneira que a utilização de guias de onda amplificadores permite a miniaturização dos sistemas ópticos.

Neste contexto, é interessante o estudo de sistemas que possam trazer melhorias à fabricação de guias de ondas planares. Um dos problemas intrínsecos na utilização de filmes de sílica nestes dispositivos é a dificuldade de preparação de filmes espessos de sílica livre de rachaduras por métodos químicos. Na abordagem deste problema Sigoli e colaboradores prepararam filmes de $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ ⁴² e $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ⁴³ livres de rachaduras e contendo íons Er(III) pelo método sol-gel⁴⁴. Os filmes obtidos atingiram a espessura necessária para o acoplamento com fibras ópticas e a forte emissão do íon Er(III) na região de 1550 nm sugere a possibilidade de preparação de guias de onda amplificadores a partir destes materiais. Outro problema da utilização de filmes de sílica contendo íons Er(III) dispersos é o limite de solubilidade destes íons na matriz de sílica e a supressão da luminescência pelos grupos O-H remanescentes. Assim, Kumar e colaboradores²² apresentam como alternativa para este problema a preparação de géis de LaF_3 contendo altas quantidades do íon Er(III) dopados. Os materiais preparados apresentaram

dopagem de até 60 mol % de íons Er(III) na matriz preparada e a emissão em 1550 nm do íon Er(III) apresentou um valor de largura à meia altura 40% maior do que o encontrado em outras matrizes de fluoreto como vidros ZBLAN, indicando que o material pode ser usado na fabricação dos guias de onda amplificadores na região de 1550 nm.

Outras abordagens possíveis para a melhoria dos guias de onda planares são a utilização de materiais híbridos feitos a partir de filmes de siliconas, que podem ter a espessura facilmente controlada e também podem ser acoplados com as fibras de sílica. Nestes filmes de siliconas, conforme já explicitado, podem ser dispersas nanopartículas de materiais inorgânicos co-dopados com íons Er(III)/Yb(III) protegendo estes íons luminescentes em uma matriz hospedeira de baixo fônons de rede permitindo que mesmo após a dispersão as propriedades luminescentes interessantes destes íons lantanídeos sejam mantidas. Além do melhor controle da espessura e proteção dos íons lantanídeos nas matrizes inorgânicas, a síntese de materiais híbridos pelos métodos descritos neste trabalho ainda apresentam as vantagens de controle do índice de refração dos materiais ajustando as proporções entre os reticulantes utilizados e a possibilidade de funcionalização das cadeias laterais da silicona para futuras reações de fotopolimerização para fabricação de guias de onda por fotolitografia.

Capítulo II - Objetivos

Este capítulo trata dos objetivos deste trabalho visando as possíveis aplicações futuras dos materiais sintetizados.

Objetivo Geral

Tendo em vista a problemática de melhoria dos sistemas de guias de onda amplificadores ópticos na região de 1550 nm, as vantagens de utilização de materiais híbridos a partir de siloxanos e as boas propriedades luminescentes dos íons lantanídeos dopados em matrizes de fluoretos, este trabalho tem como objetivo principal o estudo espectroscópico de nanopartículas de LaF_3 dopadas com íons lantanídeos e estabilizadas com moléculas orgânicas dispersas em membranas de polidimetilsiloxano para possível aplicação em guias de onda amplificadores.

Objetivos Específicos

- Preparação, caracterização e estudo das propriedades luminescentes de nanopartículas de LaF_3 funcionalizadas com dma, dmf, oleilamina e uma mistura entre oleilamina/ácido oleico, dopadas inicialmente com Eu(III) e em seguida co-dopadas com Er(III)/Yb(III).
- Dispersão das nanopartículas anteriormente preparadas em polidimetilsiloxano, ajuste do índice de refração, caracterização e estudo das propriedades luminescentes do material híbrido resultante.
- A partir dos resultados espectroscópicos e valores de índice de refração obtidos serão avaliadas as possibilidades de preparação de guias de onda com estes materiais.

Capítulo III - Parte Experimental e Caracterizações

Neste capítulo são relacionados os reagentes utilizados bem como suas purezas, além da síntese dos precursores das nanopartículas dopadas com íons lantanídeos e também das membranas de siliconas contendo as nanopartículas. Em seguida são descritas as caracterizações às quais os materiais foram submetidos após a síntese e por fim é dada a nomenclatura de todas as amostras deste trabalho.

III.1. Síntese das nanopartículas de LaF₃.

III.1.1. Nanopartículas estabilizadas com N,N-dimetilacetamida (dma) e N,N-dimetilformamida (dmf).

As sínteses das nanopartículas de LaF₃ dopadas com Eu(III) e estabilizadas com dma e dmf foram feitas de maneira semelhante, trocando apenas o estabilizante (dma ou dmf, cujas fórmulas estruturais são mostradas na Figura 10c do Capítulo IV, Sessão IV.1.1.) e através de uma adaptação no método de síntese de nanopartículas de LaF₃ estabilizadas com citrato, descrito por Sudarsan e colaboradores¹¹. Para a preparação das soluções de cloretos de La(III) e Eu(III) utilizadas como precursores foram pesados 0,8146 g de La₂O₃ (Aldrich, 99,9%) e 0,1751 g de Eu₂O₃ (Aldrich, 99,9%) aos quais foram adicionados 1,48 e 0,30 mL de HCl (Aldrich, 37%) e água destilada, respectivamente. As misturas foram então deixadas sob aquecimento e agitação até que os óxidos fossem solubilizados. Em seguida, o pH foi acertado para próximo de 4 através de sucessivas evaporações e adições de água destilada. Ao final do procedimento, foram obtidos 20,0 e 10,0 mL de soluções aquosas de LaCl₃ e EuCl₃, respectivamente. Um volume de 500 µL de cada solução foi diluído em 20 mL de tampão acetato/ácido acético (pH 5,98) e titulado com EDTA (solução aquosa 0,010 mol L⁻¹) na presença do indicador alaranjado de xilenol (solução sólida em KBr a 0,5% m/m).

Para a síntese das nanopartículas estabilizadas com dma e dmf foram utilizadas as soluções dos cloretos de La(III) e Eu(III) em dma (Aldrich, 99,5%) ou em dmf (Synth, 99,8%), que por sua vez foram obtidas pela dissolução dos cloretos de La(III) e Eu(III) em um dos dois solventes. A reação foi realizada em uma capela, e no procedimento adaptado para a síntese das nanopartículas, 3·10⁻³ mol de NH₄F (Synth, 99%) foram adicionados a um

béquer de vidro comum e dissolvidos sob agitação em 20,0 mL do estabilizante (dma ou dmf). A mistura foi então aquecida até 70°C em banho-maria quando foram gotejados 15,0 mL de uma solução de LaCl₃ e de EuCl₃ (contendo 8,5·10⁻⁴ mols de La(III) e 1,5·10⁻⁴ mols de Eu(III) para a dopagem de 15% em mol com íons Eu(III)) em um dos estabilizantes. A reação foi deixada em banho-maria a 70 °C sob agitação por 2h. Ao final, a suspensão resultante foi então centrifugada em uma centrífuga de eppendorf (Eppendorf Centrifuge 5418) para a separação do sólido formado, que foi lavado 5 vezes com etanol (Synth, 99,5%), seco em estufa de circulação forçada de ar (Estufa com circulação e renovação de ar TE-394/I Technal) a 80 °C por aproximadamente uma hora e em seguida armazenado em dessecador.

III.1.2. Nanopartículas estabilizadas com oleilamina ou com oleilamina/ácido oleico.

O método de síntese das nanopartículas estabilizadas com oleilamina ou com a mistura oleilamina/ácido oleico foi adaptado de Schäfer et al²¹. Neste procedimento, em vez de carbonatos, foram usados acetatos de La(III), Eu(III), Er(III) e Yb(III) e a quantidade de NH₄F utilizada foi calculada estequiometricamente para a formação do LaF₃:Eu(III) ou LaF₃:Er(III)/Yb(III). Foram testados dois métodos de síntese: o primeiro utilizando apenas oleilamina como estabilizante e o segundo, seguindo as proporções da referência 21 e utilizando a mistura oleilamina/ácido oleico para avaliar a dispersão das nanopartículas no polidimetilsiloxano (pdms). As fórmulas estruturais da oleilamina e do ácido oleico são mostradas na Figura 10c do Capítulo IV na Sessão IV.1.1.

Para a síntese dos precursores acetato de La(III), Eu(III), Er(III) e Yb(III) excesso de ácido acético glacial (Synth, 99,7%) foi adicionado

separadamente a 0,500 g do óxido de cada lantanídeo Ln_2O_3 (Aldrich, 99,9%) e as soluções deixadas sob aquecimento e agitação até se tornarem transparentes. Em seguida, o excesso de solvente foi evaporado e o sólido restante foi armazenado sob vácuo em dessecador. Para quantificar o Ln(III) presente nos acetatos preparados, foi realizada a titulação complexométrica dos mesmos de maneira análoga à realizada para as soluções de cloretos de La(III) e Eu(III), dissolvendo aproximadamente 6,0 mg dos acetatos em 20,0 mL de um tampão acetato/ácido acético de pH 5,98. Foi adicionado então o indicador alaranjado de xilenol e a solução foi titulada com solução 0,010 mol L^{-1} de EDTA.

A síntese das nanopartículas foi feita adicionando $1,15 \cdot 10^{-3}$ mol de acetato de TR (acetato de La(III) + acetato de Eu(III)/Er(III)/Yb(III)), $3,46 \cdot 10^{-3}$ mol de NH_4F e 12,5 mL de oleilamina (Aldrich, 70%) ou 11,0 mL de oleilamina e 2,5 mL de ácido oleico (Aldrich, 90%) em um balão de fundo redondo, que foi deixado em banho de sílica a 55 °C sob agitação e atmosfera de N_2 por aproximadamente 3h. Em seguida, as nanopartículas foram separadas por centrifugação (7000 rpm por 5 minutos) e lavadas com etanol (Synth, 99,5%). Neste estágio, o material se apresentou em forma de gel, e após o tratamento térmico sob fluxo de N_2 (grau comercial, evaporação de N_2 líquido) a 280 °C por 12h em forno tubular (EDG10P-S EDG equipamentos) para a remoção do excesso de solvente, as amostras na forma de pó foram armazenadas em dessecador.

III.2. Síntese das membranas de polidimetilsiloxano (pdms) contendo as nanopartículas de LaF₃.

Para a síntese das membranas de pdms, 10,0 mg das amostras de nanopartículas de LaF₃, estabilizadas com oleilamina e dopadas com Eu(III) ou com Er(III) e Yb(III), foram dispersas em 3,0 mL de hexano (Synth) e em seguida foram adicionadas a 1,00 g de pdms (Aldrich, Mn= 580), mantendo a proporção de 1% em massa de nanopartículas com relação ao pdms. A mistura foi deixada sob agitação por 1h e em seguida foram adicionados os reticulantes (tetravinilsilano – tvs (ABCR), divinilbenzeno – divb (Aldrich, 80%) ou uma mistura de ambos e o catalisador de Pt (divinil-tetrametildisiloxano – Pt(0) (Dow Corning)). Vale ressaltar, que uma quantidade de Pt(0) da ordem de ppm permaneceu no material após a reticulação. Logo após a adição dos reticulantes, o líquido foi vertido em um molde de teflon redondo com 4,5 cm de diâmetro, de onde o material foi retirado e armazenado após a reticulação.

III.3. Caracterização das amostras.

III.3.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos precursores líquidos foram obtidos em um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FT-IR) Bomem FTLA2000, na região de 4000 a 650 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹, utilizando janela de NaCl. Já as amostras em forma de pó, foram pastilhadas puras e os espectros foram obtidos pela técnica de ATR (Attenuated Total Reflectance) em um equipamento IlluminatiR II – Smiths, com Micro-sonda de IV para Microscopia Ótica na região de 4000 a 650 cm⁻¹

com resolução de 4 cm^{-1} e utilizando um cristal de diamante. Os espectros no infravermelho das membranas de pdms reticuladas também foram obtidos pela mesma técnica e no mesmo equipamento supracitado, posicionando uma pequena porção da amostra sob o cristal de diamante.

III.3.2. Espectroscopia Raman Confocal (Raman).

Os espectros Raman das nanopartículas na forma de pó, foram obtidos na região de 200 a 530 cm^{-1} em um equipamento Horiba Jobin-Yvon T64000 utilizando um laser de Argônio de comprimento de onda 514 nm e 2 mW de potência e um laser He-Ne de comprimento de onda $632,8\text{ nm}$ e potência de $1,5\text{ mW}$. Para o comprimento de onda de 514 nm a resolução espectral foi de 3 cm^{-1} e a resolução espacial de $1\text{ }\mu\text{m}$ e para o comprimento de onda de $632,8\text{ nm}$ a resolução espectral foi de 2 cm^{-1} e a resolução espacial de $0,8\text{ }\mu\text{m}$. A calibração do equipamento foi feita utilizando um padrão de silício.

III.3.3. Difractometria de raios X (XRD).

Os difratogramas de raios X pelo método do pó das amostras foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD 7000, operando em modo de varredura com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$), voltagem 40 kV , corrente 30 mA e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{minuto}$ em 2θ na faixa de 4 a 70° e fendas de 1 mm . A calibração do ângulo de varredura (2θ) foi feita utilizando silício policristalino.

III.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

As imagens de microscopia das amostras de nanopartículas foram obtidas em um microscópio TEM-MS (JEOL 2010), com fonte de elétrons LaB_6 , resolução de $0,25\text{ nm}$, operando em uma voltagem de aceleração de

200kV. O microscópio está localizado no LNNano - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As amostras foram preparadas suspendendo uma pequena quantidade das nanopartículas na forma de pó em etanol. A suspensão foi deixada em banho de ultrassom (UltraCleaner 1400a, Unique) por 30 minutos e em seguida, uma gota foi colocada sob uma tela de cobre com filme de carbono que foi então deixada em dessecador à temperatura ambiente para evaporação do solvente.

III.3.5. Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial (TGA e DTA).

Os termogramas foram obtidos em um equipamento SDT Q600 v8.1, sob fluxo de 100 mL/minuto de ar sintético e rampa de aquecimento de 10 °C/minuto na faixa de 25 a 1000 °C utilizando-se uma massa aproximada de 11 mg de cada amostra em um cadinho de platina.

III.3.6. Espectroscopia de absorção nas regiões do Ultravioleta-Visível e Infravermelho Próximo (UV-Vis-NIR).

Os espectros de absorção na região do UV-Vis-NIR das amostras de nanopartículas na forma de pó e das peças de membranas de pdms foram obtidos em um Espectrofotômetro de Absorção UV-Visível Agilent Carry5000 em modo de reflectância difusa (amostras em pó) e transmitância (membranas) com comprimento de onda de 200 a 2500 nm à velocidade de 200 nm/min.

III.3.7. Acoplamento por prisma (m-lines).

As medidas de índice de refração das membranas preparadas foram obtidas através da técnica de acoplamento por prisma utilizando um equipamento Metricon, modelo 2010, (IFGW-UNICAMP) com polarização TE. O prisma utilizado foi um GGG (Gadolinium Gallium Garnet) com índice de refração 1,9644 em 632,8 nm. O comprimento de onda utilizado para fazer as medidas foi de 1536 nm.

III.3.8. Espectroscopia de luminescência (LS).

Os espectros de excitação e de emissão das amostras de nanopartículas na forma de pó, das membranas e dos precursores líquidos a 298 e a 77 K foram obtidos em um espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon FL3-22-iHR-320 no modo *front face* com ângulo de 22,5°, em estado estacionário, utilizando uma lâmpada de Xe (450 W) como fonte de excitação. Os espectros de excitação foram obtidos na faixa de 240 a 500 nm enquanto que os espectros de emissão na região do visível foram obtidos na faixa de 420 a 720 nm com excitação em diversos comprimentos de onda. Os espectros de excitação foram corrigidos de acordo com o sistema óptico e com a intensidade da lâmpada enquanto que os espectros de emissão foram corrigidos de acordo com o sistema óptico e com a resposta da fotomultiplicadora (Hamamatsu R928P). Já os espectros de emissão na região do infravermelho próximo foram feitos na faixa de 1400 a 1700 nm utilizando como fonte de excitação um laser de emissão em 980 nm (Crystalaser DL980-1W-T₀) e não foram corrigidos de acordo com o sistema óptico e nem com relação à fotomultiplicadora (Hamamatsu NIR PMT). Os espectros resolvidos no tempo foram obtidos com um sistema de multicanais (FluoroHub-B) utilizando a lâmpada de Xe (150 W) pulsada. As curvas de decaimento de

emissão foram obtidas com uma lâmpada de Xe (150 W) pulsada utilizando o sistema de multicanais com 1024 canais, em temperatura ambiente, com excitação em diversos comprimentos de onda e monitorando a emissão em 590 nm ou 612 nm. O ajuste exponencial das curvas de decaimento de emissão foi feito através do software Origin® e o parâmetro R^2 foi utilizado para avaliar se o ajuste utilizado foi adequado.

III.4. Nomenclatura das amostras.

Neste texto serão apresentadas as amostras de nanopartículas de LaF_3 estabilizadas com dma, dmf, oleilamina e uma mistura de oleilamina/ácido oleico na forma de pó (isoladas) bem como as membranas obtidas a partir da dispersão das nanopartículas estabilizadas apenas com oleilamina no pdms. A quantidade de nanopartículas dispersas nas membranas foi de 1% em massa de nanopartículas em relação à massa de pdms utilizada na síntese da membrana. Uma vez que a possível aplicação dos materiais híbridos sintetizados consiste na passagem de luz pelo canal do guia de onda, é interessante que a quantidade de nanopartículas dispersas seja a menor possível de maneira que as propriedades luminescentes dos íons lantanídeos possam ser observadas, sem que haja perdas por conta do espalhamento da luz pelas nanopartículas.

Todas as amostras foram dopadas com o íon Eu(III) , mas apenas as nanopartículas isoladas estabilizadas com oleilamina e as membranas reticuladas com a mistura tvs:dvb 1:2 é que foram co-dopadas com os íons Er(III)/Yb(III) . Em todas as amostras dopadas com Eu(III) a proporção utilizada foi de 15% de Eu(III) e de 85% de La(III) e no caso das amostras co-dopadas com Er(III)/Yb(III) a proporção molar de dopantes também foi 15% de Er(III)+Yb(III) e de 85% de La(III) . A escolha da proporção de 15% em mol de lantanídeos dopados no LaF_3 foi feita com base no trabalho publicado

por Pi e colaboradores¹⁵, onde foi observado que na matriz de LaF₃ é possível fazer a dopagem com íons Eu(III) em até 30% em mol sem que ocorra supressão da luminescência pela alta concentração de íons dopados. No caso das amostras co-dopadas com Er(III) e Yb(III), foi mantida a dopagem de 15% em mol, mas a proporção entre os íons Er(III)/Yb(III) variou entre 1:1 com 7,5% de Er(III) e 7,5% de Yb(III), 1:2 com 5% de Er(III) e 10% de Yb(III) e 1:3 com 3,75% de Er(III) e 11,25% de Yb(III), respectivamente. A nomenclatura das amostras de nanopartículas isoladas é dada na Tabela 1.

Tabela 1: Nomenclatura das amostras de nanopartículas isoladas (NP) de LaF₃ dopadas com íons terras raras.

Amostra	Descrição
LaFEubulk	LaF ₃ :Eu(III) cristalino
LaFbulk	LaF ₃ cristalino
LaFEudma	NP de LaF ₃ :Eu(III) estabilizadas com dma
LaFEudmf	NP de LaF ₃ :Eu(III) estabilizadas com dmf
LaFEuOL	NP de LaF ₃ :Eu(III) estabilizadas com oleilamina
LaFEuO/A	NP de LaF ₃ :Eu(III) estabilizadas com oleilamina e ácido oleico
LaFEr/Yb1:1	NP de LaF ₃ :Er(III)/Yb(III) na proporção molar 1:1 Er(III):Yb(III) estabilizadas com oleilamina
LaFEr/Yb1:2	NP de LaF ₃ :Er(III)/Yb(III) na proporção molar 1:2 Er(III):Yb(III) estabilizadas com oleilamina
LaFEr/Yb1:3	NP de LaF ₃ :Er(III)/Yb(III) na proporção molar 1:3 Er(III):Yb(III) estabilizadas com oleilamina

No caso das membranas contendo as nanopartículas, foram utilizadas três diferentes condições de reticulação a fim de avaliar as possíveis mudanças no índice de refração das amostras preparadas pela adição de dvb: na primeira foi utilizado apenas o reticulante tvs, na segunda uma mistura dos reticulantes tvs e dvb na proporção molar 1 tvs :1 dvb e na terceira a mistura dos reticulantes tvs e dvb na proporção molar 1 tvs :2 dvb. O motivo da escolha das proporções supracitadas é o fato de que a utilização do dvb puro ou de uma proporção maior do que a proporção tvs:dvb 1:2 não resulta na reticulação das membranas. Também foram sintetizadas membranas nas mesmas condições de reticulação, mas sem as nanopartículas dispersas, para avaliar a influência das matrizes de pdms reticuladas nas propriedades dos materiais sintetizados. A nomenclatura das membranas sintetizadas é dada na Tabela 2.

Tabela 2: Nomenclatura das membranas de pdms contendo nanopartículas (NP) de LaF₃ dopadas com íons terras raras e estabilizadas com oleilamina.

Amostra	Descrição
tvS	Membrana reticulada com tvS
tvS:dvb 1:1	Membrana reticulada com tvS e dvb na proporção molar 1:1
tvS:dvb 1:2	Membrana reticulada com tvS e dvb na proporção molar 1:2
tvS+NP	Membrana reticulada com tvS contendo NP de LaF ₃ :Eu(III)
tvS:dvb 1:1+NP	Membrana reticulada com tvS e dvb na proporção molar 1:1 e contendo NP de LaF ₃ :Eu(III)
tvS:dvb 1:2+NP	Membrana reticulada com tvS e dvb na proporção molar 1:2 e contendo NP de LaF ₃ :Eu(III)
tvS:dvb Er/Yb1:1	Membrana reticulada com tvS e dvb na proporção molar 1:2 e contendo NP de LaF ₃ :Er(III)/Yb(III) na proporção molar 1:1
tvS:dvb Er/Yb1:2	Membrana reticulada com tvS e dvb na proporção molar 1:2 e contendo NP de LaF ₃ :Er(III)/Yb(III) na proporção molar 1:2
tvS:dvb Er/Yb1:3	Membrana reticulada com tvS e dvb na proporção molar 1:2 e contendo NP de LaF ₃ :Er(III)/Yb(III) na proporção molar 1:3

Capítulo IV - Resultados e Discussão

Na primeira sessão deste capítulo são apresentados os resultados obtidos para as nanopartículas estabilizadas com dma, dmf, oleilamina e oleilamina/ácido oleico e dopadas com o íon Eu(III), correlacionando as informações obtidas para as diferentes técnicas de maneira a direcionar a escolha de um dos sistemas para a co-dopagem com os íons Er(III)/Yb(III) e para a etapa seguinte, que consistiu na dispersão das nanopartículas dopadas com Eu(III) na silicona escolhida (pdms). Na segunda sessão são apresentados os resultados obtidos para as membranas de pdms contendo as nanopartículas previamente escolhidas e dopadas com Eu(III) e a correlação destes resultados para a escolha do melhor sistema para a dispersão das nanopartículas co-dopadas com Er(III)/Yb(III).

IV.1. Nanopartículas de LaF₃ dopadas com Eu(III) e co-dopadas com Er(III)/Yb(III) estabilizadas com dma, dmf, oleilamina e oleilamina/ácido oleico.

IV.1.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho de todas as nanopartículas de LaF₃:Eu(III) são dados na Figura 10. Na Figura 10a são mostrados os espectros das amostras estabilizadas com dma e dmf, bem como dos estabilizantes puros para efeito de comparação. Na Figura 10b são mostrados os espectros das amostras estabilizadas apenas com oleilamina e com a mistura de oleilamina e ácido oleico, além dos espectros da oleilamina, do ácido oleico e do oleato de sódio puros, para efeito de comparação. Na Figura 10c são dadas as estruturas de cada estabilizante utilizado.

No caso das nanopartículas estabilizadas com oleilamina (LaFEuOL) e com oleilamina e ácido oleico (LaFEuO/A), os espectros no infravermelho apresentados na Figura 10b mostram que os estabilizantes utilizados são mais hidrofóbicos do que o dma e dmf, já que tanto nos espectros das nanopartículas (obtidos pela técnica de ATR) quanto dos estabilizantes puros (obtidos em janela de NaCl) os estiramentos O-H e deformações H-O-H aparecem com baixa intensidade, indicando a pequena quantidade de água presente. No espectro da amostra LaFEuOL aparecem os estiramentos atribuídos a ligação C-H na região de 3011 cm⁻¹ atribuído ao estiramento C-H de carbono com hibridação sp² e também os estiramentos C-H assimétrico e simétrico de carbono com hibridação sp³ em 2925 e 2850 cm⁻¹, respectivamente bem como um ombro na região de 1660 cm⁻¹ que pode ser atribuído ao estiramento C=C na forma cis.

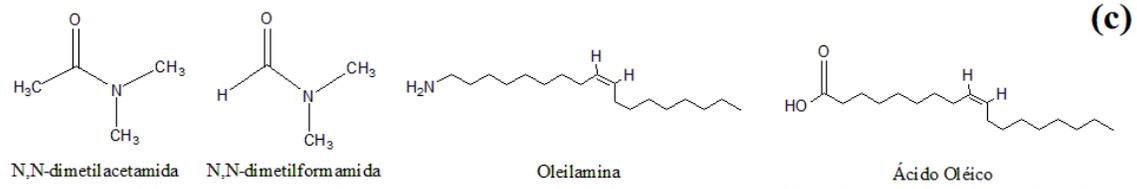
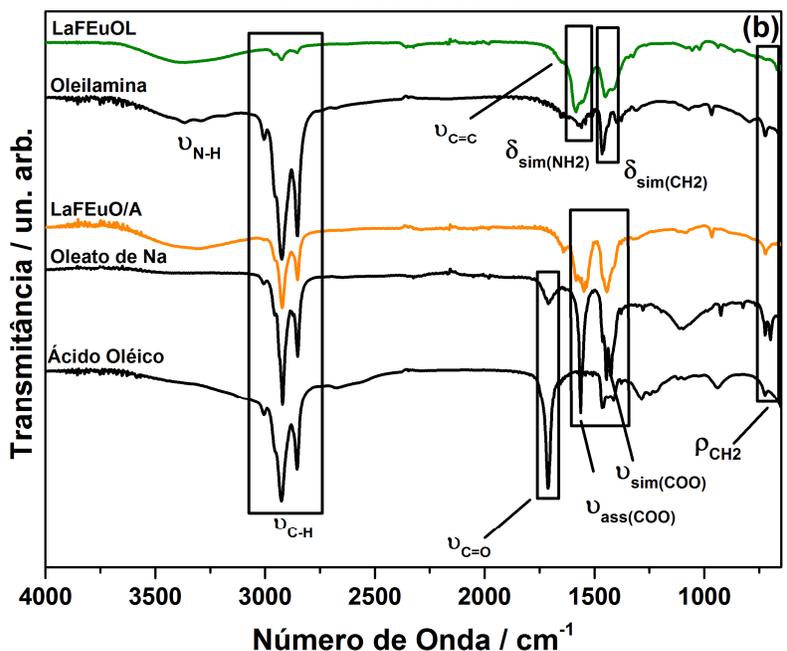
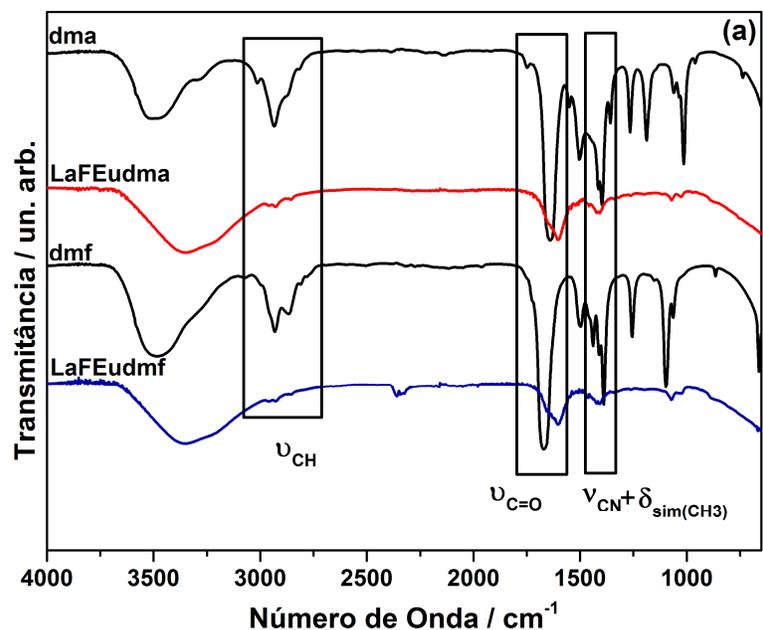


Figura 10: Espectros vibracionais na região do infravermelho das nanopartículas de LaF₃:Eu(III). (a) nanopartículas estabilizadas com dma e dmf. (b) Nanopartículas estabilizadas com oleilamina e com oleilamina/ácido oleico. (c) Estrutura molecular dos estabilizantes utilizados: da esquerda para a direita – dma, dmf, oleilamina e ácido oleico. Os espectros dos precursores líquidos (dma, dmf, oleilamina, ácido oleico) foram feitos em janela de NaCl enquanto que os espectros das amostras sólidas e do oleato de sódio foram feitos pela técnica de ATR.

Também são observadas bandas em 1585 e 1452 cm^{-1} atribuídas à deformação simétrica dos grupos NH_2 e CH_2 , respectivamente. As mudanças nas intensidades relativas destas bandas no espectro da oleilamina pura quando comparado ao espectro da amostra LaFEuOL pode ser devido à alteração da simetria do grupo R-NH_2 quando a oleilamina está na superfície das nanopartículas, o que pode ser uma evidência da interação deste grupo com a superfície das mesmas. Também foi observada uma banda fina e de baixa intensidade em 721 cm^{-1} atribuída à deformação (“rocking”) do grupo CH_2 . Todas estas bandas evidenciam que de fato, mesmo após o tratamento térmico realizado (280 °C por 12h sob fluxo de N_2) a oleilamina não é completamente retirada da superfície das nanopartículas, o que pode facilitar a dispersão das nanopartículas no pdms.

Comparando os espectros da amostra LaFEuO/A com os espectros do ácido oleico puro e do oleato de sódio, observa-se que o ácido oleico presente nas nanopartículas está desprotonado, uma vez que não é observado o estiramento C=O que aparece no ácido oleico puro em 1712 cm^{-1} , mas os estiramentos assimétrico e simétrico atribuídos ao COO^- em 1554 e 1468 cm^{-1} são observados, da mesma maneira que no espectro do oleato de sódio puro. Não há evidências sobre a presença da ligação La-F da matriz de LaF_3 em nenhuma amostra, uma vez que o estiramento atribuído a esta ligação aparece abaixo de 650 cm^{-1} e, portanto, não foi detectado por esta técnica devido à região espectral utilizada. Os estiramentos La-F serão discutidos na próxima seção (Seção IV.1.2) referente à Espectroscopia Raman.

Pelos espectros no infravermelho apresentados nas Figuras 10a e 10b foi possível inferir que no caso das nanopartículas estabilizadas com dma e dmf, a presença de água na superfície das mesmas dificultou a atribuição das bandas para verificar a presença dos estabilizantes, o que não aconteceu no

caso das amostras estabilizadas com oleilamina ou com a mistura de oleilamina e ácido oleico, onde foi possível evidenciar a presença dos estabilizantes por esta técnica, mesmo após o tratamento térmico realizado.

Tabela 3: Atribuição das bandas observadas nos espectros da Figura 10.

Atribuição	N° onda encontrado (cm⁻¹)	N° onda referência⁴⁵(cm⁻¹)
vO-H	3345	3600 - 3400
vN-H	3360	3500 - 3000
vC-H Csp²	3014 e 3011	3110 - 2980
v_{ass}(C-H) Csp³	2930 e 2925	2975 - 2915
v_{sim}(C-H) Csp³	2854 e 2850	2885 - 2840
vC=O ácido	1712	1750 - 1700
vC=C cis	1660	1670 - 1640
vC=O amida	1672 e 1640	1700 - 1650
δ(H₂O)	1604	1620
δ_{sim}(NH₂)	1585	1650 - 1580
δ_{sim}(CH₂)	1452	1490 - 1430
vC-N amida	1413 e 1411	1420 - 1400
δ_{sim}(CH₃)	1398 e 1380	1390 - 1370
v_{ass}(COO)	1554	1670 - 1550
v_{sim}(COO)	1468	1460 - 1360
ρCH₂	723	800 - 700

IV.1.2. Espectroscopia Raman Confocal (Raman).

