INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE KY_3F_{10} PELO MÉTODO DE
CO-PRECIPITAÇÃO VISANDO APLICAÇÕES ÓPTICAS

Horacio Marconi da Silva Matias Dantas Linhares

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Doutor em Ciências
na área de Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientadora: **Dra. Izilda Marcia Ranieri**

São Paulo 2014

Agradecimentos

Agradeço especialmente à Dra. Izilda Marcia Ranieri pela orientação sempre presente e pelo apoio ao longo de todos esses anos.

Ao Dr. Nilson Vieira Dias Jr., superintendente do IPEN, pela cessão da infraestrutura para realização deste trabalho.

À Dra. Sônia Licia Baldochi e depois ao Dr. Niklaus Ursus Wetter, gerentes do Centro de Lasers e Aplicações, pelo suporte e concessão das instalações utilizadas neste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado e ao suporte financeiro ao projeto de pesquisa ao qual este trabalho esteve vinculado.

Ao Dr. Laércio Gomes pelo apoio com as medidas de espectroscopia e por todo ensinamento proporcionado através de discussões, sugestões e conselhos.

Ao Dr. Luis Gallego e ao MSc. Rodrigo Ichikawa pela caracterização pelo método Single Line.

À Dra. Maria Inês Teixeira pela caracterização dosimétrica dos nanopós e do cristal.

À Dra. Denise Zzell e ao Cássio Lima pelas medidas de FTIR.

À Dra. Larissa Otubo, Nildemar Ferreira, Glausson Machado e ao René Oliveira, todos do CCTM-IPEN, pela utilização dos equipamentos de MEV, MET e DRX

Ao Dr. João Ulrich do CQMA-IPEN pela disponibilização da água ultrapura utilizada nos experimentos realizados.

Ao Dr. Paulo Sérgio Cardoso da Silva do CRPq-IPEN, ao MSc. Everton Bonturin, do CCTM-IPEN, à Dra. Ivone Mulako Sato e ao MSc. Mauricio Kakazu ambos do CQMA-IPEN e à Dra. Cláudia Zamataro do CLA-IPEN pelos esclarecimentos das dúvidas conceituais de química.

Aos amigos e colegas do Centro de Lasers e Aplicações, pela alegria da companhia e por compartilharem conhecimento e um pouco de suas vidas comigo.

Ao Jesiel Gomes, pela companhia e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

À minha família, especialmente à minha mãe.

SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE KY_3F_{10} PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO VISANDO APLICAÇÕES ÓPTICAS.

Horacio Marconi da Silva Matias Dantas Linhares

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a otimização de síntese de nanocristais de KY_3F_{10} pelo método de co-precipitação utilizando óxidos de terras raras (TR_2O_3) dissolvidos em HCl ou seus cloretos ($TRCl_3$), fluoreto de potássio (KF) e bifluoreto de amônio (NH_4HF_2) como materiais de partida. A composição inicial dos reagentes precursores nas proporções molares de $1KF:1YCl_3:3NH_4.HF_2$ foi estabelecida para a obtenção do material monofásico. Constatou-se também que a diminuição da concentração por evaporação da concentração de amônio contido na solução aquosa do bifluoreto de amônio foi essencial para garantir o sucesso deste método. Nanopós puros e dopados foram caracterizados com relação à sua estrutura cristalina, tamanho e forma dos cristalitos e presença de fases secundárias. Foram obtidos aglomerados de partículas contendo nanocristais aproximadamente esféricos com tamanhos em torno de 10 nm. Os dopantes incorporados foram estudados através de emissão óptica e seus mecanismos de transferência de energia foram comparados àqueles obtidos nos cristais volumétricos. Através deste estudo foi possível determinar a eficiência de emissão de nanocristais de $KY_3F_{10}:Er$, $KY_3F_{10}:Nd$, $KY_3F_{10}:Eu$ e $KY_3F_{10}:Yb:Nd:Tm$ com relação ao tamanho dos nanocristais e com relação ao efeito da adsorção dos reagentes precursores. A emissão do túlio (Tm^{3+}) na região do azul, através do fenômeno de conversão ascendente, na amostra triplamente dopada (Yb/Nd/Tm), com excitação em 802 nm, foi obtida com sucesso. Um estudo preliminar das propriedades dosimétricas foi feito através da detecção da termoluminescência de pastilhas irradiadas com radiação gama e apresentaram picos termoluminescentes em torno de 180°C e 225°C, além disso, verificou-se a reprodutibilidade e a linearidade da resposta às doses aplicadas.

SYNTHESIS OF KY_3F_{10} NANOCRYSTALS BY THE COPRECIPITATION METHOD FOR OPTICAL APPLICATIONS

Horacio Marconi da Silva Matias Dantas Linhares

ABSTRACT

In this work, it was studied the optimization of the synthesis of KY_3F_{10} nanocrystals by the coprecipitation method using rare earth oxides (TR_2O_3) dissolved in HCl or their chlorides (TRCl_3), potassium fluoride (KF) and ammonium bifluoride (NH_4HF_2) as starting materials. The initial composition of the precursor reagents in molar proportions of $1\text{KF}:1\text{YCl}_3:3\text{NH}_4\text{HF}_2$ was established for obtaining single-phase material. It was also established that the concentration reduction by evaporation of the ammonia contained in the ammonium bifluoride aqueous solution was essential to ensure the success of this route. Pure and doped nanopowders were characterized related to crystal structure, size and shape of the crystallites and to the presence of secondary phases. Agglomerates containing approximately spherical nanocrystals with size of around 10 nm were obtained. The incorporated dopants were studied by optical emission and their energy transfer mechanisms were compared to those obtained in volumetric crystals. Through this study, it was possible to determine the emission efficiency of $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Er}$, $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Nd}$, $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Eu}$ and $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Yb}:\text{Nd}:\text{Tm}$ with respect to the nanocrystals size and to the precursor reagents adsorption effect. The blue emission of Thulium (Tm^{3+}) by upconversion in triply doped samples (Yb/Nd/Tm) was successfully obtained with excitation at 802 nm. A preliminary study was made of the dosimetric properties by detecting the thermoluminescence of irradiated pellets with gamma radiation and the curves showed peaks around 180°C and 225°C, moreover, reproducibility and linearity of the response to the doses applied were checked.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	7
2	OBJETIVOS	10
3	CONSIDERAÇÕES GERAIS	11
3.1	O cristal de KY3F	11
3.2	Métodos de obtenção de nanocristais de KY3F	13
3.2.1	Decomposição térmica.....	14
3.2.2	Sonoquímico à temperatura ambiente.....	14
3.2.3	Co-precipitação	15
3.2.4	Síntese Hidrotérmica.....	16
3.3	Descrição da cinética de crescimento de nanocristais em solução	16
3.4	O método de co-precipitação	19
3.5	Difração de raios X e o método de refinamento de Rietveld	20
3.6	O método da Single-Line (SL).....	24
3.7	Análise térmica.....	25
3.8	Os íons de terras raras	26
3.9	O fenômeno de conversão ascendente (<i>upconversion</i>)	28
3.10	Modelos de transferência de energia entre elétrons	31
3.10.1	Modelo de Inokuti- Hirayama.....	31
3.10.2	Modelo de Yokota-Tanimoto.....	32
3.10.3	Modelo de Burshtein.....	32
3.11	Termoluminescência e luminescência opticamente estimulada	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	Síntese de KY3F utilizando o método de co-precipitação	35
4.2	Caracterização dos pós obtidos	39
4.3	Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão	40

4.4	Caracterização espectroscópica.....	40
4.5	Medidas de termoluminescência	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Determinação da composição ideal dos reagentes para a obtenção dos nanocristais de KY3F.....	43
5.1.1	Variação na ordem de adição dos reagentes	59
5.2	Obtenção de KY3F dopados com terras raras.....	84
5.2.1	KY3F simplesmente dopado	84
5.2.2	Síntese do KY3F triplamente dopado com Yb ³⁺ , Nd ³⁺ e Tm ³⁺	90
5.3	Caracterização com relação ao tamanho e forma dos cristalitos.....	92
5.3.1	Síntese KY3F:Tb	92
5.3.2	Síntese de KY3F:Nd	94
5.3.3	Síntese KY3F:Er	98
5.3.4	Síntese KY3F:Yb(10):Nd:Tm.....	100
5.4	Caracterização espectroscópica dos nanocristais de KY3F dopados com íons de terras raras	102
5.4.1	KY3F:Nd ³⁺	102
5.4.2	KY3F:Er ³⁺	112
5.4.3	KY3F: Eu ³⁺	116
5.4.4	Processo de conversão ascendente em nanocristais de KY3F triplamente dopados com Yb ³⁺ , Tm ³⁺ e Nd ³⁺	118
5.4.5	Emissão do nível ³ F ₄ do Tm ³⁺	130
5.5	Estudo preliminar de amostras de KY3F dopadas com Neodímio e Térbio para dosimetria de altas doses.....	131
5.5.1	KY3F:Nd	131
5.5.2	KY3F:Tb.....	137
6	CONCLUSÕES	139
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141

1 INTRODUÇÃO

A síntese e a caracterização de materiais na escala de nanômetros de dimensão é atualmente uma área de grande importância para o desenvolvimento de novos materiais. Os fenômenos físicos são alterados porque o tamanho dos materiais resultantes é da mesma ordem de grandeza das distâncias fundamentais de interação. Métodos sofisticados permitem a síntese e a exploração de conjuntos de fases fora do equilíbrio termodinâmico com propriedades físicas pré-estabelecidas, o que aumenta o potencial para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades incomuns [1,2,3].

Os fluoretos de terras raras, em particular, são interessantes devido à sua alta transparência que se estende desde o ultravioleta até o infravermelho e à baixa energia de fônon, que diminui a probabilidade de transições não radiativas dos íons ativos tornando-os apropriados para serem utilizados para aplicações ópticas. Outras propriedades a serem ressaltadas são: alta condutividade térmica, boas propriedades mecânicas e alta estabilidade química; além do fato de algumas matrizes de fluoretos de terras raras possuírem alta solubilidade para a incorporação de outros íons do mesmo grupo.

Nos últimos anos os trifluoretos de terras raras (LnF_3 , $\text{Ln} = \text{Y, La-Lu}$) e especialmente os nanocristais de NaLnF_4 estão em evidência, devido às suas aplicações como fósforos de conversão ascendente [4] e marcadores luminescentes biológicos, em que os nanocristais são quimicamente ligados a uma proteína para permitir o transporte do nanocristal em uma célula viva [5]. Em menor escala, há aqueles materiais com interesse no desenvolvimento de cerâmicas transparentes com aplicação em laser de estado sólido [6, 7, 8, 9].

Nanofósforos conversores ascendentes baseados em terras raras (tradução livre de “Rare-earth Upconversion Nanophosphors” UCNPs), quando excitados no infravermelho próximo, apresentam uma estreita fotoluminescência, com maior energia, geralmente no visível. Essa luminescência especial torna as UCNPs promissoras como sondas para bioimagens com características atraentes, tais como a não auto-fluorescência de amostras biológicas e uma grande profundidade de penetração. Como resultado, UCNPs emergiram como novos agentes de imagiologia de pequenos animais [10] pois as imagens de fluorescência têm a capacidade de obter detalhes anatômicos e fisiológicos dos sistemas vivos.

O fenômeno de conversão ascendente caracteriza-se pela absorção de dois ou mais fótons seguida pela emissão de um fóton com menor comprimento de onda que aqueles absorvidos, ou seja, são processos de transferência de energia que produzem populações em estados excitados cujas energias são maiores que as dos fótons absorvidos. A conversão ascendente pode ser utilizada quando a irradiação direta do íon ativo produzir danos à matriz hospedeira, por exemplo, quando se deve excitar um íon laser ativo no ultravioleta há a possibilidade de produzir centros de cor ou, no caso de marcadores biológicos, a conversão ascendente da luz infravermelha em luz visível evita danos nos tecidos biológicos. Além disso, a excitação no infravermelho próximo induz baixo background e, portanto, pode aumentar a eficiência da conversão ascendente [11].

A síntese controlada dos nanocristais com dimensões e formas uniformes é de fundamental importância porque a estrutura eletrônica, a ligação, a energia de superfície, e a reatividade química são relacionadas diretamente à sua morfologia de superfície. Além disso, efeitos estruturais nas partículas devido às suas dimensões reduzidas podem ocorrer, pois as forças na superfície induzem uma pressão adicional causando desordem e flutuações no campo cristalino, contração ou expansão da cela unitária [12,13], diminuição na temperatura de fusão no caso de metais [14], e até mesmo mudança de estrutura cristalina [15, 16].

As mudanças no campo cristalino devido à pressão extra da superfície e, por consequência, a mudança nos parâmetros de rede das nanopartículas, diminuem a eficiência na transferência de energia. Como o efeito Stark, responsável pelos desdobramentos dos níveis de energia dos íons dopantes, é sensível à simetria do sítio em que estes íons estão inseridos, variações nos parâmetros de rede fazem com que os desdobramentos fiquem distribuídos aleatoriamente acarretando diminuição na probabilidade de transferência de energia [17]. Defeitos na superfície das nanopartículas podem atuar como centros de absorvedores (*quenching centers*), ocasionando uma supressão da luminescência [18, 19, 20].

O objetivo deste trabalho foi desenvolver nanocristais de KY_3F_{10} (KY3F) dopados com terras raras (KY3F:TR, TR=Eu, Tb, Er, Nd, Yb e Tm) visando aplicações em lasers randômicos, cerâmicas transparentes, dosímetros ou marcadores biológicos. O método de co-precipitação foi escolhido por ser um método que requer um arranjo experimental de baixo custo e menor tempo para a realização das sínteses, quando comparados ao

crescimento de cristais a partir da fusão ou a partir de reações de estado sólido, além de possibilitar a preparação de materiais que apresentem transição de fases a altas temperaturas. A reatividade dos fluoretos com o oxigênio e com a água faz com que a rota de obtenção de nanocristais seja realizada em condições especiais para a eliminação dos componentes utilizados durante a síntese, especialmente quando preparados em solução aquosa, como é o caso do método de co-precipitação, no qual é utilizado um excesso de flúor e a lavagem do pó obtido para retirada de fases extras solúveis em água [21, 22]. Os materiais obtidos foram caracterizados quanto à pureza, à homogeneidade dos dopantes, tamanhos e a morfologia dos cristalitos.

Os processos de transferência de energia entre os íons dopantes também foram estudados utilizando a espectroscopia de emissão óptica do pó obtido e relacionados com a influência que o tamanho das partículas exercia sobre estes processos e, quando possível, foram comparados com as características dos cristais volumétricos. Estudos iniciais para a utilização destes materiais como material dosimétrico foram realizados, e resultados promissores foram obtidos para os nanocristais de KY₃F:Nd e KY₃F:Tb.

2 OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho foram:

Estabelecer uma rota para a síntese de nanocristais de KY₃F puros e dopados com terras raras (Eu, Tb, Nd, Er, Yb e Tm), pelo método de co-precipitação em solução aquosa, utilizando como reagentes precursores: óxidos ou cloretos de terras raras, fluoreto de potássio e bifluoreto de amônio, este último usado como o agente fluorinante.

Avaliar a influência de parâmetros como pureza, características estruturais e morfológicas nas características espectroscópicas dos nanocristais dopados, tendo em vista suas futuras aplicações como dispositivos ópticos para o desenvolvimento de lasers randômicos, cerâmicas transparentes e marcadores biológicos. Em particular, o estudo do fenômeno de conversão ascendente do pó triplamente dopado com Yb/Nd/Tm teve o objetivo de verificar a eficiência deste processo no nanopó e compará-lo com estudos anteriores realizados em cristais volumétricos.

Avaliar a utilização deste material como dosímetro através de um estudo preliminar das propriedades termoluminescentes dos cristais dopados.

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

3.1 O cristal de KY3F

A família dos compostos de fórmula KTR_3F_{10} (TR= terras raras) ainda não foi extensivamente estudada. Alguns dados são citados na literatura, sobre os diagramas de fases ou sobre o estudo de cristais, para o KLu_3F_{10} [23] KYb_3F_{10} [24], KEr_3F_{10} [25], KHo_3F_{10} [26], KTb_3F_{10} [27], KDy_3F_{10} [28] e KGd_3F_{10} [29]. Estes cristais tendem a cristalizar em uma estrutura monoclinica metaestável, que aparentemente depende do modo pelo qual estes compostos são sintetizados [30]. Mas em todos os casos é sempre possível obter uma fase cúbica por reação de estado sólido em torno de 600°C. Esta é a estrutura pela qual estes compostos são identificados. O composto isomorfo mais estável, porém, é o KY3F que é a matriz estudada neste trabalho e que será descrita a seguir.

O cristal de KY3F tem a estrutura da fluorita com estrutura cristalográfica cúbica de faces centradas (CFC), grupo espacial Fm-3m (Z=8), parâmetro de rede com 11,553Å e o íon de ítrio ocupa um sítio de simetria tetragonal (C_{4v}). A célula primitiva do KY3F é formada por dois grupos iônicos: o primeiro, $[KY_3F_8]^{2+}$, com os átomos de flúor formando um cubo e o segundo, o $[KY_3F_{12}]^{2-}$, formando um cubo-octaedro [31, 32, 33].