Os espectros Raman das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com dma, dmf, oleilamina e com oleilamina/ácido oleico bem como do LaF_3bulk e do $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}\text{bulk}$ são mostrados na Figura 11. Os espectros das nanopartículas foram obtidos utilizando o laser de argônio com comprimento de onda de 514 nm e potência de 2 mW enquanto que os espectros das amostras *bulk* foram obtidos utilizando o laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm e potência de 1,5 mW.

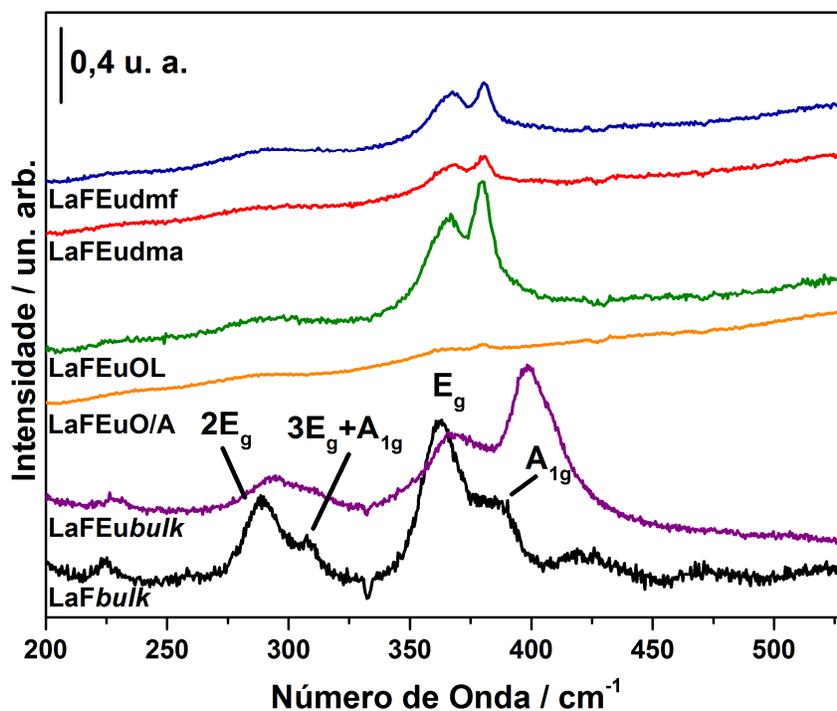


Figura 11: Espectros Raman das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com dma, dmf, oleilamina e oleilamina/ácido oleico (obtidos com laser de 514 nm) bem como do LaF_3bulk e $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}\text{bulk}$ para efeito de comparação (obtidos com laser de 632,8 nm).

As bandas observadas nos espectros das amostras de LaFbulk e LaFEubulk são referentes aos diversos modos de fônon da rede, atribuídos à ligação La-F, dos quais os modos que aparecem entre 350 e 400 cm^{-1} são os

mais intensos, e são os únicos observados nos espectros das nanopartículas. É interessante observar que no espectro referente ao *LaF₃bulk* a intensidade do modo em 367 cm⁻¹ é menor do que a intensidade do modo em 400 cm⁻¹, e no espectro referente ao *LaFEu₃bulk*, ocorre inversão dessas intensidades evidenciando que a dopagem com os íons Eu(III) provoca alterações na rede cristalina e, portanto, na simetria do LaF₃, o que é refletido nas intensidades relativas das bandas Raman. A atribuição das bandas observadas nos espectros da Figura 11 são dados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Atribuição das bandas observadas nos espectros da Figura 11.

Atribuição	N° onda encontrado (cm⁻¹)	N° onda referência⁴⁶(cm⁻¹)
E_g	224	224
E_g+E_g	289 - 294	291
3E_g+A_{1g}	308	313
E_g	362 - 368	365
A_{1g}	379 - 399	390

A dopagem com o íon Eu(III) também provoca deslocamentos nos picos de difração das amostras, e este deslocamento será discutido adiante na próxima seção (Seção IV.1.3) que trata dos difratogramas de Raios X das amostras preparadas.

O perfil dos espectros Raman das nanopartículas de LaF₃:Eu(III) é parecido com o perfil do espectro do *LaFEu₃bulk*, indicando que o íon Eu(III) está dopado na matriz de LaF₃. Também se observa pelos espectros da Figura 11 que as nanopartículas estabilizadas com oleilamina (*LaFEuOL*) apresentam as bandas com maiores intensidades e mais definidas, enquanto que para as nanopartículas estabilizadas com oleilamina/ácido oleico (*LaFEuO/A*) as bandas quase não são observadas, o que provavelmente está relacionado com a

maior cristalinidade da amostra LaFEuOL e à baixa cristalinidade da amostra LaFEuO/A, conforme foi observado nos difratogramas de Raios X que serão discutidos na próxima seção. Os espectros Raman portanto, apresentam informações complementares aos espectros vibracionais na região do infravermelho, permitindo a observação dos modos de estiramento La-F e também complementam os difratogramas de Raios X, evidenciando as distorções na rede cristalina do LaF₃ após a dopagem com os íons Eu(III).

IV.1.3. Difractometria de raios X (XRD).

Na Figura 12, são mostrados os difratogramas de raios X das amostras de LaF₃:Eu(III), estabilizadas com dma, dmf, oleilamina e oleilamina/ácido oleico bem como do LaF₃ para efeito de comparação. Observa-se que todas as amostras podem ser indexadas ao fluoreto de lantânio hexagonal, PDF 32-483, CIF 9008114, onde o grupo espacial é P-3c1 (D_{3d}^4)⁴⁷. Neste grupo espacial, a microssimetria do sítio onde está localizado o cátion e, portanto, o íon Eu(III), é C₂. A geometria em torno do cátion é mostrada na Figura 13 e foi obtida a partir do CIF, pelo programa Diamond® e nela observa-se a presença de um eixo C₂ como o único elemento de simetria presente além da identidade. Em 1966 Zalkin e colaboradores⁴⁸ estudaram dados de difração de raios X de um monocristal de LaF₃ e concluíram que o fluoreto de lantânio é trigonal e não hexagonal, de maneira que o grupo espacial encontrado foi P-3c1. Este grupo espacial foi confirmado mais tarde por estudos de difração de nêutrons de pó⁴⁹ e Raman⁵⁰. Carnall e colaboradores⁶ também estudaram a difração de raios X de monocristal do LaF₃ dopado com vários íons terras raras e concluíram que o grupo espacial é P-3c1 e que a simetria do sítio do La(III) e, portanto, dos íons dopantes é C₂, mas pode ser aproximada para C_{2v}

ou até mesmo D_{3h} quando é feita a dopagem com íons lantanídeos, como por exemplo Eu(III).

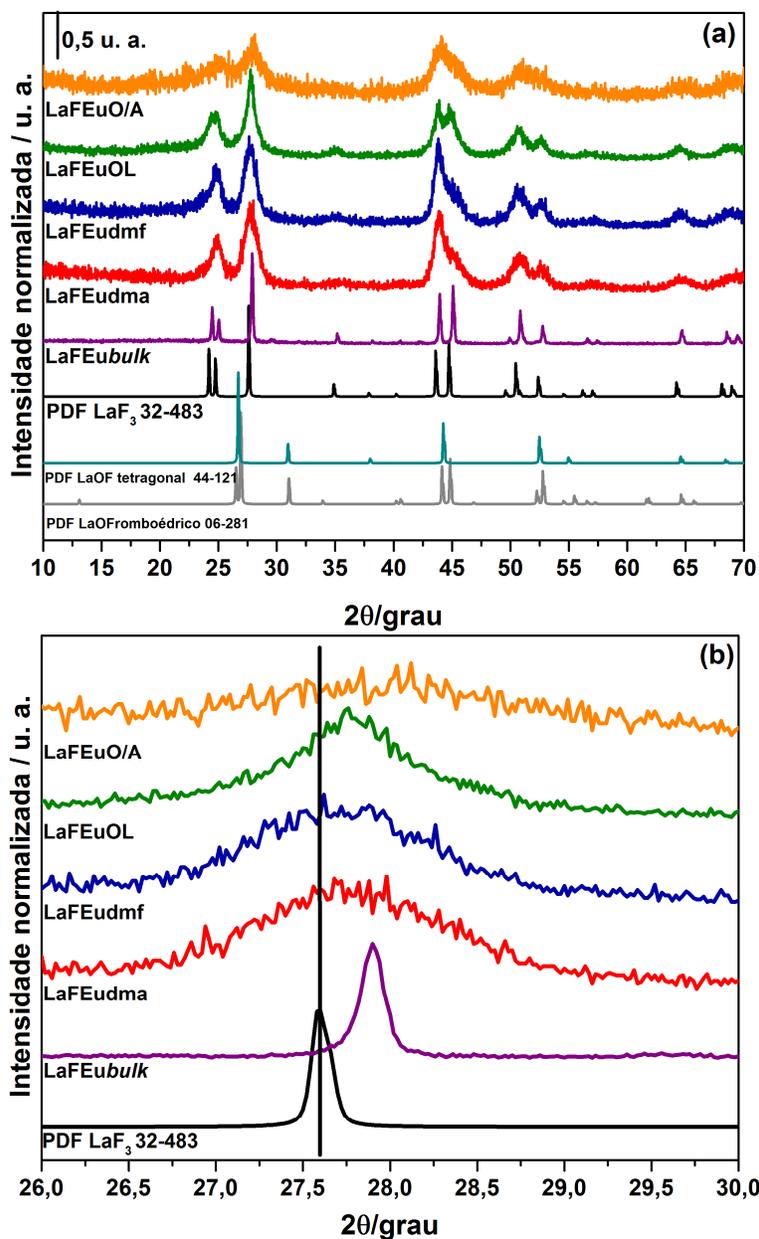


Figura 12: Difratoogramas de raios X das nanopartículas de LaF₃:Eu(III) estabilizadas com dma, dmf, oleilamina e oleilamina/ácido oleico. (a) Difratoogramas completos. (b) Difratoograma contendo apenas o pico de maior intensidade ilustrando o deslocamento deste pico nas amostras preparadas.

Nos difratogramas das amostras de nanopartículas dados na Figura 12a observa-se que os picos estão mais alargados do que no difratograma do

LaF₃bulk. Isso pode ser devido à baixa cristalinidade das amostras ou ao tamanho reduzido das nanopartículas. No caso das nanopartículas estabilizadas com dma e dmf, não foi feito nenhum tratamento térmico posterior à preparação das mesmas. No entanto, as nanopartículas estabilizadas com oleilamina e com oleilamina/ácido oleico foram tratadas termicamente conforme descrito na parte experimental (280 °C por 12h sob fluxo de N₂) para a retirada do excesso de estabilizantes da superfície das mesmas, o que provavelmente também ajudou a cristalização do LaF₃. Assim, a fim de avaliar se o alargamento dos picos do difratograma das amostras é devido à baixa cristalinidade ou ao tamanho reduzido das nanopartículas formadas, foi feita a Microscopia Eletrônica de Transmissão, que será discutida na próxima seção (Seção IV.1.4). Esta análise indica a presença de nanopartículas cristalinas de aproximadamente 6 nm para qualquer que seja o estabilizante utilizado. A ausência de picos referentes à fase de LaOF confirmam que mesmo após o tratamento térmico realizado nas amostras LaFEuOL e LaFEuO/A não ocorreu a formação de uma mistura de fases de LaF₃ com LaOF, como foi observado em trabalhos anteriores⁵¹.

Na Figura 12b é mostrada apenas a região do pico mais intenso dos difratogramas, entre 26 e 30 graus 2θ. Em comparação com o difratograma padrão (PDF 32-483) observa-se um deslocamento para maiores ângulos tanto para o LaF₃bulk quanto para as nanopartículas preparadas, por conta da dopagem substitucional com 15 mol % de Eu(III), que possui menor raio do que o La(III). Conforme discutido por Carnall e colaboradores⁶, a dopagem de um monocristal de LaF₃ com outros íons lantanídeos leva à distorção da simetria do sítio do La(III) de C₂ para C_{2v} ou mesmo D_{3h}. No entanto, vale ressaltar que neste trabalho, as amostras preparadas são nanopartículas e apesar de serem cristalinas provavelmente não possuem todos os sítios bem

formados e, portanto, nem todos os sítios dos cátions tem simetria C_2 bem definida. Mesmo assim, foi possível observar a distorção da rede como um todo após a dopagem com o íon Eu(III).

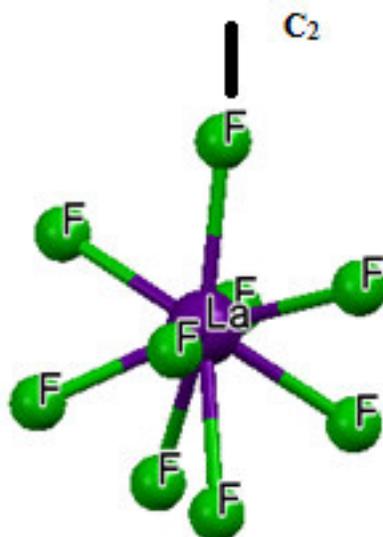


Figura 13: Geometria em torno do cátion La(III) na matriz de LaF₃ evidenciando o grupo pontual C₂.

Portanto, os difratogramas de raios X das nanopartículas preparadas, evidenciam a formação de nanopartículas de LaF₃ com sistema cristalino hexagonal e também mostram que a dopagem com o íon Eu(III) provocou distorções na rede, que podem ser observadas pelo deslocamento do pico principal do difratograma.

IV.1.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão mostradas nas Figuras 14a, b, c, d observa-se que as nanopartículas de LaF₃ dopadas com Eu(III) e estabilizadas com dma, dmf, oleilamina e com oleilamina/ácido oleico são aproximadamente esféricas e a facilidade de visualização dos planos sugere que as amostras são bem cristalinas e, portanto, os picos mais

alargados observados nos difratogramas de raios X (Figura 12a) quando comparados com o *LaF₃bulk* provavelmente são devidos ao tamanho reduzido de cristalito e não à baixa cristalinidade das nanopartículas. Os planos visualizados na imagem ($h\ k\ l = -1\ 2\ 0$, $d = 3,5950\ \text{Å}$) foram atribuídos ao segundo pico observado no difratograma com $2\theta = 24,7$ de acordo com o PDF 32-483 do LaF_3 hexagonal. É interessante observar que a distância interplanar medida pelas imagens de TEM é de $3,45\ \text{Å}$, um valor menor do que o esperado para este plano pelo PDF do LaF_3 ($3,59\ \text{Å}$). No entanto, vale ressaltar que as amostras foram dopadas com 15% de Eu(III) , como o Eu(III) tem menor raio do que o La(III) essa diminuição na distância interplanar após a dopagem é coerente e corrobora com o deslocamento dos picos do difratograma de Raios X para maiores valores de 2θ , conforme discutido na seção anterior (Seção IV.1.3).

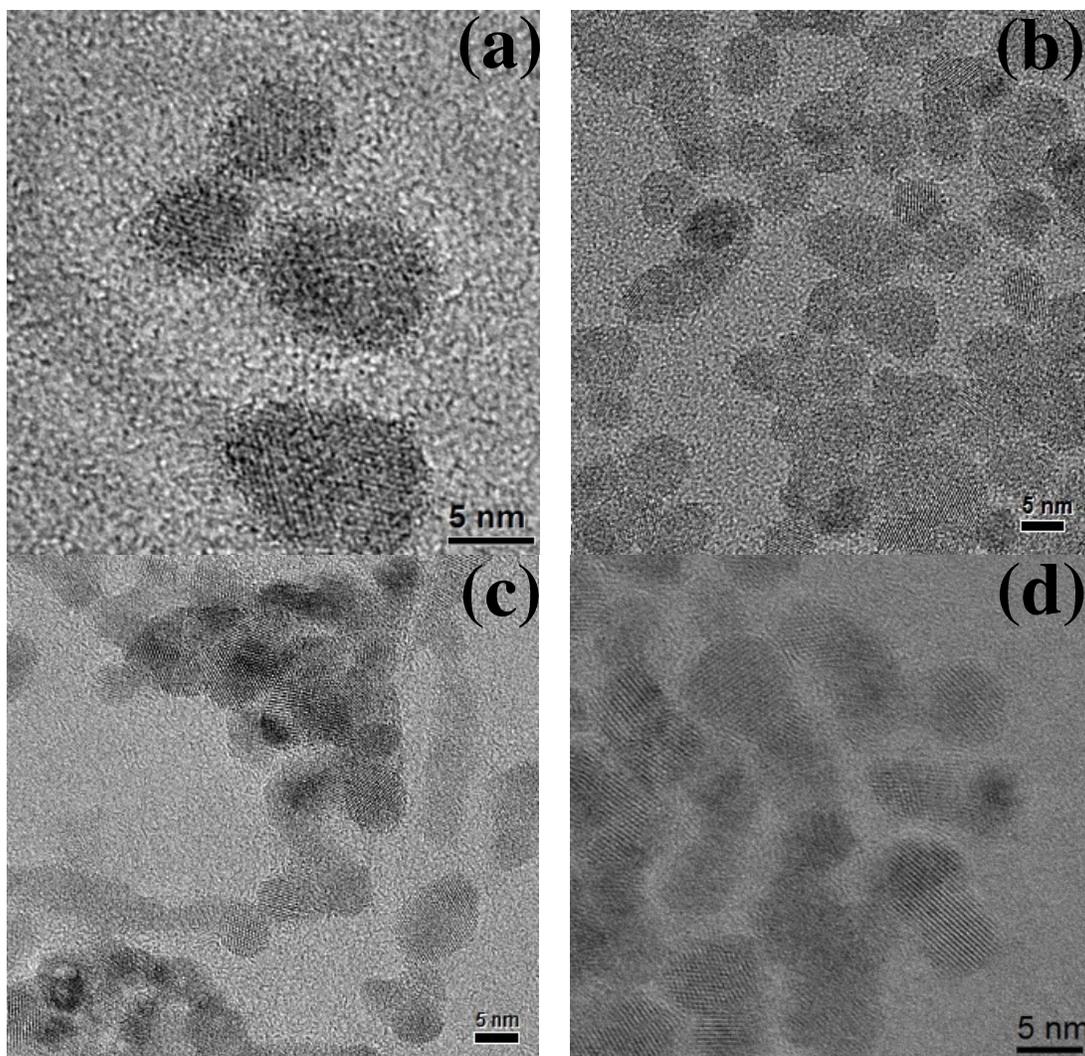


Figura 14: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com dma (a), dmf (b), oleilamina (c) e oleilamina/ácido oleico (d).

As distribuições de tamanhos de cada sistema são mostradas nas Figuras 15a, b, c, d. Para as nanopartículas estabilizadas com dma, dmf e oleilamina foram feitas contagens de 150 a 190 partículas utilizando-se de 8 a 10 imagens para cada amostra. No caso da amostra estabilizada com oleilamina/ácido oleico, foram contadas apenas 90 partículas, já que para esta amostra, apenas algumas imagens foram obtidas, com o objetivo principal de avaliar a cristalinidade e a forma das nanopartículas.

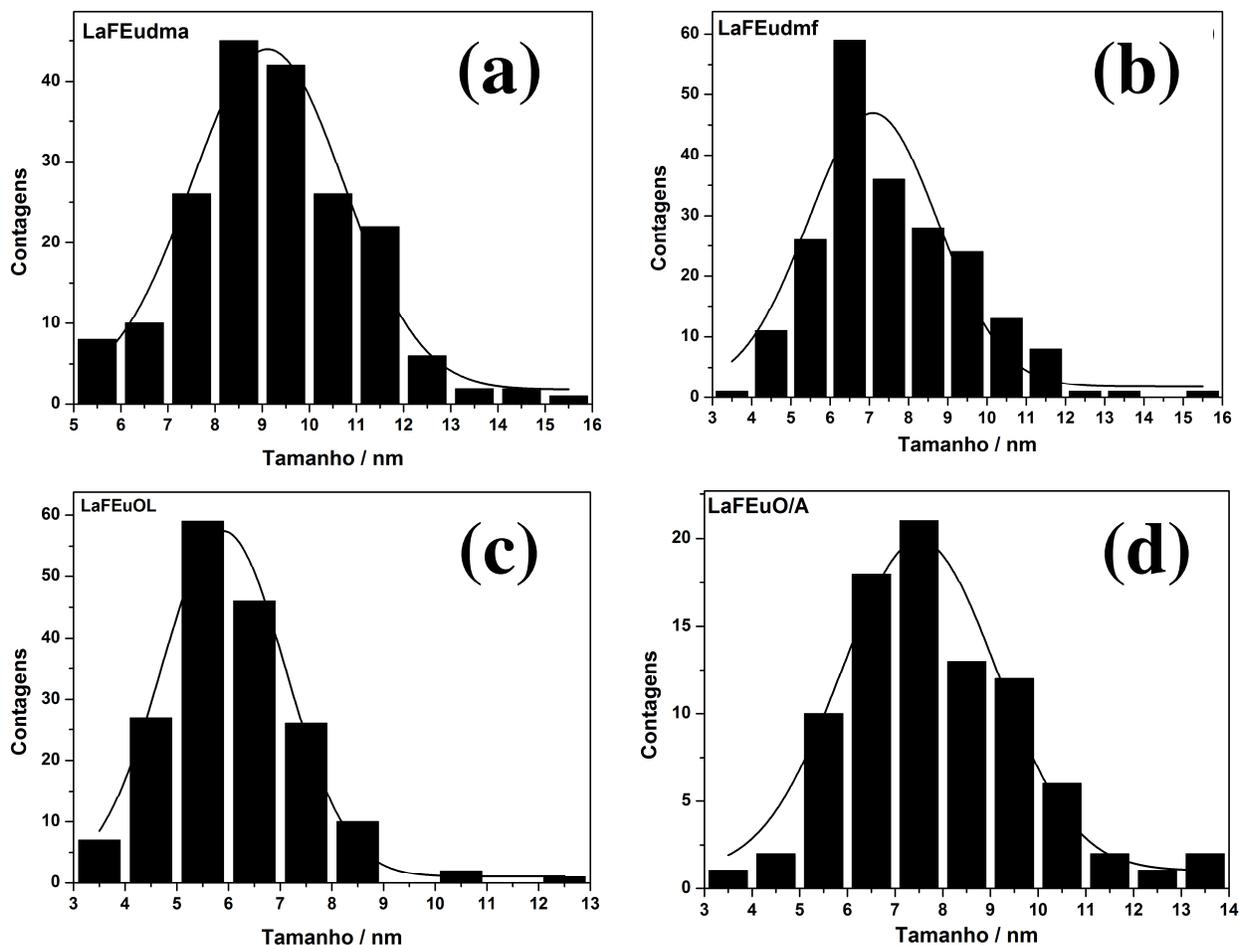


Figura 15: Distribuições de tamanho das nanopartículas de LaF₃:Eu(III) estabilizadas com dma (a), dmf (b), oleilamina (c) e oleilamina/ácido oleico (d).

O tamanho médio encontrado para as nanopartículas estabilizadas apenas com dma (LaFEudma) foi de 9,1 nm e para as nanopartículas estabilizadas com dmf (LaFEudmf) o tamanho encontrado foi de 7,1 nm. Apesar dos tamanhos serem próximos, a estabilização com dmf resultou em menores partículas e uma distribuição de tamanhos mais uniforme do que a estabilização com dma, como pode ser observado comparando-se os histogramas das Figuras 15a (LaFEudma) e 15b (LaFEudmf). Costa e colaboradores⁵² prepararam nanopartículas de prata estabilizadas com dma em uma rota livre de surfactantes, e concluíram que a estabilização com dma gera

nanopartículas de prata com menor tamanho do que a estabilização com dmf, pois cálculos teóricos realizados pelos mesmos autores mostraram que o dma é uma base mais mole do que o dmf, e portanto interage mais facilmente com a prata, estabilizando melhor as nanopartículas formadas. No presente trabalho, justamente a tendência oposta foi observada, onde a estabilização com dmf parece ter sido mais eficiente, já que os íons lantanídeos são ácidos duros. Portanto, a interação com dmf, que é uma base mais dura do que o dma é favorecida na superfície das nanopartículas. Até o presente, este trabalho é o primeiro a relatar a síntese de nanopartículas de LaF_3 dopado com íons lantanídeos menores do que 10 nm e estabilizadas apenas com dma ou dmf puros. O método de síntese utilizado apresenta as vantagens de ser simples, utilizar baixa temperatura e resultar em nanopartículas com boa distribuição de tamanho e boa cristalinidade.

No caso das amostras estabilizadas apenas com oleilamina (LaFEuOL) o tamanho médio das nanopartículas está em torno de 6,0 nm, próximo do que foi encontrado para as nanopartículas estabilizadas com dma e com dmf. Quando a mistura oleilamina/ácido oleico (LaFEuO/A) é utilizada, apesar da contagem ser feita com poucas partículas, as mesmas apresentaram tamanho médio de 7,5 nm e uma distribuição de tamanhos mais alargada em comparação com a amostra LaFEuOL. Pode-se observar portanto, que mesmo após o tratamento térmico para a retirada do excesso de estabilizantes da superfície das nanopartículas, as mesmas não se aglomeraram e permaneceram com tamanho reduzido.

Assim, a análise de microscopia eletrônica de transmissão indica que o alargamento dos picos de difração das amostras preparadas é devido ao tamanho reduzido das nanopartículas sintetizadas e não à baixa cristalinidade da amostra. Além disso, permitiu a análise do tamanho médio das

nanopartículas sintetizadas que se encontra entre 6 e 9 nm, sugerindo que todos os estabilizantes utilizados neste trabalho, auxiliaram no controle de tamanho das nanopartículas, evitando a aglomeração e a formação de partículas maiores, até mesmo após o tratamento térmico no caso das amostras LaFEuOL e LaFEuO/A.

IV.1.5. Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial (TGA e DTA).

Foram feitas as análises termogravimétricas de todas as amostras de nanopartículas obtidas, a fim de complementar a espectroscopia vibracional na região do infravermelho na detecção da presença dos estabilizantes na superfície das nanopartículas. Os termogramas obtidos para cada amostra são dados na Figura 16.

Observa-se na Figura 16 que os perfis das curvas referentes às nanopartículas estabilizadas com dma e dmf são parecidos entre si, mas diferentes dos perfis das amostras estabilizadas com oleilamina e com oleilamina/ácido oleico que, por sua vez, apresentam as curvas de TGA e DTA mais definidas. Todos os termogramas mostrados foram obtidos em atmosfera de ar sintético.

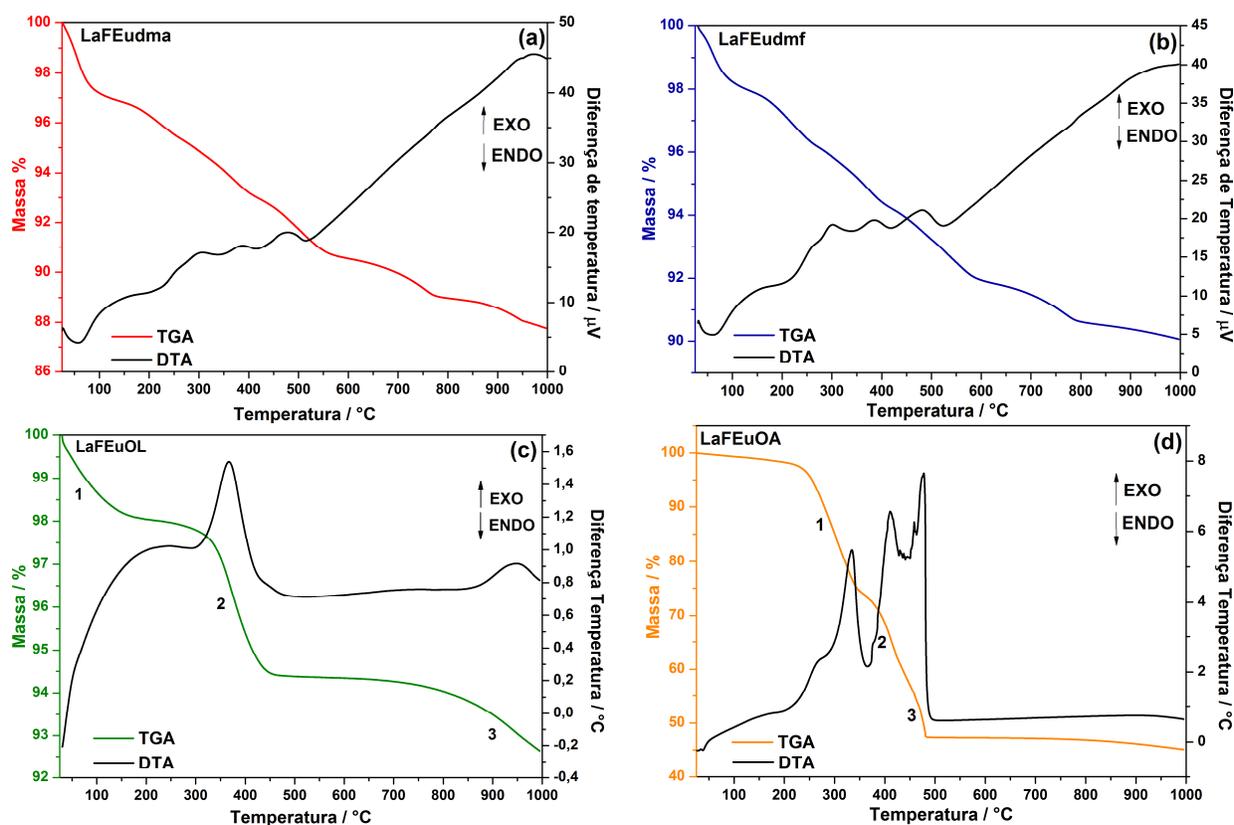


Figura 16: Análises térmicas sob fluxo de ar sintético das amostras de LaF_3 : Eu(III) estabilizadas com dma (a), dmf (b), oleilamina (c) e com oleilamina/ácido oleico (d).

Analisando-se os perfis de perda de massa (TGA) mostrados nas Figuras 16a e 16b, pode-se perceber que em ambos existe uma perda de massa até 120 °C (3% para LaFEudma e 2% para LaFEudmf) acompanhada de um evento endotérmico e que pode ser atribuído à perda de água presente na superfície das nanopartículas, corroborando com o espectro vibracional no infravermelho destas amostras (Figura 10) que também sugere a presença de água na superfície das amostras. Em seguida, a perda de massa referente às moléculas de dma e dmf é gradual, de 120 até 800 °C (9% para LaFEudma e 8% para LaFEudmf) e acompanhada de um perfil pouco definido da DTA uma vez que a perda das moléculas ocorre em vários eventos consecutivos. Foram feitos os cálculos das proporções molares de água:dma/dmf: LaF_3 a partir das

perdas de massa e obteve-se 1,7 mol H₂O: 1,0 mol dma: 4,0 mol LaF₃ para a amostra estabilizada com dma e 1,0 mol H₂O: 1,0 mol dmf: 4,4 mol LaF₃ para a amostra estabilizada com dmf. Nos cálculos das proporções foi considerado que não houve mudanças na estequiometria do LaF₃ formado, apenas a perda dos estabilizantes na superfície pela oxidação dos mesmos. As proporções obtidas mostram que para aproximadamente 4 mols de LaF₃ 1 mol de dma ou dmf está presente, evidenciando a pequena quantidade de estabilizantes na superfície das nanopartículas, o que justifica a dificuldade de atribuição das bandas típicas dos estabilizantes nos espectros no infravermelho obtidos para estas amostras e mostrados na Figura 10.

Nas Figuras 16c e 16d são dadas as curvas termogravimétricas das amostras estabilizadas com oleilamina ou com oleilamina/ácido oleico, respectivamente. Observam-se três regiões de perda de massa e os perfis da TGA e DTA são diferentes e mais definidos do que no caso das amostras estabilizadas com dma ou com dmf, indicando que a perda dos estabilizantes acontece em uma faixa de temperatura específica, e não de maneira gradual em toda a faixa de temperaturas da análise. No termograma da Figura 16c, a primeira perda de massa (2%), que acontece de 25 – 200 °C pode ser atribuída à perda de água adsorvida na amostra; a segunda perda de massa (4%), que acontece de 230 – 500 °C pode ser atribuída à decomposição da oleilamina, que estabiliza as partículas pela interação da amina primária da molécula na sua superfície. O pico da DTA no gráfico é exotérmico, então a saída da oleilamina ocorre provavelmente pela sua oxidação. A terceira perda de massa (em torno de 1%), que acontece de 700 – 1000 °C provavelmente corresponde a formação do LaOF, que tem menor massa molar (173,91 g/mol) do que o LaF₃ (195,91 g/mol). A formação do LaOF pode acontecer por dois motivos: pela curva termogravimétrica ter sido obtida com a amostra sob atmosfera de

ar sintético, ou pela presença de acetato de lantânio utilizado como precursor que não reagiu completamente. Afim de verificar se a formação de LaOF ocorreu por conta da atmosfera oxidante (ar sintético), foi obtido um termograma da mesma amostra sob atmosfera inerte (nitrogênio), que é mostrado na Figura 17.

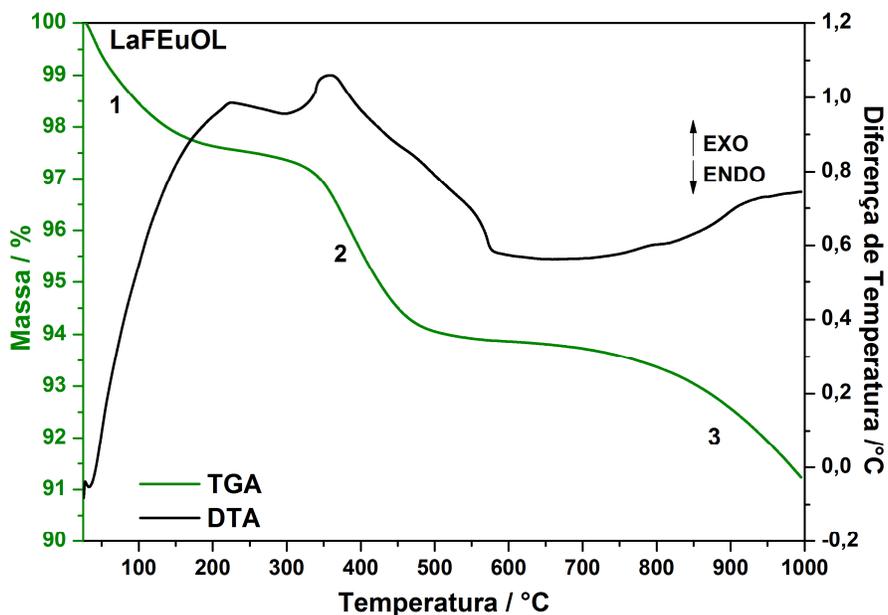


Figura 17: Análise térmica sob fluxo de nitrogênio da amostra de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ e estabilizada com oleilamina.

Quando a curva de TGA é obtida sob atmosfera de N_2 (Figura 17) as mesmas três regiões de perda de massa são observadas. A terceira perda, no termograma obtido em ar sintético havia sido atribuída à formação de LaOF, e ela aparece novamente no termograma da Figura 17, onde a atmosfera não tem quantidade significativa de oxigênio, evidenciando que de fato, a formação de oxifluoreto ocorre por conta da presença de acetato precursor que não reagiu completamente.

Não foi possível fazer os cálculos das proporções oleilamina: LaF_3 , uma vez que conforme discutido anteriormente, foram obtidas evidências de que o

acetato precursor ainda está presente nas amostras provocando a formação de LaOF após o tratamento térmico em altas temperaturas, mesmo sob atmosfera inerte de N₂. Embora não seja possível quantificar o acetato precursor que sobrou, o mesmo provavelmente é decomposto na mesma faixa de temperatura que a oleilamina dificultando, assim, os cálculos das proporções.

No caso do termograma referente à amostra LaFEuOA mostrado na Figura 16d, também é possível distinguir 3 regiões de perda de massa. A queda suave que acontece de 25 – 200 °C pode ser atribuída à perda de água adsorvida; a primeira perda de massa (25%) que acontece de 200 – 367 °C, pode ser atribuída ao ácido oleico. Apesar do ponto de ebulição do mesmo ser de 194-195 °C, ele sai em uma temperatura mais alta, pois está desprotonado e interagindo com a superfície das partículas. Uma evidência desta interação são as bandas no espectro no infravermelho desta amostra (Figura 10b) em 1554 e 1468 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico do carboxilato. Além disso, esta perda de massa não está presente no termograma da amostra estabilizada apenas com oleilamina (Figura 16c); a segunda (15%) e terceira (11%) perdas de massa, que ocorrem de 367 – 500 °C podem ser atribuídas à perda da oleilamina, que tem ponto de ebulição maior do que o ácido oleico, e também ocorrem na mesma região observada no termograma anterior. A perda da oleilamina nesta amostra acontece em dois eventos consecutivos, como pode ser observado pelos dois picos da DTA na Figura 16d. Na região a partir de 700 até 1000 °C pode-se observar novamente uma ligeira queda na curva da TGA. Provavelmente esta queda está associada à formação de LaOF, da mesma maneira que já observado para a amostra estabilizada apenas com oleilamina, e pelo mesmo motivo da amostra anterior (presença de acetato precursor) não foram calculadas as proporções oleilamina:ácido oleico: LaF₃ para esta amostra.

IV.1.6. Espectroscopia de luminescência (LS).

IV.1.6.1. Espectros de excitação e de emissão.

Os espectros de luminescência das amostras de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com dma, dmf, oleilamina ou oleilamina/ácido oleico foram feitos em temperatura ambiente (298 K) e em temperatura de nitrogênio líquido (77 K). Para efeito de comparação, também foram feitos espectros de excitação e de emissão do LaFEu_{bulk} e da oleilamina pura. Nos espectros de excitação a emissão em 590 nm atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do íon Eu(III) foi monitorada e nos espectros de emissão, as amostras foram excitadas em 396 (transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ do íon Eu(III)), 275 ou 283 nm (transições de transferência de carga dos estabilizantes na superfície). No caso da amostra estabilizada com oleilamina além dos espectros de emissão no estado estacionário, também foram feitos os espectros de emissão resolvidos no tempo, com excitação em 396 nm (transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ do íon Eu(III)) a fim de separar as emissões da oleilamina e do íon Eu(III) . As medidas de tempo de vida de emissão do nível emissor 5D_0 do íon Eu(III) também foram feitas, com excitação nos comprimentos de onda supracitados monitorando a emissão em 590 ou 612 nm, atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu(III) , respectivamente.

Os espectros de excitação (Figura 18a) e de emissão (Figura 18b) obtidos em temperatura ambiente (298 K) e em temperatura de nitrogênio líquido (77 K) do fluoreto de lantânio “*bulk*” são mostrados na Figura 18, e o detalhe no espectro de emissão (Figura 18b) mostra a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. O espectro de emissão em temperatura ambiente foi utilizado para calcular os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt^{7,8}, que são dados na Tabela 6 e serão discutidos mais à frente.

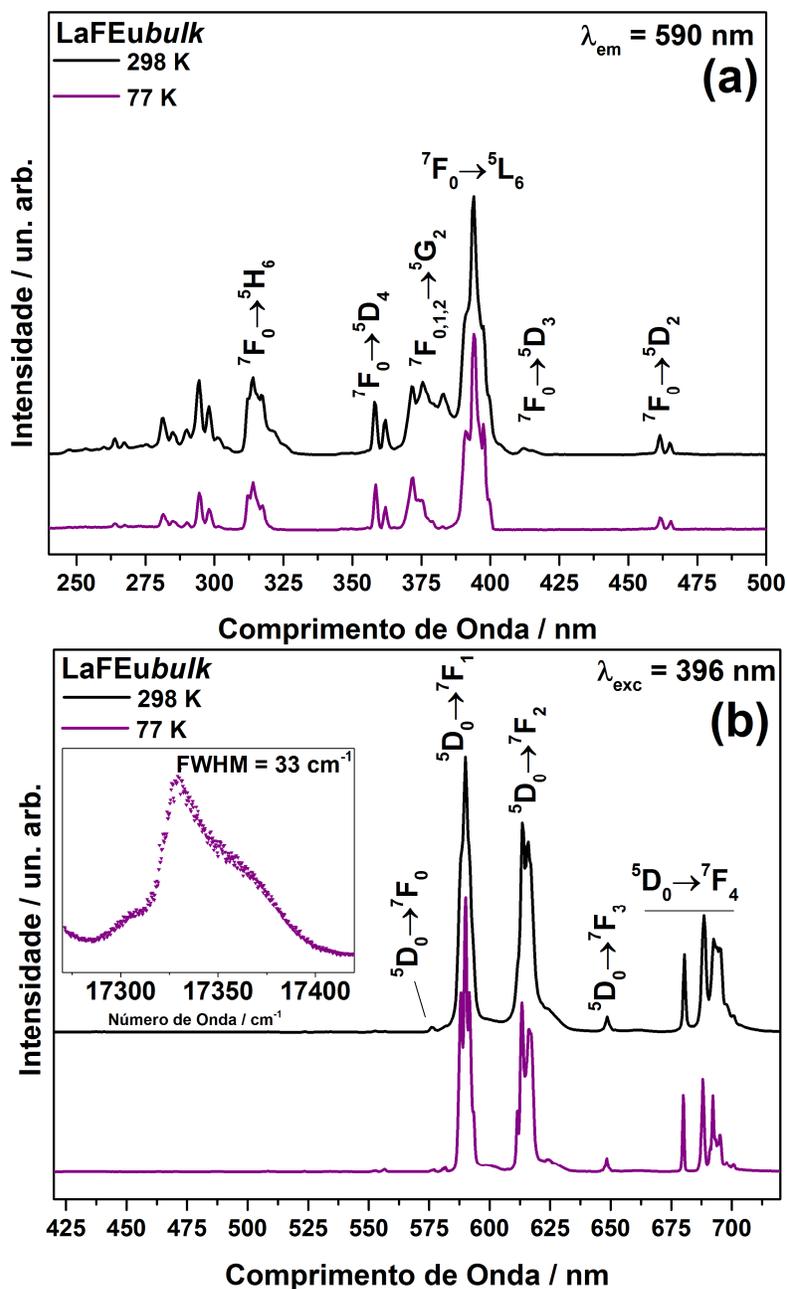


Figura 18: Espectros de excitação (a) e de emissão (b) da amostra *LaFEubulk*.

Nos espectros de excitação da Figura 18a, monitorados em 590 nm (transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do íon Eu(III)) são observadas apenas as transições intraconfiguracionais do íon Eu(III) , das quais a mais intensa é a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ em 396 nm. Nenhuma banda de transferência de carga ligante-metal ($\text{F}^- \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) é observada, pois esta banda aparece em uma região espectral de

maior energia abaixo de 200 nm e, portanto, não foi detectada já que o espectro de excitação obtido inicia-se a partir de 240 nm.

O espectro de emissão na Figura 18b, mostra as transições intraconfiguracionais do íon Eu(III) do nível emissor 5D_0 para os níveis 7F_J , onde $J=0, 1, 2, 3$ e 4 . Observa-se que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ aparece com baixa intensidade, uma vez que é proibida por todas as regras de seleção ($\Delta J=0$). Esta transição só é possível de ser observada por conta do efeito de mistura de J com a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ que é permitida por dipolo magnético é mais intensa do que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ que é permitida pelos mecanismos de dipolo elétrico forçado e de acoplamento dinâmico. Na literatura, este perfil de espectro é atribuído ao íon Eu(III) em um ambiente químico cuja microssimetria pertence a um grupo pontual que possui centro de inversão¹. No entanto, conforme já discutido na seção referente à Difractometria de raios X (Seção IV.1.3), a microssimetria do sítio onde está localizado o cátion é C_2 , uma simetria baixa e sem centro de inversão. Mesmo assim, no espectro de emissão, o mecanismo de dipolo magnético é predominante sobre o mecanismo de dipolo elétrico forçado, o que sugere que não é apenas a simetria do sítio que torna a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ estritamente proibida. No caso de compostos com alto caráter iônico como o LaF_3 a mistura entre os estados dos orbitais f-d é baixa, e a regra de seleção de Laporte é pouco relaxada, o que afeta diretamente o mecanismo de dipolo elétrico forçado, uma vez que este mecanismo é diretamente dependente da mistura de paridades opostas nas configurações dos estados fundamental e excitado para que a parte ímpar do operador Hamiltoniano do campo ligante não seja nula⁸. Apesar das interações entre os lantanídeos (Ln) e seus ligantes (L) serem predominantemente iônicas, existe uma pequena sobreposição (no máximo de 4%) de orbitais na formação da ligação Ln-L. Portanto, a

polarizabilidade do ligante L influencia diretamente a sobreposição de orbitais. No caso do ligante F⁻ na matriz de LaF₃ a polarizabilidade é pequena e assim, a contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico que é predominantemente dependente da polarizabilidade do ligante também é baixa⁵³. Neste caso, a pequena mistura entre estados de paridades opostas por conta do alto caráter iônico do composto e a baixa polarizabilidade do ligante F⁻ provavelmente têm maior contribuição para a influência nos mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico que regem a intensidade da transição ⁵D₀→⁷F₂ do que a simetria do sítio onde o íon Eu(III) está inserido na matriz de LaF₃ justificando, assim, o perfil do espectro de emissão do LaFEu*bulk* apresentado na Figura 18.

Na Figura 19 são dados os espectros de excitação (Figuras 19a e 19c) e de emissão (Figuras 19b e 19d) das nanopartículas de LaF₃:Eu(III) estabilizadas com dma ou com dmf em temperatura ambiente (298 K) e em temperatura de nitrogênio líquido (77K), cujos perfis são parecidos com os espectros do LaFEu*bulk* (Figura 18). Os espectros de emissão em temperatura ambiente dessas amostras foram utilizados nos cálculos dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt dados na Tabela 6.

Nas Figuras 19a e 19c são mostrados os espectros de excitação das nanopartículas de LaF₃:Eu(III) estabilizadas com dma ou com dmf, respectivamente, que possuem perfis similares. Nenhuma banda de transferência de carga ou de excitação dos ligantes é observada, apenas as transições intraconfiguracionais do íon Eu(III), das quais a mais intensa é a transição ⁷F₀→⁵L₆ em 396 nm.

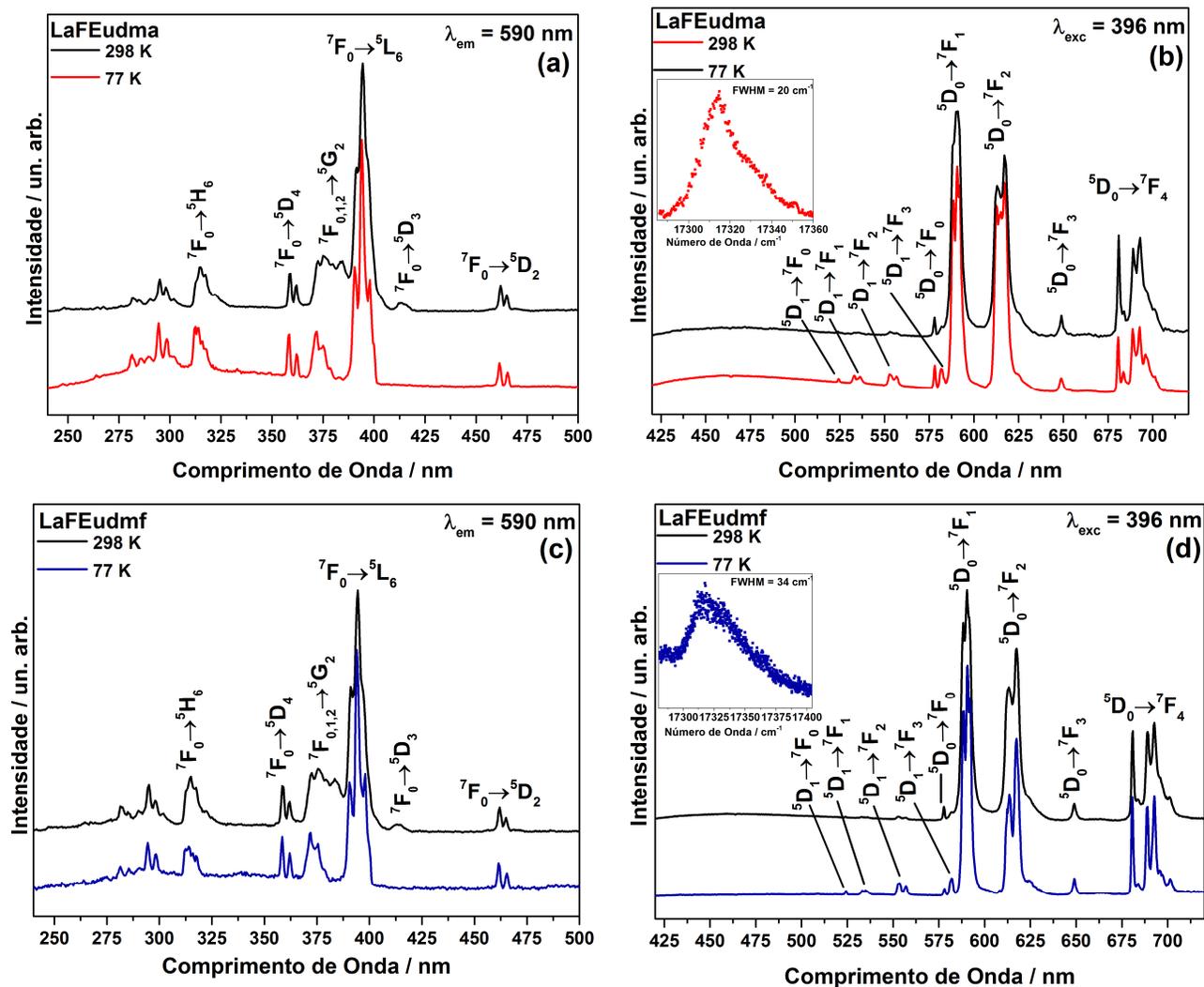


Figura 19: Espectros de excitação (a) e (c) e de emissão (b) e (d) das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com dma (a) e (b) e com dmf (c) e (d).

Nos espectros de emissão (Figuras 19b, 19d), os perfis também são parecidos entre si, sendo observadas apenas as emissões do íon Eu(III) , sem nenhuma emissão do ligante. Apesar da presença de estabilizantes na superfície, a transição permitida por dipolo magnético $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é mais intensa do que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ que é permitida pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado, semelhante ao que foi observado para o LaFEubulk (Figura 18b)

indicando que a presença dos estabilizantes na superfície das nanopartículas não altera as propriedades luminescentes das mesmas.

Outra observação interessante com relação aos espectros de emissão das amostras LaFEudma e LaFEudmf é a possibilidade de observar emissões provenientes do nível 5D_1 nos espectros em baixa temperatura, o que não acontece para o LaFEubulk. Como os estabilizantes não apresentam emissão nessa região e o fônon de rede do LaF₃ é baixo, quando a temperatura é diminuída a 77 K, a taxa de transferência do 5D_1 para o 5D_0 também é diminuída e, assim, as emissões vindas do 5D_1 podem ser observadas para estas amostras.

Na Figura 20, são dados os espectros de excitação (Figura 20a) e de emissão (Figuras 20b e 20c) no estado estacionário a 298 e 77 K das nanopartículas de LaF₃:Eu(III) estabilizadas com oleilamina, bem como da oleilamina pura para efeito de comparação.

Nos espectros de excitação (Figura 20a), são observadas duas bandas largas e intensas, uma na região de 275 e a outra em 350 nm, que podem ser atribuídas à transferência de carga (TC) e à excitação para os estados singletos excitados da oleilamina ou de eventuais impurezas presentes na superfície das partículas, respectivamente, por conta do grau de pureza (70%) da oleilamina utilizada na síntese das nanopartículas. Esta atribuição pode ser sugerida com base na observação do espectro de excitação da oleilamina pura (Figura 20d) onde apenas a banda em torno de 350 nm é observada, já que na ausência de metal não é possível haver transferência de carga, apenas excitação da própria oleilamina. As transições $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ em 394 e 464 nm são as únicas transições do íon Eu(III) que foram observadas no espectro de excitação (Figura 20a) das nanopartículas. O espectro a 77 K apresenta o mesmo perfil do espectro em temperatura ambiente.

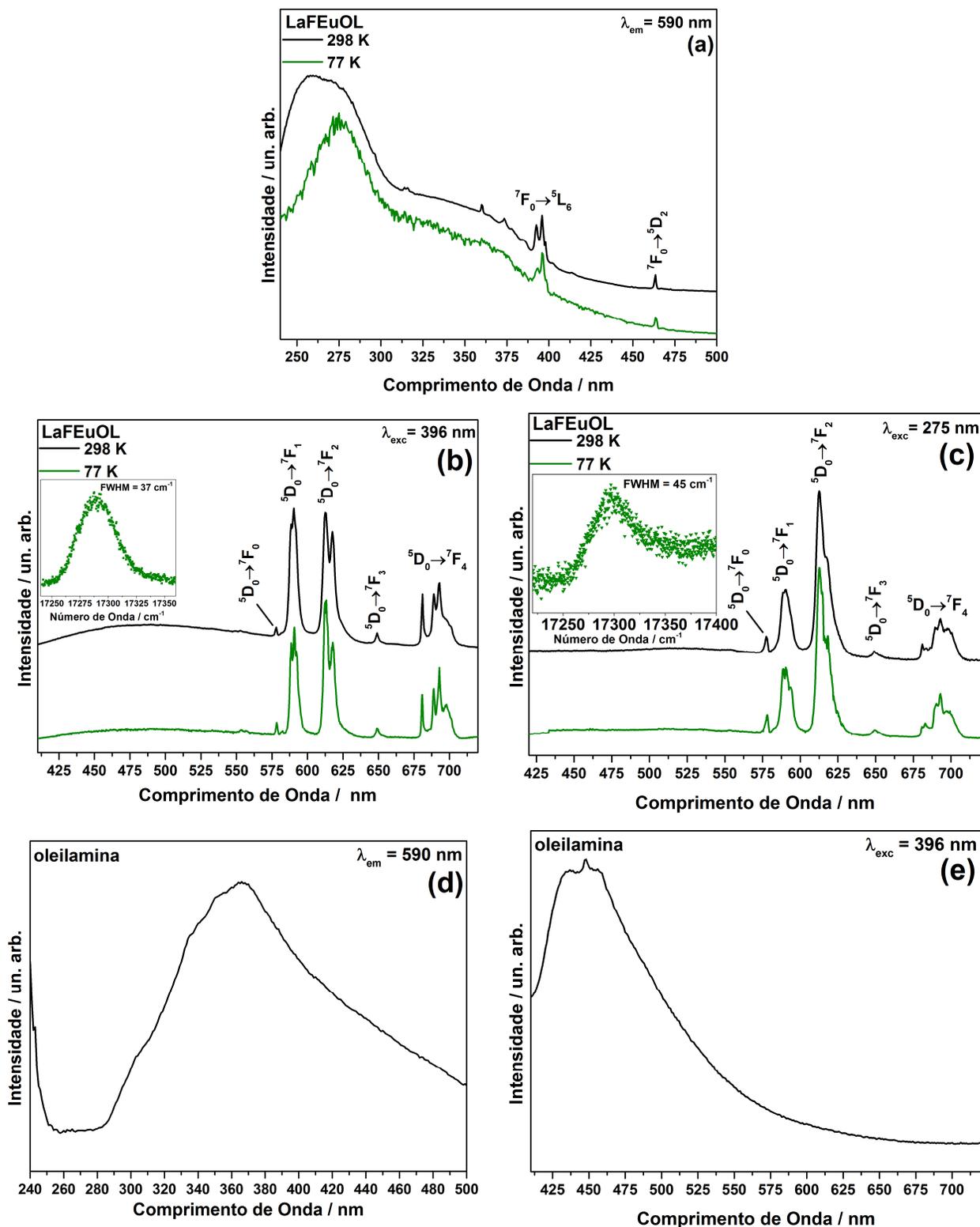


Figura 20: Espectros de excitação (a) e de emissão (b) e (c) das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina. Espectro de excitação (d) e de emissão (e) da oleilamina pura para comparação.

Já os espectros de emissão com excitação em 396 e 275 nm das Figuras 20b e 20c, respectivamente mostram uma banda larga de baixa intensidade na região de 425 até 500 nm, que se assemelha a uma elevação da linha base do espectro, mas pode ser atribuída à emissão da oleilamina como sugere o espectro de emissão da oleilamina pura (Figura 20e), seguida das transições do íon Eu(III) do nível emissor 5D_0 para os níveis 7F_J , onde $J= 0, 1, 2, 3$ e 4 . A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ está representada no detalhe nas Figuras 20b e 20c. No espectro de emissão com excitação em 396 nm (Figura 20b) as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ têm intensidades equiparáveis, indicando que apesar da redução do tamanho e da presença da oleilamina na superfície das partículas, os mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico ainda são pouco permitidos neste sistema. Na Figura 20c são mostrados os espectros de emissão com excitação em 275 nm e o perfil é bem diferente com relação aos obtidos com excitação em 396 nm. A banda de emissão da oleilamina diminuiu de intensidade, indicando que a excitação na TC leva à emissão predominante do íon Eu(III). Além disso, a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ aparece com maior intensidade do que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e com um perfil diferente do observado no espectro anterior (Figura 20b), sugerindo que o mecanismo de dipolo elétrico é predominante ao mecanismo de dipolo magnético quando a excitação é feita em 275 nm. Além disso, o fato da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ser mais intensa do que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é uma evidência de que a excitação em 275 nm leva a emissão predominante dos íons Eu(III) localizados na superfície das nanopartículas, mais próximos das moléculas de oleilamina e também onde a simetria é mais distorcida do que no interior das nanopartículas. Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt também foram calculados para as nanopartículas estabilizadas com oleilamina.

A fim de separar a emissão da oleilamina presente na superfície das nanopartículas da emissão do íon Eu(III), foram feitos os espectros de emissão resolvidos no tempo da amostra LaFEuOL com excitação em 396 nm, que são mostrados na Figura 21 a seguir.

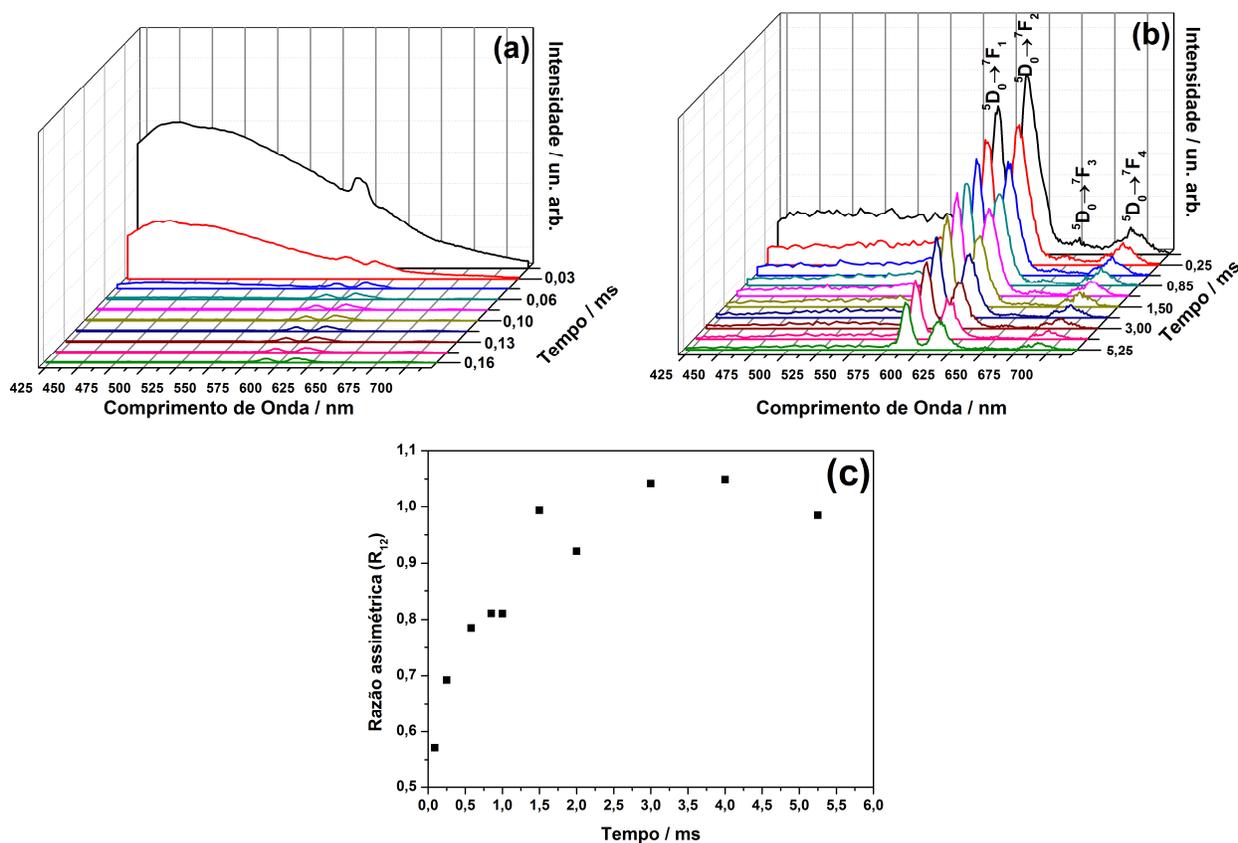


Figura 21: Espectros de emissão resolvidos no tempo das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina (a) incluindo os espectros com a emissão da oleilamina e (b) excluindo o espectro com a emissão da oleilamina. Variação da razão assimétrica com o tempo (c).

Analisando os espectros de emissão (Figuras 21a e 21b), observa-se que após 0,06 ms a banda de emissão larga em torno de 450 nm desaparece completamente, indicando que esta banda pode realmente ser atribuída à oleilamina, já que possui um tempo de vida curto, enquanto que as transições atribuídas ao íon Eu(III) permanecem até 5,25 ms. Na Figura 21b as primeiras

curvas com a emissão intensa da oleilamina foram desprezadas para melhor analisar as transições do íon Eu(III) com a evolução do tempo. Observa-se que além da diminuição da intensidade da emissão do íon Eu(III), com o passar do tempo ocorre uma mudança no valor da razão assimétrica (R_{12}) dada pela razão entre as áreas integradas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. A tendência da razão assimétrica com o tempo é dada na Figura 21c.

Observa-se na Figura 21c que a razão assimétrica aumenta com o passar do tempo, indicando a existência de ambientes químicos diferentes para os íons Eu(III) emissores na matriz de LaF_3 . Os íons Eu(III) próximos da superfície tem menor tempo de vida de emissão por estarem mais próximos das moléculas de oleilamina cujas vibrações das ligações C-H oferecem rotas de decaimento não radiativo para a energia do nível emissor 5D_0 . Além disso, os íons Eu(III) presentes na superfície possuem a menor razão assimétrica, já que estão em ambientes químicos com simetria pouco definida, onde a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é mais permitida. Já os íons Eu(III) localizados no interior das nanopartículas estão mais distantes das moléculas de oleilamina e, portanto, possuem maior tempo de vida do nível emissor 5D_0 , além de estarem localizados em um ambiente químico mais parecido com o do $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ *bulk* e, portanto, possuem maior valor de razão assimétrica.

Na Figura 22, são mostrados os espectros de excitação (Figura 22a) e de emissão (Figuras 22b e 22c) das nanopartículas estabilizadas com oleilamina/ácido oleico. Da mesma maneira que para as outras amostras, os espectros de emissão em temperatura ambiente foram utilizados para os cálculos dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt referentes a esta amostra.

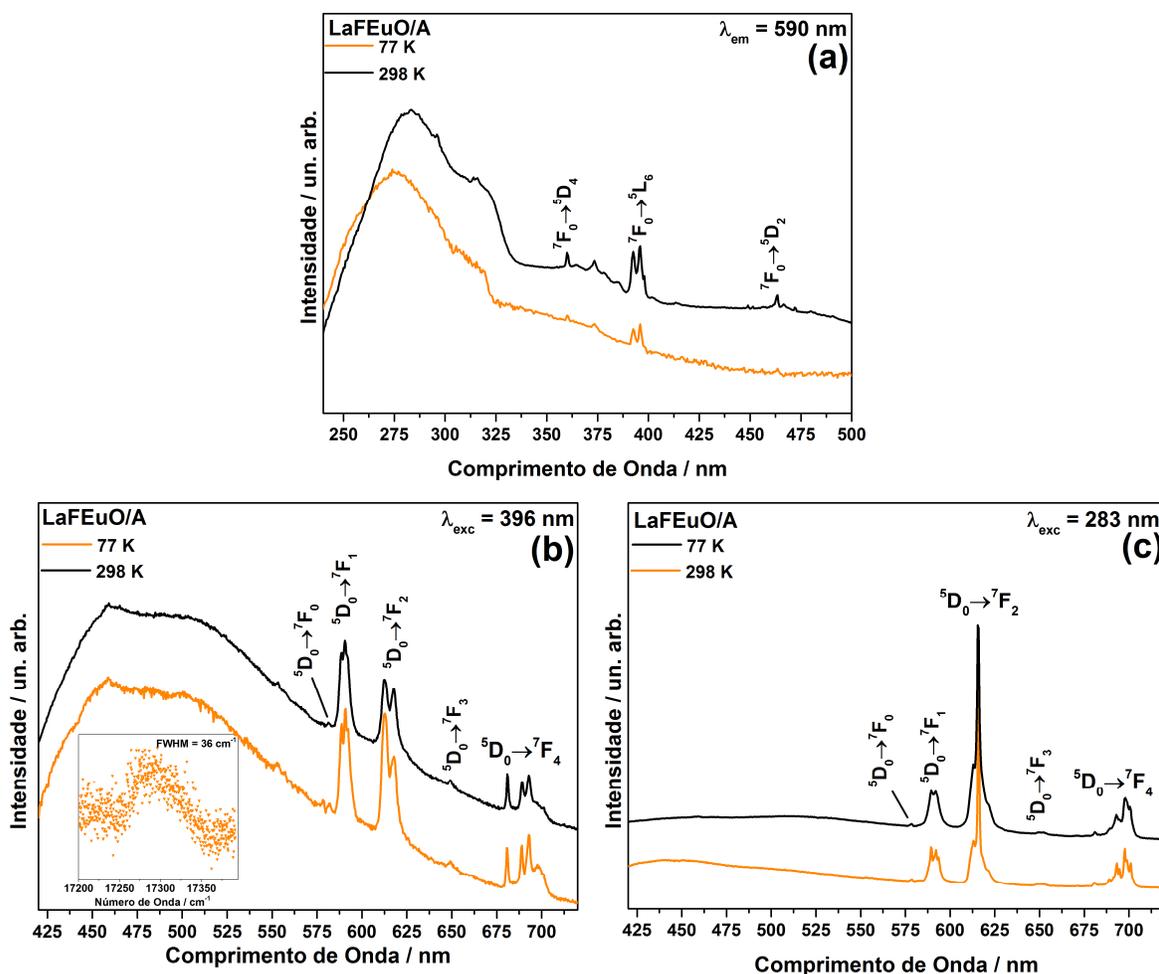


Figura 22: Espectros de excitação (a) e de emissão (b) e (c) das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina/ácido oleico.