Figura 3-1. Cella primitiva do KY3F. As esferas marrons representam os íons de ítrio, as azuis, os íons de flúor e verdes, os íons de potássio

Além disso, o KY3F é um cristal isotrópico, transparente na região do espectro eletromagnético que vai do infravermelho ao ultravioleta longínquo, tem boa condutividade térmica, boas propriedades termomecânicas, alto limiar de dano óptico [34] e baixa energia de fônons ópticos ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$). Estudos anteriores mostraram que este cristal pode ser crescido tanto em grandes dimensões pelo método de Bridgman-Stockbarger [35, 36, 37, 38, 39] e Czochralski [40, 41] quanto na forma de fibras [42, 43], além de ter sido obtido também pelo método do fluxo [44].

A relativa facilidade em se obter cristais de KY3F esta relacionada à sua fusão congruente. O diagrama de fases do sistema KF-YF₃ foi revisado por Chai *et al* [45], como pode ser verificado no diagrama abaixo, o KY3F é o único composto a fundir congruentemente e sem transição de fases, em torno de 990°C. As propriedades elétricas deste composto também foram estudadas e a condutividade elétrica está associada à migração de vacâncias de íons de F⁻ da rede [46,47].

Figura 3-2. Diagrama de fases do sistema KF-YF₃ revisado por Chai *et al* (1992).

3.2 Métodos de obtenção de nanocristais de KY3F

Os métodos de síntese de materiais nano ou micrométricos relatados na literatura são bastante diversificados. Em termos experimentais, a obtenção de nanocristais pelos métodos citados abaixo é relativamente simples considerando o arranjos experimentais e tempo envolvido para a realização das sínteses. No entanto, deve ser considerada a qualidade dos materiais sintetizados conforme a sua aplicação pois os diferentes métodos de síntese também resultam em diferentes graus de pureza, cristalinidade e forma dos nanocristais. O interesse na síntese de nanocristais de KY₃F é bastante recente e na literatura há a citação de quatro métodos para alcançar a formação deste composto em escala nanométrica:

3.2.1 Decomposição térmica

Mahalingan *et al.* [48], utilizou precursores orgânicos tanto dos metais alcalinos quanto da fonte de flúor. Estes foram aquecidos sob agitação e a vácuo até 300°C, e a precipitação do composto foi feita com etanol a 70°C. Os nanocristais foram separados por centrifugação. Nanocristais de KY3F dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram obtidos com diâmetros médios de 15nm. A diminuição nos parâmetros de rede do nanocristal dopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foi atribuída aos menores raios iônicos destes íons, em comparação com o ítrio. Através do fenômeno de conversão ascendente, pelo processo de dois fótons, foi obtida a emissão no verde e no vermelho quando as partículas dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} foram bombeadas com laser de 978nm. O európio foi utilizado como sonda estrutural do KY3F através da sua emissão na região do vermelho e constatou-se que as bandas de emissão referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=1,2,3$) sofreram alargamento inomogêneo, atribuído à perda de simetria ou baixa simetria local.

3.2.2 Sonoquímico à temperatura ambiente

Zhu *et al* [49], descreve em seu trabalho que quantidades adequadas de Y_2O_3 e Eu_2O_3 ($\text{Y}:\text{Eu}=95:5$, em fração molar) foram dissolvidos em ácido nítrico (10%) e, em seguida, misturadas com uma solução aquosa de KBF_4 para dar uma concentração final de 40mM de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Eu}$) e 80mM de KBF_4 (razão molar de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{KBF}_4=1:2$). A solução foi exposta à irradiação ultra-sônica no ar ambiente por 3h, com uma alta intensidade utilizando a sonda ultra-sônica imersa diretamente na solução de reação. O precipitado de KY3F:Eu resultante foi centrifugado, lavado com água deionizada e etanol absoluto por diversas vezes e, finalmente seco sob vácuo a 60°C por 12h. Esferas de KY3F:Eu foram obtidas com diâmetros médios de 13 nm agregadas formando aglomerados com distribuição de tamanhos de 130 a 160nm e de 350 a 450nm.

Neste artigo, a estrutura dos nanocristais foi determinada como tetragonal mas o difratograma apresentado refere-se à estrutura cúbica (CFC). Foi verificado que o Eu^{3+} apresentou inversão de proporções de intensidade das bandas de emissão em torno de 580nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), permitida por dipolo elétrico e em 620nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), permitida por dipolo

magnético. Segundo o autor, o resultado obtido ($580\text{nm} > 620\text{nm}$) ocorre quando o íon Eu^{3+} ocupa um sítio sem inversão de simetria e torna-se mais proeminente quando a quantidade do dopante aumenta. Além disso, diferenças entre intensidades dentro de cada banda foram atribuídas aos diferentes tamanhos e morfologias das partículas sintetizadas.

3.2.3 Co-precipitação

Zhu *et al* [22], obteve nanocristais KY_3F dopado com Eu, Ce ou Tb em forma de esferas com diâmetro médio em torno de 17 nm aglomeradas em esferas maiores de 300nm. Neste experimento foram utilizados, como reagentes, Y_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ dissolvidos em HNO_3 adicionados à solução de KBF_4 . Amostras puras e dopadas com 5 mol% (Eu, Tb ou Ce) foram obtidas e caracterizadas espectroscopicamente e o európio utilizado como sonda estrutural do KY_3F .

No trabalho publicado por Sassoye *et al* [21], nanopartículas com diferentes estequiometrias, inclusive KY_3F , e tamanhos variando de 12 a 22 nm foram sintetizadas. Os nitratos de terras raras foram dissolvidos em ácido nítrico e às soluções foram adicionados KF e HF. As reações se processaram sob agitação à temperatura ambiente e um estudo variando-se as proporções dos reagentes, da água utilizada na solução e do pH foi desenvolvido. A caracterização por EDS mostrou diferentes proporções dos elementos na matriz ($\text{K}_{1-x}(\text{Y,Ln})_x\text{F}_{1+2x}$) além da presença de oxigênio, sendo que a síntese que resultou no composto KY_3F teve as seguintes proporções molares de reagentes: 1 Y, 2 HF, 2 KF, 300 H_2O e zero HNO_3 e seu $\text{pH}=1$. Os processos luminescentes mostraram diminuição no tempo de vida do Eu^{3+} e do Er^{3+} associados à distorção da simetria local e processos de migração de energia para OH^- da superfície. Esses tempos tornaram-se maiores para partículas tratadas a 600°C e 800°C , temperaturas nas quais a quantidade de água remanescente foi reduzida mas o ponto mais drástico de perda de água, segundo o trabalho, foi em 350°C .

3.2.4 Síntese Hidrotérmica

Pang *et al* [50] utilizou Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Er_2O_3 , $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como reagentes. Os óxidos foram dissolvidos em HNO_3 e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ adicionado posteriormente com subsequente adição de solução quente de KF . Esta mistura foi adicionada a um autoclave e aquecida a 220°C por 12 horas. Depois de lavado e centrifugado, o material foi seco a vácuo por 12h e a 40°C . O material resultante apresentou-se em forma de partículas quase esféricas de 60nm de diâmetro médio. O pó triplamente dopado Yb/Er/Tm foi bombeado com laser em 780nm e, através do processo de conversão ascendente, foi possível obter uma luz branca composta pelo verde e vermelho do Er^{3+} e azul do Tm^{3+} . Com relação ao cristal volumétrico, nenhuma alteração nos espectros de emissão foi detectada.

Outro trabalho que relata a síntese do KY_3F pelo método hidrotermal (*hydrothermal approach*) foi efetuado por Zhang *et al* para sintetizar nanopartículas com distribuição média de tamanho de 20 a 40 nm dopadas com Tb^{3+} com emissão sintonizável em função da concentração do dopante, passando de predominantemente centrada no azul para predominantemente centrada no verde quando a concentração passou de 0,01 para 0,06 mol % de térbio com comprimento de excitação em 218nm. Além disso, o tempo de decaimento do nível $^5\text{D}_3$ diminuiu com o aumento da concentração de Tb^{3+} devido ao fenômeno de relaxação cruzada (*cross relaxation*) [51].

3.3 Descrição da cinética de crescimento de nanocristais em solução

O crescimento de um cristal em solução é um processo já bem estudado [52, 53]. A maioria dos resultados obtidos na pesquisa de processos de cristalização pode ser estendida para o crescimento de nanocristais. Normalmente, a cinética do crescimento pode ser descrita pela curva de Lamer (Figura 3-3), a qual divide todo o processo de cristalização em quatro etapas principais, denominados de 1) acumulação de monômeros, 2) nucleação, 3) crescimento e 4) processos de recristalização. Monômero é definido como a fonte de base para a cristalização e, geralmente, reconhecido como os íons ou moléculas que compõem diretamente o nanocristal.

A concentração de monômeros é considerada o fator chave para determinar as características cinéticas do sistema. Dois valores específicos, a concentração de nucleação (c_n) e a concentração de saturação (c_s), são utilizados para entender a nucleação e o processo de crescimento insaturados. Na primeira fase deve ocorrer um acúmulo de monômero. A concentração de monômero aumenta nesta etapa por meio da adição de matérias-primas ou pela reação de precursores.

Em decorrência da concentração de monômeros ser inferior à concentração de nucleação, não há cristais formados na solução. Quando a concentração atinge o limite de nucleação, o processo de nucleação homogênea irá ocorrer para formar núcleos de cristal na solução (fase II).

Entretanto, dado que a concentração de monômeros é também mais elevada do que a solubilidade (concentração de saturação) dos nanocristais, todos os núcleos irão crescer na solução, o que também consome o monômero. A concentração de monômero irá então diminuir durante o período do meio no processo de nucleação porque a taxa de consumo de monômeros irá aumentar com o aumento do número de núcleos, o que finalmente irá exceder a taxa para a formação de novos monômeros.

Figura 3-3. A curva de Lamer [54], a qual descreve a cinética de crescimento de um cristal a partir da solução.

Quando a concentração de monômeros cair abaixo da concentração de nucleação, o processo de nucleação pára e nenhum núcleo irá se formar na solução (fase III). Depois disso, a solução irá entrar na fase de crescimento para a cristalização. Na fase de crescimento, todos os cristais formados no processo de nucleação vão crescer continuamente, pois a concentração de monômero é ainda mais elevada do que a solubilidade (estado de supersaturação).

De acordo com a equação (1, denominada de equação de Thompson, os cristais menores têm uma velocidade de crescimento maior do que os cristais maiores, o que acarretará um processo equiparação de tamanho para nivelar o tamanho de cristais diferentes.

$$S_r = S_b e^{\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right)} \quad (1)$$

onde S_r e S_b são, respectivamente, a solubilidade dos nanocristais e a dos seus respectivos materiais volumétricos, σ é a energia de superfície específica, r é o raio dos nanocristais, V_m é o volume molar dos materiais, R é a constante dos gases e T é a temperatura

A próxima etapa pode ser interpretada como uma etapa de recristalização (Fase IV). O consumo e a concentração de monômeros irão diminuir até um valor entre a solubilidade de partículas menores e maiores. Nesta fase, as partículas pequenas se dissolvem enquanto

as partículas maiores estão ainda em crescimento, de modo que a uniformidade de tamanho diminua. Este processo é conhecido como amadurecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*).

De acordo com a cinética de crescimento acima descrita, podem-se deduzir alguns resultados úteis para o crescimento de nanocristais. Em primeiro lugar, um processo de nucleação mais curto melhorará a uniformidade de tamanhos das partículas produzidas. Uma vez que todos os núcleos irão crescer durante o processo de nucleação e crescimento, um processo de nucleação longo produzirá novos núcleos pequenos, quando os núcleos iniciais formados já tiverem atingido um tamanho considerável.

Assim, o primeiro controle de cristalização para a síntese de nanocristais monodispersa é o processo de nucleação super-rápida. Normalmente, esta rápida nucleação é alcançada pela injeção de precursores para o sistema de reação. No entanto, um caminho mais conveniente pode ser usado para permitir que a maior parte dos íons metálicos exista na forma de complexos, até que a temperatura atinja o ponto de decomposição térmica para libertar estes íons metálicos. Com a concentração de monômeros superior à concentração de nucleação, o processo de nucleação super-rápida ocorrerá para diminuir a concentração de monômeros, até a concentração cair e a reação entrar na fase de crescimento.

Em segundo lugar, o processo de amadurecimento de Ostwald deve ser evitado, o que é normalmente conseguido pelo fornecimento de novos monômeros adicionais. Isto normalmente necessita de uma operação adicional e o tempo necessário para adicionar reagentes é difícil de controlar durante a reação [54].

3.4 O método de co-precipitação

A co-precipitação, a princípio, é a contaminação de um precipitado por substâncias que são, normalmente, solúveis no meio solvente [55]. No entanto, este fenômeno é utilizado como o único meio de separação de elementos químicos quando estes se apresentam demasiadamente diluídos.

Em 1973, Rao e Bakare propuseram uma técnica de preparação de compostos denominada de método de co-precipitação [56] e consiste na preparação de uma solução contendo os reagentes que, ao interagirem, dão origem a um composto sólido que precipitará possibilitando a sua separação por meios convencionais, tais como lavagem e centrifugação.

Segundo Fedorov *et al* [57], Jöns Jakob Berzelius provavelmente foi o primeiro a utilizar este método para sintetizar fluoretos.

Resultados apresentados na literatura mostram que a co-precipitação resulta em partículas com distribuição de tamanhos relativamente pequenos [8]. Além disso, esta técnica possibilita maior controle da morfologia e homogeneidade dos materiais obtidos com forte limitação de contaminação por oxigênio [58] tendo se mostrado apropriada para a obtenção de fluoretos como, por exemplo, os compostos do sistema NaTRF_4 ($\text{TR}=\text{Y}$, Yb , Pr), composto do mesmo tipo do sistema $\text{MF}_2\text{--YF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}$, Sr , Ba), [57, 59] e $\text{KGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$ [60] e o CaF_2 [7].

3.5 Difração de raios X e o método de refinamento de Rietveld

A técnica de difração de raios X (DRX) é muito utilizada para a análise da quantidade de fases e determinação de parâmetros de rede de materiais cristalinos. Para os nanomateriais os picos de difração são mais alargados do que nos cristais volumétricos devido aos efeitos de superfície e a não completa aniquilação dos feixes difratados por diferentes planos e o fato do feixe de raios X incidente não ser completamente paralelo sofrendo difração com pequenos desvios em torno do feixe principal [61].

Figura 3-4. Feixes de raios X não paralelos sendo difratados. Origem do alargamento dos picos de difração de nanopartículas [61].

O método de Rietveld [62] (MR) é uma modelagem matemática, proposta em 1969 [63] pelo autor cujo método leva seu nome e permite realizar, simultaneamente, refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial. Esta modelagem baseia-se na comparação do perfil de difração experimental com o perfil teórico obtido através de cálculos a partir de um modelo de estrutura cristalina do material estudado. Os dados de difração são usados da maneira que saíram do difratômetro, sem necessidade de qualquer tratamento como alisamento, correções de intensidade e etc. Ou seja, os dados observados não sofrem qualquer tipo de alteração, o que segue o critério científico de que as observações não devem ser modificadas para serem analisadas. As diferenças entre ambos os perfis são minimizadas e ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

O método de Rietveld permite o refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial, tudo isso com precisão maior do que com quaisquer outros métodos separadamente. Existem muitos programas que utilizam o método de Rietveld. Estes programas servem para efetuar os cálculos e seu desempenho depende da correta

introdução dos dados cristalográficos e da experiência do usuário para interpretar os resultados obtidos [64].

Um parâmetro particularmente interessante é o fator de ocupação, quando dois átomos compartilham o mesmo sítio cristalográfico. Refinando-os, para os dois átomos, com os cuidados necessários, é possível determinar a estequiometria da fórmula unitária do composto. A determinação da proporção das fases presentes em uma amostra também são exemplarmente realizadas com o MR [65].

O cálculo de intensidade em cada ponto é feito definindo y_{oi} como o i^o ponto medido do difratograma, e y_{ci} a intensidade calculada para esse ponto, durante o refinamento de Rietveld a intensidade calculada é dada pela equação 2.

$$y_{ci} = \Phi_{rsi} S J_h L p_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (2)$$

onde Φ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial no ponto i , S é o fator de escala, J_h é a multiplicidade da reflexão h , L_{ph} é o fator de Lorentz e de polarização, F_h é o fator de estrutura, G_{hi} e a_{hi} são respectivamente os valores da função de perfil e da função assimetria no i^o ponto, P_h é a função para corrigir a orientação preferencial, e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i^o ponto. Nessa equação considera-se que apenas um pico de Bragg está contribuindo para a intensidade nesse ponto. Entretanto, a superposição de picos é muito comum e para considerar os pontos nessas regiões, uma maneira mais geral de calcular y_{ci} é:

$$y_{ci} = \Phi_{rsi} S \sum_h J_h L p_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (3)$$

Agora a somatória envolve a soma sobre todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto. Também é comum a presença de mais de uma fase e pode acontecer que a intensidade de um ponto tenha a contribuição de picos superpostos pertencentes a todas elas. Neste caso, mais uma somatória deve ser incluída à equação, para levar em conta a superposição provocada por todas as fases cristalinas presentes na amostra. A equação atualmente usada no método de Rietveld é:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} Lp_{h\phi} |F_h|^2 G_{hi\phi} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (4)$$

Considerando que as partículas de todas as fases estão aleatoriamente distribuídas pela amostra, então a rugosidade superficial deve ser tratada como uma característica da amostra, e não da fase. Assim, ela deve ficar fora de todas as somatórias na equação.