No espectro de excitação (Figura 22a) observa-se que as transições do íon Eu(III) aparecem junto com as bandas de excitação dos estabilizantes da superfície (oleilamina e ácido oleico) em torno de 280 e 350 nm. Das transições intraconfiguracionais do Eu(III) , a mais intensa é a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ em 394 nm mas também são observadas as transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$.

No espectro de emissão com excitação em 396 nm (Figura 22b), além da emissão dos estabilizantes (oleilamina e ácido oleico) também são observadas as transições do íon Eu(III) do ${}^5\text{D}_0$ para os níveis ${}^7\text{F}_J$ com $J=0, 1,$

2, 3 e 4. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ tem largura à meia altura (FWHM) de 36 cm^{-1} , bem próxima ao valor encontrado para as nanopartículas estabilizadas apenas com oleilamina (37 cm^{-1}). Já no espectro de emissão obtido com excitação em 283 nm (Figura 22c) da mesma maneira que foi observado para as nanopartículas estabilizadas apenas com oleilamina, a banda de emissão dos estabilizantes aparece com baixa intensidade (vide Figura 20c). Neste mesmo espectro, o perfil é bem diferente do espectro obtido com excitação em 396 nm (Figura 22b) de maneira semelhante ao que foi observado anteriormente para as nanopartículas estabilizadas apenas com oleilamina (Figuras 20b e 20c). A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é bem mais intensa do que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ indicando que os mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico são predominantes sobre o mecanismo de dipolo magnético, provavelmente por conta da presença do ácido oleico coordenado aos íons Eu(III) localizados na superfície das nanopartículas, conforme foi observado nos espectros vibracionais na região do infravermelho (Figura 10b). Apesar da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ser intensa, a mistura de J é pouco significativa, uma vez que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é pouco intensa e quase não é observada.

Nos detalhes das Figuras 18b, 19b e 19c e das Figuras 20b, 20c e 22b é mostrada a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, e na Tabela 4 são dados os valores de largura à meia altura (FWHM) e baricentro em cm^{-1} desta transição para cada uma das amostras preparadas. Esta transição aparece com baixa intensidade, pois é estritamente proibida pelas regras de seleção, uma vez que possui $\Delta J=0$. Apesar disso, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ pode ser observada pelo mecanismo de mistura de J com a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Como possui o nível emissor e o nível fundamental não degenerados, espera-se que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ possua apenas uma componente com largura à meia altura em torno de 7 cm^{-1} quando o íon Eu(III) está presente em apenas um tipo de ambiente químico na

amostra⁵⁴. Assim, esta transição normalmente é utilizada como indicativo do número de ambientes químicos diferentes nos quais o íon Eu(III) está inserido na matriz. Como pode se observar no detalhe nos espectros de emissão e pelos valores numéricos da largura à meia altura da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ mostrados na Tabela 5, para todas as nanopartículas preparadas, os íons Eu(III) dopados no LaF₃ estão localizados em mais de um ambiente químico. Apesar de as nanopartículas serem cristalinas, o fato de serem muito pequenas faz com que os ambientes químicos ocupados pelo íon Eu(III) não possuam todos exatamente a simetria C₂ esperada e mostrada na Figura 13, mas estes ambientes possuem diversas simetrias distorcidas e próximas à simetria C₂. Além disso também ocorrem distorções na superfície das nanopartículas por conta dos modificadores de superfície aí localizados. Pela presença de diversos ambientes químicos com simetrias próximas entre si e dos modificadores de superfície, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ aparece alargada, mas não desdobrada em mais de uma componente.

Tabela 5: Valores do baricentro e largura à meia altura da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do íon Eu(III) para as nanopartículas de LaF₃:Eu(III).

Amostra	λ_{exc}	FWHM 0-0/cm⁻¹	Baricentro 0-0/cm⁻¹
LaFEubulk	396	33	17342
LaFEudma	396	20	17320
LaFEudmf	396	34	17330
LaFEuOL	396	37	17294
LaFEuO/A	396	36	17296

A covalência da ligação Eu-F (e portanto, La-F) pode ser avaliada pela energia do baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Quanto mais energética esta transição, mais iônica é a ligação. Assim, observa-se na Tabela 5 que

conforme o esperado, o *LaFEubulk* é o composto mais iônico, e a estabilização das nanopartículas com dma, dmf, oleilamina e oleilamina/ácido oleico aumenta a covalência do sistema, por conta da interação dos estabilizantes com os íons Eu(III) na superfície.

Para as nanopartículas estabilizadas com dma ou dmf, os espectros de emissão e excitação apresentam apenas as transições intraconfiguracionais do íon Eu(III) e não apresentam nenhuma evidência da presença dos estabilizantes de superfície. Já no caso das nanopartículas estabilizadas com oleilamina e ácido oleico, a análise dos espectros de emissão e excitação evidencia a presença dos estabilizantes na superfície das mesmas. Nos espectros de excitação é possível observar as excitações dos estabilizantes de superfície em 275 a 300 nm e nos espectros de emissão, os estabilizantes apresentam bandas de emissão largas na região de 500 nm. Além disso, a interação dos estabilizantes com os íons Eu(III) na superfície é evidenciada pelas mudanças nos perfis dos espectros de emissão do íon Eu(III) quando a excitação é feita na banda de excitação dos estabilizantes em 275 ou 293 nm ou na transição do íon Eu(III) em 396 nm.

IV.1.6.2. Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt^{7,8}.

O íon Eu(III) apresenta transições eletrônicas provenientes do nível emissor 5D_0 para os níveis 7F_J onde $J= 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6 . Algumas destas transições possuem características interessantes, que fazem do íon Eu(III) o íon lantanídeo mais utilizado como sonda espectroscópica. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é não-degenerada (pois os níveis emissor e fundamental não apresentam desdobramentos Stark) e por esta transição é possível verificar a presença de mais de um ambiente químico diferente na amostra em questão; A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida por dipolo magnético, com $\Delta J=1$ cujo

coeficiente de emissão espontânea (A_{01}) é constante e pode ser usada como uma referência interna; A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é permitida por dipolo elétrico forçado e também é chamada de hipersensível ($\Delta J=0, \pm 2; \Delta L \leq 2$), pois tem sua intensidade afetada por mudanças no ambiente químico no qual o íon Eu(III) está inserido. Por conta das características destas transições, os cálculos dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt^{7,8} a partir do espectro de emissão do íon Eu(III)⁵⁵ auxiliam na avaliação das possíveis simetrias de diferentes ambientes químicos. O parâmetro Ω_2 , calculado a partir da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, está mais relacionado à simetria local, e o parâmetro Ω_4 , calculado a partir da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, está mais relacionado aos efeitos de longo alcance, mas também é influenciado pela simetria.

A intensidade de uma transição do nível 5D_0 para um nível 7F_J qualquer (I_{0J}) pode ser descrita pela equação:

$$I_{0J} = \hbar \times \omega_{0J} \times A_{0J} \times N \quad (1)$$

onde I_{0J} é o valor da intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, \hbar é a constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s) dividida por 2π , ω_{0J} é o baricentro da transição, A_{0J} é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein e N é a população do nível emissor. O nível emissor (5D_0) é o mesmo para todas as transições do íon Eu(III). Portanto, para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, podemos escrever:

$$I_{01} = \hbar \times \omega_{01} \times A_{01} \times N \quad (2)$$

Onde I_{01} é o valor da intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ω_{01} é o baricentro desta transição. Conforme discutido anteriormente, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ tem coeficiente de emissão espontânea (A_{01}) constante e seu valor é estimado em 50 s^{-1} . Assim, esta transição pode ser usada como referência interna para os cálculos. Isolando a Equação (2) para N , substituindo na Equação (1) e rearranjando as equações em função de A_{0J} , obtemos para qualquer transição do nível 5D_0 para os níveis 7F_J :

$$A_{0J} = A_{01} \times \left(\frac{I_{0J}}{I_{01}} \right) \times \left(\frac{\omega_{01}}{\omega_{0J}} \right) \quad (3)$$

Os parâmetros de Judd-Ofelt experimentais (Ω_λ) foram então calculados a partir das seguintes equações⁵³ utilizando as áreas integradas e baricentros obtidos dos espectros de emissão em temperatura ambiente:

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0J}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_J \| U^{(J)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (4)$$

onde \hbar é a constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s) dividida por 2π , c é a velocidade da luz no vácuo ($2,998 \cdot 10^8$ m/s), e é a carga do elétron ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C), ω é o baricentro da referida transição, $U^{(J)}$ é o operador de dipolo elétrico e χ é a correção de Lorentz do campo local em função do índice de refração $n = 1,5$ dada por:

$$\chi = \frac{n \times (n^2 + 2)^2}{9} \quad (5)$$

O termo $\langle {}^7F_J \| U^{(J)} \| {}^5D_0 \rangle^2$ na Equação (4) é o quadrado do elemento de matriz reduzido, cujo valor é 0,0032 para $J=2$ e 0,0023 para $J=4$, respectivamente⁵⁶. O termo A_{0J} na Equação (4) é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein para a referida transição, que é calculado a partir da Equação (3), tomando como referência, o coeficiente A_{01} referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ com o valor estimado de 50 s^{-1} .

Além dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, a razão assimétrica (R_{12}) também é outro parâmetro calculado a partir do espectro de emissão do íon Eu(III):

$$R_{12} = \frac{I_{01}}{I_{02}} \quad (6)$$

Conforme discutido nos espectros de emissão resolvidos no tempo, o valor de R_{12} ajuda a avaliar se o mecanismo predominante é o de dipolo elétrico forçado (quando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é mais intensa do que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e, portanto, o valor de R_{12} é maior que 1) ou se o

mecanismo predominante é o de dipolo magnético, quando o comportamento oposto é observado⁵⁹.

Na Tabela 6 são dados os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt obtidos experimentalmente a partir dos espectros de emissão a 298 K e das Equações (1) a (5), além dos valores de R_{12} tanto para o LaFEu*bulk* quanto para as nanopartículas de LaF₃ dopadas com 15% Eu(III) e estabilizadas com dma, dmf, oleilamina ou oleilamina/ácido oleico.

Tabela 6: Parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ) e razão assimétrica (R_{12}) das amostras de LaF₃ dopadas com Eu(III).

Amostra	λ_{exc}	$\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{ cm}^2$	R_{12}
LaFEu <i>bulk</i>	396	1,1	1,2	1,6
LaFdma	396	1,8	2,3	1,0
LaFdmf	396	1,7	2,1	1,0
LaFEuOL	396	2,5	2,6	1,4
LaFEuOL	275	5,7	3,9	0,3
LaFEuO/A	396	2,3	2,3	0,8
LaFEuO/A	283	5,9	4,6	0,3

Analisando os dados obtidos (Tabela 6) a partir dos espectros de emissão com excitação em 396 nm, para todas as nanopartículas de LaF₃, observa-se que os parâmetros Ω_2 e Ω_4 são mais altos do que para o LaFEu*bulk*. A estrutura cristalina tanto do LaFEu*bulk* quanto das nanopartículas é a mesma (grupo espacial P-3c1). Portanto, a simetria do íon Eu(III) nos dois sistemas deveria ser a mesma. No entanto, as nanopartículas têm alta área superficial e, portanto, grande concentração de íons Eu(III) na superfície, onde a simetria é distorcida. Há também uma interação com os

estabilizantes na superfície, deixando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ mais permitida, o que é confirmado pela diminuição do valor da razão assimétrica R_{12} e pelo aumento no valor de Ω_2 . O parâmetro Ω_4 está relacionado a efeitos de longo alcance. Algumas referências mostram que Ω_4 também está relacionado à simetria do íon Eu(III) ⁵⁷. A tendência observada para o parâmetro Ω_4 é a mesma que já foi discutida anteriormente para o parâmetro Ω_2 .

No caso das nanopartículas estabilizadas com oleilamina (LaFEuOL) e com oleilamina/ácido oleico (LaFEuO/A) quando o comprimento de onda de excitação é mudado de 396 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) para a excitação na banda de TC dos estabilizantes (em torno de 280 nm), os valores de Ω_2 e Ω_4 aumentam ainda mais com relação ao LaFEu*bulk*. A mudança no valor de Ω_2 é maior do que no valor de Ω_4 , indicando que a mudança no comprimento de onda de excitação favorece os mecanismos que regem a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

No entanto, para todas as amostras descritas neste trabalho, os valores de Ω_2 e Ω_4 são menores do que os encontrados em complexos^{53,58} contendo o íon Eu(III) , cujos valores podem variar de 8 a de $40 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, uma vez que o caráter iônico da ligação entre o íon Eu(III) e os seus vizinhos é maior no caso da dopagem na matriz de LaF_3 do que em complexos de Eu(III) .

A razão assimétrica (R_{12}), é um parâmetro muito utilizado para avaliar as mudanças no ambiente químico em que o íon Eu(III) está inserido^{59,11}. Este parâmetro, conforme explicitado anteriormente, mede a razão entre as áreas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Para as nanopartículas de LaF_3 estabilizadas com oleilamina e excitadas em 396 nm, ela muda de 1,4 para 0,8 quando o ácido oleico é utilizado como estabilizante junto à oleilamina, sugerindo que a presença do ácido oleico favorece um pouco mais o mecanismo de dipolo elétrico forçado. No entanto, quando as nanopartículas

são estabilizadas com dma ou dmf o valor da razão assimétrica volta a ser mais próximo do LaFEubulk, indicando que para estes estabilizantes o mecanismo de dipolo elétrico não é tão favorecido quanto para a oleilamina e ácido oleico.

IV.1.6.3. Coeficientes de emissão espontânea, tempo de vida e eficiência quântica.

O tempo de vida de emissão do nível emissor é definido como o tempo necessário para que a população daquele nível decaia a 1/e da população inicial⁶⁰. Assim, a variação da população do nível emissor em função do tempo é dada por:

$$\eta_{j(t)} = \eta_{j(0)} \times e^{-k_j t} \quad (7)$$

onde, $\eta_{j(t)}$ é a população do nível j no tempo t , $\eta_{j(0)}$ é a população inicial do nível j , k_j é a constante de velocidade de decaimento radiativo e t o tempo de decaimento.

Para medir o decaimento dessa população, a amostra é excitada em um comprimento de onda e a variação da intensidade de emissão de uma determinada transição a partir de um nível j é monitorada, uma vez que a intensidade de emissão do nível emissor é proporcional ao número de espécies no estado excitado. Portanto, podemos escrever:

$$I_{j(t)} = I_{j(0)} \times e^{-k_j t} \quad (8)$$

e

$$k_j = \frac{1}{\tau_0} \quad (9)$$

onde $I_{j(t)}$ é a intensidade de emissão no tempo t , $I_{j(0)}$ é a intensidade de emissão no tempo zero, k_j é a constante de velocidade de decaimento radiativo e τ_0 é o tempo de vida radiativo.

No entanto, a medida experimental da variação na intensidade de emissão do nível emissor tem contribuições tanto dos processos de decaimento radiativos quanto dos processos não-radiativos. Portanto, o tempo de vida experimentalmente obtido é dado por:

$$\tau_T = \frac{1}{k_{jrad} + k_{jnr}} \quad (10)$$

onde τ_T é o tempo de vida total, obtido experimentalmente e k_{jnr} é a soma das constantes de velocidade dos processos de decaimento não radiativo.

Assim, o decaimento do estado emissor pode ser descrito por:

$$I_{j(t)} = I_{j(0)} \times e^{-\left(\frac{1}{\tau}\right)t} \quad (11)$$

onde $I_{j(t)}$ é a intensidade de emissão em cada tempo t da medida, $I_{j(0)}$ é a intensidade de emissão inicial, t é o tempo e τ é o tempo de vida experimental. Dessa maneira, o ajuste exponencial de uma curva da variação na intensidade de emissão em função do tempo fornece o valor do tempo de vida do nível emissor.

Quando o íon Eu(III) está presente em ambientes químicos diferentes, ele apresentará valores de tempo de vida diferentes para o mesmo nível emissor (no caso, o nível 5D_0), pois apesar de pequena, a influência do ambiente químico faz com que as taxas de decaimentos radiativos e não radiativos do nível emissor sejam distintas. Assim, o ajuste da curva de decaimento pode ser feito por uma exponencial dupla ou tripla.

O valor de tempo de vida também pode ser afetado pela presença de outras rotas de decaimento alternativas, tais como osciladores O-H, C-H e N-H próximos aos íons emissores. Dessa maneira, as curvas de decaimento do estado emissor combinadas com os parâmetros de intensidade também podem fornecer informações com relação aos ambientes químicos nos quais os íons emissores estão inseridos.

Nas Figuras 23, 24 e 25 a seguir são dadas as curvas de decaimento de intensidade de emissão do nível emissor 5D_0 do íon Eu(III) nas amostras preparadas neste trabalho. A Tabela 6 mostra os valores de tempo de vida encontrados para cada amostra, bem como os coeficientes de emissão espontânea radiativo (A_{rad}), não radiativo (A_{nr}), total (A_{tot}) e eficiência quântica (η) calculados a partir dos tempos de vida obtidos.

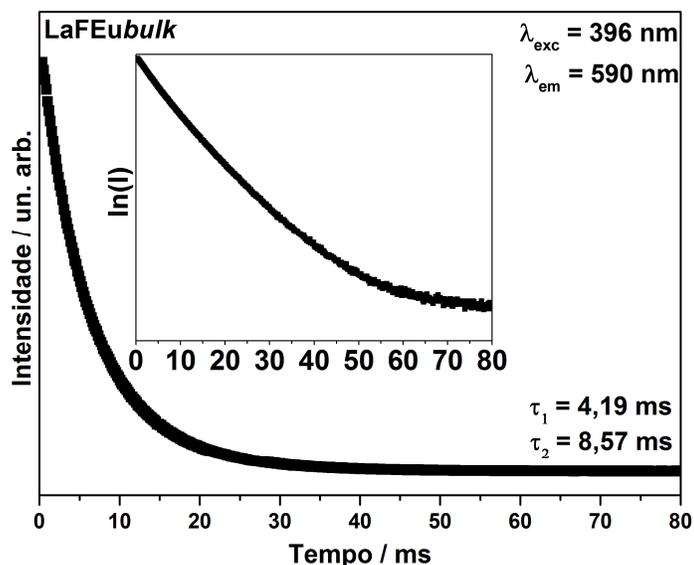


Figura 23: Curvas de decaimento da intensidade de emissão do nível 5D_0 da amostra de LaFEubulk com excitação em 396 nm monitorando-se a emissão em 590 nm.

Na Figura 23 é mostrada a curva de decaimento de intensidade de emissão do nível emissor 5D_0 do íon Eu(III) dopado na matriz de LaF_3 bulk, e o ajuste exponencial encontrado foi de segunda ordem, com tempos de vida de 8,57 e 4,19 ms, valores altos considerando que a dopagem com Eu(III) é de 15% em mol. Na matriz de LaF_3 a supressão por concentração de íons Eu(III) ocorre a partir de 30% em mol¹⁵ e o alto caráter iônico da ligação contribui para que ocorra pouca mistura entre estados de paridades opostas, relaxando pouco as regras de seleção e portanto, contribuindo para que o tempo de vida de emissão seja mais alto. Dessa maneira, para nanopartículas de LaF_3 os valores de tempo de vida encontrados na literatura são em torno de 6 até 9 ms.

No caso de complexos, os valores de tempo de vida de emissão são menores e da ordem de μs até 1 ms por conta dos osciladores C-H e O-H presentes nos ligantes, além das transferências de energia do ligante para o metal além do menor caráter iônico da ligação que contribuem para a diminuição nos valores dos tempos de vida de emissão para estes compostos. A presença de dois valores de tempo de vida sugere a presença de pelo menos dois ambientes químicos diferentes para o íon Eu(III), corroborando com o alto valor de FWHM (33 cm^{-1}) da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. O menor valor de tempo de vida pode ser atribuído aos íons Eu(III) que estão próximos à moléculas de água adsorvida. Os osciladores O-H fornecem uma rota de decaimento não-radiativo suprimindo a emissão do íon Eu(III), fazendo com que o tempo de vida de seu estado emissor fique menor. Já os íons Eu(III) mais distantes dos osciladores O-H não são muito afetados por estes e são, portanto, os íons cuja emissão possui maior valor de tempo de vida.

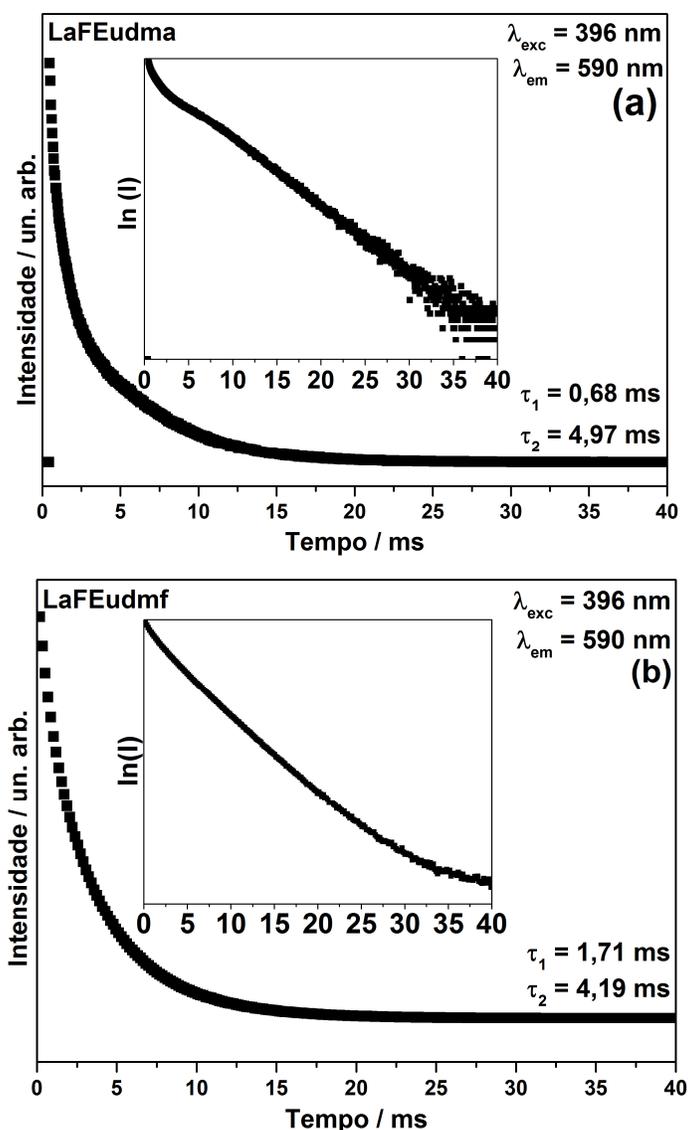


Figura 24: Curvas de decaimento da intensidade de emissão do nível 5D_0 das amostras de LaFEudma (a) e LaFEudmf (b) com excitação em 396 nm monitorando-se a emissão em 590 nm.

As curvas de decaimento de intensidade de emissão do nível 5D_0 para as nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ e estabilizadas com dma ou com dmf são dadas na Figura 24, com excitação em 396nm, monitorando a emissão em 590 nm. A curva de decaimento da intensidade de emissão pode ser ajustada a uma função de decaimento exponencial de segunda ordem fornecendo dois valores de tempo de vida de emissão, sugerindo que existem pelos menos dois

ambientes químicos diferentes para os íons Eu(III). O menor valor de tempo de vida pode ser atribuído à emissão dos íons Eu(III) mais próximos à superfície e portanto, mais passíveis de sofrerem supressão pelas vibrações das ligações C-H e O-H dos estabilizantes e da água, respectivamente, presentes na superfície das nanopartículas. O outro valor de tempo de vida pode ser atribuído aos íons Eu(III) localizados em posições mais distantes da superfície e da influência dos osciladores C-H e O-H. Para ambas as amostras, o tempo de vida mais longo é parecido (4,97 e 4,19 ms para LaFEudma e LaFEudmf, respectivamente) indicando que os ambientes químicos são bastante semelhantes, apesar de serem menores do que o valor encontrado para o LaFEubulk. Como foi ressaltado nos espectros vibracionais na região do infravermelho (Figura 10a) as mesmas possuem uma grande quantidade de água na superfície junto aos estabilizantes, o que justifica os valores de tempo de vida encontrados.

As curvas de decaimento de intensidade de emissão das nanopartículas estabilizadas com oleilamina são dadas nas Figuras 25a e 25b, com excitação em 396 e 275 nm, respectivamente. Para ambos os comprimentos de onda, foi feito um ajuste exponencial de terceira ordem que forneceu três valores de tempo de vida de emissão para cada um dos comprimentos de onda de excitação, sugerindo que existem pelos menos três ambientes químicos diferentes para os íons Eu(III). O menor valor de tempo de vida pode ser novamente atribuído à emissão dos íons Eu(III) mais próximos à superfície e, portanto, mais passíveis de sofrerem supressão pelas vibrações das ligações C-H da oleilamina na superfície das nanopartículas. Os outros dois valores de tempo de vida podem ser atribuídos aos íons Eu(III) em diferentes ambientes químicos na matriz. Os ambientes químicos mais próximos à superfície das nanopartículas tem o segundo menor tempo de vida, e os ambientes químicos

no interior tem o maior tempo de vida, e o mais próximo do valor encontrado para o LaFEubulk.

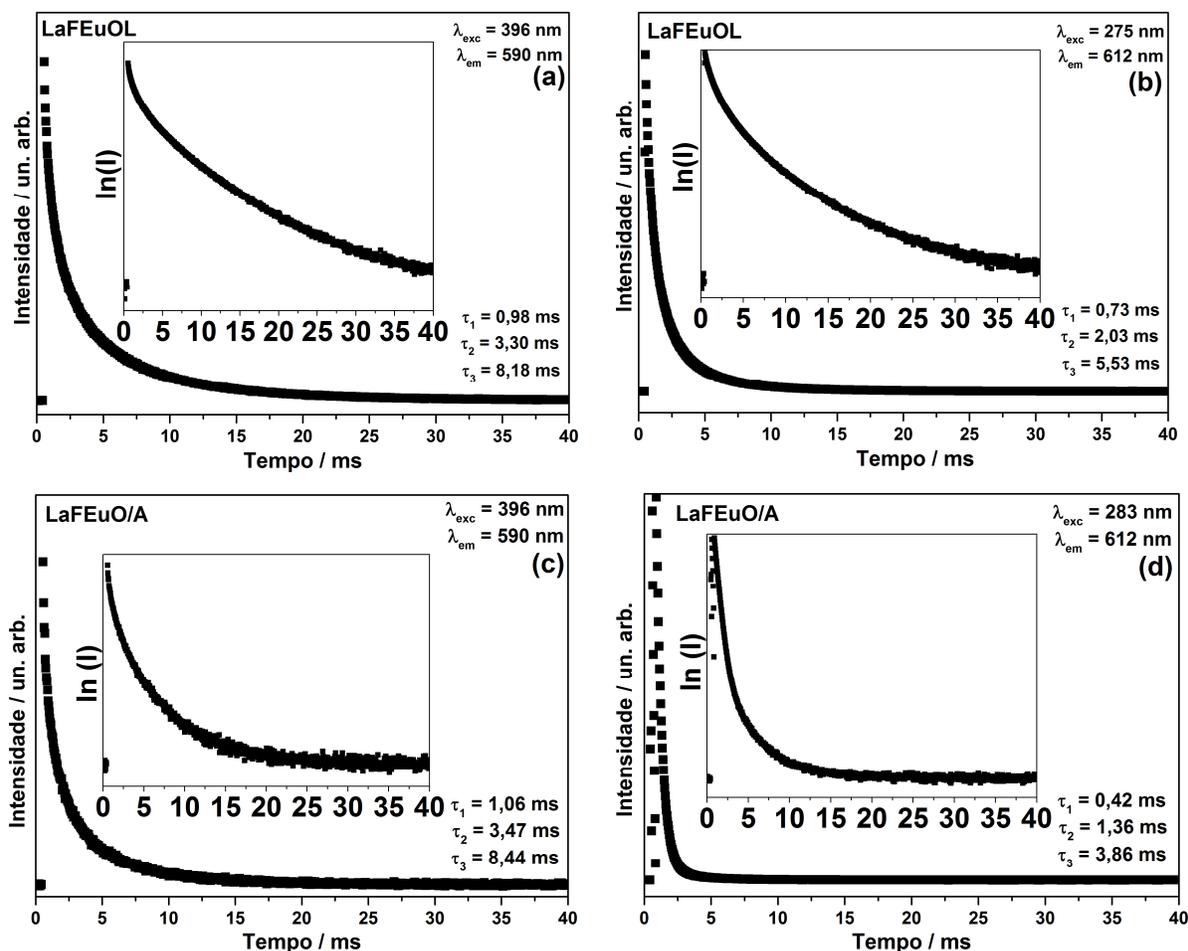


Figura 25: Curvas de decaimento da intensidade de emissão do nível 5D_0 das nanopartículas de LaF₃:Eu(III) e estabilizadas com oleilamina (a) e (b) e com oleilamina/ácido oleico (c) e (d).

A presença destes três valores de tempo de vida corrobora com os aspectos já discutidos nos espectros resolvidos no tempo para esta amostra (Figura 21). Um modelo similar foi utilizado por Janssens e colaboradores⁶¹ para explicar as diferenças nos espectros de emissão e no tempo de vida de nanopartículas de LaF₃ dopado com diversas porcentagens em mol de Eu(III) estabilizadas com ácido oleico e tenoiltrifluoracetona (tta).

Nas Figuras 25c e 25d são dadas as curvas de decaimento de intensidade de emissão para a amostra estabilizada com oleilamina/ácido oleico com excitação em 396 e 283 nm. Para ambas as curvas realizou-se um ajuste exponencial de terceira ordem que forneceu três valores de tempo de vida diferentes, sugerindo que existem pelo menos três ambientes químicos no sistema da mesma maneira que nas nanopartículas estabilizadas apenas com oleilamina.

A Tabela 7 fornece os valores dos coeficientes de emissão espontânea bem como os valores dos tempos de vida e eficiência quântica das amostras de nanopartículas de LaF₃:Eu(III).

O cálculo dos coeficientes de emissão espontânea e da eficiência quântica foram feitos a partir dos espectros de emissão e do tempo de vida médio (Tabela 7). O coeficiente de emissão espontânea radiativo (A_{rad}) é dado pela Equação 12⁵³:

$$A_{rad} = A_{01} + A_{02} + A_{04} \quad (12)$$

onde A_{0j} é o coeficiente de emissão espontânea da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$, calculado a partir do espectro de emissão e da Equação 3.

Já os coeficientes de emissão espontânea não-radiativo (A_{nr}) e total (A_{tot}) são calculados através da Equação (13):

$$A_{tot} = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nr} \quad (13)$$

onde τ é o tempo de vida médio calculado através da Equação 14 a seguir:

$$\tau = \frac{(C_1 \times \tau_1) + (C_2 \times \tau_2) + \dots + (C_n \times \tau_n)}{C_1 + C_2 + \dots + C_n} \quad (14)$$

Os valores de C_1 e C_2 são as contribuições de cada um dos valores de tempo de vida encontrados τ_1 e τ_2 .

Tabela 7: Coeficientes de emissão espontânea radiativo (A_{rad}), não radiativo (A_{nr}), total (A_{tot}), tempos de vida (τ) e eficiência quântica (η) das amostras de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$.

Amostra	λ_{exc}	$A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{nr}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{tot}}/\text{s}^{-1}$	τ_1/ms	τ_2/ms	τ_3/ms	τ_m/ms	R^2	$\eta/\%$
LaFEubulk	396	101	13	114	-	4,19	8,57	6,50	0,9999	89
LaFEudma	396	139	114	253	0,68	4,97	-	2,26	0,9994	31
LaFEudmf	396	134	160	294	1,71	4,19	-	3,39	0,9999	46
LaFEuOL	396	166	51	217	0,98	3,30	8,18	3,33	0,9997	55
	275	281	190	471	0,73	2,03	5,53	1,36	0,9999	38
LaFEuO/A	396	152	195	347	1,06	3,47	8,44	2,27	0,9977	35
	283	295	1244	1639	0,42	1,36	3,86	0,46	0,9999	14

Na Tabela 7 pode se observar que o tempo de vida médio diminui pela metade do LaFEu*bulk* para as nanopartículas estabilizadas tanto com dma quanto com dmf, acompanhado do aumento dos processos não radiativos e diminuição da eficiência quântica. A alta área superficial das nanopartículas bem como o contato dos íons Eu(III) com os estabilizantes da superfície contribuem para o referido aumento dos processos de decaimento não-radiativo (tais como as vibrações O-H da água e C-H dos estabilizantes) e consequente diminuição do tempo de vida.

Para o mesmo comprimento de onda de excitação (396 nm) o tempo de vida médio também diminui pela metade do LaFEu*bulk* para as nanopartículas estabilizadas com oleilamina e novamente diminui pela metade quando o ácido oleico é adicionado. Isso ocorre por conta do aumento dos processos de decaimentos não-radiativos, enquanto que os processos radiativos se mantêm praticamente constantes. Mudando o comprimento de onda de excitação para 275 ou 283 nm, os valores de tempo de vida de emissão das duas amostras de nanopartículas diminuem ainda mais, pois quando a excitação é feita na banda de transferência de carga, os íons Eu(III) localizados nos ambientes químicos próximos da superfície são preferencialmente excitados. Nestes ambientes químicos, os processos de decaimento não-radiativos são mais significativos, diminuindo assim o tempo de vida. Os valores de tempo de vida médio e parâmetros de intensidade das nanopartículas estabilizadas com oleilamina estão próximos aos encontrados na literatura^{11,61} para nanopartículas de LaF₃:Eu(III) e estabilizadas com diferentes moléculas.

A eficiência quântica de emissão do nível ⁵D₀ das amostras LaFEuOL e LaFEuO/A também diminui quando o comprimento de onda de excitação muda de 396 nm para 275 ou 283 nm, por conta do aumento dos processos de

decaimento não radiativo que são maiores quando a excitação é feita na banda dos estabilizantes.

IV.1.6.4. Considerações parciais.

Neste ponto do trabalho, apenas um dos sistemas de nanopartículas foi escolhido para fazer a co-dopagem com Er(III) e Yb(III): as nanopartículas estabilizadas apenas com oleilamina. As nanopartículas estabilizadas com dma ou com dmf possuem boa distribuição de tamanhos, a emissão do íon Eu(III) não é encoberta e nem influenciada grandemente pela presença dos estabilizantes e apesar da presença de água na superfície (evidenciada pela espectroscopia no infravermelho e pela análise térmica) o tempo de vida de decaimento do nível emissor 5D_0 é alto (em torno de 4 ms). No entanto, essas nanopartículas não puderam ser dispersas na sílica (polidimetilsiloxano) que foi utilizada na etapa seguinte do trabalho. Já as nanopartículas estabilizadas com oleilamina apresentaram os melhores resultados de dispersão, e também boa distribuição de tamanho. Com relação às propriedades espectroscópicas, as nanopartículas estabilizadas tanto com oleilamina quanto com oleilamina/ácido oleico apresentaram alguma influência dos estabilizantes na superfície que emitem na região de 450 nm e contribuem para a diminuição no tempo de vida de emissão do íon Eu(III), que é mais afetado quando as amostras são estabilizadas com oleilamina/ácido oleico. Portanto, como as nanopartículas estabilizadas apenas com oleilamina apresentaram boa emissão do íon Eu(III), maior valor de tempo de vida e eficiência quântica e dispersaram com facilidade no polidimetilsiloxano, este foi o sistema escolhido para estudar a co-dopagem com Er(III)/Yb(III) e para a dispersão na sílica na segunda etapa do trabalho.

Os espectros de emissão na região do infravermelho próximo, tempo de vida e os espectros de conversão ascendente na região do visível obtidos para estas amostras serão discutidos no item seguinte.

IV.1.6.5. Espectros de luminescência e tempo de vida das amostras co-dopadas com Er(III)/Yb(III).

Neste item serão apresentados os resultados de luminescência referentes às nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com Er(III) e Yb(III) e estabilizadas com oleilamina. A co-dopagem com Er(III) e Yb(III) foi feita em três proporções molares diferentes Er:Yb a saber, Er/Yb 1:1 (7,5% de Er(III) e 7,5% de Yb(III)), Er/Yb 1:2 (5% de Er(III) e 10% de Yb(III)) e Er/Yb 1:3 (3,75% de Er(III) e 11,25% de Yb(III)) sempre mantendo a porcentagem molar de Ln(III) dopado em 15 mol%. No par Er(III)/Yb(III), o íon Yb(III) age como sensibilizador, absorvendo a energia incidida e a transmitindo ao íon Er(III) que então emite. O diagrama de níveis de energia do par Er(III)/Yb(III) ilustrando as diversas emissões possíveis é mostrado na Figura 26 a seguir.

Na Figura 26, é mostrada a absorção de energia pelo íon Yb(III) e posterior transferência para o íon Er(III) que pode emitir na região do infravermelho próximo (1,53 a 1,55 μm). Este processo consiste na absorção de um fóton mais energético (980 nm) e posterior emissão de um fóton menos energético (1,55 μm) caracterizando um processo comum de emissão Stokes. No entanto, também pode acontecer a absorção de fótons menos energéticos (980 nm) pelo íon Yb(III) que então transfere em seguida essa energia para o íon Er(III), que por sua vez emite fótons mais energéticos (525, 545 ou 650 nm), caracterizando assim o chamado processo de conversão ascendente, um processo de emissão anti-Stokes.

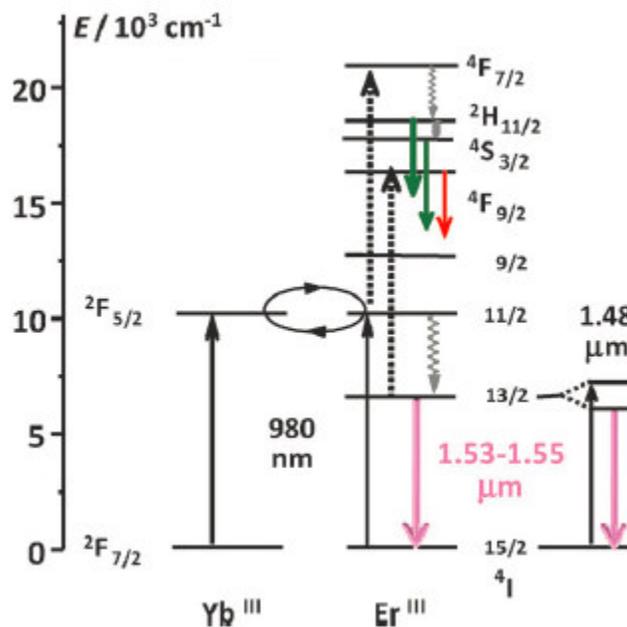


Figura 26: Diagrama de níveis de energia simplificado do par Er(III)/Yb(III) ilustrando as emissões de conversão ascendente de energia no verde (525 e 545 nm) e no vermelho (650 nm), bem como a emissão do íon Er(III) na região do infravermelho próximo (1,53 a 1,55 μm). Adaptado de Elieseeva, S. V. e Bunzli, J. C. V.⁴¹

Na Figura 27 são mostrados os espectros de luminescência das nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com as diferentes proporções de Er(III) e Yb(III) na região do infravermelho próximo, com os valores de largura à meia altura (FWHM) obtidos para cada amostra.

A Figura 27 mostra o espectro de emissão das nanopartículas de LaF_3 estabilizadas com oleilamina e co-dopadas com Er(III) e Yb(III) em diversas proporções molares. A excitação foi feita em 980 nm, onde o íon Yb(III) absorve a energia e a transfere para o íon Er(III) que então emite. A emissão observada é do nível $^4\text{I}_{13/2}$ para o nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er(III), centrada em torno de 1542 nm, e apesar de ser larga, apresenta alguns desdobramentos Stark, o que indica que o íon está localizado em um ambiente cristalino. Não foram observadas diferenças significativas nos perfis dos espectros com as diferentes proporções de co-dopagem. Os altos valores de

largura à meia altura da banda de emissão das nanopartículas, indicadas na Figura 27 sugerem que as mesmas podem ser aplicadas em dispositivos amplificadores de sinal na região de 1550 nm.

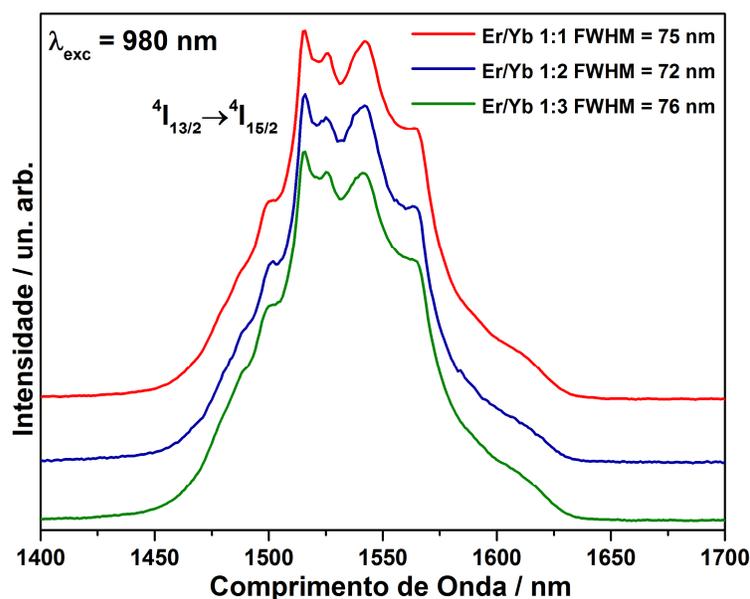


Figura 27: Espectros de emissão das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er(III)/Yb(III)}$ e estabilizadas com oleilamina com diferentes proporções molares de co-dopagem com os íons Er(III) e Yb(III) .

A fim de avaliar a possibilidade de aplicação destas nanopartículas em guias de onda amplificadores de luz, foram feitas as medidas de tempo de vida da emissão do íon Er(III) na região do infravermelho próximo. As curvas de decaimento de emissão obtidas para cada uma das proporções de co-dopagem são mostradas na Figura 28 e os valores de tempo de vida obtidos são dados na Tabela 8. Nos detalhes das Figuras 28a, 28b e 28c são dadas as curvas de decaimento de emissão linearizadas.

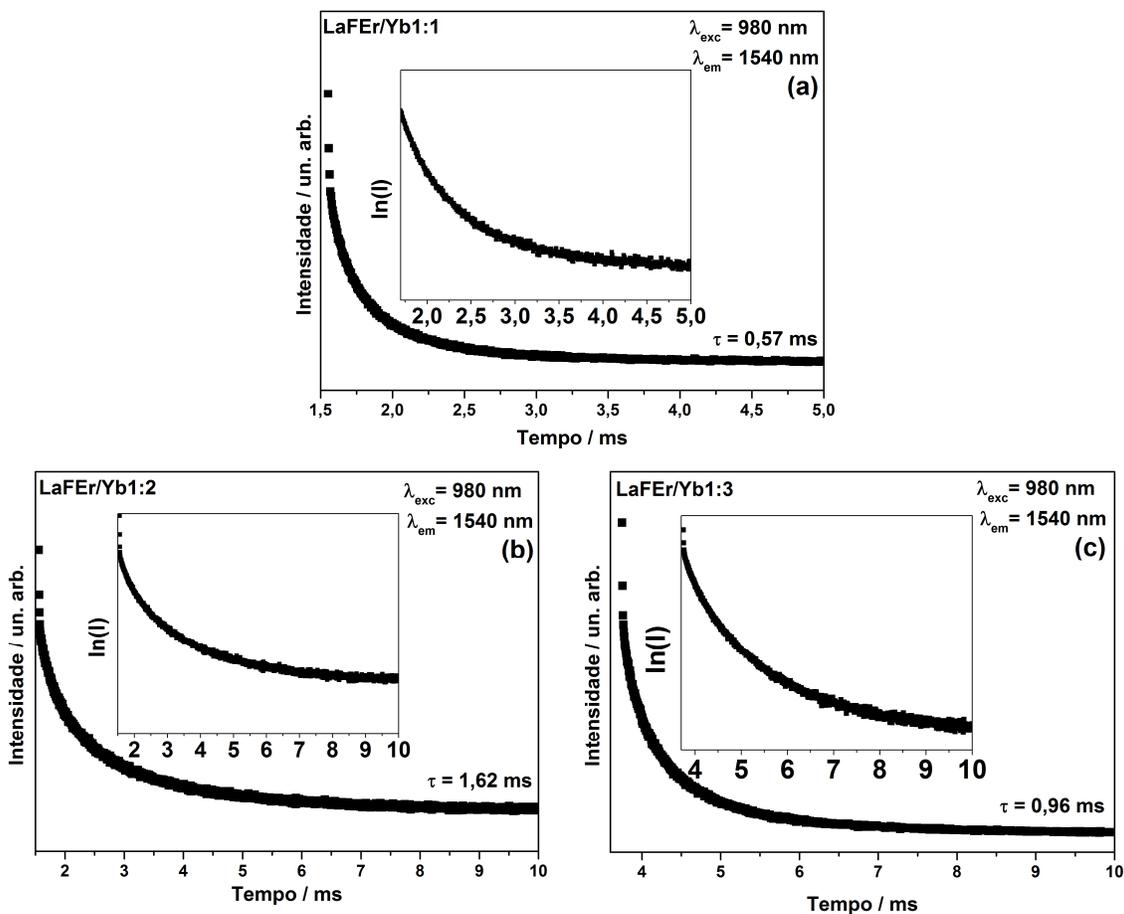


Figura 28: Curvas de decaimento da intensidade de emissão do nível $^4I_{13/2}$ das nanopartículas de LaF₃:Er(III)/Yb(III) e estabilizadas com oleilamina nas diferentes proporções molares de Er/Yb (a) Er/Yb 1:1, (b) Er/Yb 1:2 e (c) Er/Yb 1:3.

Para todas as proporções molares de Er/Yb as curvas de decaimento de emissão foram ajustadas utilizando uma função de decaimento exponencial de primeira ordem. Observa-se que a proporção Er/Yb 1:1 (7,5% Er(III) e 7,5% Yb(III)) possui o menor tempo de vida (Figura 28a) comparada às outras proporções, já que nesta amostra a maior quantidade de Er(III) presente na matriz faz com que as transferências de energia não radiativas entre os íons Er(III) sejam mais importantes fornecendo, assim, uma rota de decaimento não-radiativo, que diminui o tempo de vida. Já para as outras amostras, onde a quantidade de Yb(III) é maior do que a quantidade de Er(III) observa-se

maiores tempos de vida (Figuras 28b e 28c), uma vez que os íons Er(III) estão mais distantes entre si na matriz, dificultando a referida transferência de energia.

Observando-se as curvas de decaimento de emissão linearizadas mostradas nos detalhes das Figuras 28a, 28b e 28c nota-se que os perfis não são lineares. Dessa maneira, o ajuste por uma função de decaimento exponencial de primeira ordem parece não ser adequado. No entanto, os ajustes por funções exponenciais de segunda e terceira ordem também não apresentaram bons resultados. No caso da dopagem com íon Eu(III) foi possível o ajuste exponencial de terceira ordem, evidenciando pelo menos três ambientes químicos distintos para os íons dopantes na matriz. No entanto, a emissão monitorada para obtenção das curvas de tempo de vida do nível emissor, no caso do íon Eu(III) foi em 590 nm, enquanto que no íon Er(III) a emissão monitorada foi em 1550 nm, no infravermelho próximo. Assim, a emissão do Er(III) é mais sensível à supressão por conta de osciladores O-H, N-H e C-H presentes na superfície das nanopartículas fazendo com que os íons Er(III) mesmo em diferentes ambientes químicos na matriz de LaF₃ sofram influência semelhante da supressão pelos osciladores presentes na superfície da nanopartícula.

Portanto, apesar da presença de diversos ambientes químicos na matriz de LaF₃, no caso das curvas de decaimento de emissão das nanopartículas codopadas com Er(III) e Yb(III), o ajuste da curva de decaimento de emissão através de uma função exponencial de primeira ordem é justificado pois fornece um valor médio para os diversos tempos de vida presentes na amostra já que não foi possível separar claramente as contribuições dos diversos ambientes químicos presentes na curva de decaimento de emissão.

Tabela 8: Valores de tempo de vida do nível emissor $^4I_{13/2}$ obtidos para as nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com Er(III)/Yb(III) em diferentes proporções.

Amostra NP	τ_m/ms	R^2
LaF₃/Yb 1:1	0,57	0,9801
LaF₃/Yb 1:2	1,62	0,9888
LaF₃/Yb 1:3	0,96	0,9858

Os valores de tempo de vida de emissão obtidos para o íon Er(III) ficaram muito menores do que os obtidos para as amostras dopadas com Eu(III) cujo tempo de vida médio ficou em torno de 4,60 ms com excitação em 396 nm e 2,12 ms com excitação em 275 nm. Como explicitado anteriormente, a emissão do íon Er(III) está na região do infravermelho próximo e os processos de decaimento não-radiativo tais como as vibrações C-H da oleilamina na superfície das nanopartículas se tornam mais importantes diminuindo o tempo de vida da emissão da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. O tamanho reduzido das nanopartículas também pode ser um fator importante na redução do tempo de vida, uma vez que menores partículas possuem maior área superficial, com mais íons Er(III) localizados na superfície e, portanto, próximos da oleilamina, que fornece rotas de decaimento não radiativo. Stouwdam¹² e colaboradores prepararam nanopartículas de LaF_3 e $LaPO_4$ dispersas em solventes orgânicos, e observaram tempos de vida menores para o íon Er(III) dopado no LaF_3 do que no $LaPO_4$. O resultado obtido foi atribuído à possibilidade da presença de defeitos e ao fato da estrutura do LaF_3 não estar tão bem formada quanto a do $LaPO_4$ por conta das diferenças nas temperaturas de síntese. No entanto, para uma dopagem com 5 mol% de Er(III) nas nanopartículas de LaF_3 com tamanho aproximado de 6 nm os referidos autores encontraram um valor de tempo de vida médio na ordem de 0,2 ms. Bo⁶² e colaboradores encontraram valores de tempo de vida da ordem

de 60 μ s para nanopartículas de $\text{LaF}_3\text{:Er/Yb}$ estabilizadas com ácido oleico, cujo tamanho varia de 12 a 15 nm. Ao sintetizarem nanopartículas core-shell, o tempo de vida passou para 90 μ s e as nanopartículas foram utilizadas na fabricação de guias de onda, nos quais foi medido um ganho de cerca de 3,5 dB a 1550 nm em um guia de 1,7 cm. No presente trabalho o tempo de vida encontrado para a mesma dopagem de Er(III) e para nanopartículas de tamanho comparável às preparadas por Stowdam (amostra Er/Yb 1:2) é da ordem de 1,62 ms, indicando que nas nanopartículas aqui preparadas, mesmo com os efeitos de supressão na superfície por conta da presença da oleilamina apresentam a vantagem sobre os trabalhos anteriores de obter altos tempos de vida para o íon Er(III) na matriz de LaF_3 . O funcionamento de um amplificador óptico foi descrito no Capítulo I, Sessão I.4, e é baseado na emissão estimulada do íon Er(III). Para que a emissão estimulada ocorra, o tempo de vida do nível emissor deve ser alto para facilitar a inversão de população. Portanto, as nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com Er(III)/Yb(III) com altos tempos de vida são interessantes para a utilização em sistemas de amplificação na região de 1550 nm.

O fenômeno de conversão ascendente de energia foi descrito pela primeira vez por Auzel em 1966⁶³ para o par Er(III) e Yb(III) dopados em uma matriz de CaWO_4 . Este fenômeno consiste em uma emissão na qual radiação incidente de menor energia (no infravermelho próximo) é convertida em radiação emitida de maior energia, normalmente na região do visível. Este mecanismo em específico envolve a absorção sequencial de fótons de menor energia pelo Yb(III), seguido da transferência destes fótons ao íon Er(III) que por sua vez, emite em menores comprimentos de onda. O processo de conversão ascendente de energia pode ocorrer por diferentes mecanismos⁶⁴. Para avaliar os possíveis mecanismos deste processo, utiliza-se a “lei de

potência” onde a intensidade de emissão da banda de conversão ascendente é plotada em função da potência do laser de excitação elevado a n :

$$I = P^n \quad (15)$$

onde n é um número que dá idéia do mecanismo envolvido no processo^{65,64}. Linearizando a Equação (15), a inclinação da reta fornece o valor de n que permite então sugerir um mecanismo para a conversão ascendente de energia.

Os espectros de conversão ascendente para as nanopartículas de LaF₃ co-dopadas com Er(III) e Yb(III) e estabilizadas com oleilamina, bem como a intensidade de emissão de cada banda de conversão ascendente em função da potência do laser utilizado como fonte de excitação para as nanopartículas com as proporções Er/Yb 1:1, Er/Yb 1:2 e Er/Yb 1:3 são dados nas Figuras 29, 30 e 31, respectivamente.

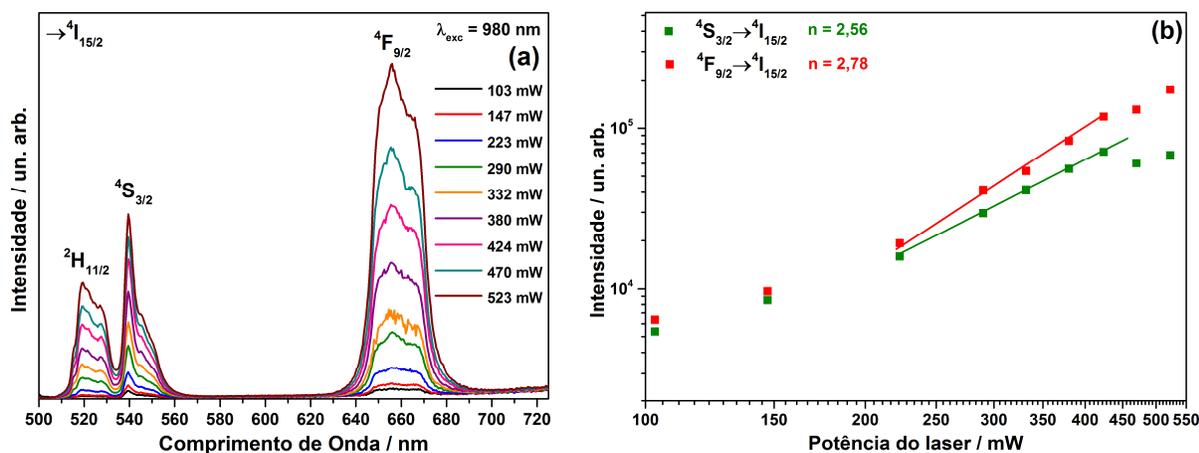


Figura 29: Espectros de conversão ascendente de energia das nanopartículas de LaF₃:Er(III)/Yb(III) e estabilizadas com oleilamina na proporção molar Er/Yb 1:1 (a). Intensidade da emissão na região do verde e do vermelho em função da potência do laser de 980 nm utilizado como fonte de excitação (b).

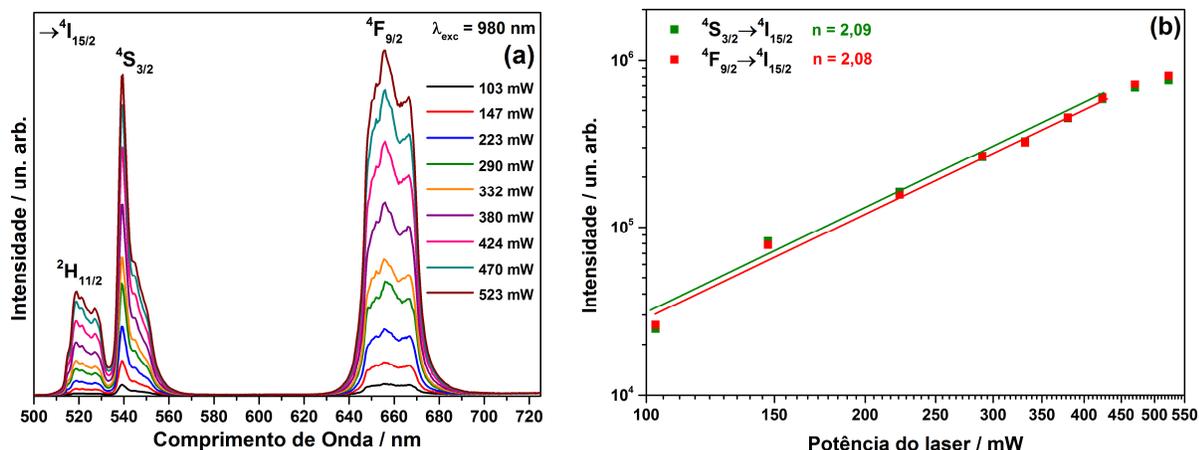


Figura 30: Espectros de conversão ascendente de energia das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er(III)/Yb(III)}$ e estabilizadas com oleilamina na proporção molar Er/Yb 1:2 (a). Intensidade da emissão na região do verde e do vermelho em função da potência do laser de 980 nm utilizado como fonte de excitação (b).

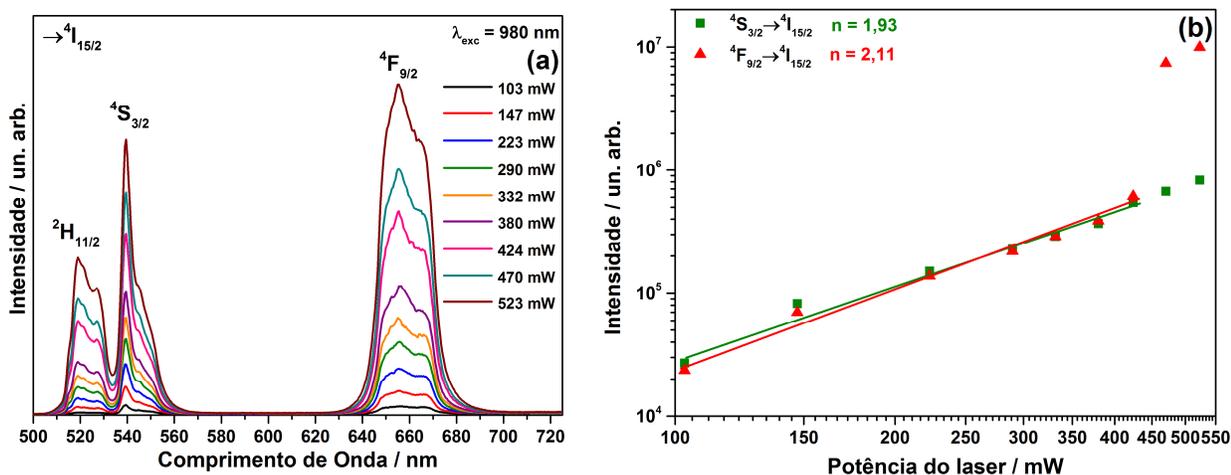


Figura 31: Espectros de conversão ascendente de energia das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er(III)/Yb(III)}$ e estabilizadas com oleilamina na proporção molar Er/Yb 1:3 (a). Intensidade da emissão na região do verde e do vermelho em função da potência do laser de 980 nm utilizado como fonte de excitação (b).

Como pode ser observado nas Figuras 29a, 30a e 31a, com o aumento da potência incidente, ocorre aumento nas intensidades de emissão tanto na região do verde (transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) quanto na região do vermelho (transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$).

Nas Figuras 29b, 30b e 31b são mostradas em escala logarítmica as dependências das intensidades de emissão das transições ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com a potência do laser incidente. Na Figura 29b pode-se observar um perfil próximo de uma função sigmoïdal, indicando possíveis mudanças nos mecanismos de conversão ascendente de energia em função da potência incidente nas amostras. O mesmo perfil sigmoïdal foi observado por Sivakumar e colaboradores⁶⁶ em nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com Er(III) e Yb(III). No entanto, o valor de n obtido para potências intermediárias foi próximo de 6, o que os autores atribuíram a um mecanismo dependente de muitos fótons. Na literatura, os valores de n obtidos para as emissões no verde e no vermelho de amostras de LaF_3 co-dopadas com Er(III) e Yb(III) em potências intermediárias variam de 1,5 a 2,4^{67,68,66} mas são na sua maioria aproximados para 2 e os valores de n mais próximos de 3 são encontrados apenas para as emissões de conversão ascendente de energia na região do azul.

O ajuste linear dos pontos da curva obtida para a amostra contendo a maior quantidade de Er(III) ($\text{LaF}_{\text{Er/Yb}} 1:1$) (Figura 29) fornece um valor de $n = 2,56$ para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $n = 2,78$ para a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Para as outras amostras ($\text{LaF}_{\text{Er/Yb}} 1:2$ e $\text{LaF}_{\text{Er/Yb}} 1:3$) os valores de n são próximos a 2.

O mecanismo de conversão ascendente de energia com n próximo a 2 ocorre conforme esquematizado na Figura 32. No caso da emissão da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ indicada na Figura 32a, o íon Yb(III) absorve um fóton em 980 nm e transfere esta energia ao nível excitado ${}^4I_{11/2}$ do íon Er(III). Em seguida, outro fóton é absorvido pelo íon Yb(III) e transferido ao Er(III) excitando-o para o nível ${}^4F_{7/2}$ a partir do qual pode relaxar não radiativamente aos níveis ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ a partir dos quais ocorrem as emissões na região do verde, com dois fótons absorvidos sequencialmente no infravermelho para

cada fóton emitido no visível. Já para a emissão atribuída à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ representada na Figura 32b, o primeiro fóton é transferido pelo íon Yb(III) ao nível excitado ${}^4I_{11/2}$ do íon Er(III). Neste caso, pode ocorrer a relaxação do nível ${}^4I_{11/2}$ para o nível ${}^4I_{13/2}$ e em seguida a transferência de outro fóton pelo íon Yb(III) faz com que o Er(III) passe do nível ${}^4I_{13/2}$ para o nível ${}^4F_{9/2}$, a partir do qual ocorre emissão no vermelho, envolvendo a absorção de dois fótons seqüenciais no infravermelho e a emissão de um fóton no visível. O mecanismo descrito explica a emissão de conversão ascendente que ocorre nas amostras LaFEr/Yb 1:2 e LaFEr/Yb 1:3 nas quais o valor obtido para n em potências intermediárias é igual a 2.

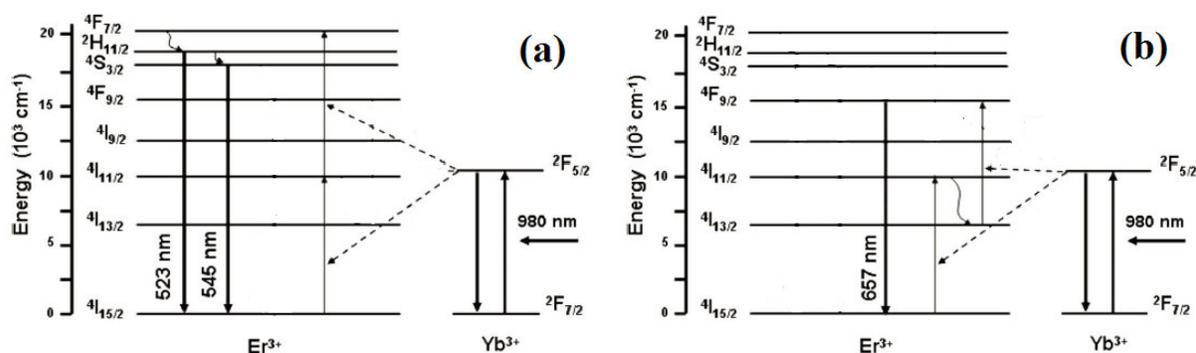


Figura 32: Representação esquemática dos mecanismos envolvidos nas emissões de conversão ascendente de energia através da absorção de 2 fótons no infravermelho e emissão de 1 fóton no visível. (a) Mecanismo para emissão no verde. (b) Mecanismo para emissão no vermelho. Adaptado de Bomfim, F. A. e colaboradores⁶⁹.

No caso do processo de conversão ascendente observado para a amostra com a maior quantidade de Er(III) (LaFEr/Yb 1:1) o valor de n encontrado foi próximo de 2,56 para as emissões no verde e 2,78 para a emissão no vermelho. Se estes valores forem aproximados para $n = 2$, o processo de conversão ascendente pode ser explicado pelos mecanismos mostrados na Figura 32. A aproximação dos valores para $n = 3$ pode ser explicada pelos

mecanismos descritos por Auzel ⁷⁰ (Figura 33) envolvendo a absorção sucessiva de vários fótons ou através do mecanismo APTE. No entanto, se os valores forem aproximados para $n = 2,5$ as emissões podem ser explicadas pelos mecanismos propostos neste trabalho (Figura 34) e descritos a seguir.