Assim, para cada um dos n pontos do difratograma é calculada uma intensidade y_i , a qual é comparada com a intensidade observada y_{oi} . Variações nos parâmetros podem causar variações tanto na forma quanto na intensidade dos picos. O que o método de Rietveld faz é variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada ($\varepsilon_i = y_i - y_{oi}$) atinja um valor mínimo. Ou seja, aqui entra o método dos mínimos quadrados para refinar os parâmetros, onde a quantidade a ser minimizada é dada pela equação M abaixo (equação 5), chamada função minimização.

$$M = \sum_j W_j (y_{oi} - y_i)^2 = \sum_j W_j (\varepsilon_i)^2 \quad (5)$$

com o peso $w_i = 1/y_{oi}$.

A teoria do método de mínimos quadrados requer que as equações sejam lineares e que os pontos sejam linearmente independentes. Como se pode notar pela equação 4, os parâmetros e funções relacionados a esta equação não são lineares e portanto as intensidades variam de forma não linear. Assim, é necessário torná-la linear desenvolvendo em série de Taylor e eliminando os termos acima da primeira ordem. O desenvolvimento na série de Taylor é feito em torno de um modelo de parâmetros para $\mathbf{P}$, os quais devem ser próximos ao real. Com a função minimização linearizada, obtém-se o mínimo de M derivando-a com relação a cada parâmetro e igualando a zero. Ou seja.

$$\frac{\partial M}{\partial p_j} = 0 \quad (6)$$

Uma equação será criada para cada parâmetro refinado e então será montado um sistema de m equações e m parâmetros. Resolve-se o sistema e novos valores para os parâmetros do conjunto $\mathbf{P}$ será gerado. Esse novo conjunto de parâmetros é usado como conjunto inicial para um novo ciclo de refinamentos. Assim, de ciclo em ciclo, os parâmetros são refinados até que a convergência dos parâmetros seja obtida [66].

3.6 O método da Single-Line (SL)

O método da Single-Line (SL) é utilizado para determinar distribuição média de tamanhos de cristalitos e a microdeformação da rede cristalina. Os modelos matemáticos consideram que o alargamento dos picos de difração é a evidência de que há deformações na rede cristalina de uma amostra. Estas deformações são ilustradas na Figura 3-5.

Figura 3-5. Representação da contribuição da microdeformação no alargamento do pico de difração. (a) Cristalito sem deformação; (b) Cristalito com deformação homogênea e (c) Cristalito com deformação inhomogênea. Retirada da referência 67.

O alargamento do perfil de difração relacionado ao tamanho do cristalito é descrito por uma função Lorentziana e o relacionado à microdeformação é descrito por uma função Gaussiana. A soma destes dois efeitos, no pico de difração, dá uma função do tipo Voight. A deconvolução do perfil de difração dá os parâmetros das funções Lorentziana e Gaussiana, permitindo os cálculos dos valores de tamanho médio de cristalito $\langle L_V \rangle$ e microdeformação e , nas equações 7 e 8:

$$\langle L_V \rangle = \frac{\lambda}{\beta_L^f \cdot \cos \theta} \quad (7)$$

$$e = \frac{\beta_g^f}{4.tg\theta} \quad (8)$$

Sendo λ o comprimento de onda, θ o ângulo do pico de difração utilizado para a análise e β_L^f e β_g^f as funções de de perfis integradas para cada função.

3.7 Análise térmica

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica muito utilizada para estudar o comportamento térmico dos materiais. Através dela, é possível identificar fenômenos químicos como desidratação, decomposição ou óxido-redução ou fenômenos físicos como transições de fase ou transição vítrea, por exemplo.

Esta técnica baseia-se na diferença de temperatura entre a amostra e uma referência inerte, quando submetidas a uma taxa de aquecimento ou resfriamento controlada. Enquanto são aquecidas à mesma taxa, as temperaturas de ambas seguem a temperatura imposta pelo sistema e graficamente isto pode ser representado por uma linha horizontal. Quando algum evento endotérmico ou exotérmico ocorre, a temperatura da amostra torna-se maior ou menor com relação à referência. Graficamente, o que pode ser observado é um pico para baixo (endotérmico) ou para cima (exotérmico) que, em um gráfico de temperatura diferencial versus tempo ou temperatura, representam uma variação negativa ou positiva respectivamente.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica muito próxima à análise térmica diferencial. Ela consiste em medir a diferença de calor que a amostra absorve ou libera em função do tempo ou temperatura em comparação com um material de referência termicamente inerte enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura [68]. Existem dois tipos principais de DSC: o DSC de compensação de potência e o DSC de fluxo de calor. Neste trabalho, empregou-se apenas o segundo tipo, o DSC de fluxo de calor, especificamente aquele em que o sistema de medição tem forma de disco.

Aparelhos deste tipo de DSC têm arranjos experimentais muito parecidos com os dos aparelhos DTA.

Simultaneamente, a amostra pode ter a perda de massa medida em decorrência de eventos como desidratação, decomposição termicamente ativada e perda de materiais contaminantes ou até mesmo evaporação da própria amostra devida à sublimação ou à interferência da atmosfera utilizada no processo. A técnica relacionada às perdas de massas dá-se o nome de análise termogravimétrica ou TG. A associação dos eventos de variação de massa aos eventos térmicos é muito útil na interpretação dos resultados obtidos, como por exemplo, a simultaneidade de um pico exotérmico, detectado por DSC e a perda de massa no mesmo intervalo de temperatura detectado por TG, sugere uma decomposição do material analisado.

Fatores como granulometria e massa do material, tipo de atmosfera e fluxo de gás no forno, configuração geométrica e material que compõe o suporte, temperatura e umidade do ambiente, taxa de aquecimento e as características intrínsecas do equipamento utilizado devem ser levados em consideração, pois interferem diretamente nos resultados obtidos [69].

3.8 Os íons de terras raras

O termo terras raras (TR) é recomendado pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) para designar os elementos da tabela periódica que compreendem a série dos lantanídeos, com número atômico entre 57 (lantânio) e 71 (lutécio), juntamente com o ítrio (número atômico 39) e o escândio (número atômico 29). Além disso, é utilizado o termo “lantanídeos” para os elementos que vão do cério (Ce) ao lutécio (Lu).

As propriedades ópticas das terras raras permitem que estas sejam utilizadas como materiais luminescentes, na fabricação de LEDs, lâmpadas fluorescentes e fibras ópticas. No desenvolvimento de lasers, os principais íons ativadores utilizados são o Er^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} e o Tm^{3+} , sendo que o neodímio apresenta emissão estimulada em mais de 40 matrizes diferentes [70]. Na área da saúde, os lantanídeos são usados como marcadores luminescentes para o estudo de biomoléculas, enzimas, células e suas propriedades e na obtenção de imagens por ressonância magnética nuclear.

Na série dos lantanídeos, os átomos têm uma distribuição eletrônica em que 54 de seus elétrons têm a configuração da camada fechada do xenônio (Xe) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$, a partir do cério, têm-se os elétrons adicionais distribuídos na camada 4f, que permanece incompleta, e nas camadas mais externas 5d e 6s.

Na forma iônica, todas as terras raras apresentam-se, em geral, como cátion trivalente. Alguns lantanídeos podem apresentar-se no estado bivalente ou tetravalente, porém estes últimos são menos estáveis que os trivalentes [71]. No estado trivalente, os lantanídeos perdem três elétrons das camadas mais externas, sendo um da camada 5d e dois da camada 6s. Nos casos em que não existe nenhum elétron na camada 5d, um elétron da camada 4f também é perdido.

A configuração eletrônica neutra e trivalente dos lantanídeos é mostrada na Tabela 1 e através dela é fácil visualizar que, para os átomos em forma de íons trivalentes, a camada 4f é preenchida com elétrons um a um quando se aumenta o número atômico e assim pode ser representada por $4f^n$ ($0 \leq n \leq 14$) onde n é o número de elétrons nessa camada.

Tabela 1. Configuração eletrônica e raios iônicos da série do lantânio

Número atômico	Símbolo	Configuração do átomo neutro	Raio atômico (Å)	Configuração trivalente	Raio iônico (Å)
57	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	1,877	[Xe] 4f ⁰	1,160
58	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	1,824	[Xe] 4f ¹	1,143
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	1,828	[Xe] 4f ²	1,126
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	1,821	[Xe] 4f ³	1,109
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	1,810	[Xe] 4f ⁴	1,093
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	1,802	[Xe] 4f ⁵	1,079
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	2,042	[Xe] 4f ⁶	1,066
64	Gd	[Xe] 4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	1,802	[Xe] 4f ⁷	1,053
65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	1,782	[Xe] 4f ⁸	1,040
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	1,773	[Xe] 4f ⁹	1,027
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	1,766	[Xe] 4f ¹⁰	1,015
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	1,757	[Xe] 4f ¹¹	1,004
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	1,746	[Xe] 4f ¹²	0,994
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	1,940	[Xe] 4f ¹³	0,985
71	Lu	[Xe] f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	1,734	[Xe] 4f ¹⁴	0,977

Pode-se visualizar que os íons trivalentes têm o seu raio iônico sensivelmente diminuído conforme o número atômico aumenta. Este fenômeno é conhecido como contração lantanídea [70] e acontece pelo fato de, ao se adicionar um elétron na camada 4f quando o número atômico cresce, aumenta-se a carga nuclear efetiva e então os elétrons são mais fortemente atraídos pelo núcleo. O aumento da atração é acarretado pela fraca blindagem que um elétron 4f exerce em outro elétron do mesmo orbital.

3.9 O fenômeno de conversão ascendente (*upconversion*)

O fenômeno de conversão ascendente caracteriza-se pela absorção de dois ou mais fótons seguida pela emissão de um fóton com menor comprimento de onda que aqueles absorvidos, ou seja, são processos de transferência de energia que produzem populações em estados excitados cujas energias são maiores do que as do fóton absorvido.

Os processos mais prováveis de conversão ascendente são os processos de absorção do estado excitado (*excited state absorption*)-ESA e de conversão ascendente por transferência de energia (*energy transfer upconversion*)-ETU.

Nos casos em que o fenômeno envolve mais de um íon, a conversão ascendente ocorre por meio da sensitização. A sensitização é um processo em que um íon sensitizador (doador) absorve um ou mais fótons, vai para um estado excitado e decai não radiativamente transferindo energia para o íon ativador (aceitador). Antes de ser “sensitizado”, o íon aceitador pode estar no seu estado fundamental ou já num estado excitado. Portanto, a conversão ascendente pode ser uma mistura dos processos quando se trata da adição de dois ou mais íons diferentes [72].

A diferença de energia entre o estado excitado do sensitizador e o primeiro estado excitado (2) do ativador é devida à transferência de energia não radiativa assistida por fônons. Resumidamente, este processo geralmente envolve a compensação da diferença de energia do doador para o aceitador através da emissão ou absorção de fônons. Quando a diferença de energia entre os níveis é maior que a energia do fônon local, então mais de um fônon é criado. Quando a transferência ocorre no sentido inverso (*back-transfer*), fônons da rede são absorvidos.

A Figura 3-6 ilustra alguns dos processos de conversão ascendente em que ocorre a absorção de dois fótons com emissão de apenas um. A energia dos fótons incidentes pode ser ressonante ou não com a diferença de energia entre os níveis. Esses processos são descritos a seguir:

a) ESA – absorção do estado excitado (*excited state absorption*): Se um fluxo de fótons incidentes Φ_1 tiver energia ressonante com a transição do estado fundamental 1 para o estado excitado 2, alguns desses fótons serão absorvidos. Depois disso, fótons provenientes do fluxo incidente Φ_2 com energia ressonante com a transição do estado excitado 2 podem ser absorvidos e levar o íon para o estado excitado 3. Os fluxos Φ_1 e Φ_2 podem ter o mesmo comprimento de onda, se as diferenças de energia entre os estados forem da mesma ordem de grandeza. b) Transferência de energia (*energy transfer*)-ET seguida por ESA: O íon sensibilizador absorve fótons do fluxo incidente Φ_1 a partir do seu estado fundamental. A energia dos fótons incidentes leva-o para um nível excitado e ao retornar ao estado fundamental, este íon transfere sua energia para o íon ativador. Este último, em seu estado fundamental, ao absorver a energia doada pelo sensibilizador vai para o estado excitado 2 e depois absorve um fóton do fluxo Φ_2 sendo então promovido ao nível excitado 3.

c) Transferências sucessivas de energia: Neste caso o íon sensibilizador absorve um fóton, é excitado, decai não radiativamente e transfere energia para o ativador. Em seguida absorve outro fóton e repete o processo de excitação e desexcitação com a sucessiva transferência de energia para o íon ativador.

d) Relaxação cruzada: Ocorre o mesmo processo de transferências sucessivas de energia, porém o sensibilizador e o ativador são íons iguais.

e) Sensitização cooperativa: Dois íons doadores 1 e 2 transferem energia para o íon aceitador 3 após uma desexcitação. O íon aceitador é promovido do estado 1 ao estado excitado 2 cuja diferença de energia é igual à soma das energias doadas pelos sensibilizadores.

f) Luminescência cooperativa: Quando mais de um centro está envolvido no processo elementar de luminescência. Neste caso, ocorre a interação dipolo-dipolo entre os íons excitados conduzindo o sistema para um nível virtual de onde ocorre a emissão radiativa com um fóton de maior energia.

a) ESA

b) ET

c) Transferências sucessivas de energia

d) Relaxação cruzada

e) Sensitização cooperativa

f) Luminescência cooperativa

Figura 3-6. Processos de conversão ascendente.

3.10 Modelos de transferência de energia entre elétrons

3.10.1 Modelo de Inokuti- Hirayama

Inicialmente, Förster estudou a intensidade de luminescência do doador na ausência do aceitador [73]. Esta intensidade é dada por:

$$\phi(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau_D}\right)} \quad (9)$$

onde τ_D é o tempo de vida do nível doador na ausência do aceitador.

Inokuti e Hirayama estenderam posteriormente os estudos do comportamento da luminescência do doador na presença dos íons aceitadores considerando a distribuição aleatória dos aceitadores em uma esfera de volume V centrada no doador [74].

Assim, a intensidade de luminescência do doador na presença do aceitador foi desenvolvida pra os parâmetros de interação multipolar e é descrita como:

$$\phi(t) = \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - \left(\frac{c_A}{c_0} \right) \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{3/s} \right] \quad (10)$$

onde $\Gamma(s)$ é a função Gamma de Euler, τ_D é o tempo de meia vida intrínseco do doador na ausência do aceitador, s é parâmetro de interação multipolar, c_A é a concentração de aceitador e c_0 é a concentração crítica de aceitador que é dada por $c_0^{-1} = 4\pi R_c^3/3$.

É importante frisar que este modelo só é válido nos casos em que não há transferência de energia entre os íons doadores, ou seja, não inclui a migração da excitação entre os íons doadores ou o processo de transferência de energia oposto entre os íons aceitadores e doadores (*back-transfer*).

Por outro lado, observa-se que, em alguns sistemas, a transferência de energia do íon doador para o aceitador pode ser auxiliada pela migração de excitação entre os íons doadores, modificando a probabilidade de transferência de energia prevista pelo modelo de Inokuti-Hirayama. Os modelos de Yokota-Tanimoto e o modelo de Burshetein descrevem essas transferências de energia, conforme segue nos próximos tópicos.

3.10.2 Modelo de Yokota-Tanimoto

Neste modelo [75], a migração da excitação do doador é considerada como um processo contínuo de difusão no qual se assume, para uma interação dipolo-dipolo, que a difusão é uma perturbação da transferência de energia direta do doador para o aceitador, tal que é válida nos sistemas que apresentam $C_{D-D} \leq C_{D-A}$.

Neste caso, obtém-se uma solução aproximada para a intensidade de luminescência do doador na presença do aceitador $\Phi_{dif}(t)$ dada por:

$$\Phi_{dif}(t) = \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_D} - \left(\frac{c_A}{c_O} \right) \Gamma \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{1/2} \left[\frac{1+10,87y+1,5y^2}{1+8,743y} \right]^{3/4} \right\} \quad (11)$$

onde:

$$y = D\tau_D R_c^{-2} (t/\tau_d)^{2/3} \quad (12)$$

e D é a constante de difusão do doador. Nos sistemas que não apresentam migração da excitação, ou seja, $D=0$, a intensidade de luminescência do doador se reduz à expressão referente ao modelo de Inokuti- Hirayama.

3.10.3 Modelo de Burshtein

De acordo com o modelo de Burshtein [76, 77, 78, 79], a migração de excitação é tratada de forma discreta como saltos entre os íons doadores (*hopping model*). A solução do comportamento da luminescência do doador na presença do aceitador foi obtida por Burshtein e é válida para sistemas que apresentam $C_{D-D} > C_{D-A}$. Aqui, a intensidade de luminescência do doador $\Phi_{salto}(t)$ é dada por:

$$\Phi_{salto}(t) = \exp \left(-\frac{t}{\tau_D} - \gamma\sqrt{t} - \bar{W}t \right) \quad (13)$$

Onde τ_D é o tempo de vida intrínseco do nível excitado do doador na ausência do aceitador, $\bar{W}$ é a taxa de transferência de energia do doador para o aceitador auxiliada pela

migração da excitação por saltos entre os íons doadores e γ^2 é a taxa de transferência de energia do doador para o aceitador que não inclui a migração da excitação dos doadores.

Os parâmetros $\bar{W}$ e γ , para uma interação dipolo-dipolo, estão relacionados com os microparâmetros de interação (R_C e C_{D-A}) e são relacionados como:

$$\gamma = \frac{4\pi^{3/2}}{3} c_A R_{D-A}^3 \frac{1}{\sqrt{\tau_D}} \quad (14)$$

$$\bar{W} = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{5/2} \pi R_{D-A}^3 R_{D-D}^3 c_D c_A \frac{1}{\tau_D} \quad (15)$$

onde c_D e c_A são as concentrações dos íons doador e aceitador em cm^{-3} , respectivamente, R_{D-D} e R_{D-A} são os raios críticos das transferências de energia entre doador-doador e doador-aceitador.

3.11 Termoluminescência e luminescência opticamente estimulada

Termoluminescência (TL) é uma técnica simples e muito utilizada para dosimetria. A intensidade da luz emitida pelo material dosimétrico é proporcional às doses de radiação aplicadas e elas podem ser quantificadas quando é estabelecida uma calibração a partir de doses conhecidas. A radiação incidente, ao interagir com a rede cristalina, é absorvida e sua energia faz com que defeitos na estrutura do material, como por exemplo deslocamentos atômicos ou armadilhamento de elétrons em vacâncias. Ao ser aquecido, estes defeitos são extintos e a energia antes adquirida para a sua formação é liberada em forma de luz, a qual é detectada e quantificada. O resultado é uma curva de intensidade versus temperatura, ou seja, o sinal termoluminescente é dependente da temperatura do aquecimento aplicado ao material irradiado.

A técnica dosimétrica baseada na luminescência opticamente estimulada (LOE, ou OSL em inglês), consiste em detectar a emissão de luz dos dosímetros, após terem sido irradiados, quando excitados com certos comprimentos de onda. Isto é possível quando o material dosimétrico apresenta níveis metaestáveis de impurezas ou dopantes na banda de

condução, as quais servem de armadilha para os elétrons fotoexcitados e/ou buracos. O sinal LOE é uma curva de decaimento proporcional à liberação dos elétrons armadilhados nos defeitos pontuais da rede criados pela irradiação (RX, alfa ou beta)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese de KY3F utilizando o método de co-precipitação

Como materiais de partida, foram utilizados óxidos de terras raras (TR_2O_3 , TR= Y, Nd, Yb, Tm, Eu, Tb, Er) e cloretos de terras raras ($\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TR= Y, Nd) da marca Aldrich (pureza 99,9%), NH_4HF_2 da Aldrich (pureza 98%) e KF da Merck (pureza 99%). A titulação dos cloretos foi efetuada utilizando EDTA 0,1M da Aldrich diluído para 0,01M e alaranjado de metila (Aldrich), para verificar o seu grau de hidratação pois eles são higroscópicos e podem absorver água durante o manuseio fazendo com que o controle da sua estequiometria seja perdido.

O processo de síntese dos nanocristais de KY3F puro tinha início com a dissolução do Y_2O_3 em HCl fumegante (37%, Merck) sob agitação e aquecimento. Após a evaporação do excesso de HCl até quase a secura adicionava-se uma solução aquosa de KF, imediatamente notava-se a formação de uma pequena quantidade de precipitado.

Em paralelo, uma solução aquosa de NH_4HF_2 era fervida para eliminação do NH_4^+ . A eliminação do NH_4^+ era monitorada utilizando um chumaço de algodão umedecido com HCl posicionado acima do cadinho. A solução era mantida em fervura até que não fosse mais visível a formação de uma fumaça branca, a qual é resultante da formação de NH_4Cl . Adicionava-se então a solução de NH_4HF_2 à mistura anterior. Durante este processo, havia a formação de uma solução espessa na região onde se gotejava a solução de NH_4HF_2 , mas com a agitação ocorria a completa homogeneização da solução resultando um líquido levemente espesso devido à formação do precipitado.

A temperatura de todas as soluções utilizadas era mantida em torno de 100°C , exceto a de NH_4HF_2 , e sob forte agitação. Após este procedimento a temperatura da solução era abaixada para 80°C e mantida sob agitação por 3 hs. A água utilizada em todas as soluções era deionizada e purificada (Milli-Q). A seguir o precipitado era separado da solução através de centrifugação e lavagem com água por diversas vezes.

Alguns experimentos foram realizados utilizando uma solução de NH_4HF_2 (fonte de flúor que pode reduzir a ação do oxigênio e da água) e também com etanol na última lavagem para remoção do excesso de água, porém sem qualquer diferença detectável no produto final. Depois de lavado, o pó foi seco sobre uma placa aquecedora ou superfície quente, à temperatura de 40°C . A última etapa consistiu em um tratamento térmico sob atmosfera de Argônio ou de HF para a eliminação da água remanescente nas amostras e/ou o crescimento dos seus cristalitos.

Na obtenção de nanocristais dopados, também foram utilizados TR_2O_3 (TR= Nd, Yb, Tm, Eu, Er, Tb), dissolvidos juntamente com o Y_2O_3 e de acordo com a concentração do(s) dopante(s). Em substituição à dissolução dos óxidos, foi também utilizado o YCl_3 e/ou TRCl_3 previamente titulados. O fluxograma apresentado na Figura 4-1 descreve passo a passo o processo de síntese.

As reações envolvidas no processo são:

1) dissolução dos óxidos de terras raras

2) As reações químicas que levam à formação do KY_3F são as seguintes:

3) Com o aquecimento prévio do NH_4HF_2 , no caso ideal, a equação 17 poderia ser substituída pela equação 18, porém como será mostrado adiante isto não ocorre:

Figura 4-1. Fluxograma da rota de síntese do KY3F pelo método de co-precipitação.

Alguns experimentos foram efetuados com mudança na ordem de adição dos reagentes e, no decorrer da apresentação dos resultados experimentais, serão detalhados. Abaixo na Figura 4-2 são apresentados os fluxogramas que descrevem as etapas dos dois processos:

Figura 4-2. Fluxogramas das rotas de síntese do KY₃F pelo método de co-precipitação com alteração na ordem de adição dos reagentes. a) sínteses n° 11 a 19 e b) síntese n° 20.

O arranjo experimental para a síntese por co-precipitação é relativamente simples quando comparado à síntese por fusão, pois só foi necessária a utilização de uma placa aquecedora com agitação magnética, um cadinho de platina ou de teflon e vidraria de laboratório comum. A parte mais complexa está apenas no tratamento térmico dos pós, o qual contou com um forno resistivo (marca Thermocraft) com controle de temperatura (marca Eurotherm, modelo 808) e um sistema de tubulação para os gases HF (Matheson, pureza 99,99%), que é o gás fluorinante utilizado para proteger os fluoretos da formação de

oxifluoretos quando aquecidos em temperaturas a partir de 600°C, e o argônio (White Martins 99,995%), o gás de arraste utilizado desde o início do processo de aquecimento.

4.2 Caracterização dos pós obtidos

Em cada etapa deste trabalho foi efetuada a caracterização estrutural dos compostos formados através da técnica de difração de raios X (DRX). O tamanho e forma dos cristalitos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), além da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DSL). Além disso, foi utilizada a caracterização por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o estudo do comportamento térmico dos materiais.

A absorção por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a detecção dos compostos de oxigênio e subprodutos da reação de co-precipitação, com o objetivo de melhorar as etapas dos processos em que estes grupos podem ser eliminados e com isso obter um nanopó de qualidade para estudos espectroscópicos e termoluminescentes. A caracterização óptica dos pós foi efetuada por espectroscopia de absorção e emissão. A caracterização dosimétrica foi efetuada por termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (OSL).

Para obter os difratogramas dos materiais obtidos, as amostras foram secas e acondicionadas em porta amostra de vidro. Foram utilizados dois difratômetros: a) X'PERT da Panalytical multidetectores com tubo de cobre. As condições de aquisição dos difratogramas foram: varredura contínua de 10° a 90°, passo de 0,02° e tempo de aquisição de 80 segundos, Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo b) Ultima-IV, marca Rigaku, tubo de cobre nas condições de 10° a 90°, passo de 0,05° e tempo de medida igual a 5 segundos, pertencente ao laboratório de Cristalografia Aplicada à Ciência dos Materiais do IPEN. A caracterização dos pós pelo método da Single-Line, utilizando os difratogramas, foi efetuada pelo MS. Rodrigo Ichikawa e pelo dr. Luis Gallego Martinez, ambos do CCTM/IPEN.

Neste trabalho, a técnica de DSC foi utilizada para estudar a perda de água pelo nanopó e as temperaturas de decomposição de fase(s) secundária(s) formada(s) durante a síntese. O equipamento utilizado foi um Netzsch modelo STA 409 PC Luxx e as condições

experimentais foram: taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de Ar de 30ml/min (termopares tipo S), cadinhos de Pt/Au e uma placa de safira entre cada termopar e o cadinho.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

Neste trabalho a técnica de MEV foi usada para caracterizar algumas amostras de KY3F tratados termicamente e para tanto foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura de Efeito de Campo (FEG) modelo Quanta 600 FEG marca FEI cujo feixe de elétrons é gerado por um filamento de tungstênio e tensão aceleradora de 5 ou 10 kV. As micrografias foram obtidas a partir da detecção de elétrons retroespalhados (colisão elástica). Os átomos mais pesados refletem mais elétrons do que os mais leves, logo, as regiões claras e escuras representam a diferença de peso atômico médio de cada fase.

A geração do feixe eletrônico nos equipamentos de microscopia eletrônica de transmissão (MET) é semelhante aos equipamentos de MEV. Nesta técnica, os elétrons detectados são aqueles que passam através da amostra, que devem ter adequada transparência aos elétrons. Aqui o aumento da imagem é de aproximadamente um milhão de vezes e, por isso, é possível definir estruturas e partículas menores e que não poderiam ser vistos pela técnica de MEV. O equipamento utilizado para obter as micrografias foi um modelo JEM 200C da JEOL, 200 keV.

4.4 Caracterização espectroscópica

Os espectros de absorção foram efetuados com o nanopó em forma de pastilha, utilizou-se um pastilhador com molde de aço inoxidável e uma pressão uniaxial de 2 toneladas, produzindo-se pastilhas com 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. As pastilhas foram fixadas na abertura de uma esfera integradora para medidas de reflexão difusa utilizando-se um espectrofotômetro do UV-VIS-IV da Varian modelo Cary 5000. Uma amostra padrão de difração difusa confeccionada em teflon foi utilizada como referência para as medidas de reflexão, utilizando o modo $\log(1/R)$ como a medida proporcional a absorção óptica nos espectros.

Os espectros de emissão de íons Eu^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} foram feitos com o nanopó acondicionado em um porta amostra (poste) sem janelas ópticas posicionado na vertical de modo que o laser incidente atingisse a superfície frontal do nanopó verticalmente, e a luminescência coletada verticalmente na posição de retroespalhamento. Para isso utilizou-se um cabo de fibras ópticas (*bundle*) de 2 mm de diâmetro bifurcada, sendo o laser de excitação injetado em um ramo do *bundle* e a emissão coletada no segundo braço do *bundle* cujo sinal de luminescência é injetado numa fibra de 200 μm de diâmetro para conexão no espectrômetro HR 2000 com CCD para as medidas dos espectros de emissão de 400 a 1200 nm.

A luminescência no azul (em 479 nm) do nanopó dopado com Yb/Nd/Tm foi medida utilizando-se um porta amostra com diâmetro de 10 mm e janela de CaF_2 medidos a temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$). Foi utilizada uma excitação laser pulsada de 10 ns de tempo de duração (10 Hz) com intensidade média de $\sim 6 \text{ MW/cm}^2$ em 802 nm e incidente perpendicularmente a janela óptica. A emissão foi coletada na direção de retroespalhamento com um pequeno ângulo com a direção de incidência do laser, por meio de um feixe de fibras ópticas (*bundle*) de 2 mm de diâmetro. Esta foi injetada na entrada de um monocromador de luz (Kratos) de 25 cm com uma grade de difração com blaze na região do visível (ou do infravermelho em 1000 nm). Para a detecção da luminescência utilizou-se um tubo fotomultiplicador (EMI) refrigerado a -20°C com catodo tipo S-20 sensível para a região do ultravioleta ao infravermelho até 980 nm, ou um tubo fotomultiplicador com catodo S-1 para o infravermelho a partir de 1000 nm até 1100 nm, ambos com tempo de resposta de 20 ns (resistência de carga de 50 Ω). Esta etapa do trabalho contou com a colaboração do Dr. Laércio Gomes, pesquisador do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN. Neste caso os espectros de reflexão das amostras foram obtidos utilizando o mesmo porta amostra para acondicionar o pó.

4.5 Medidas de termoluminescência

Amostras em forma de pastilhas de KY_3F : 1,3 mol% Nd / Teflon (Poliacetato de vinila $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_n]$) e KY_3F : 0,4 mol% Tb / Teflon foram produzidas pelo

Laboratório de Produção de Materiais Dosimétricos do IPEN. Foram confeccionadas pastilhas de 50mg, numa proporção de 2 (Teflon):1 (KY3F); diâmetro de 6 mm e 2 mm de espessura, prensadas com 2 toneladas.

As pastilhas foram irradiadas no Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN, utilizando o sistema Gamma-Cell 220 - ^{60}Co (taxa de dose de 1.258 kGy/h), com doses de 0,10 kGy a 50 kGy. As irradiações foram realizadas a temperatura ambiente e para garantir o equilíbrio eletrônico as amostras foram colocadas em placas de PMMA (polymethyl methacrylate) de 3 mm de espessura e envolvidas em papel alumínio.

As medidas de termoluminescência foram realizadas no equipamento RISÖ TL/OSL Reader and Controller, model DA-20, e as aquisições foram realizadas por um computador. A aquisição das medidas de TL foi realizada num intervalo entre a temperatura ambiente até 300°C, utilizando um fluxo constante de gás Nitrogênio (N_2) de 2,5 L/min, com filtro U340 e taxa de aquecimento 10°C/min. A limitação da temperatura em 300°C se deve ao fato que o teflon se mantém quimicamente estável somente até esta temperatura. As medidas de LOE foram realizadas a temperatura ambiente, no mesmo equipamento, utilizando como fonte de luz um conjunto de 28 leds que emitem em 470nm e com uma potencia de 80mW/cm². Os resultados e análises foram feitos em colaboração com a Dra. Maria Inês Teixeira, do CTR/IPEN.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação da composição ideal dos reagentes para a obtenção dos nanocristais de KY3F

Para a obtenção de uma rota de síntese utilizando o método de co-precipitação dos nanocristais de KY3F foram realizados vários experimentos mantendo-se inicialmente as frações molares de YCl₃ e de NH₄.HF₂ constantes e variando-se as frações molares de KF adicionadas, ou seja:

A monitoração das fases formadas foi realizada por análise de difração de raios X dos pós como obtidos e após tratamento térmico até a temperatura de 600°C por 6 horas. Observou-se que todas as sínteses resultaram na formação aparente de uma única fase, mas após o tratamento térmico foi possível constatar a formação de uma fase secundária. Porque, com o tratamento térmico houve um aumento do tamanho dos cristalitos e consequente estreitamento dos picos de difração relativos ao composto KY3F e assim, tornou-se visível o aparecimento de novos picos, pertencentes à fase YF₃. Porém, à medida que a quantidade de KF nas sínteses posteriores foi sendo incrementada, a quantidade de YF₃ foi diminuindo até atingir um valor mínimo. A partir desta última composição manteve-se fixa a fração molar do KF e variou-se a quantidade de NH₄HF₂, da seguinte forma:

A composição inicial ideal dos reagentes para a obtenção do nanocristais monofásicos foi determinada como sendo: **3KF + 3YCl₃ + 9 NH₄.HF₂**.

As figuras abaixo mostram exemplos de uma síntese que aparentemente apresentava uma única fase (Figura 5-1) e de uma síntese uma realmente monofásica (Figura 5-2).

Na Figura 5-1-a observa-se picos de difração extras e estreitos (assinalados com um asterisco), em geral, estes picos estão presentes quando a lavagem da amostra não foi suficiente para eliminar esta fase. Realizando-se um novo ciclo de lavagem estes picos desaparecem, ou seja, estes picos são relativos a um composto solúvel em água, porém, não foi possível identificá-lo.