Se os valores de n obtidos para a amostra LaFEr/Yb 1:1 forem aproximados para 3, o mecanismo pode ser explicado pelo fenômeno de excitação multifóton ⁷¹. Neste caso, além dos íons Yb(III), os íons Er(III) também absorvem os fótons incididos na região de 980 nm e podem sofrer absorção sequencial de fótons (Figura 33a) que resulta em emissão no visível. O íon Er(III) também pode absorver os fótons e transferi-los a um outro íon Er(III) vizinho que por sua vez é excitado aos níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ ou $^4F_{9/2}$ resultando nas emissões de conversão ascendente, caracterizando um processo chamado de APTE (Addition de Photons par Transferts d'Energie) ⁷⁰ mostrado na Figura 33b.

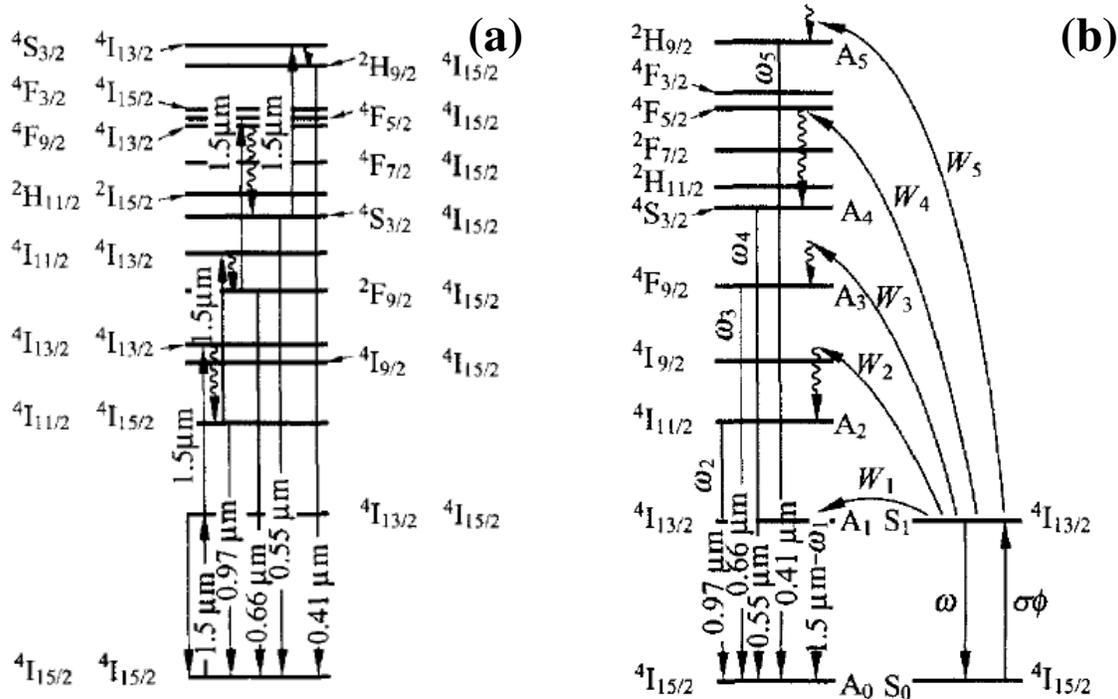


Figura 33: Ilustração dos mecanismos de absorção sequencial de fótons (a) e APTE (b) para altas concentrações de íons Er(III) originando as emissões de conversão ascendente de energia na região do visível. Adaptado de Auzel, F.⁷⁰.

Neste trabalho, sugere-se um mecanismo (Figura 34a) onde os valores de n para as transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ podem ser aproximados a $n = 2,5$ com a absorção sequencial de 5 fótons no infravermelho e emissão de 2 fótons no visível. Estes mecanismos podem ser viáveis devido a alta concentração de íons Er(III) nesta amostra e pela presença de moléculas orgânicas na superfície das nanopartículas de LaF₃, o que favorece os processos de relaxação cruzada e de decaimentos não radiativos, respectivamente.

No mecanismo proposto, 3 fótons são transferidos do íon Yb(III) para um íon Er(III) que então é excitado até os níveis $^4F_{5/2}$ e $^4F_{3/2}$. Como a quantidade de íons Er(III) presente é grande, através de um processo de relaxação cruzada (RC) este íon Er(III) relaxa transferindo energia ao nível

$^4F_{9/2}$ de outro íon Er(III), a partir do qual pode acontecer a emissão na região do vermelho. Neste estágio, foram absorvidos 3 fótons. No entanto, mais dois fótons podem ser transferidos do Yb(III) para outro Er(III) que é excitado ao nível $^4F_{9/2}$ a partir do qual ocorre decaimento não radiativo até o nível $^4I_{9/2}$ e através da relaxação cruzada, esta energia é transferida a outro íon Er(III) que é excitado ao nível $^4F_{9/2}$ a partir do qual ocorre então a emissão na região do vermelho. O balanço final são 5 fótons absorvidos no infravermelho e 2 fótons emitidos no vermelho, resultando em um valor de $n = 2,5$.

Na Figura 34b é mostrada uma proposta de mecanismo para a emissão no verde também com a absorção de 5 fótons e emissão de dois resultando em um valor de $n = 2,5$. Neste mecanismo, o íon Yb(III) transfere 3 fótons a um íon Er(III) populando os níveis $^4F_{5/2}$ e $^4F_{3/2}$. Em seguida ocorre a relaxação cruzada populando os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ de outro íon Er(III) a partir dos quais ocorre a emissão na região do verde. Neste estágio, 3 fótons foram absorvidos. O íon Yb(III) também pode transferir 2 fótons a outro íon Er(III) que então é excitado ao nível $^4F_{9/2}$ e em seguida outra relaxação cruzada eleva o íon Er(III) aos níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ a partir dos quais ocorre a emissão na região do verde. O processo global resulta portanto, na absorção de 5 fótons no infravermelho e emissão de 2 fótons na região do verde com $n = 2,5$.

Os estudos realizados no presente trabalho não foram suficientes para decidir qual dos três mecanismos é o mais adequado para explicar os resultados observados para a amostra LaFEr/Yb 1:1. Estudos complementares podem ser feitos futuramente para esclarecimento de qual mecanismo é o mais provável para este sistema.

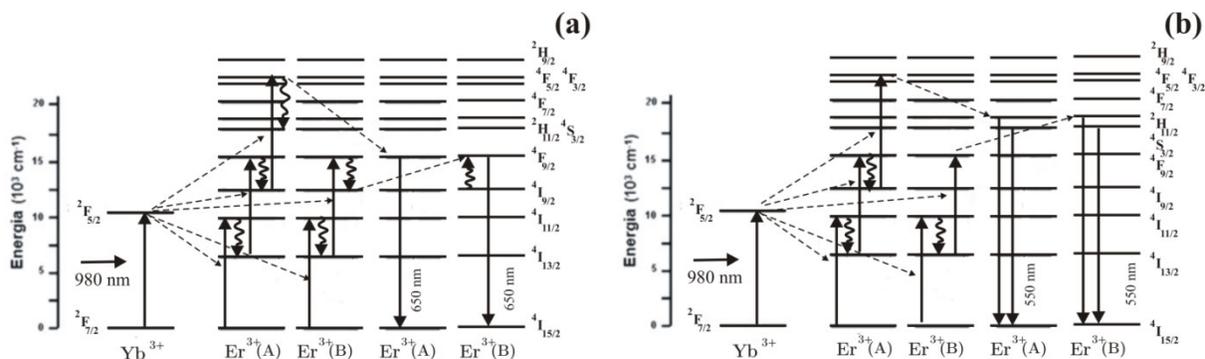


Figura 34: Representação de uma proposta de mecanismo envolvido na emissão de conversão ascendente de energia através da absorção de 5 fótons no infravermelho e emissão de 2 fótons no visível. (a) Mecanismo para emissão no vermelho. (b) Mecanismo para emissão no verde.

Comparando as Figuras 29a, 30a e 31a observa-se também que a amostra com menor quantidade de Yb(III) e maior quantidade de Er(III) (LaFEr/Yb 1:1, Figura 29a) possui a maior intensidade de emissão da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Como esta emissão é mais dependente de decaimentos não-radiativos (vide mecanismos mostrados nas Figuras 32 a 34) a presença de grande quantidade de íons Er(III) aumenta a ocorrência destes decaimentos e, portanto, a intensidade da referida transição. Esta proposição é coerente com o menor tempo de vida de emissão no infravermelho (reflexo da maior quantidade de processos não radiativos) encontrado para esta amostra (0,57 ms) em comparação às outras amostras (1,62 ms para a amostra LaFEr/Yb 1:2 e 0,96 ms para a amostra LaFEr/Yb 1:3).

As nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com Er(III) e Yb(III) estabilizadas com oleilamina apresentaram emissão do íon Er(III) na região do infravermelho próximo com um valor de largura à meia altura interessante para a possível aplicação das mesmas em guias de onda amplificadores de luz na região de 1550 nm, que é o objetivo principal dos estudos realizados neste trabalho. O tempo de vida obtido para esta emissão também foi satisfatório (da

ordem de 0,5 a 1 ms). As propriedades de conversão ascendente de energia obtidas para as nanopartículas parecem promissoras. A detecção da conversão ascendente no visível utilizando baixas potências incidentes no infravermelho é interessante para aplicações em bioimageamento.^{29, 72} No entanto, os mecanismos que explicam a emissão de conversão ascendente destas amostras não foram completamente explicados, o que deve ser feito em estudos futuros, como perspectiva de continuação do trabalho. Portanto, as nanopartículas aqui sintetizadas apresentam potencial aplicação tanto na preparação de amplificadores na região de 1550 nm quanto em bioimageamento através das emissões de conversão ascendente do par Er(III)/Yb(III).

IV.2. Membranas de pdms contendo nanopartículas de LaF₃ dopadas com Eu(III) e co dopadas com Er(III)/Yb(III) e estabilizadas com oleilamina.

Nesta sessão serão apresentados os resultados experimentais das membranas de pdms contendo as nanopartículas de LaF₃ dopadas com Eu(III) e co-dopadas com Er(III)/Yb(III). Conforme explicitado anteriormente, apenas as nanopartículas de LaF₃ estabilizadas com oleilamina apresentaram bons resultados de dispersão no pdms, e portanto somente estas nanopartículas foram dispersas, seguindo o procedimento descrito na Parte Experimental (CapítuloII, Sessão III.2.).

Para a reticulação das membranas sintetizadas foram utilizadas três condições diferentes de reticulação, a fim de avaliar as mudanças no índice de refração dos materiais obtidos. Estas três condições são descritas na Parte Experimental (Capítulo II, Sessão III.4., Tabela 2) e consistem na utilização do reticulante tetravinilsilano (tvs) puro e de misturas entre o tetravinilsilano e o divinilbenzeno (dvh) nas proporções molares tvs:dvh 1:1 e tvs:dvh 1:2. Assim, os resultados a seguir são apresentados de maneira comparativa entre as amostras reticuladas em diferentes condições e também comparando com as nanopartículas de LaF₃ dopadas com Eu(III) ou co-dopadas com Er(III)/Yb(III) antes de serem dispersas, cujos resultados são mostrados na sessão anterior (Sessão IV.1.)

IV.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das membranas de polidimetilsiloxano (pdms) são mostrados na Figura 35 e foram realizados com a finalidade de verificar a reticulação das membranas através da reação de hidrossililação. Na Figura 36 são dadas as estruturas do pdms (Figura 36a) e dos reticulantes utilizados: tetravinilsilano – tvs (Figura 36b) e divinilbenzeno (Figura 36c). Os espectros das membranas foram obtidos através da técnica de ATR, conforme descrito no Capítulo III, Seção III.3.1- Parte Experimental e Caracterizações. Já os espectros dos reticulantes puros (tvs e dvb) bem como do pdms precursor, foram obtidos em janela de NaCl. A atribuição das bandas observadas nos espectros da Figura 35 é dada na Tabela 9.

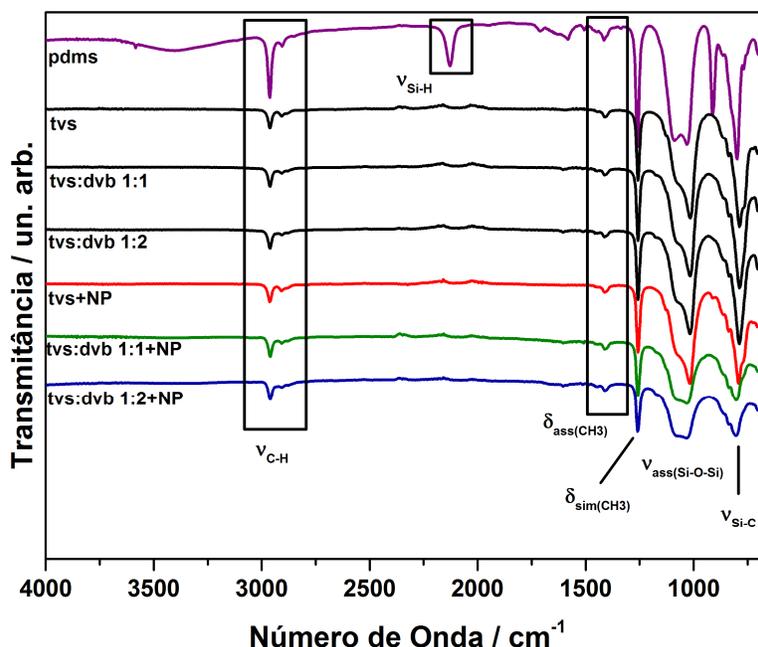


Figura 35: Espectros vibracionais na região do infravermelho das membranas de pdms reticuladas com diferentes reticulantes contendo ou não as nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina.

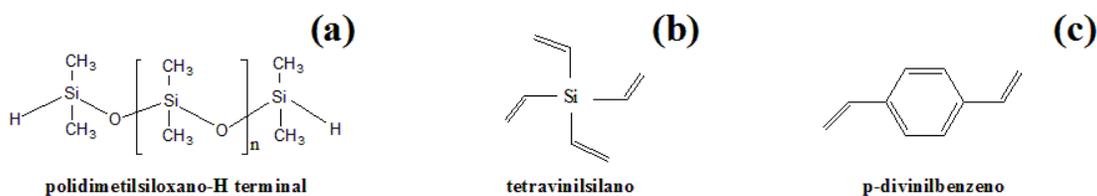


Figura 36: Estruturas do polidimetilsiloxano-pdms (a) e dos reticulantes tetravinilsilano-tvs (b) e divinilbenzeno-dvb (c).

Tabela 9: Atribuição das bandas observadas nos espectros da Figura 35.

Atribuição	N° onda encontrado (cm ⁻¹)	N° onda referência ⁴⁵ (cm ⁻¹)
vC-H	2963 - 2904	3100 - 2750
vSi-H	2127	2250 - 2100
δ _{ass} (CH ₃)	1408	1410
δ _{sim} (CH ₃)	1257	1290 - 1240
v _{ass} (Si-O-Si)	1082 - 1016	1100 - 1000
vSi-C	802	815 - 800

Nos espectros de todas as amostras de membranas obtidas e do pdms puro mostrados na Figura 35 podem ser observados os estiramentos C-H, na região de 2900 cm⁻¹, bem como as deformações assimétrica e simétrica em 1408 e 1257 cm⁻¹ respectivamente, atribuídas ao grupo CH₃ ligado ao Si no pdms (vide estrutura na Figura 36a). Na região de 1100 a 1000 cm⁻¹ é observada uma banda larga e de alta intensidade, atribuída ao estiramento assimétrico Si-O-Si. O estiramento Si-C devido principalmente às ligações Si-CH₃ do pdms aparece na região de 802 cm⁻¹. Uma evidência de que todas as membranas sintetizadas foram reticuladas é a diminuição na intensidade do estiramento Si-H na região de 2100 cm⁻¹ e da deformação R-Si-H em 912 cm⁻¹ que aparecem apenas no espectro do pdms puro. Estão apresentados também na Figura 35 os espectros vibracionais das membranas reticuladas com as

diversas proporções utilizadas de reticulantes mas sem as nanopartículas para comparar com as outras membranas contendo as nanopartículas e nenhuma alteração significativa foi observada nos espectros no infravermelho após a dispersão das nanopartículas. Além disso, os estiramentos da oleilamina presente na superfície das nanopartículas dispersas nas membranas não foram observados, indicando que a quantidade é muito pequena. Também não foram observadas alterações nos espectros das amostras reticuladas com os diferentes reticulantes, mas para todas as condições utilizadas é possível inferir que a reação de hidrossililação ocorreu de forma satisfatória em função da diminuição das terminações Si-H não polimerizadas.

IV.2.2. Difractometria de raios X (XRD).

Os difratogramas de raios X das membranas obtidas são mostrados na Figura 37 e foram obtidos para verificar se seria possível detectar a presença das nanopartículas nas membranas através desta técnica.

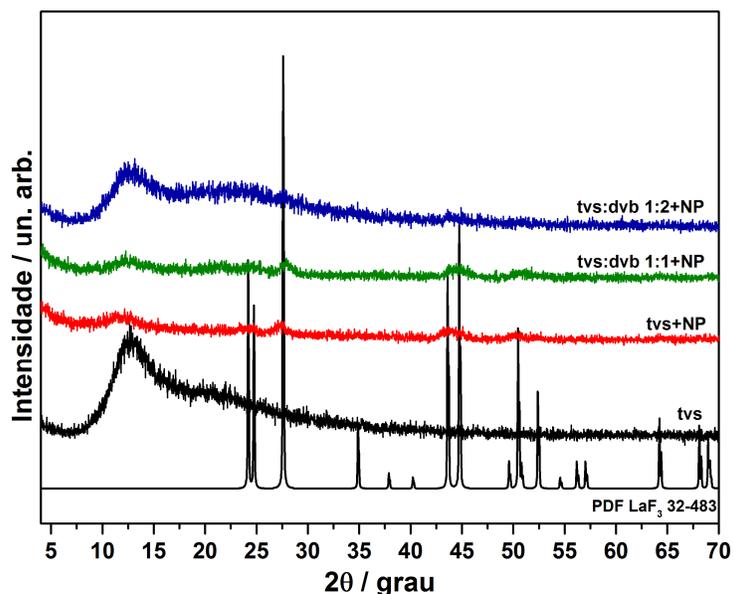


Figura 37: Difractogramas de raios X das membranas de pdms reticuladas com diferentes reticulantes e contendo nanopartículas de LaF₃:Eu(III) estabilizadas em oleilamina.

Nos difratogramas de raios X mostrados na Figura 37, em algumas amostras é possível observar halos cujos máximos são coincidentes com os picos de difração atribuídos ao LaF_3 hexagonal. No entanto, como a quantidade de nanopartículas dispersas na membrana de pdms é muito pequena, a detecção das mesmas por esta técnica é dificultada e é provavelmente por esta razão que os picos não puderam ser observados em todas as amostras. Também podem ser observados halos entre 10 e 15 graus 2θ , que provavelmente podem ser atribuídos a alguma organização a curta distância do pdms após a reticulação da rede polimérica. Assim, pela difração de raios X das membranas não foi possível inferir com clareza a presença das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ e estabilizadas com oleilamina.

IV.2.3. Análise termogravimétrica (TGA).

Foram feitas as análises termogravimétricas para todas as membranas preparadas a fim de observar a estabilidade térmica das mesmas, bem como avaliar se a estabilidade ou as perdas de massa seriam alteradas após a dispersão das nanopartículas. Os termogramas obtidos para as membranas são dados na Figura 38.

Os termogramas das membranas de pdms são mostrados na Figura 38 e os perfis são semelhantes para todas as amostras, exceto para a amostra contendo as nanopartículas e reticulada apenas com tvs (curva vermelha na Figura 38). Para esta amostra, pode ser observada uma perda de massa em torno de 250 °C, e em seguida uma perda de massa semelhante às outras amostras, que se inicia em torno de 350 °C e se estende até aproximadamente 650 °C. O perfil diferente desta curva parece estar relacionado a alguma

interação entre a rede de pdms e a oleilamina na superfície das nanopartículas dispersas.

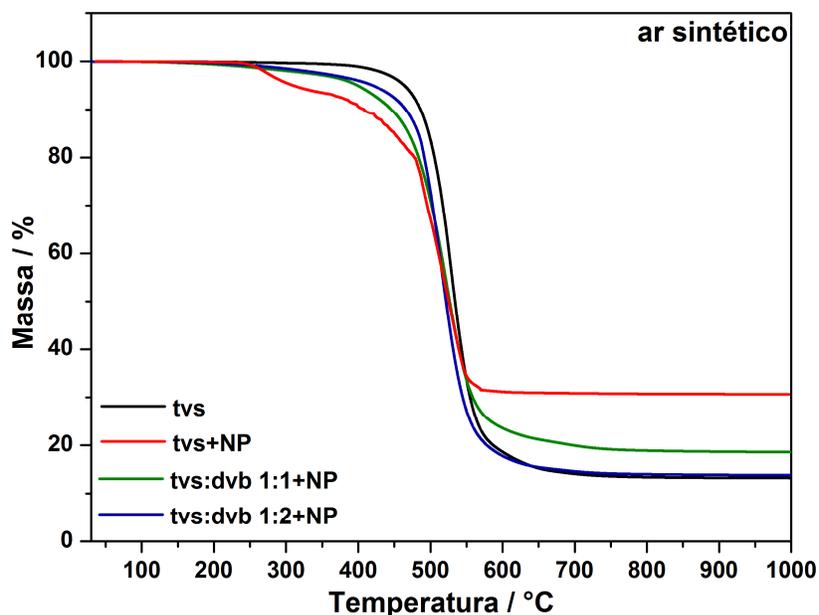


Figura 38: Termogramas das membranas de pdms reticuladas com diversos reticulantes e contendo as nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina.

Observa-se também uma diferença nas massas finais dos resíduos das diferentes amostras de pdms. Dado que a porcentagem em massa de nanopartículas dispersas nas amostras é sempre a mesma (1% em massa com relação ao pdms), a diferença nas massas finais do resíduo (composto por SiO_2 e $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$) se deve às diferentes quantidades e tipos de reticulantes utilizados. Conforme é adicionado dvb (que não contém Si), a quantidade de tvs (que contém Si) é diminuída, diminuindo portanto a quantidade de SiO_2 formado, resultando em menores massas do resíduo final.

IV.2.4. Espectroscopia de absorção nas regiões do Ultravioleta-Visível e Infravermelho Próximo (UV-Vis-NIR).

Na Figura 39 são dados os espectros de transmitância na região do UV-Vis-NIR obtidos para as membranas reticuladas em diferentes condições e contendo as nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina e também para as membranas reticuladas sem as nanopartículas para efeito de comparação. Por conta da troca de grades no equipamento onde foram feitas as medidas, os espectros obtidos apresentaram uma diferença na linha base que foi corrigida manualmente. O ponto onde foi feita a correção está indicado com um símbolo * nos espectros da Figura 39. Os espectros foram obtidos com a finalidade de avaliar a transparência das membranas nas regiões do visível, onde ocorrem as emissões do íon Eu(III) e do par Er(III)/Yb(III) pelo fenômeno de conversão ascendente de energia, bem como na região do infravermelho próximo (NIR) onde ocorre a emissão dos íons Er(III) .

Em todos os espectros de transmitância mostrados na Figura 39, pode-se observar que as membranas não apresentam absorções na região do visível (de 400 a 700 nm) e, portanto, não é esperado que ocorram supressões significativas da emissão do íon Eu(III) ou da emissão proveniente da conversão ascendente de energia do par Er(III)/Yb(III) por conta de reabsorção pela rede da sílica. Já o espectro correspondente às nanopartículas na forma de pó apresenta uma absorção na região de 200 até aproximadamente 600 nm por conta da presença das moléculas de oleilamina presentes na superfície das nanopartículas. Apesar das membranas conterem as nanopartículas estabilizadas com oleilamina, a absorção desta não é observada nos espectros das membranas por conta da pequena quantidade de nanopartículas dispersas.

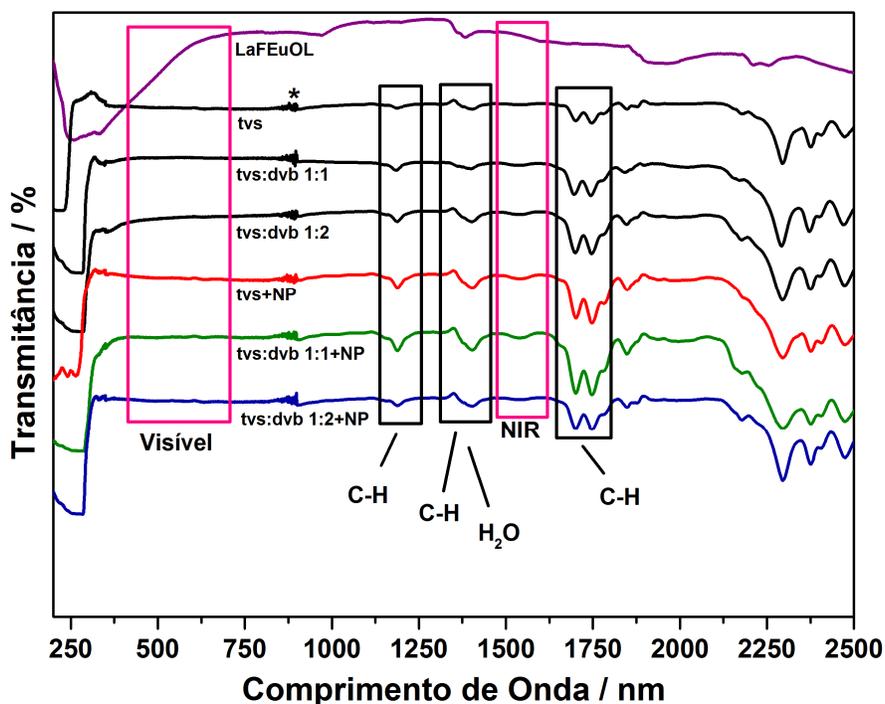


Figura 39: Espectros de transmitância na região do UV-Vis-NIR das membranas de pdms reticuladas com diversos reticulantes e contendo nanopartículas de $\text{LaF}_3\text{:Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina. O símbolo * indica o ponto onde foi feita a correção do espectro.

Na região do infravermelho próximo (NIR), é observada uma absorção fraca na região de 1540 nm, que aparece apenas nos espectros das membranas e é mais intensa quando o reticulante dvb está presente. Sabendo que o reticulante utilizado apresenta uma impureza (4-terc-butil catecol) que contém grupos O-H na molécula, esta absorção em 1540 nm pode ser atribuída ao segundo harmônico da vibração O-H. A referida absorção aparece na mesma região em que ocorre a emissão do íon Er(III), e parte desta emissão pode ser reabsorvida pela rede da sílica. No entanto, como será discutido mais adiante, esta reabsorção não impede a observação da emissão do íon Er(III) em 1540 nm através da espectroscopia de luminescência.

A absorção observada em 1189 nm pode ser atribuída ao segundo harmônico das vibrações das ligações C-H e as absorções observadas de 1640

a 1800 nm são atribuídas ao primeiro harmônico das vibrações das ligações C-H. Em 1402 nm a banda observada pode conter combinações do primeiro harmônico das vibrações C-H e uma das absorções da água. A outra região de absorção da água, quando presente é de 1900 a 2000 nm, e nos espectros mostrados na Figura 39 observa-se que as absorções nesta região são pouco intensas, evidenciando que a quantidade de água presente nas membranas deve ser pequena. Assim, através da espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo, foi possível inferir a transparência das membranas nas regiões onde ocorrem as emissões dos íons lantanídeos estudados: de 400 a 700 nm e na região de 1550 nm.

IV.2.5. Acoplamento por prisma (m-lines).

Foram feitas as medidas do índice de refração das membranas reticuladas com as diferentes proporções entre os reticulantes tvs e dvb a fim de avaliar as mudanças no valor do índice de refração conforme a mudança na quantidade de dvb presente. Os valores obtidos são referentes às membranas contendo as nanopartículas de LaF₃:Eu(III) e as medidas feitas utilizando o laser de 1536 nm são dadas na Tabela 10.

Tabela 10: Valores de índice de refração (η) obtidos para as membranas de pdms reticuladas com tvs e dvb em diferentes proporções contendo as nanopartículas de LaF₃:Eu(III) e estabilizadas com oleilamina.

Amostra	Índice de refração (η)
tvs	1,4148
tvs+NP	1,4148
tvs:dvb 1:1+NP	1,4247
tvs:dvb 1:2+NP	1,4347

O índice de refração mede a relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz em determinado meio. Dessa maneira, o valor do índice de refração é uma medida indireta da velocidade da luz ao atravessar o material. Quanto maior o valor do índice de refração, menor é a velocidade da luz ao atravessar o meio, ou seja, a passagem da luz pelo material é dificultada.

As membranas de pdms preparadas neste trabalho têm possibilidade de serem depositadas na forma de filme em substratos de silício para serem utilizados como amplificadores em circuitos ópticos miniaturizados que serão acoplados em fibras de sílica. Como o índice de refração da sílica utilizada nas fibras ópticas é 1,4445 (medido a 1536 nm), então é desejável que o índice de refração das membranas de pdms seja o mais próximo possível do índice de refração da sílica, para aperfeiçoar o acoplamento entre os sistemas em uma futura aplicação dos materiais.

Nas membranas de pdms preparadas neste trabalho, conforme explicitado na Parte Experimental (Seção III.2), foram utilizadas diferentes proporções entre os reticulantes tvs:dvb a fim de obter a membrana com o índice de refração mais próximo possível do índice de refração da sílica (1,4445 medido a 1536 nm).

Observa-se pelos valores de índice de refração dados na Tabela 10 que a membrana reticulada apenas com tvs sem as nanopartículas (tvs) e a membrana reticulada apenas com tvs contendo as nanopartículas (tvs+NP) apresentam o mesmo valor no índice de refração, indicando que a dispersão das nanopartículas não afeta esta propriedade das membranas sintetizadas, uma vez que a quantidade de nanopartículas dispersas é muito pequena (1% em massa).

Comparando os valores de índice de refração das membranas reticuladas apenas com tvs (tvs) com as membranas reticuladas com a mistura entre os reticulantes tvs e dvb (tvs:dvb 1:1+NP e tvs:dvb 1:2+NP) observa-se que conforme a quantidade de dvb aumenta, o índice de refração das amostras também aumenta, como era esperado, uma vez que o dvb possui uma alta densidade eletrônica por conta do anel aromático, sendo uma molécula bastante polarizável. Sendo assim, o dvb interage com a radiação eletromagnética de maneira que a velocidade da luz no material contendo dvb é dificultada resultando em um maior valor para o índice de refração. Portanto, para os materiais preparados, a modulação do índice de refração através do controle da quantidade de dvb utilizada é uma grande vantagem nas aplicações futuras desejadas.

IV.2.6. Espectroscopia de luminescência (LS).

IV.2.5.1. Espectros de excitação e de emissão.

Nas Figuras 40, 41 e 42 são mostrados espectros de excitação (Figuras 40a, 41a, 42a) monitorando-se a emissão em 590 nm, bem como os espectros de emissão com excitação em 396 nm (Figuras 40b, 41b, 42b), 275 nm (Figura 40c), 330 nm (Figura 41c) e 293 nm (Figura 42c) em temperatura ambiente (298 K), das membranas de pdms reticuladas com diferentes reticulantes e contendo as nanopartículas de LaF₃:Eu(III) estabilizadas com oleilamina.