Após o tratamento da amostra em temperaturas acima de 500°C os picos de difração se estreitam (Figura 5-1-b) devido ao aumento do tamanho dos cristalitos e revelam uma fase secundária, identificada como sendo devido à presença de YF_3 . Como há a possibilidade da formação do composto $\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}$ que possui parâmetros de rede similares e estrutura idêntica à do KY_3F_{10} , investigou-se a presença deste composto no material sintetizado. Os valores citados na literatura para o parâmetro de rede do $\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}$ é de 11.5846(1) Å (ficha ICSD no. 93690) e para o KY_3F_{10} é de 11.553(1) Å (ficha ICSD no. 409643). A razão para o aparecimento da fase YF_3 é devido ao fato que o $\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}$ se decompõe a temperaturas em torno de 447°C [80]. Então, associou-se a quantidade da fase YF_3 obtida pela análise de Rietveld à quantidade de $\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}$ formada durante a síntese.

Figura 5-1 – Difratoograma de uma amostra aparentemente monofásica, síntese nº 2 (traço azul), mas que apresenta uma fase secundária após o aquecimento da amostra a 600°C (b). Na figura (a) o traço vermelho mostra o difratograma da amostra quando ela ainda apresenta resíduos solúveis originários da síntese. Composição da solução: 1.8 KF + 3 YCl_3 + 4.5 NH_4HF_2

Figura 5-2. Difrátograma de uma amostra da síntese n° 9. Formação de KY₃F (monofásica): a) material como obtido; e b) após o aquecimento da amostra a 600°C.

A variação de fases formadas nas amostras (após o tratamento térmico), mantendo a proporção de NH₄HF₂ estequiométrica (4,5) e aumentando a proporção de KF (de 1 a 3) na reação, já pode ser visualizada um o aumento da intensidade dos picos de difração da fase KY₃F em relação à da fase YF₃ (Figura 5-3).

Figura 5-3. Difratogramas de amostras das sínteses 1 a 6, onde se utilizou proporções variáveis de KF. Os picos assinalados com * são da fase YF_3 .

O mesmo efeito ocorre quando se aumenta a quantidade de NH_4HF_2 (mantendo o KF na proporção de 3 mols), ou seja, a quantidade da fase de KY_3F_{10} aumenta em detrimento da fase YF_3 (Figura 5-4). Pode-se notar que a razão de intensidade de difração dos picos, $I_{\text{KY}_3\text{F}_{10}}/I_{\text{YF}_3}$, aumenta com o acréscimo de NH_4HF_2 .

Figura 5-4. Difrátogramas de amostras das sínteses 6 a 9, onde se variou as proporções de NH₄HF₂ na mistura. Os picos assinalados com * são da fase YF₃.

Este comportamento pode ser observado mais facilmente quando as frações molares das fases formadas após o tratamento térmico das amostras são relacionadas com os excessos de KF ou de NH₄HF₂ (Figura 5-5). Com a fração molar de NH₄HF₂ estequiométrica (4,5 mol NH₄HF₂), a máxima formação de KY₃F ocorre entre 2 e 3 mols de KF (Figura 5-5-a). Fixando composição de KF em 3 mols e aumentando a quantidade de NH₄HF₂ até 9 mols, obtém-se a formação da fase desejada (KY₃F) (Figura 5-5-b).

Figura 5-5. Relação entre as quantidades de KY_3F_{10} e de YF_3 formadas em função das proporções de (a) KF e (b) NH_4HF_2 utilizadas na reação. As linhas ajustadas aos pontos são apenas guias para melhor visualização.

De acordo com a Figura 5-5-a, apenas a variação da quantidade de KF leva a um aumento muito acentuado da quantidade de KY_3F_{10} até a saturação em torno de 1,8 mol de KF, enquanto que a variação apenas do NH_4HF_2 leva ao aumento da quantidade de KY_3F_{10}

com um comportamento linear (Figura 5-5-b) sem saturação. Estes resultados foram reprodutíveis somente quando foi utilizada uma solução de NH_4HF_2 aquecida até a fervura por tempo suficiente para eliminação de parte do NH_3^+ desta solução.

O controle da eliminação do NH_3^+ pode ser efetuado visualmente pois é possível observar uma fumaça branca emanando da solução quando, próximo a ela, é colocado um chumaço de algodão embebido em HCl concentrado (37%). Com a eliminação gradual do NH_3^+ , ocorre a reação dele com o HCl do algodão formando NH_4Cl (cloreto de amônio), o responsável pela composição da fumaça branca observada e que desaparece com a fervura da solução de NH_4HF_2 . A ausência de fumaça não significa a total evaporação da amônia, por isso o excesso de reagentes estabelecidos neste trabalho ainda é necessário.

Verificou-se que o NH_4HF_2 dissolvido em solução aquosa tem pH próximo de 3 e a solução de KF , pH próximo de 8,5 mas o pH da solução após a mistura de todos os reagentes, devido à grande concentração de íons de cloro, tem valor próximo de 1. A alta acidez da solução final tornou-se um impedimento para que o pH fosse mais um parâmetro a ser estudado já que, para tanto, seria necessária a introdução de outras substâncias que poderiam interferir indesejadamente nos resultados.

Nas Tabela 2 e Tabela 3 estão resumidos os valores de tamanho de cristalitos e dos parâmetros de rede calculados pelo método de Rietveld para todas as amostras utilizadas neste estudo. É possível observar que os parâmetros de rede para as amostras sintetizadas são maiores quando comparados às amostras tratadas, com uma variação menor para a amostra monofásica. Isto se deve ao fato da presença da fase secundária, $\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}$, que, por ter maior parâmetro de rede, contribui para o deslocamento dos picos de difração para ângulos maiores e consequentemente interferem nos valores calculados dos parâmetros de rede.

Tabela 2- Valores de tamanhos de cristalito, fração molar das fases formadas e parâmetros de rede para os compostos KY₃F e YF₃. Amostras tratadas a 600°C

Síntese	KF:YCl ₃ : NH ₄ HF ₂	K:Y:F	TMC ^a KY ₃ F (nm)	TMC ^a YF ₃ (nm)	KY ₃ F Fração molar	YF ₃ Fração molar	KY ₃ F ^b parâmetro s de rede a (Å)	YF ₃ ^c Parâmetros de rede a b c (Å)
1	1:3:4,5	1:3:10	51	119	0,371(2)	0,629(2)	11,541(3)	6,361(1) 6,857(2) 4,399(1)
2	1,1:3:4,5	1,1:3:10,1	43	57	0,416(2)	0,584(3)	11,539(1)	6,357 (1) 6,857(1) 4,403(1)
3	1,2:3:4,5	1,2:3:10,2	59	97	0,448(2)	0,552(3)	11,547(1)	6,361(1) 6,860 (1) 4,404(1)
4	1,4:3:4,5	1,4:3:10,4	53	291	0,604(1)	0,397(5)	11,537(1)	6,361(1) 6,853(1) 4,400(1)
5	1,8:3:4,5	1,8:3:10,8	51	137	0,648(1)	0,352(5)	11,533(1)	6,359(2) 6,853(1) 4,397(1)
6	3:3:4,5	3:3:12	29	28	0,632(1)	0,368(5)	11,543(1)	6,369(1) 6,859(1) 4,395(1)
7	3:3:5,7	3:3:14,4	41	57	0,738(1)	0,262(7)	11,545(1)	6,368(1) 6,859(1) 4,396(1)
8	3:3:6,9	3:3:16,8	57	205	0,893(1)	0,107(9)	11,539(1)	6,421(1) 6,850(2) 4,382(1)
9	3:3:9	3:3:21	49		1	0	11,538(1)	

a) TMC= Tamanho médio de cristalito;

b) Parâmetro de rede citado na literatura para o KY₃F é de 11,553(1) Å (ficha ICSD no. 409643);
Parâmetro de rede citado na literatura para o YF₃ é de a= 6,3537 Å, b= 6,8545 Å e c= 4,3953 Å (ICSD 6023)

Partindo da premissa de que a formação da fase secundária é devida à decomposição do $\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}$, pode-se inferir a quantidade deste composto formado na síntese (Tabela 3).

Tabela 3- Valores de tamanhos de cristalito, fração molar das fases formadas e parâmetros de rede para os compostos KY_3F e NH_4HF_2 (valores inferidos a partir da Tabela 2).

Síntese	Proporção K:Y:F	TMC (nm)	KY_3F fração molar (inferida)	$\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}$ fração molar (inferida)	parâmetros de rede $\text{KY}_3\text{F}+\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}$ a (Å)
1	1:3:10	8	0,639	0,361	11,576(1)
2	1,1:3:10,1	11	0,682	0,318	11,571(1)
3	1,2:3:10,2	8	0,709	0,291	11,574(1)
4	1,4:3:10,4	10	0,820	0,180	11,566(1)
5	1,8:3:10,8	10	0,846	0,154	11,573(1)
6	3:3:12	12	0,838	0,162	11,564 (1)
7	3:3:14,4	9	0,894	0,106	11,561(1)
8	3:3:16,8		0,962	0,038	
9	3:3:21 1KF:1YCl₃:3NH₄HF₂	9	1	0	11,544 (1)

Os resultados dos refinamentos pelo método de Rietveld para a amostra monofásica sintetizada e após tratamento térmico a 600°C são apresentadas a seguir (Figura 5-6 e Tabela 4).

Figura 5-6. Difratomogramas de raios X do nanopó obtido pela síntese n° 9: a) como sintetizada e b) após tratamento térmico. Curva vermelha: difratograma ajustado; curva em azul: diferença entre os dados experimentais (+) e os valores calculados. A linha verde: background considerado e as barras verticais na cor rosa mostram as posições calculadas dos picos do composto.

Tabela 4- Resultados do refinamento pelo método de Rietveld para o nanopó obtido na síntese n^o 9.

	Nanopó Sintetizado			Nanopó tratado a 600°C			Dados da literatura [31]		
Grupo espacial	Fm-3m			Fm-3m			Fm-3m		
Peso molecular	495,80			495,80			495,80		
Z	8			8			8		
Parâmetros de rede (Å)	11,544(1)			11,538(1)			11,553(1) Å		
Volume (Å ³)	1538,5 (2)			1535,9(1)			1542,0Å		
Densidade (g/cm ³)	4,281			4,288			4,271		
Posições atômicas	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Y1	0,2401(1)	0,0	0,0	0,2404(1)	0,0	0,0	0,24035(6)	0	0
K	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
F1	0,1169(3)	x	x	0,1127(2)	x	x	0,1118(2)	x	x
F2	0,5	0,1659(2)	y	0,5	0,1661(2)	y	0,5	0,1657(2)	y
Rp (%)	6,97			8,11					
Rwp (%)	8,75			10,98			8,8		
S (<i>goodness of fit</i>)	1,95			2,21			3,1		

Além da caracterização por DRX, a amostra monofásica, obtida pela síntese n^o 9, foi analisada por outras técnicas para que fosse possível verificar se houve permanência de outros elementos que não aqueles que formam o KY3F, além da presença de água e a sua perda com o aquecimento. O pó sintetizado por co-precipitação foi comparado ao cristal puro sintetizado e purificado por fusão (este método é isento de água). O espectro na região do infravermelho exibiu uma banda larga em torno de 3300cm⁻¹ e duas bandas estreitas com picos em 1640 e 1428 cm⁻¹. A banda larga em torno de 3300 cm⁻¹ é típica dos modos de estiramento do OH na molécula de água, mas nesta região também ocorrem bandas devido ao estiramento do NH em compostos contendo o íon NH₄⁺. A banda centrada em 1640 cm⁻¹ confirma a presença de água e a banda centrada em 1428 cm⁻¹ confirma a presença de amônio, os quais, como já conhecido na literatura, devem estar adsorvidos na superfície das nanopartículas. Na figura abaixo, foi adicionado o espectro obtido nas mesmas condições de um monocristal puro de KY3F triturado, o qual foi purificado pela técnica de refino por zona em atmosfera de HF (Figura 5-7).

Figura 5-7. Espectro de infravermelho de nanocristal monofásico de KY₃F, síntese nº 9. O espectro do pó do monocristal obtido por fusão foi adicionado para comparação.

A análise térmica deste composto por DSC exibiu uma perda de massa total de 1,6% em massa, sendo que visualmente pode-se separar em duas etapas, a primeira até 200°C e a segunda entre 200 e 380°C onde se pode notar um evento endotérmico. O pico endotérmico inicial entre a temperatura ambiente e 200°C não pode ser considerado devido à instabilidade inicial do sistema que demora para atingir o equilíbrio entre a temperatura da amostra e a temperatura programada.

Figura 5-8. Curva de DSC mostrando a desidratação do nanopó de KY₃F monofásico (síntese n° 9) como sintetizado.

Este material foi levado à fusão no equipamento de DSC e não mostrou nenhum efeito térmico relacionado às variações de composição, ou seja, picos em 900 e 965°C relativos às reações eutéticas e a fusão a temperaturas mais altas que a temperatura de fusão do composto estequiométrico, os quais estariam relacionados com o excesso de KF ou YF₃ respectivamente (Figura 5-9). A curva de fusão, porém apresenta-se mais alargada e com temperatura de *onset* de 990°C, ou seja, 7°C inferior à temperatura de fusão de um monocristal puro de KY₃F. Esta característica da curva de fusão pode ser associada com a contaminação da amostra, no entanto considerando as condições de obtenção do nanopó e sua fusão sem nenhum tratamento em atmosfera fluorinante, este resultado é bastante satisfatório.

Figura 5-9. Curva de DSC mostrando a fusão do nanopó de KY3F como sintetizado.

No caso da amostra da Figura 5-1 (síntese nº 2) será considerado somente o resultado do refinamento pelo método de Rietveld da amostra tratada a 600°C, pois assumiu-se que a amostra sintetizada é bifásica e não é possível discriminá-las no difratograma antes do aquecimento da amostra (Figura 5-10 e Tabela 5).

Figura 5-10. Difrátogramas de raios X do nanopó obtido na síntese n°2 (polifásico) refinados pelo método de Rietveld. a) como obtido e b) após tratamento térmico. Curva vermelha: difratograma ajustado; a curva em azul: diferença entre os dados experimentais (+) e os calculados. A linha verde mostra o background considerado. Barras verticais: cor de rosa referem-se aos picos calculados para a fase KY_3F e as azuis aos picos do YF_3 .

Os resultados dos refinamentos pelo método de Rietveld para os dois compostos formados, de maneira geral, estão de acordo com aqueles citados na literatura. Os parâmetros de rede do KY3F têm valores um pouco menores, em média, do que aqueles citados na literatura, porém não é possível afirmar que há contração da rede relacionada ao tamanho da nanopartícula.

Tabela 5 - Resultados do refinamento pelo método de Rietveld para uma amostra obtida pela síntese nº 2.

Nanopó tratado a 600°C									
	KY3F			YF ₃			YF ₃ Literatura [81]		
Grupo espacial	Fm-3m			P n m a			P n m a		
Peso molecular (g)	495,80			145,90			145,90		
Z	8			4			4		
Parâmetros de rede (Å)	11,538 (1)			6,357(1) 6,857(1) 4,403(1)			6,3537(7) 6,8545(7) 4,3953(4)		
Volume (Å ³)	1536,5(5)			191,9(1)			191,42		
Densidade (g/cm ³)	4,288			5,05			5,06		
Posições atômicas	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Y1	0,2403(2)	0,0	0,0	0,3673(1)	0,25	0,0591(2)	0,3673(4)	0,25	0,0591(5)
K	0,25	0,25	0,25						
F1	0,1118(3)	x	x	0,523(5)	0,25	0,591(6)	0,5227(5)	0,25	0,5910(8)
F2	0,5	0,1657(3)	y	0,165(4)	0,0643(2)	0,376(5)	0,1652(4)	0,0643(3)	0,3755(5)
Rp	7,15			7,66%					
Rwp	8,99			9,89 %					
S (goodness of fit)	2,21						3,99		

5.1.1 Variação na ordem de adição dos reagentes

Para favorecer a homogeneização e com isso melhorar a mistura e reação entre os componentes, alguns experimentos foram realizados gotejando-se lentamente ora a solução de NH_4HF_2 sobre a mistura de YCl_3 e KF , ora a solução de $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{KF}$ sobre a solução de YCl_3 , ou ainda a solução de YCl_3 sobre a mistura de $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{KF}$ utilizando solução de YCl_3 preparada e titulada. Em todos os casos foi utilizada forte agitação. A lavagem foi feita apenas com água ultrapura (milli-Q) para tentar limitar a contaminação de orgânicos somente àquelas provenientes do NH_4HF_2 . A solução gotejada à temperatura ambiente foi adicionada sempre na solução aquecida dos outros componentes ($T = 80^\circ\text{C}$).

Excessos de KF ou de NH_4HF_2 foram acrescentados, conforme a Tabela 6 e os fluxogramas apresentados na Figura 4-2. Aqui também é apresentada a síntese n° 19 em que o YCl_3 foi gotejado na solução aquosa quente de $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{KF}$.

Tabela 6. Resumo das sínteses de KY_3F utilizando soluções de YCl_3 , NH_4HF_2 e KF .

Síntese	Proporção $\text{KF}:\text{YCl}_3:\text{NH}_4\text{HF}_2$	Proporção $\text{K}:\text{Y}:\text{F}$	OBSERVAÇÃO
10	1:3:4,5	1:3:10	Gotejando NH_4HF_2 na solução aquosa quente de YCl_3 e KF
11	1,1:3:4,5	1,1:3:10,1	Gotejando NH_4HF_2 na solução aquosa quente de YCl_3 e KF
12	1,2:3:4,5	1,2:3:10,2	Gotejando NH_4HF_2 na solução aquosa quente de YCl_3 e KF
13	1,3:3:4,5	1,3:3:10,3	Gotejando NH_4HF_2 na solução aquosa quente de YCl_3 e KF
14	1:3:4,95	1:3:10,9	Gotejando NH_4HF_2 na solução aquosa quente de YCl_3 e KF
15	1:3:5,4	1:3:11,8	Gotejando NH_4HF_2 na solução aquosa quente de YCl_3 e KF
16	1:3:6,75	1:3:14,5	Gotejando NH_4HF_2 na solução aquosa quente de YCl_3 e KF
17	1:3:9	1:3:19	Gotejando NH_4HF_2 na solução aquosa quente de YCl_3 e KF
18	1:3:4,5	1:3:10	Gotejando YCl_3 na solução aquosa quente de NH_4HF_2 e KF
19	1:3:4,5	1:3:10	Gotejando ($\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{KF}$) na solução aquosa quente de YCl_3

Em todas as sínteses apresentadas na Tabela 6, verificou-se a formação de um gel após cada centrifugação. A dificuldade de centrifugar o material estava relacionada à formação deste gel, ou seja, quanto mais “gelatinosa” a parte sedimentada, maior tempo de centrifugação era necessário. Em alguns casos foi possível separar do gel um sólido (mais denso e branco) que ficava abaixo dele. A Figura 5-11 apresenta os difratogramas dos nanopós obtidos pela mistura das soluções com composição estequiométrica dos reagentes (síntese 10) e com excesso de KF (sínteses 11, 12 e 13). Em todas elas estão presentes os picos referentes à fase KY₃F mas também outros picos relativos às outras fases que serão discutidas a seguir. Aparentemente, o excesso de KF aumentou a proporção do KY₃F não fazendo mais diferença após os 20% (1,2 KF).

Figura 5-11. Difratomogramas do nanopós preparados a partir das soluções de NH_4HF_2 frio gotejado sobre uma solução aquosa de $\text{KF} + \text{YCl}_3$, com aumento da quantidade de KF : a) antes e b) após tratamento térmico.

Os difratogramas das mesmas amostras após seu tratamento térmico a 600°C mostram que a proporção de KY_3F aumenta enquanto a de YF_3 diminui de acordo com o aumento de KF (Figura 5-11-b), porém as amostras sempre apresentavam-se bifásicas.

Fixando o KF na proporção estequiométrica, foram executadas outras sínteses variando-se o excesso de NH_4HF_2 . Na primeira delas, síntese nº 14, durante a centrifugação formava-se um gel sobre um o precipitado branco mais denso (aqui denominado como pó), o quais não podiam ser separados completamente. Pelo difratograma da Figura 5-12-a é

possível verificar que somente a parte predominantemente formada pelo gel aparentemente não apresentaria picos extras.

O gel tratado a 250°C, não apresentou o estreitamento dos picos de difração e também não mostrou a ocorrência de nova fase, no entanto, com o aumento da temperatura de tratamento da amostra para 600°C, foram revelados os picos de difração relativos à fase YF_3 , e (Figura 5-12-b).

Figura 5-12. Difratomogramas do nanopó preparado a partir de uma solução com composição de 1 KF: 3 YCl₃: 4,95 NH₄HF₂, análise das fases separadas durante a centrifugação: a) antes e b) após tratamento térmico.

Com o aumento do excesso de NH₄HF₂, não houve mudanças significativas nos resultados como pode ser observado na Figura 5-13.

Figura 5-13. Difratomogramas dos nanopós preparados a partir das soluções de NH_4HF_2 frio gotejado sobre uma solução aquosa de $\text{KF} + \text{YCl}_3$, com aumento da quantidade de NH_4HF_2 : a) antes e b) após tratamento térmico..

Na Figura 5-14 são apresentados os difratogramas dos nanopós obtidos a partir de composições estequiométricas, mas mudando a ordem de adição dos componentes (sínteses n^{os} 18 e 19). Nestes casos, os picos de fase(s) extra(s), que não puderam ser identificada(s), apresentaram as maiores intensidades, após passarem por tratamento térmico a 600°C , ocorreu a formação da fase YF_3 .

Figura 5-14. Difratogramas dos nanopós preparados: 1) síntese no. 18 - gotejando YCl_3 na solução aquosa quente de NH_4HF_2 e KF ; e 2) síntese no. 19 - gotejando (NH_4HF_2+KF) na solução aquosa quente de YCl_3 . a) como sintetizadas; b) após tratamento térmico.

O fato de que em todas as sínteses realizadas nesta etapa do trabalho ter sido bifásicas, ou seja, com a formação de YF_3 como fase secundária após o aquecimento a altas temperaturas, indica fortemente que houve substituição do íon potássio pelo NH_4^+ ou outro íon, e será discutido a seguir. Com relação às três fases secundárias formadas nas sínteses realizadas nesta secção, somente uma delas foi identificada. Esta fase esteve presente em

quase todas as sínteses, exceto nas sínteses 18 e 19, em maior ou menor quantidade. Aqui serão apresentados os resultados para o pó obtido pela síntese nº 11, onde esta fase foi formada em quantidade bastante expressiva.

Esta fase foi relacionada aos compostos $(\text{H}_3\text{O})\text{Yb}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $\text{KYb}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ por comparação dos nossos resultados da análise por difração de raios X com aqueles obtidos por Maguer *et al* [82] para os compostos considerados neste trabalho como isomorfos $\text{KYb}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{H}_3\text{O})\text{Yb}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Estes compostos tem a estrutura baseada no empilhamento de unidades octaédricas de antiprismas de $[\text{Yb}_6\text{F}_{32}]^{14-}$ chamada de UOA[8] (acrônimo de "*octahedral units of antiprism*"), onde a rede tridimensional de unidades $[\text{Yb}_6\text{F}_{20}]^{2-}$ simplesmente um empilhamento de UOAs do tipo do diamante conectadas por vértices. Estes compostos têm fichas cristalográficas ICSD nºs 84661 ($(\text{H}_3\text{O})\text{Yb}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$) e 84662 ($\text{KYb}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$). Os difratogramas destes compostos são apresentados na figura Figura 5-15 para comparação.

Figura 5-15. Difratogramas experimentais e calculados dos compostos $(\text{H}_3\text{O})\text{Yb}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (esquerda) e $\text{KYb}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (direita) retirados da referência 82.

Estes autores também fizeram um estudo cuidadoso dos processos de perda de massa e decomposição destes compostos por análise térmica e por DRX a alta temperatura. Para o $(\text{H}_3\text{O})\text{Yb}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$, concluíram que a perda das moléculas de água absorvida ocorre entre 90 e 130°C, e a perda de água constitucional ocorre entre 130 e 275°C resultando no composto

$\text{HYb}_3\text{F}_{10}$ e a decomposição deste material acontece com uma reação exotérmica entre 275 e 330°C, resultando no trifluoreto YbF_3 . No caso do $\text{KYb}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a perda de água absorvida ocorre entre 150 e 250°C resulta no composto $\gamma\text{-KYb}_3\text{F}_{10}$ anidro, a subsequente decomposição deste composto numa reação exotérmica entre 429 e 455°C resulta na transformação da fase do tipo do diamante $\gamma\text{-KYb}_3\text{F}_{10}$ anidro para o composto cúbico $\alpha\text{-KYb}_3\text{F}_{10}$ e uma quantidade não especificada de YbF_3 . No caso deste último composto pode-se inferir que houve a formação de $(\text{H}_3\text{O})\text{Yb}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ durante o processo de síntese. A água absorvida foi relacionada com o caráter zeolítico da estrutura do diamante, que forma uma estrutura composta por túneis onde a água é absorvida e se movimenta.

A formação de três compostos isomorfos foi considerada: $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{KY}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$. As fichas cristalográficas ICSD dos compostos acima foram adaptadas substituindo o íon de itérbio pelo de ítrio e realizando o ajuste do difratograma da amostra n°11 pelo método de Rietveld (Figura 5-16 a 5-18). Os resultados podem ser observados nas figuras a seguir e na Tabela 7.

A substituição do íon de potássio pelo íon de NH_4^+ parece razoável uma vez que é possível se obter o composto $\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}$, além disto, estes íons possuem raios iônicos similares e são 1,41 Å, 1,38 Å e 1,43 Å para os íons H_3O^+ , K^+ e NH_4^+ , respectivamente.

Figura 5-16. Difratomogramas experimental da síntese n°11 (+) e calculado (linha vermelha) considerando-se a presença de duas fases: (H₃O)Y₃F₁₀.H₂O (barras verticais em azul) e KY₃F (barras verticais em rosa). A curva em azul é a diferença entre os difratogramas experimental e o calculado.

Figura 5-17. Difratomogramas experimental da síntese n°11 (+) e calculado (linha vermelha) considerando-se a presença de duas fases: KY₃F.H₂O (barras verticais em azul) e KY₃F (barras verticais em rosa). A curva em azul é a diferença entre os difratogramas experimental e o calculado.

Figura 5-18. Difratomogramas experimental da síntese nº11 (+) e calculado (linha vermelha) considerando-se a presença de duas fases: $\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (barras verticais em azul) e KY_3F (barras verticais em rosa). A curva em azul é a diferença entre os difratogramas experimental e o calculado.

Tabela 7. Resultados do refinamento dos dados pelo método de Rietveld do nanopó obtido na síntese n° 11, substituindo o Yb^{3+} pelo Y^{3+} como adaptação do refinamento feito na referência 82.

	$(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$	KY3F	KY3F $\cdot\text{H}_2\text{O}$	KY3F	$\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$	KY3F	$(\text{H}_3\text{O})\text{Yb}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Lit. [82]	KYb $_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Lit. [82]
Grupo espacial	Fd-3m	Fm-3m	Fd-3m	Fm-3m	Fd-3m	Fm-3m	Fd-3m	Fd-3m
Peso/mol (g)	493,199	495,80	513,274	495,80	492,215	495,80	746,142	727,119
Z	16	8	16	8	16	8	16	16
Parâmetro de rede (Å)	15,487(1)	11,555(6)	15,485(1)	11,556(4)	15,487(1)	11,590(7)	15,326(1)	15,339(1)
Volume (Å ³)	3714,6 (1)	1542,6(2)	3713,1(1)	1543,3(1)	3714,5(1)	1556,7(2)	3599,9(7)	3609,0(7)
Densidade (g/cm ³)	3,495	4,270	3,666	4,269	3,481	4,231		
TMC (nm)	46	5	59	6	45	4		
Proporção molar (mol %)	85,2	14,8	85,2	14,8	85,2	14,8		
Posições atômicas	x y z	x y z	x y z	x y z	x y z	x y z	x y z	x y z
Y1	0,375 0,375 0,0531(1)	0,2404(1) 0,0 0,0	0,375 0,375 0,0531(1)	0,2404(2) 0 0	0,375 0,375 0,0529(1)	0,240(1) 0 0	0,375 0,375 0,0531(1)	0,375 0,375 0,0530(1)
K		0,25 0,25 0,25	0,5 0,5 0,5	0,25 0,25 0,25	0,5 0,5 0,5	0,25 0,25 0,25		0,5 0,5 0,5
F1	0 0,8748(3) 0,1252(3)	0,1118(1) x x	0 0,8760(2) 0,1240(2)	0,1169(6) x x	0 0,8760(2) 0,1241(2)	0,111(2) x x	0 0,8749(4) 0,1251(4)	0 0,8761(3) 0,1239(3)
F2	0,2119(3) x x	0,5 0,1657(9) y	0,2133(3) x x	0,5 0,1662(1) y	0,2138(3) x x	0,5 0,167(2) y	0,2118(4) x x	0,2131(3) x x
F3	0,0537(3) x x		0,0524(2) x x		0,0519(2) x x		0,0538(4) x x	0,0524(3) x x]
O1	0,5 0,5 0,5						0,5 0,5 0,5	
O2	0,375 0,375 0,246(1)		0,375 0,375 0,252(1)		0,375 0,375 0,254(2)		0,375 0,375 0,245(2)	0,375 0,375 0,251(2)
Rp (%)	9,27		11,18		9,26		14,2	11,2
Rwp (%)	11,79		15,61		11,93		16,9	12,3
S *	2,88		2,61		2,91			

Os resultados da tabela acima mostram que os parâmetros de rede nos casos dos compostos a base de ítrio são maiores que aqueles obtidos por Maguer *et al.* para os compostos de itérbio, devido o fato que o raio iônico do ítrio é 1,019 Å, enquanto o do itérbio 0,985 Å. As quantidades das fases obtidas para todas as três combinações, $(\text{Ion}^+)\text{Y}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e KY3F, são iguais e os tamanhos médios de cristalitos (TMC) também são similares, já que dependem da largura dos picos do difratograma. Os TMC para a fase KY3F porém, é praticamente a metade do TMC obtido para todos os outros materiais sintetizados neste trabalho. Este fato pode explicar a dificuldade em precipitar os cristalitos durante a centrifugação.

Ainda sobre os dados da Tabela 7 e figuras relacionadas acima é possível notar que os melhores resultados foram obtidos para os compostos $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e KY3F, H_2O , o que é bastante coerente pois durante a síntese os íons NH_4^+ e F^- são adicionados lentamente, então na ausência de um excesso adequado de flúor e de potássio (composição da solução inicial K:Y:F era de 1,1:3:10,1, e a ideal obtida neste trabalho seria de 3:3:21), os íons de ítrio se associam aos íons H_3O^+ e ao flúor disponível na solução. Da mesma forma, parte dos íons de potássio é consumido para a formação de KY3F e como após o tratamento de uma amostra até 600°C houve a formação de YF_3 e KY3F (Figura 5-19) na proporção de 0,639 mol% e 0,361 mol% respectivamente, pode-se inferir que houve também a formação de KY3F, H_2O . A formação dos mesmos compostos em quantidades menores contendo NH_4^+ também não pode ser descartada devido à multiplicidade de reações que ocorrem durante o processo de síntese. O difratograma de uma amostra tratada é mostrado na Figura 5-19 e os resultados do ajuste pelo método de Rietveld são apresentados na Tabela 8.

Figura 5-19. Difratoograma de raios X do nanopó obtido na síntese nº11, após tratamento térmico. Curva vermelha: difratograma ajustado; curva em azul: diferença entre os dados experimentais (+) e os calculados. A linha verde mostra o background considerado. Barras verticais: cor de rosa referem-se aos picos calculados para a fase KY₃F e as azuis aos picos do YF₃.

Tabela 8 - Resultados do refinamento pelo método de Rietveld para o nanopó obtido na síntese nº 11 após tratamento térmico a 600°C.

Nanopó tratado a 600°C						
	KY ₃ F			YF ₃		
Grupo espacial	Fm-3m			P n m a		
Peso molecular (g)	495,80			145,90		
Z	8			4		
Parâmetros de rede (Å)	11,543 (1)			6,362 (1) 6,858(1) 4,397(1)		
Volume (Å ³)	1538,09(5)			191,82(1)		
Densidade (g/cm ³)	4,282			5,052		
Proporção molar (mol %)	0,361			0,639		
Posições atômicas	x	y	z	x	y	z
Y1	0,2404(1)	0,0	0,0	0,3671(4)	0,25	0,0585(5)
K	0,25	0,25	0,25			
F1	0,1119(3)	x	x	0,521(1)	0,25	0,590(3)
F2	0,5	0,1662(3)	y	0,166(1)	0,0634(9)	0,373(2)
Rp (%)	9,43					
Rwp (%)	12,43					
S (goodness of fit)	2,84					

Medidas de DSC e FTIR, complementaram a análise deste material. A análise térmica (Figura 5-20) mostrou um comportamento similar àquele reportado por Maguer *et al.*: inicialmente há uma perda de massa mais acentuada entre 80 e 250°C que pode ser relacionada à água absorvida, um segundo evento endotérmico entre 250 e 380°C devido à perda de água constitucional e, finalmente, um evento exotérmico com temperatura de *onset* de 397°C, mas sem perda de massa que pode ser relacionado à transformação da fase do tipo do diamante γ -(Ion^+)Y₃F₁₀ anidro ($\text{Ion}^+ = \text{K}^+$ e/ou H_3O^+ e/ou NH_4^+) para o composto cúbico α -(Ion^+)Yb₃F₁₀.

Figura 5-20. Curvas de DSC e TG do nanopó obtido na síntese n° 11

No espectro de infravermelho obtido pela técnica de ATR (Figura 5-21) da amostra sintetizada apresenta picos em torno de 3570, 3500 e 1624 cm^{-1} , os quais podem ser relacionados com os modos de vibração da H_2O e do H_3O^+ e os picos em torno de 3250 e 1435 cm^{-1} podem ser associados aos modos de vibração do NH_4^+ [83, 84, 85]. Desta forma, não se pode descartar a formação de compostos contendo este íon ou a absorção deste íon nos compostos com a estrutura do diamante.