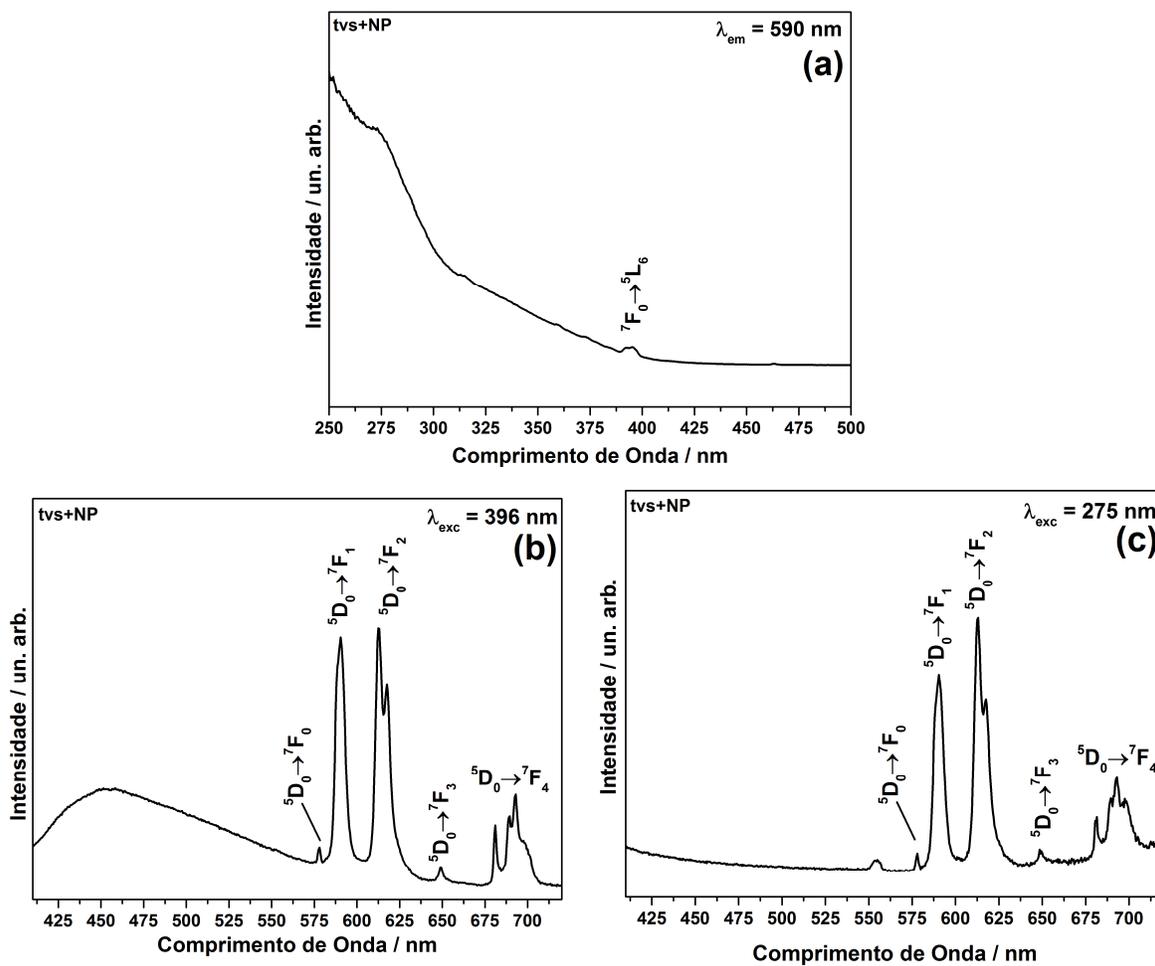


Figura 40: Espectros de excitação (a) e de emissão (b, c) da membrana de pdms reticulada com tvs e contendo as nanopartículas de LaF₃:Eu(III) estabilizadas com oleilamina.

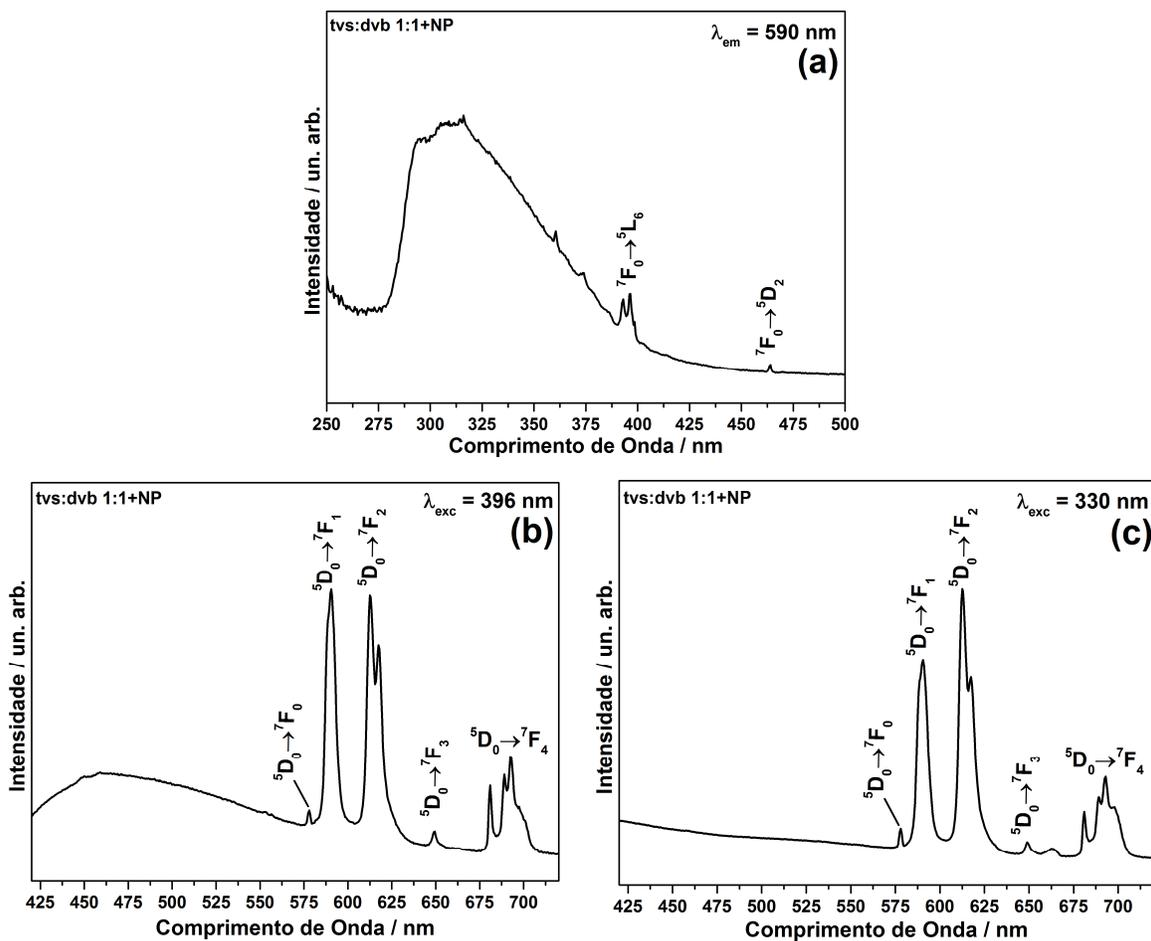


Figura 41: Espectros de excitação (a) e de emissão (b, c) da membrana de pdms reticulada com a mistura tvs:dvb na proporção 1:1 e contendo as nanopartículas de $LaF_3:Eu(III)$ estabilizadas com oleilamina.

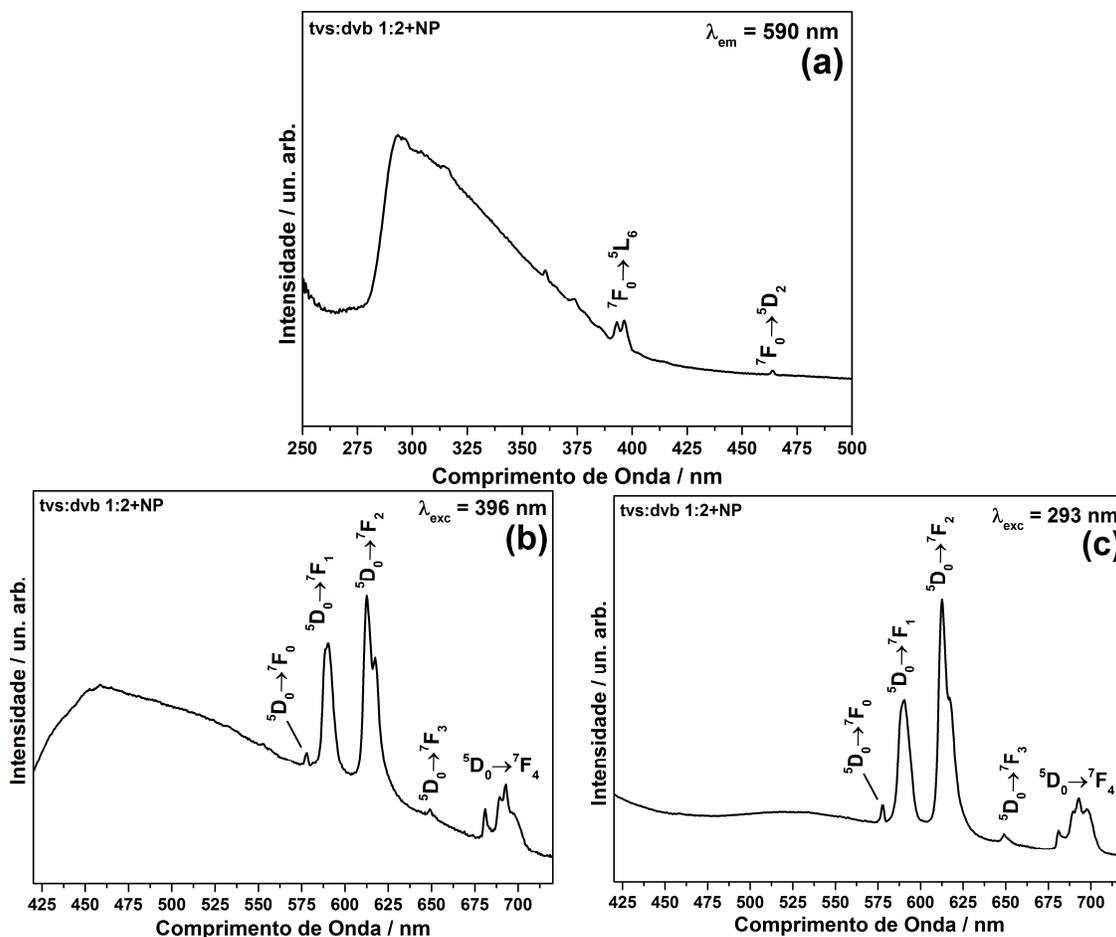


Figura 42: Espectros de excitação (a) e de emissão (b, c) da membrana de pdms reticulada com a mistura tvs:dvb na proporção 1:2 e contendo as nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina.

Pelos espectros de excitação mostrados nas Figuras 40a, 41a, 42a, observa-se que as transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon Eu(III) aparecem com menor intensidade do que as bandas em torno de 320 nm, sendo que a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ aparece em todos os espectros e nos espectros das Figuras 41a, 42a também pode ser observada a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$. Nos espectros das amostras reticuladas com a mistura de tvs:dvb (Figuras 41a, 42a) pode-se observar uma banda larga e de alta intensidade na região de 300 nm, que aparece com menor intensidade no espectro da amostra reticulada apenas com tvs (Figura 41a). Esta banda aparece na mesma região da banda de excitação da oleilamina pura (Figura 20d), mas como sua intensidade é maior

nas amostras reticuladas com a mistura tvs+dvb, é possível que esta banda também tenha contribuições da excitação da molécula de dvb. Nos espectros de excitação das Figuras 38a, 39a e 40a também são observadas absorções na região de 250 nm com um perfil similar ao observado nos espectros de absorção no UV-Vis (Figura 39).

Já os espectros de emissão mostrados nas Figuras 40b, 41b, 42b foram feitos com excitação em 396 nm (transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do íon Eu(III)). Nestes espectros, são observadas as transições do íon Eu(III) do nível 5D_0 para os níveis 7F_J ($J=0, 1, 2, 3, 4$). Os perfis dos espectros são diferentes quando o comprimento de onda de excitação é alterado para 275 nm (Figura 40b), 330 nm (Figura 41b) ou 293 nm (Figura 42b). Para os espectros obtidos com excitação em 396 nm, o perfil e a largura das bandas de emissão são parecidos com o perfil do espectro de emissão das nanopartículas isoladas (Figura 20b), o que é um indício de que a estabilização das nanopartículas com a oleilamina acaba por “blindar” parte da influência da matriz de pdms na luminescência dos íons Eu(III) dopados nas nanopartículas de LaF₃.

Da mesma maneira que as nanopartículas isoladas, nos espectros de emissão com excitação em 396 nm das membranas contendo as nanopartículas, também foi observada emissão da parte orgânica na região de 450 nm (Vide Figuras 40b, 41b, 42b). Assim, foi obtido também um espectro de emissão resolvido no tempo para uma das membranas a fim de se observar as transições do íon Eu(III) após terminada a luminescência da parte orgânica. Os espectros obtidos são dados na Figura 43 a seguir.

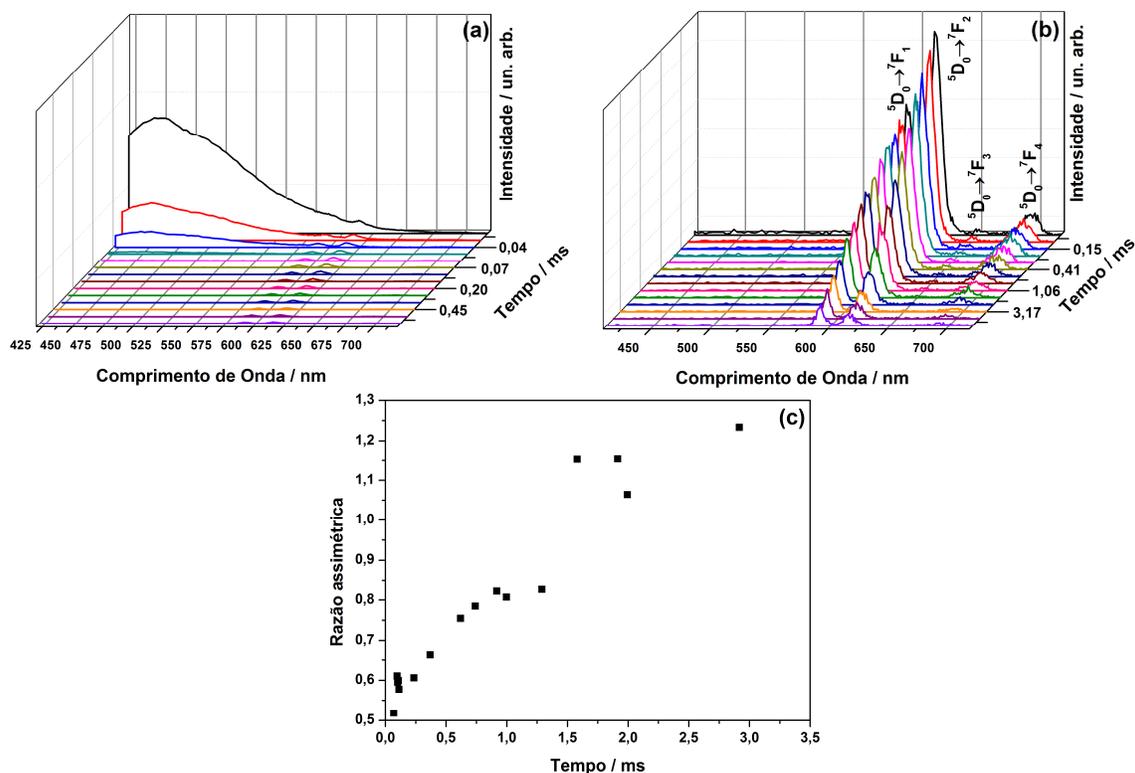


Figura 43: Espectros de emissão da membrana de pdms reticulada com tvs contendo nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ estabilizadas com oleilamina. (a) Incluindo os espectros com a emissão da parte orgânica e (b) excluindo os espectros com a emissão da parte orgânica. Variação da razão assimétrica com o tempo (c).

Observa-se na Figura 43a que os primeiros espectros possuem bandas de emissão intensas na região de 450 nm que se estendem até 660 nm e possuem menor tempo de vida de emissão, uma vez que são atribuídas às emissões do material orgânico presente na amostra (oleilamina, dvb, matriz de pdms). Estas emissões possuem menor tempo de vida de emissão e maior intensidade do que as emissões do íon Eu(III) pois acontecem entre estados de mesma multiplicidade de spin (estados singletos) e, portanto, são permitidas pela regra de seleção de spin ($\Delta S=0$), enquanto que as emissões proibidas do íon Eu(III) embora menos intensas possuem maior tempo de vida. Na Figura 43b é dado o espectro resolvido no tempo, quando toda a emissão da parte orgânica desapareceu e observa-se que com a evolução do tempo, a razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é alterada e essa

tendência é mostrada na Figura 43c. A mesma tendência foi observada para as nanopartículas isoladas (Figura 21) e conforme discutido anteriormente, pode ser atribuída à presença do íon Eu(III) em diferentes ambientes químicos na matriz de LaF₃. Os íons próximos à superfície das nanopartículas possuem a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ mais permitida por estarem sujeitos a um ambiente químico mais distorcido, permitindo que ocorra maior mistura entre os estados de paridades opostas dos orbitais f e d, favorecendo assim o mecanismo de dipolo elétrico forçado que é o mecanismo dominante para a ocorrência desta transição. Como resultado, os íons localizados nos ambientes químicos próximos à superfície possuem menor valor de R_{12} . Além disso, por estarem próximos à superfície é esperado que possuam menor tempo de vida de emissão do nível emissor 5D_0 , da mesma maneira que foi observado para as nanopartículas isoladas. Estes íons da superfície estão mais próximos aos osciladores C-H, N-H e O-H dos estabilizantes, da matriz de pdms e das possíveis moléculas de água presente, que podem suprimir a emissão a partir do nível 5D_0 excitado, fornecendo rotas de decaimento não-radiativo que contribuem para a diminuição no tempo de vida de emissão.

Assim, apesar da pequena quantidade de nanopartículas dispersas na membrana de silicona, foi possível detectar a emissão do íon Eu(III), com um perfil similar ao observado para as nanopartículas isoladas. Isso indica que o íon Eu(III) dopado nas nanopartículas de LaF₃ estabilizadas com oleilamina e dispersas no pdms não sofrem influência significativa da matriz de pdms após a sua dispersão.

IV.2.5.2. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) foram calculados a partir dos espectros de emissão em temperatura ambiente mostrados nas Figuras 40, 41 e 42, de maneira similar ao que foi descrito previamente para os cálculos referentes às nanopartículas isoladas (seção IV.1.6.2.). Também foi calculada a razão assimétrica (R_{12}) a fim de avaliar quando o mecanismo de dipolo elétrico forçado é dominante (quanto R_{12} é menor do que 1) ou não (quanto R_{12} é maior do que 1). Os valores obtidos dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e da razão assimétrica para as nanopartículas de LaF₃:Eu(III) e estabilizadas com oleilamina dispersas nas membranas reticuladas em diferentes condições são dados na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros de intensidade (Ω_λ) e razão assimétrica (R_{12}) das nanopartículas de LaF₃:Eu(III) estabilizadas com oleilamina dispersas nas membranas de pdms reticuladas com diferentes reticulantes.

Amostra	λ_{exc}/nm	$\Omega_2/10^{-20} cm^2$	$\Omega_4/10^{-20} cm^2$	R_{12}
tvs+NP	396	2,3	2,1	0,8
	275	2,5	2,6	0,7
tvs:dvb 1:1+NP	396	2,4	2,3	0,7
	330	3,0	2,4	0,6
tvs:dvb 1:2+NP	396	3,1	2,6	0,6
	293	3,3	2,4	0,5

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt como já discutido anteriormente permitem o estudo do ambiente químico em torno do íon Eu(III). Para o LaF₃:Eu(III) o valor destes parâmetros é menor do que o encontrado para o íon Eu(III) em óxidos⁷³, oxifluoretos⁵¹ e complexos de Eu(III)⁷⁴ devido principalmente à baixa polarizabilidade do ligante F⁻.

Observa-se pelos valores de Ω_2 e Ω_4 dados na Tabela 9 que mesmo após a dispersão das nanopartículas no pdms eles permanecem baixos qualquer que seja o reticulante utilizado.

Comparando os valores do parâmetro Ω_2 dados na Tabela 11 para as nanopartículas dispersas em todas as membranas, obtidos a partir do espectro de emissão com excitação em 396 nm com os valores obtidos destes parâmetros para as nanopartículas isoladas (Tabela 6) com o mesmo comprimento de onda de excitação, observa-se que não houve mudanças significativas em seus valores para todas as amostras. Isto sugere que a presença dos reticulantes tvs e da mistura tvs:dvb não provocou alterações significativas na simetria em torno dos íons Eu(III) presentes principalmente na superfície das nanopartículas. O parâmetro Ω_4 também não apresenta mudanças significativas em seus valores quando se compara as nanopartículas isoladas (Tabela 6), indicando, mais uma vez, que não houve mudança na simetria do ambiente químico percebido pelos íons Eu(III) na matriz de LaF₃.

Ao comparar os valores dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 para o íon Eu(III) nas nanopartículas de LaF₃ dispersas no pdms com diferentes reticulantes (Tabela 10) e com excitação de 396 nm, esperava-se uma tendência de aumento nos valores conforme o aumento da quantidade do reticulante dvb, pois pode haver uma contribuição do dvb no aumento do mecanismo de acoplamento dinâmico que rege a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e portanto, poder-se-ia esperar um aumento no parâmetro de intensidade Ω_2 . Uma breve explicação desta influência pode ser resumida da seguinte maneira: o campo elétrico da radiação incidente (comprimento de onda de excitação) pode induzir dipolos oscilantes na molécula de dvb produzindo um campo elétrico oscilante adicional com magnitude significativa que influenciaria o mecanismo de acoplamento dinâmico e, portanto, afetaria o parâmetro de intensidade Ω_2 .

Vale ressaltar que o mecanismo de acoplamento dinâmico contribui pouco para a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ quando o íon Eu(III) está dopado na matriz de LaF_3 por conta da baixa polarizabilidade do ligante F^- , ainda assim, seria possível que o divb presente na rede do pdms pudesse ter alguma contribuição para este mecanismo, principalmente para os íons Eu(III) presentes na superfície das nanopartículas. Como os valores observados para o parâmetro de intensidade Ω_2 não foram alterados significativamente com o aumento da quantidade de divb presente nas amostras, pode-se inferir que não há interação entre o divb e os íons Eu(III) da superfície das nanopartículas pois estes provavelmente estão protegidos pela oleilamina.

Conforme mostrado nas Figuras 40, 41 e 42 foram obtidos os espectros de emissão do íon Eu(III) nas nanopartículas de LaF_3 dispersas no pdms com excitação na banda larga e intensa que aparece na região de 270 a 330 nm a fim de observar se haveria ou não mudanças no perfil de emissão bem como nos parâmetros de intensidade. Conforme já discutido anteriormente, o perfil de emissão sofreu algumas alterações com relação ao obtido para as mesmas amostras sob excitação em 396 nm. No entanto, os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 não foram significativamente alterados quando a excitação foi mudada de 396 para 275, 330 ou 293 nm (vide Tabela 10) mantendo a tendência já observada para as nanopartículas isoladas (Tabela 5).

Com relação aos valores da razão entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (R_{12}) dados na Tabela 10, com excitação em 396 nm observa-se que todos os valores são menores do que o obtido para as nanopartículas isoladas (1,4 para a excitação em 396 nm), indicando que a dispersão na sílica faz com que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ se torna mais permitida. Comparando-se os valores de R_{12} obtidos para as amostras de nanopartículas dispersas observa-se que os mesmos são próximos para as

amostras reticuladas com tvs e com tvs:dvb 1:1 mas ligeiramente menores para a amostra reticulada com tvs:dvb 1:2. Quando o comprimento de onda de excitação é mudado de 396 nm para 275, 330 ou 296 nm o valor de R_{12} também diminui, pelo aumento da intensidade da transição supracitada, conforme já observado na análise do parâmetro de intensidade Ω_2 .

IV.2.5.3. Coeficientes de emissão espontânea, tempo de vida de emissão do nível emissor 5D_0 e eficiência quântica.

Conforme discutido anteriormente para as nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ e estabilizadas com oleilamina, o tempo de vida de emissão do nível emissor 5D_0 do íon Eu(III) é dado como o tempo necessário para que a população deste nível emissor decaia a $1/e$ da população inicial. Também foi discutido que o ajuste da curva de decaimento de emissão através de uma função exponencial de ordem maior do que 1 indica a presença de mais de um ambiente químico para o íon Eu(III) . Assim, também foram obtidas as curvas de decaimento de emissão do nível emissor 5D_0 do íon Eu(III) nas nanopartículas de LaF_3 estabilizadas com oleilamina e dispersas nas membranas de pdms reticuladas em diferentes condições. As curvas de decaimento são dadas na Figura 44.

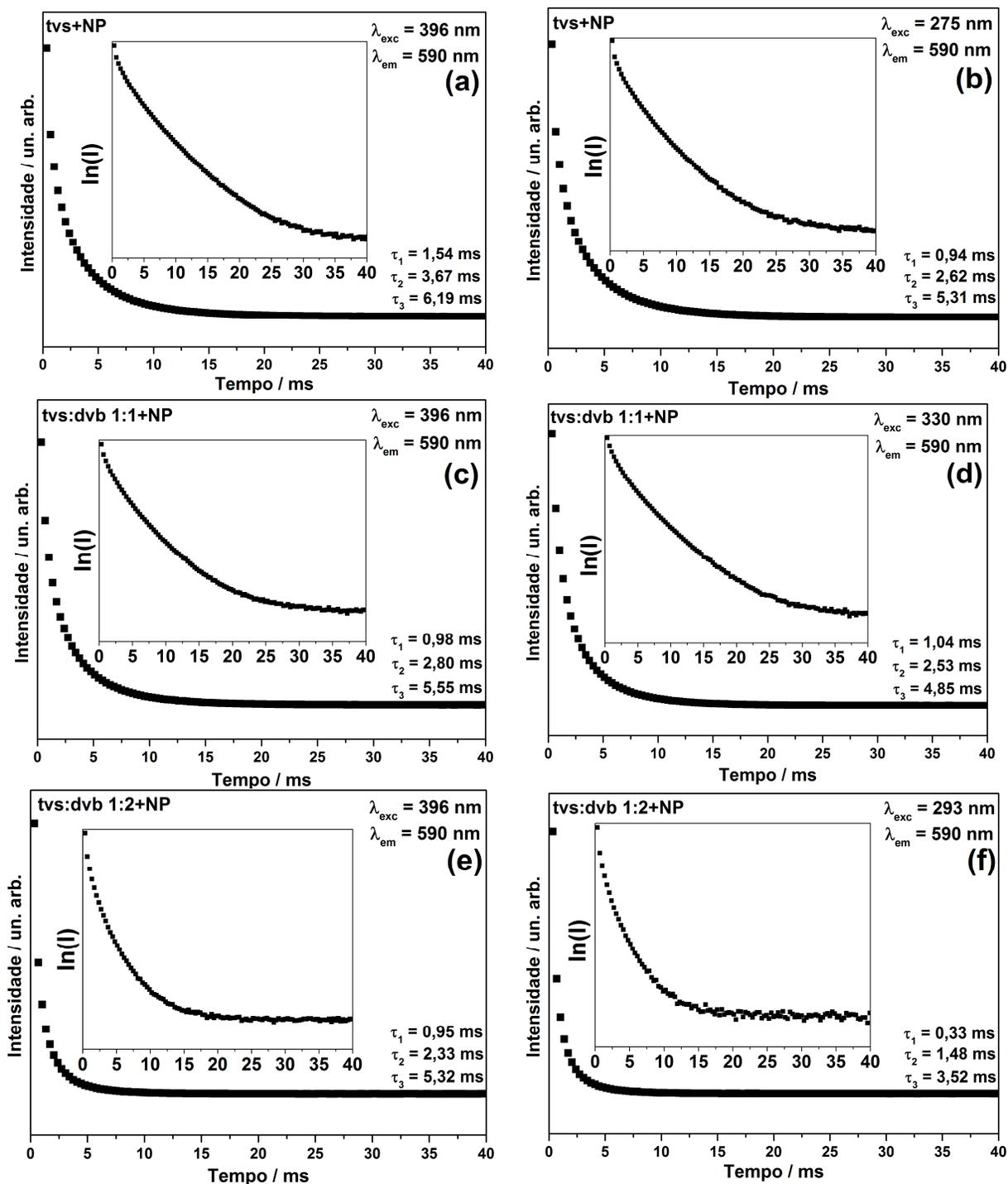


Figura 44: Curvas de decaimento da intensidade de emissão do nível 5D_0 do íon Eu(III) nas amostras de pdms reticulado com diferentes reticulantes, contendo nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$. (a) e (b) amostra reticulada apenas com tvs. (c) e (d) amostra reticulada com a mistura tvs:dvb 1:1. (e) e (f) amostra reticulada com a mistura tvs:dvb 1:2.

Nas Figuras 44a, 44c, 44e são dadas as curvas de decaimento de emissão do nível emissor 5D_0 do íon Eu(III) monitorando a emissão em 590 nm (transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) e fazendo excitação em 396 nm (transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) enquanto que nas Figuras 44b, 44d, 44f são dadas as curvas obtidas também monitorando a emissão em 590 nm, mas com excitação nas bandas que foram atribuídas às excitações dos ligantes na superfície das nanopartículas, em 275, 330 e 293 nm, respectivamente. Todas as curvas de decaimento de emissão podem ser ajustadas a um decaimento exponencial de terceira ordem (Vide Seção IV.1.6.3), e assim três valores de tempo de vida foram encontrados. De maneira similar ao observado para as nanopartículas isoladas, e em concordância com o observado nos espectros de emissão resolvidos no tempo, o menor valor de tempo de vida pode ser atribuído à emissão dos íons Eu(III) mais próximos à superfície enquanto que os outros dois valores de tempo de vida podem ser atribuídos aos íons localizados no interior da nanopartícula e, portanto, mais distantes das rotas de supressão fornecida pelos decaimentos não radiativos oriundos das vibrações C-H da oleilamina na superfície das nanopartículas e dos grupos CH_3 da rede de pdms na qual as nanopartículas estão dispersas. Os valores dos coeficientes de emissão espontânea, bem como a eficiência quântica das amostras foram calculados e são dados na Tabela 12 abaixo:

Tabela 12: Coeficientes de emissão espontânea radiativo (A_{rad}), não radiativo (A_{nr}), total (A_{tot}), tempos de vida (τ) e eficiência quântica (η) das nanopartículas de $LaF_3:Eu(III)$ estabilizadas com oleilamina e dispersas nas membranas de pdms reticuladas com diferentes reticulantes.

Amostra	λ_{exc}	A_{rad}/s^{-1}	A_{nr}/s^{-1}	A_{tot}/s^{-1}	τ_1/ms	τ_2/ms	τ_3/ms	R^2	τ_m/ms	$\eta/\%$
tvS+NP	396	152	127	279	1,54	3,67	6,19	0,9999	2,95	45
	270	165	132	297	0,94	2,62	5,31	0,9999	2,40	40
tvS:dvb 1:1+NP	396	157	156	313	0,98	2,80	5,55	0,9999	2,24	35
	330	176	164	340	1,04	2,53	4,85	0,9999	3,66	64
tvS:dvb 1:2+NP	396	184	313	497	0,95	2,33	5,32	0,9996	1,40	26
	293	187	381	568	0,33	1,48	3,52	0,9995	0,42	8

Comparando os valores de tempo de vida de emissão com excitação em 396 nm dados na Tabela 12 com os valores obtidos sob o mesmo comprimento de onda de excitação para as nanopartículas de LaF₃:Eu(III) estabilizadas com oleilamina (LaFEuOL) isoladas dados na Tabela 6 observa-se que a dispersão no pdms diminui tanto o tempo de vida médio (4,60 ms para LaFEuOL) quanto os dois maiores valores de tempo de vida (8,18 ms e 3,30 ms para LaFEuOL), que são atribuídos aos íons Eu(III) em diferentes ambientes químicos na matriz de LaF₃. Estas mudanças indicam que apesar da dispersão das nanopartículas não causar alargamento nas bandas de emissão do íon Eu(III) (vide espectros de emissão da Figuras 40, 41 e 42) o tempo de vida da emissão é diminuído por conta do aumento das rotas de decaimento não radiativo da energia do estado emissor, uma vez que além da oleilamina estabilizando a superfície das nanopartículas, após a dispersão no pdms, também estão presentes as terminações C-H dos grupos CH₃ da matriz de pdms e dos reticulantes. Para uma mesma amostra de nanopartículas dispersas, mudando o comprimento de onda de excitação de 396 nm (transição ⁷F₀→⁵L₆) para 275, 330 ou 293 nm (bandas de excitação dos ligantes/moléculas orgânicas) o tempo de vida também diminui, evidenciando que neste comprimento de onda de excitação, a contribuição dos processos de decaimentos não radiativos são maiores. Esta hipótese é confirmada observando-se que os valores dos coeficientes de emissão espontânea não-radiativo (A_{nr}) obtidos para as nanopartículas isoladas (Tabela 6) são menores do que os valores obtidos para as nanopartículas dispersas (Tabela 11). Além da diminuição do tempo de vida, outra consequência do aumento nos processos de decaimento não-radiativos é a diminuição da eficiência quântica do nível emissor ⁵D₀ 55% nas nanopartículas isoladas (LaFEuOL) para 45 % no caso das nanopartículas dispersas no pdms reticulado apenas com tvs.