Pode-se notar também que no caso da amostra sintetizada o espectro apresenta a banda relativa às vibrações da rede abaixo de 400 cm^{-1} , que é similar àquela relativa à apresentada pelo do YF_3 - neste caso uma amostra pura sintetizada a partir da conversão do Y_2O_3 pelo processo de hidrofluorinação em atmosfera de HF . Pode-se inferir então que o

composto $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ deve estar em maior porcentagem em massa na amostra, o que corrobora com os resultados da análise por difração de raios X. Após o tratamento térmico da amostra tem-se a banda em torno de 492 cm^{-1} que é associada ao composto KY_3F [86] bem definida que demonstra sua presença na amostra agora em porcentagem em massa maior.

Figura 5-21. Espectro de absorção no infravermelho por ATR do nanopó obtido na síntese n° 11, antes e após o tratamento térmico, comparada com o cristal de KY_3F sintetizado por fusão e com o YF_3 puro sintetizado por hidrofluorinação.

A outra fase secundária formada, a qual não pôde ser identificada, mas no decorrer deste trabalho descobriu-se que era uma fase solúvel em água e que era eliminada após mais um ciclo de lavagem e centrifugação pode ser observada no material obtido na síntese n°12. A curva de DSC mostra uma perda de massa em três etapas com eventos endotérmicos entre 60 e 350°C , sendo que o evento mais significativo ocorre entre 200 e 350°C (Figura 5-22).

Figura 5-22. Curvas de DSC e TG do nanopó obtido na síntese nº12, antes e após o tratamento térmico.

O espectro de infravermelho mostra os picos assinalados na Figura 5-23, todavia não foi possível a identificação dos compostos que dão origem a estas bandas, excetuando-se as bandas em 1633 cm^{-1} associada à água e a banda em 490 cm^{-1} relacionada à vibração da rede de KY3F.

Figura 5-23. Espectro de absorção no infravermelho por ATR do nanopó obtido na síntese nº12, antes e após o tratamento térmico.

No caso do nanopó obtido na síntese nº9, monofásica, é possível observar na curva DSC abaixo (Figura 5-24) que a perda de massa relacionada à perda dos compostos absorvidos a base de amônia e água se dá mais significativamente em temperaturas entre 80 e 260°C, e a perda total de água é menor que nos casos anteriores.

Figura 5-24. Curvas de DSC (azul) e de TG (verde) do nanopó obtido na síntese nº 9.

O espectro de infravermelho abaixo corrobora com as afirmações anteriores, há a presença de compostos contendo basicamente NH_4^+ (bandas centradas em 3300 e 1428 cm^{-1}) e H_2O (banda centrada em 1640 cm^{-1}) em sua composição (Figura 5-25).

Figura 5-25- Espectro de absorção no infravermelho por ATR do nanopó monofásico (vermelho) e do monocristal de KY₃F obtido por fusão (azul) para comparação.

A partir dos resultados apresentados anteriormente, é possível elaborar uma hipótese que justifique a necessidade do excesso de KF: o amônio apresenta uma estrutura muito semelhante aos metais alcalinos, apresentando propriedades análogas. Em especial, o íon K⁺ tem o raio iônico muito próximo ao raio do NH₄⁺ e as espécies são demasiadamente parecidas [87] e, portanto, durante a reação, há forte competição entre estas duas espécies iônicas sendo necessário um excesso de potássio para que a reação favoreça a sua entrada na rede ao invés do amônio.

A presença do amônio é extremamente indesejada, no entanto, o excesso de seu bifluoreto ainda é necessário devido à necessidade de íons de flúor em excesso, pois a reação do fluoreto ocorre em meio aquoso, o que pode contribuir para a formação de oxifluoretos que causam degradação do composto e diminuição das suas propriedades ópticas como verificado por Sassoye *et al* [88] em que o excesso de HF ajudava a prevenir a formação de oxifluoretos na síntese do KY₃F. Mais importante do que isto, é o fato de que o aquecimento do NH₄HF₂ leva não somente à eliminação do íon amônio, mas também à eliminação de flúor, o que faz necessário o dobro da quantidade estequiométrica.

Uma vez que o NH₄HF₂ é uma fonte fluorinante e na literatura há diversos artigos sobre a obtenção de fluoretos de terras raras puras utilizando-o [84, 89], neste trabalho foram

realizadas sínteses para a obtenção de YF_3 . O melhor resultado foi obtido utilizando a composição de 1,75 mol de NH_4HF_2 e 1 mol de YCl_3 , ou seja, a relação entre Y:F de 1:3,5. Quantidade maior de bifluoreto de amônio resultam em uma fase secundária não identificada (Figura 5-26).

Figura 5-26. Difrátogramas das amostras obtidas pela a reação do NH_4HF_2 com YCl_3 . Proporções molares do ítrio com relação ao flúor de: (a) 1:3,5 (SYF₃-1); e (b) 1:5,7 (SYF₃-2).

Estas duas sínteses foram convertidas completamente para YF_3 , após aquecimento até 600°C, como mostra a Figura 5-27.

Figura 5-27. Difrátogramas de amostras das sínteses SYF₃-1 e SYF₃-2 após tratamento térmico a 600°C.

Os resultados dos ajustes dos difratogramas efetuados pelo método de Rietveld estão relacionados a seguir nas Tabela 9 e 10.

Tabela 9. Resultados do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra SYF₃-1. Todos os dados da 4ª coluna foram retirados da referência 81.

	SYF ₃ -1			SYF ₃ -1 tratada			YF ₃ [81]		
Grupo espacial	P n m a			P n m a			P n m a		
Peso molecular (g)	145,90			145,90			145,90		
Z	4			4			4		
Parâmetros de rede (Å)	6,301(1)			6,3556(1)			6,3537(7)		
	6,901(1)			6,851 (1)			6,8545(7)		
	4,538(1)			4,3937(1)			4,3953(4)		
Volume (Å ³)	197,31(5)			191,32(1)			191,42		
Densidade (g/cm ³)	4,912			5,065			5,06		
TMC (nm)	18			158					
Posições atômicas	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Y1	0,3663(3)	0,25	0,0586(4)	0,3677(1)	0,25	0,0590(2)	0,3673(4)	0,25	0,0591(5)
F1	0,5243(9)	0,25	0,590(2)	0,5230(6)	0,25	0,5923(9)	0,5227(5)	0,25	0,5910(8)
F2	0,1676(9)	0,0627(5)	0,372(1)	0,1647(4)	0,0614(3)	0,3739(7)	0,1652(4)	0,0643(3)	0,3755(5)
Rp (%)	6,07			5,61					
Rwp (%)	7,86			7,27					
S (goodness of fit)	1,18			1,68			3,99		

Tabela 10- Resultados do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra SYF₃-2. Todos os dados da 4ª coluna foram retirados da referência 81.

	SYF ₃ -2 tratada			YF ₃ [81]		
Grupo espacial	P n m a			P n m a		
Peso molecular (g)	145,90			145,90		
Z	4			4		
Parâmetros de rede (nm)	6,3610(1)			6,3537(7)		
	6,8585(1)			6,8545(7)		
	4,3975(1)			4,3953(4)		
Volume (nm ³)	191,85(1)			191,42		
Densidade (g/cm ³)	5,05			5,06		
TMC (nm)	140					
Posições atômicas	x	y	z	x	y	z
Y1	0,3672(1)	0,25	0,0592(2)	0,3673(4)	0,25	0,0591(5)
F1	0,5214(5)	0,25	0,595(1)	0,5227(5)	0,25	0,5910(8)
F2	0,1658(4)	0,0613(3)	0,3735(6)	0,1652(4)	0,0643(3)	0,3755(5)
Rp	6,43					
Rwp	8,63					
S (goodness of fit)	1,91			3,99		

Para complementar a caracterização destes pós, foram realizadas análise térmica e absorção no infravermelho por ATR. Os espectros obtidos por ATR das duas amostras apresentaram três bandas em torno de 3300, 1630 e 1427 cm⁻¹ (Figura 5-28). Na amostra sintetizada com menor quantidade de bifluoreto de amônio nota-se uma banda mais larga em torno de 3325 cm⁻¹ e uma banda em torno de 1632 cm⁻¹, a primeira poderia ser associada aos modos de vibração da amônia porém a segunda banda característica da presença deste íon em torno de 1430 cm⁻¹ aparece como uma banda muito pouco intensa. Porém, a banda em 1632 cm⁻¹ é bastante característica da presença de água na amostra. Na amostra onde há a formação da fase secundária além da banda pouco intensa característica das vibrações da água há a evidência nítida da presença do íon NH₄⁺, com as bandas centradas em 3300 e 1427 cm⁻¹.

Figura 5-28. Espectro de infravermelho por ATR das amostras de YF_3 sintetizado e após tratamento térmico. Comparação com o YF_3 puro sintetizado por hidrofluorinação.

A curva DSC da amostra YF_3 -1 apresenta uma perda contínua, provavelmente tanto de água adsorvida quanto de água mais ligada, de água até 500°C , com uma perda total 2,72% (Figura 5-29-a). Já a amostra YF_3 -2 exibe perda de massa bem definida em três estágios, o primeiro até 250°C com maior perda de massa, provavelmente de água adsorvida, os dois estágios subsequentes tem perdas similares, porém o ultimo apresenta um evento endotérmico acentuado. Levando em conta os resultados de obtidos com o espectro de infravermelho e pela análise de raios X, pode-se inferir que estes estágios estejam relacionados com a perda do íon de amônio constitucional.

Figura 5-29- Curvas de DSC (azul)-TG (verde) dos nanopós obtidos: a) SYF₃-1(1Y:3,5F) e b) SYF₃-2 (1Y:5,7F).

A fusão de uma amostra da síntese SYF₃-2, exibe dois eventos endotérmicos em torno de 800 e 859°C, sem significativa perda de massa, as temperaturas de transição de fase e de fusão são respectivamente de 1054 e 1144°C, há ainda um evento endotérmico em 1096°C (Figura 5-30). Comparando-se com os valores obtidos para a transição de fase e de fusão de uma amostra pura sintetizada em atmosfera de HF, pelo método de hidrofluorinação, cujas temperaturas são de 1075 e 1156°C respectivamente, pode-se concluir que a amostra sintetizada tem uma contaminação com complexos de oxigênio. A curva de resfriamento no entanto não apresenta picos relativos à formação de oxifluoretos

em quantidade detectável, cujas transições de fase quais são observadas em torno de 560°C [90].

Figura 5-30. Curva de DSC da síntese SYF₃-2 mostrando a) fusão, sendo a curva azul do YF₃ sintetizado em HF e a vermelha, o nanopó de YF₃ sintetizado por co-precipitação e b) resfriamento após fusão. A curva vermelha do YF₃ sintetizado em HF e a azul, o nanopó de YF₃ sintetizado por co-precipitação.

Considerando o diagrama de fases obtido por Sobolev *et al.* [91] para o sistema $\text{YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ reproduzido na

Figura 5-31, é possível avaliar a contaminação com oxigênio desta amostra com concentração em torno de 3 mol % de O_2 . Este nível de contaminação, em geral, não é detectável nos difratogramas de raios X e considerando-se que o material foi seco ao ar e que a fusão foi realizada simultaneamente à desidratação da amostra, este resultado é bastante satisfatório. Nos processos convencionais de obtenção de fluoretos utilizando bifluoreto de amônio é sempre necessário o aquecimento do material a temperaturas acima de 600°C em uma atmosfera fluorinante para eliminação dos resíduos de reação e dos oxifluoretos. No caso da síntese de nanocristais pouca atenção se dá ao nível de contaminação desses materiais.

Figura 5-31. Diagrama de fases do sistema $\text{YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [91]

O uso de ácido fluorídrico (HF) ou de outra fonte de flúor que não introduzisse elementos indesejados como a amônia, poderia ser uma alternativa ao uso do NH_4HF_2 . No entanto, o manuseio de HF requer cuidados extras devido ao seu alto poder de corrosão. Além disso, reagentes de pureza maior poderiam minimizar a formação de carbono que deixa o pó tratado escurecido na superfície, e que deve ser descartado, diminuindo o rendimento no caso em que cristalitos maiores sejam utilizados (Figura 5-32). Isto ocorre frequentemente no caso dos fluoretos uma vez que não se podem calcinar esses materiais ao ar [92].

Figura 5-32. Exemplos de sínteses (a) antes e (b) após tratamento térmico, quando obtêm coloração mais escura.

5.2 Obtenção de KY_3F dopados com terras raras

5.2.1 KY_3F simplesmente dopado

As amostras dopadas foram obtidas utilizando as proporções ideais dos reagentes determinadas acima, quando o dopante não estava disponível na forma de cloreto, o óxido respectivo dissolvido em HCl foi utilizado. Sínteses de $\text{KY}_3\text{F}:\text{Tm}(0,5 \text{ mol}\%)$ e $\text{KY}_3\text{F}:\text{Nd}(1,3 \text{ mol}\%)$ foram obtidas com sucesso, ou seja, com a formação de uma única fase tanto na síntese quanto após o tratamento térmico (Figura 5-33 a e b).

Figura 5-33. Difrátogramas dos nanopós de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Tm}$ (0,5%) e $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Nd}$ (1,3%): a) como sintetizada; e b) após o tratamento térmico.

Uma síntese do KY₃F dopado com Tb³⁺ foi efetuada para obtermos um material que pudesse ser estudado quanto à sua sensibilidade à radiação gama. Foram utilizadas as proporções ideais dos reagentes e a porcentagem de térbio utilizada foi de 0,4 mol%. Tanto na síntese quanto após o tratamento térmico a 600°C, observou-se a formação de uma única fase, como esperado (Figura 5-34).

Figura 5-34. Difratogramas do nanopó de KY₃F:Tb³⁺: a) como sintetizado; e b) após o tratamento térmico a 600°C.

Além destas sínteses, foi sintetizado KY₃F:Er (2 mol%) com uma pequena diferença da proporção ideal de reagentes: 2,8 KF + 3YCl₃ + 8,1 NH₄HF₂ (ao invés de 3 KF e 9 NH₄HF₂). Esta síntese foi separada em 2 partes: uma foi lavada somente com água e outra lavada com uma solução de NH₄HF₂, testando o método descrito nas referências 93 e 94. Esta última síntese apresentou uma fase secundária não identificada (Figura 5-35-a) com um pico mais evidente em torno de 18,4°. Este resultado pode ser devido a resquícios de compostos do NH₄HF₂ que reagiram com o líquido sobrenadante. Após tratamento térmico a 600°C, observou-se a formação de YF₃ pela presença de picos em 25 e 43°. (Figura 5-35-b) o que significa que havia NH₄Y₃F₁₀ na síntese. Não foi possível quantificar o YF₃ devido à falta de intensidade dos picos desta fase.

Figura 5-35. Difratomogramas do nanopó de KY₃F₁₀:Er(2%): a) Antes do tratamento térmico b) Após o tratamento térmico.

Uma síntese contendo 2 mol% de európio foi efetuada com as proporções estequiométricas dos reagentes (K:Y:F=1:3:10) e mais uma vez comprovou que a necessidade do método desenvolvido para as sínteses puras. O material obtido foi seco após a centrifugação de três formas diferentes para verificar se poderia ocorrer alguma alteração estrutural da rede: sobre a placa aquecedora, lavagem com metanol e evaporação sobre superfície morna e aquecimento por microondas. O melhor resultado foi obtido com o aquecimento sobre a placa aquecedora pois esta foi a amostra que proporcionalmente perdeu

menos água (adquirida durante o processo de síntese) durante o tratamento térmico. Resultados de DRX (Figura 5-36-a) mostram que não houve nenhuma alteração de estrutura devido aos diferentes métodos de secagem ou seja, os difratogramas são idênticos com picos alargados (devido ao pequeno tamanho de cristalitos) e referentes ao KY₃F.

Após o tratamento térmico do KY₃F:Eu (2 mol%), os difratogramas tornaram-se estreitos (Figura 5-36-b) e foi possível observar a presença de picos adicionais do YF₃ e não houve mudança nas proporções das fases, o que indica que o método de secagem também não interferiu na relação KY₃F/NH₄Y₃F₁₀.

Figura 5-36. Difratogramas de nanocristais de KY₃F:Eu (2%) a) antes do tratamento térmico b) após o tratamento térmico.

Uma segunda síntese de KY₃F:Eu (3 mol%) feita com estequiometria próxima à ideal: 3KF + 1,5 Y₂O₃ (ou 3YCl₃) + 8 NH₄HF₂, ou seja K:Y:F= 1:1:16,3, foi realizada. Como as sínteses, quando eram centrifugadas, tinham aspecto gelatinoso foi efetuado um experimento para obter uma placa de KY₃F:Eu (3 mol%). O nanopó condensou-se depois de seco formando uma pastilha e com ela foi possível obter o espectro de emissão do európio. Na Figura 5-37 são apresentados os difratogramas da amostra antes (aparentemente monofásica) e após o tratamento térmico, onde apareceu a segunda fase YF₃ com uma porcentagem em massa de 0,08%. Como a quantidade de fase secundária era pequena, esta síntese foi utilizada inicialmente para realizar alguns experimentos de espectroscopia pois este íon é utilizado como sonda estrutural [95, 96, 97] utilizando a sua emissão, que é sensível ao campo cristalino do sítio dentro do qual ele está inserido.