Observa-se também pelos dados mostrados na Tabela 12 que o aumento na quantidade de dvb utilizado na reticulação da amostra, aumenta os processos de decaimento não-radiativos, diminui o tempo de vida e a eficiência quântica das amostras. Uma possível explicação para estas observações é o fato de que o dvb utilizado na reticulação das cadeias não é puro, mas possui a molécula 4-terc-butil catecol (Vide estrutura na Figura 45 a seguir) utilizada como inibidor de polimerização do dvb. Quanto maior a quantidade de dvb adicionada, também é aumentada a quantidade de 4-terc-butil catecol, e os osciladores O-H presentes nesta molécula fornecem rotas de decaimento não-radiativo que diminuem os valores de tempo de vida, A_{nr} e eficiência quântica destas amostras, quando comparadas às reticuladas apenas com tvs.

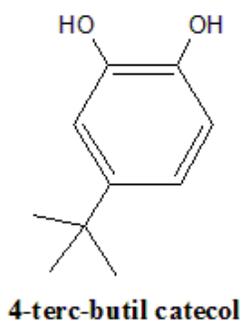


Figura 45: Estrutura do 4-terc-butil catecol presente como impureza no reagente divinilbenzeno utilizado na reticulação das membranas de pdms.

IV.2.5.4. Espectros de luminescência das amostras co-dopadas com Er(III)/Yb(III).

Além das nanopartículas de LaF₃:Eu(III), também foram dispersas nanopartículas de LaF₃:Er(III)/Yb(III) no pdms. Conforme explicitado na parte experimental, foi escolhida a proporção tvs:dvb 1:2 para a síntese das membranas de pdms contendo LaF₃:Er(III)/Yb(III) estabilizadas com oleilamina uma vez que esta combinação de reticulantes forneceu a amostra com o maior valor de índice de refração (1,4347 em 1536 nm), o que é

desejado para futura aplicação do sistema em guias de onda amplificadores na região de 1550 nm. Para estas amostras foram dispersas nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er(III)/Yb(III)}$ nas proporções Er/Yb 1:1 (7,5% Er(III) e 7,5% Yb(III)), Er/Yb 1:2 (5% Er(III) e 10% Yb(III)) e Er/Yb 1:3(3,75% Er(III) e 11,25% Yb(III)) sempre mantendo a porcentagem molar de Ln(III) dopado em 15 mol%. Na Figura 46 são mostrados os espectros de emissão na região do infravermelho próximo destas nanopartículas dispersas na membrana de pdms.

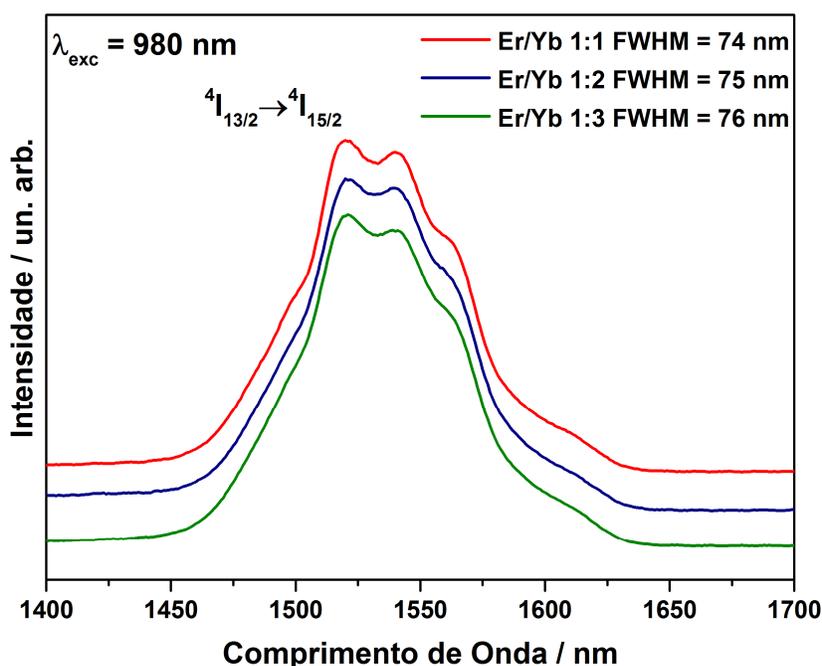


Figura 46: Espectros de emissão na região do infravermelho próximo das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er(III)/Yb(III)}$ estabilizadas com oleilamina dispersas nas membranas de pdms reticuladas com tvs:dvb na proporção 1:2.

Nos espectros de emissão mostrados na Figura 46, é observada a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er(III) centrada em 1540 nm e com largura à meia altura (FWHM) em torno de 75 nm, muito próximo ao encontrado para as nanopartículas isoladas (vide Figura 27). Para as amostras co-dopadas com Er(III)/Yb(III), a diferença das nanopartículas dispersas com relação às nanopartículas isoladas é o fato de que os desdobramentos Stark visualizados para as nanopartículas isoladas não aparecem nitidamente quando as mesmas

são dispersas na sílica, indicando que pode existir interação da matriz de pdms com os íons Er(III) na superfície das nanopartículas. Comparando-se os valores de FWHM obtidos neste trabalho com os valores descritos na literatura, observa-se que o valor de FWHM apresentou-se próximo do encontrado por Stouwdam e van Veggel⁷⁵ (70 nm) em nanopartículas de LaF₃:5%Er(III) e maior do que o encontrado por Sudarsan⁷⁶ e colaboradores em nanopartículas de LaF₃:Er(III) estabilizadas com citrato isoladas (69 nm) e dispersas em filmes de sílica (56 nm).

Como a quantidade de nanopartículas dispersas no pdms é muito pequena (em torno de 1% em massa) e a potência do laser utilizado para fazer as medidas de tempo de vida de emissão é muito baixa, não foi possível fazer as medidas de tempo de vida de emissão do íon Er(III) dopado nas nanopartículas de LaF₃ dispersas na sílica. No entanto, de maneira similar ao que foi observado para as amostras dopadas com Eu(III) esperava-se uma diminuição no tempo de vida do íon Er(III) após a dispersão das nanopartículas no pdms. É possível que esta diminuição no tempo de vida de emissão fosse ainda mais acentuada do que no caso das nanopartículas dopadas com o íon Eu(III), uma vez que a diferença de energia entre os níveis emissores e fundamental é menor no caso do íon Er(III) facilitando a supressão desta emissão por rotas de decaimento não-radiativo tais como vibrações O-H e C-H presentes na superfície das nanopartículas.

Assim como no caso das nanopartículas isoladas, também foram obtidos os espectros de conversão ascendente de energia do par Er(III) e Yb(III) co-dopado nas nanopartículas de LaF₃ estabilizadas com oleilamina e dispersas no pdms. No entanto, como as nanopartículas se encontram dispersas na membrana, a potência medida do laser não é exatamente a potência que chega nas nanopartículas e, sendo assim, não foi possível fazer o estudo do

fenômeno envolvido no processo de conversão ascendente pela intensidade das bandas em função da potência do laser. Mesmo assim, os espectros de conversão ascendente para as três diferentes proporções Er/Yb são dados na Figura 47.

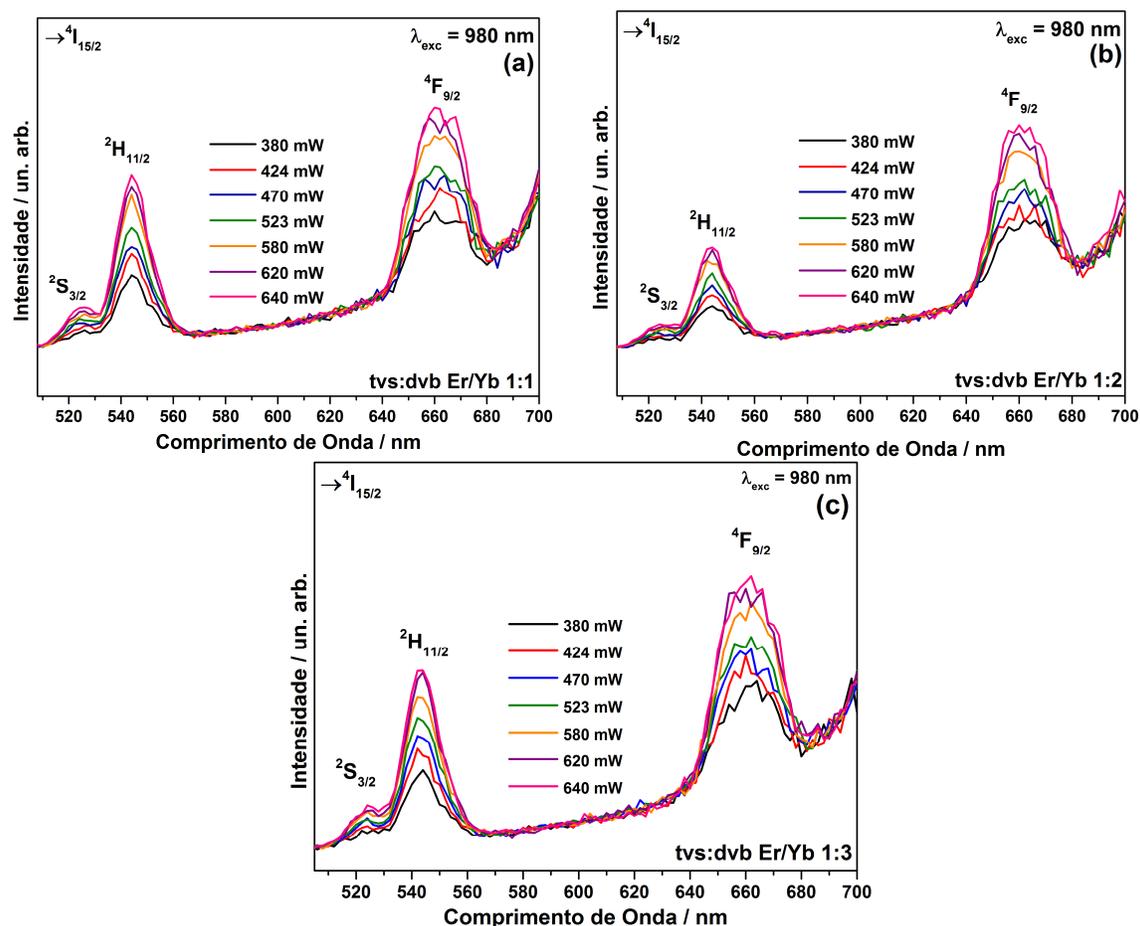


Figura 47: Espectros de conversão ascendente das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er(III)/Yb(III)}$ e estabilizadas com oleilamina na proporção molar Er/Yb 1:1 (a), Er/Yb 1:2 (b), Er/Yb 1:3 (c) dispersas nas membranas de pdms.

De maneira similar ao que foi observado para as nanopartículas isoladas, após a dispersão na membrana de pdms, o espectro de conversão ascendente do par Er(III) e Yb(III) presentes nas nanopartículas de LaF_3 estabilizadas com oleilamina apresentam bandas nas regiões do verde (510 a 560 nm) e do vermelho (630 a 690 nm), com intensidades que aumentam com

o aumento da potência do laser de excitação em 980 nm. Também pode-se observar nos espectros da Figura 47 que em todos os casos a linha base dos espectros apresenta uma elevação que se acentua na região próxima de 700 nm, provavelmente devido à correção do espectro feita pelo equipamento, que aqui é observada devido à baixa intensidade das emissões por conta da pequena quantidade de nanopartículas dispersas no pdms.

As nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er(III)/Yb(III)}$ estabilizadas com oleilamina e dispersas no pdms apresentaram a emissão do íon Er(III) na região do infravermelho com valores de largura à meia altura muito próximos aos encontrados para as mesmas nanopartículas isoladas. Devido a dificuldades experimentais, não foi possível medir os tempos de vida de emissão das nanopartículas dispersas no pdms. Foram observadas também as propriedades de conversão ascendente no visível para o par Er(III)/Yb(III) . Os resultados de luminescência das nanopartículas co-dopadas com Er(III)/Yb(III) após a dispersão não são muito diferentes dos obtidos para as nanopartículas isoladas, indicando que a interação com a matriz de pdms não afetou significativamente as propriedades de emissão dos íons co-dopados no LaF_3 .

Capítulo V - Conclusão e perspectivas

Neste capítulo são feitas as considerações finais sobre os resultados obtidos neste trabalho bem como a descrição das perspectivas para a continuação do mesmo com base nos resultados obtidos.

Nanopartículas de LaF_3 dopadas com íons lantanídeos foram sintetizadas utilizando-se diferentes estabilizantes: dma, dmf, oleilamina e uma mistura de oleilamina/ácido oleico a fim de estudar as propriedades luminescentes das mesmas após dispersão em pdms apresentando assim uma possível alternativa de preparação de um material híbrido interessante para a síntese de guias de onda amplificadores ópticos na região de 1550 nm. As nanopartículas sintetizadas apresentaram tamanho médio entre 6 e 9 nm. No entanto, apenas aquelas estabilizadas com oleilamina apresentaram boa dispersão no pdms. As membranas resultantes da dispersão destas nanopartículas se apresentaram transparentes e termicamente estáveis até 300 °C. A facilidade na manipulação das membranas, o controle do índice de refração bem como a possibilidade de utilizá-las para a síntese de filmes finos faz com que este material possa ser aperfeiçoado de maneira a resultar em guias de ondas amplificadores.

A espectroscopia de luminescência das nanopartículas estabilizadas com oleilamina e dopadas com o íon Eu(III) mostrou que existem diferentes ambientes químicos onde o Eu(III) está localizado, tanto antes quanto após a dispersão, com diferentes perfis de emissão. Os ambientes mais próximos à superfície apresentaram menores tempos de vida de emissão devido à proximidade entre os íons emissores e osciladores C-H e O-H dos estabilizantes na superfície e da matriz de pdms além de possíveis moléculas de água presentes na matriz. Apesar da diminuição no tempo de vida de emissão, o perfil dos espectros de emissão do íon Eu(III) antes e após a dispersão no pdms não apresentaram alterações significativas. No caso dos íons Er(III)/Yb(III) co-dopados nas nanopartículas de LaF_3 foram observadas as emissões resultantes da conversão ascendente de energia do par Er(III)/Yb(III) bem como a emissão do íon Er(III) na região do infravermelho

próximo com largura à meia altura em torno de 75 nm. De maneira similar ao que havia sido observado para as nanopartículas dopadas com Eu(III), para a emissão do íon Er(III) em 1550 nm não houve mudanças significativas no perfil de emissão após a dispersão das nanopartículas no pdms. O tempo de vida de emissão do íon Er(III) antes da dispersão se apresentou na ordem de 1 ms, evidenciando a possível aplicação do sistema em guias de onda amplificadores, uma vez que para alcançar a amplificação do sinal em 1550 nm é necessário que haja inversão de população e para isso é desejável que o tempo de vida do nível emissor seja alto (na ordem de ms).

Concluiu-se através dos estudos espectroscópicos dos materiais híbridos resultantes da dispersão de nanopartículas de LaF_3 estabilizadas com oleilamina e dopadas com íons lantanídeos em pdms, que as características de emissão dos lantanídeos dopados no LaF_3 não são significativamente alteradas após a dispersão no pdms e, portanto, o material resultante apresenta as propriedades luminescentes de íons lantanídeos dopados em matrizes inorgânicas somadas às propriedades de maleabilidade, estabilidade térmica e química das siliconas. A aplicação do material como alternativa a filmes de sílica na preparação de guias de onda amplificadores na região de 1550 nm é possível.

Uma possibilidade de continuação do trabalho é a síntese e dispersão no pdms de nanopartículas caroço-casca de $\text{LaF}_3\text{:Ln@LaF}_3$ a fim de avaliar se o tempo de vida de emissão do íon Er(III) é aumentado ainda mais. Além dessa abordagem, a partir dos materiais obtidos existe a possibilidade de continuidade do trabalho com a funcionalização das cadeias da sílica inserindo grupos fotopolimerizáveis (como por exemplo grupos metacrilato) seguida da deposição de filmes finos do material para a fabricação de guias de onda por fotolitografia.

Referências Bibliográficas

-
- ¹ Blasse, G.; Grabmaier, B. C. “Luminescent Materials” Springer-Verlag, 1994, USA.
- ² Weeks, M. E.; Leicester, H. M. “Discovery of the elements” 7th edition, J. Chem. Educ., 1968, Cap 16, pg 667-699.
- ³ Topp, N. E. “The chemistry of the rare-earth elements.” Elsevier Publishing Company, 1965, Netherlands, Cap. 1, pg 1-13.
- ⁴ Huang, C. “Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications.” John Wiley & Sons, 2010, China, Cap 01, pg 1-39.
- ⁵ Bartolo, B. D.; Forte, O. “Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing.” Springer, NATO Science Series, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry - vol. 231, 2006, Netherlands, Cap, 21, pg 403 – 433.
- ⁶ Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S. “A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃.” J. Chem. Phys., 1989, 90, 7, 3443-3457.
- ⁷ Judd, B. R. “Optical absorption intensities of rare-earth ions.” Phys. Rev., 1962, 127, 3, 750-761.
- ⁸ Ofelt, G. S. “Intensities of crystal spectra of rare-earth ions.” J. Chem. Phys., 1962, 37, 3, 511-520.
- ⁹ Tanaka, M.; Nishimura, G.; Kushida, T. “Contribution of J mixing to the ⁵D₀→⁷F₀ transition of Eu(III) ion in different host matrices.”, Phys. Rev. B., 1994, 49, 16917-16925.
- ¹⁰ Jorgensen, C. K.; Judd, B. R. “Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides.” Mol. Phys., 1964, 8, 281-&.
- ¹¹ Sudarsan, V.; van Veggel, F. C. J. M.; Herring, R. A.; Raudsepp, M. “Surface Eu(III) ions are different than “bulk” Eu(III) ions in crystalline doped LaF₃ nanoparticles.”, J. Mater. Chem., 2005, 15, 1332-1342.
- ¹² Stouwdam, J. W.; Hebbink, G. A.; Huskens, J.; van Veggel, F. C. J. M. “Lanthanide-doped nanoparticles with excellent luminescent properties in organic media.” Chem. Mater., 2003, 15, 4604-4616.
- ¹³ Smart, L. E.; Moore, E. A. “Solid State chemistry: an introduction.” 3^a edição, CRC Press, 2005, USA, Cap. 5, pg 175-241.

-
- ¹⁴ Grzyb, T.; Runowski, M.; Szczeszak, A.; Lis, S. "Influence of matrix on the luminescent and structural properties of glycerine-capped Tb(III) doped fluoride nanocrystals." *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 17188-17196.
- ¹⁵ Pi, D.; Wang, F.; Fan, X.; Wang, M.; Zhang, Y. "Luminescence behavior of Eu(III) doped LaF₃ nanoparticles." *Spectrochim. Acta Part A*, 2005, 61, 2455-2459.
- ¹⁶ Grzyb, T.; Lis, S. "Structural and spectroscopic properties of LaOF:Eu(III) nanocrystals prepared by the sol-gel Pechini method." *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 8112-8120.
- ¹⁷ Shang, M.; Li, G.; Kang, X.; Yang, D.; Geng, D.; Peng, C.; Cheng, Z.; Lian, H.; Lin, J. "LaOF:Eu(III) nanocrystals: hydrothermal synthesis, white and color-tuning emission properties." *Dalton Trans.*, 2012, 41, 5571-5580.
- ¹⁸ Gaspar, R. D. L.; Rodrigues, E. M.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. "Luminescent properties of passivated europium(III)-doped rare earth oxide sub-10 nm nanoparticles." *RSC Adv.*, 3, 2013, 2794-2801.
- ¹⁹ Venkatramu, V.; Giarola, M.; Mariotto, G.; Enzo, S.; Polizzi, S.; Jayasankar, C. K.; Piccinelli, F.; Bettinelli, M.; Speghini, A. "Nanocrystalline lanthanide-doped Lu₃Ga₅O₁₂ garnets: interesting materials for light emitting devices.", *Nanotechnology*, 21, 2010, 175703.
- ²⁰ Wang, J.; Li, Y.; Ge, Q.; Yao, H.; Li, Z. "Preparation and luminescence of water soluble poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)/LaF₃:Eu nanocrystals." *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257, 4100-4104.
- ²¹ Schäfer, H.; Ptacek, P.; Eickmeier, H.; Haase, M. "Synthesis of hexagonal Yb(III), Er(III)-doped NaYF₄ nanocrystals at low temperature.", *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 3091-3097.
- ²² Kumar, G. A.; Riman, R.; Snitzer, E. "Solution synthesis and spectroscopic characterization of high Er(III) content LaF₃ for broad band 1.5 μm amplification." *J. Appl. Phys.*, 2005, 95, 1, 40-48.
- ²³ Wang, F.; Banerjee, D.; Liu, Y.; Chen, X.; Liu, X. "Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging and therapy." *Analyst*, 2010, 135, 1839-1854.
- ²⁴ Li, H.; Wang, H.; Wang, L. "Synthesis and sensing application of highly luminescent and water stable polyaspartate functionalized LaF₃ nanocrystals." *J. Mater. Chem. C.*, 2013, 1, 1105-1110.
- ²⁵ Dai, Q. Foley, M. E.; Breshike, C. J.; Lita, A.; Strouse, G. F. "Ligand-passivated Eu:Y₂O₃ nanocrystals as a phosphor for white light emitting diodes." *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 15475-15486.

-
- ²⁶ Wang, G.; Peng, Q.; Li, Y. "Lanthanide doped nanocrystals: synthesis, optical-magnetic properties, and applications." *Accounts of Chemical Research*, 2011, 44, 5, 322-332.
- ²⁷ Mi, C. C.; Tian, Z. H.; Han, B. F.; Mao, C. B.; Xu, S. K. "Microwave-assisted one-pot synthesis of water-soluble rare-earth doped fluoride luminescent nanoparticles with tunable colors." *J. Alloys and Compd*, 2012, 525, 154-158.
- ²⁸ Diamente, P. R.; van Veggel, F. C. J. M. "Water soluble Ln(III)-doped LaF₃ nanoparticles: retention of strong luminescence and potential as biolables." *J. Fluorescence*, 2005, 15, 4, 543-551.
- ²⁹ Sivakumar, S.; Diamente, P. R.; van Veggel, F. C. J. M. "Silica-coated Ln(III)-doped LaF₃ nanoparticles as robust down and upconverting biolables." *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 5878-5884.
- ³⁰ Wang, J.; Hu, J.; Tang, D.; Liu, X.; Zhen, Z. "Oleic acid (OA)-modified LaF₃:Er,Yb nanocrystals and their polymer hybrid materials for potential optical-amplifications applications." *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 1597-1601.
- ³¹ Gai, S.; Yang, G.; Li, X.; Li, C.; Dai, Y.; He, F.; Yang, P. "Facile synthesis and up-conversion properties of monodisperse rare earth fluoride nanocrystals." *Dalton Trans.*, 2012, 41, 11716-11724.
- ³² Sanchez, C.; Ribot, F. "Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry." *New J. Chem.*, 1994, 18, 10, 1007-1047.
- ³³ Le Quang, A. Q.; Zyss, J.; Ledoux, I.; Truong, V. G.; Jurdyc, A. M.; Jacquier, B.; Le, D. H.; Gibaud, A. "An hybrid organic-inorganic approach to erbium functionalized nanodots for emission in the telecom window." *Chem. Phys.*, 2005, 318, 33-43.
- ³⁴ Fernandes, M.; Bermudez, V. Z.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Charas, A.; Morgado, J.; Silva, M. M.; Smith, M. J. "Highly photostable luminescent poly(caprolactone) siloxane biohybrids doped with europium complexes." *Chem. Mater.*, 2007, 19, 3892-3901.
- ³⁵ Cordoncillo, E.; Guaita, F. J.; Escribano, P.; Phillippe, C.; Viana, B.; Sanchez, C. "Blue emitting hybrid organic-inorganic materials." *Opt. Mater.*, 2001, 309-320.
- ³⁶ Carlos, L. D.; Ferreira, R. A. S.; Bermudez, V. Z.; Ribeiro, S. J. L. "Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future." *Adv. Mater.*, 2009, 21, 509-534.
- ³⁷ Sanchez, C.; Lebeau, B.; Chaput, F.; Boilot, J. P. "Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites." *Adv. Mater.*, 2003, 15, 23, 1969-1994.

-
- ³⁸ Tabela Periódica dos Elementos, Sociedade Brasileira de Química, 2010.
- ³⁹ Clarson, S. J.; Semlyen, J. A. "Siloxane Polymers" PTR Prentice Hall, 1993, USA, Cap. 5, pg 216.
- ⁴⁰ Boyer, J. C.; Johnson, N. J. J.; van Veggle, F. C. J. M. "Upconverting lanthanide-doped NaYF₄-PMMA polymer composites prepared by in situ polymerization." Chem. Mater., 2009, 21, 2010-2012.
- ⁴¹ Elieseeva, S. V.; Bunzli, J. C. V. "Rare earths: jewels for functional materials of the future." New J. Chem., 2011, 35, 1165-1176.
- ⁴² Sigoli, F. A.; Gonçalves, R. R.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. "Erbium-and ytterbium-doped sol-gel SiO₂-HfO₂ crack-free thick films onto silica on silicon substrate." J. of non-cryst. Solids, 2006, 352, 3463-3468.
- ⁴³ Sigoli, F. A.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. "Erbium and ytterbium co-doped SiO₂:GeO₂ planar waveguide prepared by the sol-gel route using an alternative precursor." J. Sol-Gel Sci Technol., 2008, 45, 179-185.
- ⁴⁴ Sigoli, F. A.; Kempen, L. U.; Mendoza, E. A. "Crack resistant sol-gel wafer coatings for integrated optics" United States Patent n° US 6,875,467 B2, 2005.
- ⁴⁵ Socrates, G. "Infrared and Raman characteristic group frequencies." 3rd Ed., John Wiley & Sons, 2001, England.
- ⁴⁶ Socrates, G. "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies." Third Edition, John Wiley & Sons, 2001, England.
- ⁴⁷ Mansmann, M. "Die kristallstruktur von lanthantrifluorid", Zeitschrift für Kristallographie, 1965, 122, 375-398.
- ⁴⁸ Zalkin, A.; Templeton, D. H.; Hopkins, T. E. "The atomic parameters in the lanthanum trifluoride structure." Inorg. Chem., 1966, 1466-1468.
- ⁴⁹ Cheetham, A. K.; Fender, B. E. F.; Fuess, H.; Wright, A. F. "A powder neutron diffraction study of lanthanum and cerium trifluorides." Acta Cryst., 1976, B32, 94-97.
- ⁵⁰ Bauman, R. P.; Porto, S. P. S. "Lattice vibrations and structure of rare earth fluorides." Phys. Rev., 1967, 161, 3, 842-847.
- ⁵¹ Rodrigues, E. M.; Souza, E. R.; Monteiro, J. H. S. K.; Gaspar, R. D. L.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. "Non-stabilized europium-doped lanthanum oxyfluoride and fluoride nanoparticles well dispersed in thin silica films." J. Mater. Chem., 2012, 22, 24109-24123.

-
- ⁵² Costa, L. P.; Formiga, A. L. B.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. "Spontaneous formation of highly dispersed spheroidal metallic silver nanoparticles in surfactant-free N,N-dimethylacetamide." *Synth. Met.*, 2011, 161, 1517-1521.
- ⁵³ De Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donegá, C de Mello; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva Jr., E. F. "Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes." *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 196, 165-195.
- ⁵⁴ Bunzli, C. G.; Choppin, G. R. "Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: theory and practice." Elsevier, 1989, Netherlands.
- ⁵⁵ Peacock, R. D. "The intensities of lanthanide f-f transitions." In: Nieboer, E.; Jorgensen, C. K.; Peacock, R. D.; Reisfield, R. (Ed.). *Rare Earths: Structure and bonding*. Berlin: Springer-Verlag, 1975. v. 22, p. 83-122.
- ⁵⁶ Carnall, W. T.; Crosswhite, H. "Energy levels structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃." Argonne National Laboratory, USA, 1977.
- ⁵⁷ Ferreira, R. A. S.; Nobre, S. S.; Granandeiros, C. M.; Nogueira, H. I. S.; Carlos, L. D.; Malta, O. L. "A theoretical interpretation of the abnormal $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ intensity based on the Eu(III) local coordination in the Na₉[EuW₁₀O₃₆].14H₂O polyoxometalate." *J. Lumin.*, 2006, 121, 561-567.
- ⁵⁸ Souza, A. P.; Rodrigues, L. C. V.; Brito, H. F.; Alves Jr.; S.; Malta, O. L. "Photoluminescence study of new lanthanide complexes with benzeneselenic acids." *J. Lumin.*, 2010, 130, 181-189.
- ⁵⁹ Cross, A. M.; May, P. S.; van Veggel, F. C. J. M.; Berry, M. T. "Dipicolinate sensitization of europium luminescence in dispersible 5%Eu LaF₃ nanoparticles." *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 14740-14747.
- ⁶⁰ Ferreira, R. A. S.; Nolasco, M.; Roma, A. C.; Longo, R. L.; Malta, O. L.; Carlos, L. D. "Dependence of the lifetime upon the excitation energy and intramolecular energy transfer rates: the 5D_0 Eu(III) emission case." *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 38, 12130-12139.
- ⁶¹ Janssens, S.; Williams, G. V. M.; Clarke, D. "Systematic study of sensitized LaF₃:Eu(III) nanoparticles." *J. Appl. Phys.*, 2011, 109, 023506-1 – 023506-9.
- ⁶² Bo, S. H.; Hu, J.; Chen, A.; Wang, Q.; Xu, G. M.; Liu, X. H.; Zhen, Z. "Core-shell LaF₃:Er,Yb nanocrystals doped sol-gel materials as waveguide amplifiers." *Appl. Phys. B*, 2009, 97, 665-669.
- ⁶³ Auzel, F. "Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre." *C. R. Ac. Sci.*, 1966, 262, 1016.

-
- ⁶⁴ Auzel, F. "Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids." *Chem. Rev.*, 2004, 104, 139-173.
- ⁶⁵ Pollnau, M.; Gamelin, D. R.; Luthi, S. R.; Güdel, H. U.; Hehlen, M. P. "Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems." *Phys. Rev. B.*, 2000, 61, 3337-3346.
- ⁶⁶ Sivakumar, S.; van Veggel, F. C. J. M.; May, S. "Near-infrared (NIR) to red and green up-conversion emission from silica sol-gel thin films made with $\text{La}_{0.45}\text{Yb}_{0.50}\text{Er}_{0.05}\text{F}_3$ nanoparticles, Hetero-Looping-Enhanced Energy Transfer (Hetero-LEET): a new upconversion process." *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 620-625.
- ⁶⁷ Qu, Y.; Yu, Y.; Kong, X.; Sun, Y.; Zeng, Q.; Zhang, H. "Role of organic molecules on upconversion luminescence of LaF_3 nanoparticles." *Mater. Lett.*, 2009, 63, 1285-1288.
- ⁶⁸ Singh, A. K.; Kumar, K.; Pandey, A. C.; Parkash, O.; Rai, S. B.; Kumar, D. "Photon avalanche upconversion and pump power studies in $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor." *Appl. Phys. B*, 2011, 104, 1035-1041.
- ⁶⁹ Bomfim, F. A.; Martinelli, J. R.; Kassab, L. R. P.; Wetter, N. U.; Neto, J. J. "Effect of ytterbium concentration on the upconversion luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped $\text{PbO}-\text{GeO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ glasses." *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, 354, 4755-4759.
- ⁷⁰ Auzel, F. "Upconversion processes in coupled ion systems." *J. Lumin.*, 1990, 45, 341-345.
- ⁷¹ Liu, G.; Jacquier, B. J. "Spectroscopic properties of rare earths in optical materials." Springer, 2005, China, Cap. 5, pg 266-315.
- ⁷² Kumar, R.; Nyk, M.; Ohulchanskyy, T. Y.; Flask, C. A.; Prasad, P. N. "Combined optical and MR bioimaging using rare earth doped NaYF_4 nanocrystals." *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 853-859.
- ⁷³ Wiglusz, R. J.; Grzyb, T.; Lis, S.; Streck, W. "Hydrothermal preparation and photoluminescent properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu(III)}$ spinel nanocrystals." *J. Lumin.*, 2010, 130, 434-441.
- ⁷⁴ Monteiro, J. H. S. K.; Adati, R. D.; Davolos, M. R.; Vicenti, J. R. M.; Burrow, R. A. "Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new beta-diketonate complex with trivalent europium and gadolinium." *New J. Chem.*, 2011, 35, 6, 1234-1241.
- ⁷⁵ Stouwdam, J. W.; van Veggel, F. C. J. M. "Near-infrared emission of redispersible Er(III) , Nd(III) , and Ho(III) doped LaF_3 nanoparticles." *Nano Lett.*, 2002, 2, 7, 733-737.

⁷⁶ Sudarsan, V.; Sivakumar, S.; van Veggel, F. C. J. M. “General and convenient method for making highly luminescent sol-gel derived silica and alumina films by using LaF₃ nanoparticles doped with lanthanide ions (Er(III), Nd(III) and Ho(III)).” *Chem. Mater.*, 2005, 17, 4736-4742.