Figura 5-37. Difrátograma do KY₃F:Eu (3 mol%) antes a após o tratamento térmico

5.2.2 Síntese do KY3F triplamente dopado com Yb³⁺, Nd³⁺ e Tm³⁺

Estudos anteriores mostraram que a emissão no azul do Tm³⁺ pelo fenômeno de conversão ascendente (*upconversion*) no cristal de KY3F:Yb:Nd:Tm tem intenso sinal de emissão quando utilizados de 10 a 20 mol% de Yb³⁺, 1,3 mol% de Nd³⁺ e 0,5 mol% de Tm³⁺. O nanopó foi preparado com 10 mol% de Yb³⁺, 1,3 mol% de Nd³⁺ e 0,5 mol% de Tm³⁺ utilizando os óxidos de terras raras dissolvidos em HCl, e soluções quentes de KF e NH₄HF₂ nas proporções ideais determinadas pela rota descrita no início deste capítulo. Na Figura 5-38 são apresentados os difratogramas antes (c) e após o tratamento térmico a 600°C (a). Em ambos só há picos referentes ao KY3F.

Uma síntese de KY3F:Yb:Nd:Tm com 50 mol% de itérbio, 1,3 mol% de Nd³⁺ e 0,5 mol% de Tm³⁺ (Figura 5-38-b) também foi realizada. A intenção, neste caso, foi verificar se era possível a dopagem com grandes quantidades de itérbio sem alterar a estrutura cristalina do composto, uma vez que não foi possível obtê-la através da síntese por fusão [98]. A estrutura cristalina do composto KYb₃F₁₀ é isomórfica ao KY3F a baixas temperaturas e tem uma transição de fase em torno de 955°C para uma estrutura supostamente hexagonal, ainda não bem caracterizada. Pelo fato de não envolver altas temperaturas, a transição de fase que poderia ocorrer quando inseríssemos mais do que 20 mol% de itérbio, no caso do método de co-precipitação não existe. Esta hipótese foi confirmada e foi possível obter um material monofásico.

Figura 5-38. Difratogramas dos nanopós de KY3F:Yb:Nd:Tm antes e após o tratamento térmico a 600°C.

Os parâmetros de rede dos compostos obtidos nesta secção são resumidos na Tabela a seguir. Não há variações substanciais nos valores dos parâmetros de rede dos nanopós sintetizados e dopados com baixas concentrações de terra rara, quando comparados com aqueles do monocristal. Os nanocristais dopados com itérbio, apresentam parâmetros de rede menores que o do monocristal, porém sem correlação com a concentração deste dopante. Era esperado que o cristal contendo 50 mol% de Yb apresentasse parâmetros de rede menores, já que o raio iônico do Yb (0,985 Å) é menor que o do Y (1,019 Å).

Após tratamento térmico nota-se que os parâmetros de rede dos nanocristais são, em geral, menores que aqueles dos monocristais. Provavelmente a diminuição da relação área/volume dos nanocristais tenha influenciado a reorganização dos átomos na rede com uma menor influência dos defeitos superficiais. A perda dos resíduos da reação também deve ser considerada neste comportamento. Observa-se também que os parâmetros de rede dos nanocristais dopados com Yb seguem o comportamento esperado.

Tabela 11- Parâmetros de rede e TMC dos nanocristais de KY₃F dopados e codopados, calculados pelo método de Rietveld.

Dopantes	Parâmetros de rede (Å)	TMC (nm)	Parâmetros de rede amostras tratadas (T=600°C) (Å)	TMC (nm)
Monocristal puro	11,553 (1) [31]			
Nanopó puro	11,544 (1)	9	11,538(1)	49
Nd	11,560(1)	12	11,515(1)	198
Tm	11,548(1)	8	11,525(1)	363
Tb	11,554(1)	16	11,536(1)	78
Er	11,555(1)	8	11,526(1)	222
Eu (3%)	Polifásica	-	11,546(1)	51
Yb(10%) Nd Tm	11,499(1)	11	11,515(1)	156
Yb(50%) Nd Tm	11,522(2)	9	11,480(1)	64

5.3 Caracterização com relação ao tamanho e forma dos cristalitos

O tamanho e morfologia das partículas foram investigados com o objetivo de relacionar estas características com o processo de síntese, efeitos do tratamento térmico e luminescência do material. Todas as amostras sem tratamento térmico (como sintetizadas) observadas por microscopia eletrônica apresentaram formato quase esférico com pequenas flutuações em seu tamanho.

Por causa do tamanho muito reduzido das amostras como sintetizadas só puderam ser observadas com o uso de microscópio eletrônico de transmissão e o tamanho das partículas foram estimados em torno de 10 nm (Figura 5-39). Devido à aglomeração dos nanocristais não foi possível elaborar estatísticas com relação à distribuição de tamanhos mas as micrografias foram úteis para verificar a forma e tamanho de partículas em cada síntese. Também em decorrência da aglomeração, as tentativas de medir o diâmetro das partículas por DSL (espalhamento dinâmico de luz) não resultaram coerentes pois os tamanhos medidos não eram os dos nanocristais mas sim dos aglomerados, apesar das tentativas de diluição das amostras.

5.3.1 Síntese KY₃F:Tb

O tamanho avaliado pela micrografia da Figura 5-39 (~10nm) está de acordo com o tamanho médio de cristalito obtido pela análise de difração de raios X para esta amostra, a qual teve seu diâmetro médio calculado como 11nm pelo método single line e 16 nm por Rietveld.

As micrografias obtidas por observação no microscópio eletrônico de varredura são apresentadas na Figura 5-40 e ilustram o resultado do tratamento térmico a 600°C sobre a amostra. Observam-se partículas com tamanhos variados (de até 240nm), em um estágio de coalescência avançado, podendo ser considerado como início da sinterização. O tamanho médio das nanopartículas, obtido pelo ajuste do difratograma de raios X usando o método de Rietveld, resultou em um tamanho médio de 78 nm.

Figura 5-39. Micrografias (MET) de várias regiões do nanopó obtido na síntese de $\text{KY}_3\text{F:Tb}^{3+}$.

Figura 5-40. Micrografias (MEV) da amostra de $\text{KY}_3\text{F:Tb}^{3+}$ após tratamento térmico a 600°C

5.3.2 Síntese de KY₃F:Nd

A seguir, são apresentadas as micrografias da síntese de KY₃F:Nd sem tratamento térmico e tratada a 100°C, 400°C, 500°C, 550°C e 600°C. Em termos de forma e tamanho, aparentemente não houve mudanças na síntese KY₃F:Nd quando ela sofreu tratamento térmico a 100°C, mas é perceptível que elas ficaram um pouco mais aglomeradas, provavelmente devido a uma pequena perda de água e difusão de átomos na superfície.

Figura 5-41. Micrografias (MET) da amostra de KY₃F:Nd sem tratamento térmico

Figura 5-42. Micrografias (MET) da amostra de KY₃F:Nd após tratamento térmico a 100°C.

Com o tratamento térmico a 400°C a síntese KY3F:Nd teve seu diâmetro aumentado. Pelas micrografias da Figura 5-43 percebe-se que os nanocristais já chegam a ter diâmetro da ordem de 20 nm, praticamente o dobro do tamanho original sem tratamento térmico.

Figura 5-43. Micrografias (MET) da amostra de KY3F:Nd após tratamento térmico a 400°C.

Nas Figura 5-45Figura 5-44 são exibidas algumas micrografias do nanopó de KY3F:Nd após passar por tratamento a 500°C. Há partículas de vários tamanhos oscilando entre muito pequenas (~30nm) e médias (~140nm). Percebe-se que a esta temperatura de tratamento o processo de coalescência já está bastante avançado.

Figura 5-44. Micrografias (MEV) da síntese dopada com Nd^{3+} com tratamento térmico a 500°C .

Na Figura 5-45 podem ser observadas as micrografias desta síntese quando tratada a 550°C . Já é possível observar o facetamento das partículas assemelhando-se à estrutura cúbica do KY_3F e o tamanho já atinge valores da ordem de 300nm .

Figura 5-45. Micrografias (MEV) da amostra dopada com Nd^{3+} após ser submetido a tratamento térmico com temperatura de 550°C .

Quando tratado a 600°C , o pó sofreu sinterização, já está em pequenos blocos micrométricos (Figura 5-46) e apresenta características espectroscópicas semelhantes a um cristal volumétrico, como será mostrado no subcapítulo sobre caracterização espectroscópica.

Figura 5-46. Micrografias (MEV) do nanopó de $\text{KY}_3\text{F:Nd}^{3+}$ após ser submetido a tratamento térmico com temperatura de 600°C .

Os tamanhos médios dos cristalitos obtidos pelos ajustes dos difratogramas de raios X utilizando o método de Rietveld mostram que acima de 400°C os cristalitos crescem de forma muito mais significativa devido à difusão dos íons propiciada pelo aumento de

temperatura. Inversamente há uma diminuição dos parâmetros de rede com valores menores do que aqueles relatados para o monocristal que é de 11,553 (1) Å (ICSD n° 409303). Este comportamento não é usual e possivelmente está relacionado à perda dos compostos adsorvidos na superfície dos nanocristais e à reorganização da rede cristalina, com consequente diminuição dos defeitos. A Tabela 12 resume a evolução do tamanho médio dos cristalitos e do parâmetro de rede, do KY3F:Nd³⁺, em função da temperatura de tratamento térmico.

Tabela 12. Tamanho médio de cristalitos e parâmetros de rede em função da temperatura de tratamento térmico do nanopó dopado com neodímio.

Temperatura (°C)	TMC (nm)	Parâmetro de rede (Å)
25	12	11.560(1)
150	12	11.534(1)
280	11	11.525 (1)
400	14	11.531 (1)
500	73	11.528(1)
550	198	11.515(1)

5.3.3 Síntese KY3F:Er

Os nanocristais de KY3F:Er apresentaram o mesmo formato que as demais sínteses e tamanho médio parecido. A micrografia, obtida por microscopia eletrônica de transmissão ilustra bem o formato das partículas.

Figura 5-47. Micrografia (MET) de nanocristais de KY₃F:Er como sintetizada

Após tratamento a 600°C, esta síntese aparentemente ficou como aquela dopada com neodímio, em pequenos blocos e de grãos micrométricos (Figura 5-48).

Figura 5-48. Micrografias (MEV) da síntese dopada com Er³⁺ submetida a tratamento térmico com temperatura de 600°C

Na Tabela 13 são apresentados os valores calculados de tamanho médio de cristalitos pelos métodos de Single Line (SL) e Rietveld. Os valores flutuam e não obedecem ao crescimento da temperatura de tratamento térmico até os 280°C. Pelo método de Single Line

não foi possível calcular o tamanho médio de cristalito da amostra tratada a 600°C, pois os valores para a largura a meia altura do pico de difração do material padrão de Y₂O₃ e dos picos analisados são muito próximos e por isso, é utilizado o valor calculado por Rietveld. Os valores da microdeformação obtidos (da ordem de 10⁻³) indicam que há poucas distorções na rede, o que aponta para um alto grau de cristalinidade das amostras.

Tabela 13. Valores de TMC e microdeformação dos nanocristais dopados com érbio, em função da temperatura de tratamento térmico.

Temperatura (°C)	TMC (nm)	Método	Microdeformação (SL) $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} (10^{-3})$
25	7	SL	0,0
100	9	SL	10,6
150	8	SL	0,0
280	9	SL	10,6
400	10	SL	6,8
500	210	SL	1,2
600	222	Rietveld	

5.3.4 Síntese KY3F:Yb(10%):Nd:Tm

A síntese de KY3F: Yb(10%):Nd(1,3%):Tm(0,5%) teve os tamanhos médios de vários tratamentos térmicos determinados por Single Line e Rietveld. Desde a amostra sem tratamento (TA) até a tratada a 400°C observou-se que não houve aumento significativo no tamanho médio dos cristalitos. Os valores da microdeformação obtidos (da ordem de 10⁻³) indicam que há poucas distorções na rede, ou seja, que as amostras apresentam um alto grau de cristalinidade.

Tabela 14. Valores de TMC dos nanocristais de KY₃F:Yb(10):Nd:Tm em função da temperatura do tratamento térmico.

Temperatura (°C)	TMC (nm)	Método	Microdeformação (SL)
			$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} (10^{-3})$
25	11	SL	5,3
280	11	SL	5,3
400	11	SL	5,6
475	25	SL	0,0
500	17	SL	2,8
550	139	SL	0,5
600	156	Rietveld	

Amostras desta síntese foram observadas ao microscópio eletrônico de varredura, e apresentam as mesmas características dos nanopós obtidos nas sínteses anteriores: a amostra como sintetizada está na forma de aglomerados de partículas bem menores e a amostra tratada a 600°C já se mostra coalescida (Figura 5-49)

Figura 5-49. Micrografias (MEV) dos nanocristais de KY₃F: Yb:Nd:Tm como sintetizada e após tratamento térmico a 600°C.

5.4 Caracterização espectroscópica dos nanocristais de KY₃F dopados com íons de terras raras

Inicialmente várias tentativas de dispersar as amostras sintetizadas em solventes como metanol, etanol, clorofórmio, etileno glicol e DMSO (dimetilsulfóxido) foram infrutíferas. A aglomeração das partículas ocorre já durante a centrifugação e é muito difícil separá-las pelos métodos utilizados neste trabalho. Certamente um estudo mais minucioso possa levar à desaglomeração destes nanocristais porém, este não foi o escopo deste trabalho e pode servir como sugestão para trabalhos futuros.

Utilizando o DMSO foi possível obter os espectros de emissão de nanocristais dopados com Nd³⁺ e Eu³⁺ somente. Isto pode ter sido possível porque o európio tem poucas ramificações nos seus níveis de energia e o neodímio, porque tem alta seção de choque de absorção. Optou-se então por realizar os experimentos com o material na forma de pó, porém como a intensidade de emissão era muito baixa para os nanopós sintetizados, foi realizado o estudo da variação da eficiência de emissão com o tamanho da nanopartícula. Os espectros de absorção das amostras dopadas só puderam ser adquiridos com os materiais na forma de pó e utilizando reflexão difusa (R).

Com as amostras na forma de pó, foi possível realizar um estudo mais completo das propriedades espectroscópicas para os nanocristais de KY₃F simplesmente dopados com Nd³⁺, Er³⁺, e Eu³⁺ e os processos de conversão ascendente em nanocristais triplamente dopados com Yb³⁺, Nd³⁺ e Tm³⁺. Estas propriedades espectroscópicas foram comparadas, quando possível, com aquelas dos cristais volumétricos (monocristais) obtidos por resfriamento normal em estudos anteriores [99].

5.4.1 KY₃F:Nd³⁺

O espectro de absorção óptica do Nd³⁺ nos nanocristais de KY₃F mostrado nas Figura 5-50-a e Figura 5-50-b (o efeito de espalhamento, o qual aumenta para comprimentos de onda menores, foi subtraído) foram comparados com o medido pelo mesmo método para um cristal de KY₃F:Nd (1.3 mol%). Observou-se, em comparação com a estrutura medida para o cristal, que há perda de detalhes da estrutura das transições, como por exemplo a transição ⁴I_{9/2} para o nível ⁴F_{5/2} centrada em 802 nm onde pode ser verificada a presença dos dois picos mais intensos centralizados em torno de 800 nm e a perda dos picos laterais da transição.

Este efeito indica que a técnica de medida por refletância difusa aplicada a cristais da ordem de dezenas de microns produz uma atenuação relativamente pequena da intensidade da luz espalhada, a qual é muito intensa para o nanopó com diâmetros da ordem de 10 – 20 nm. Deste modo, o espectro de refletância do nanopó torna-se centrado nas transições mais intensas, porém desprovido dos detalhes das transições entre níveis sub-Stark menos intensas.

Figura 5-50. Espectro de absorção do nanopó, sem tratamento térmico e na forma de pastilha, e do cristal de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Nd}$ (1,3 mol%) para comparação.

O espectro de emissão destas nanopartículas dispersas em DMSO, pode ser observada abaixo (Figura 5-51). Pode-se notar que a estrutura das transições $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ e $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ estão mais bem resolvidas neste espectro quando comparada com aquela obtida

do nanopó diretamente, porém não foi possível a dispersão das amostras tratadas, nem em DMSO nem nos solventes citados anteriormente.

Figura 5-51. Espectro de emissão de nanopó (sem tratamento térmico) de $\text{KY}_3\text{F}:\text{Nd}^{3+}$ (1,3 mol%) disperso em DMSO, utilizando uma excitação laser pulsada (4 ns) em 802 nm ($E \sim 240 \mu\text{J}$).

O espectro de emissão do Nd^{3+} nos nanocristais de KY_3F sob excitação laser (direta) em 802 nm (10 mJ) foi medido sob forma de pó após vários tratamentos térmicos como é mostrado na Figura 5-52, observou-se um aumento considerável da intensidade de emissão do nível $^4\text{F}_{3/2}$, o qual é proporcional à temperatura do tratamento térmico do nanopó.

Figura 5-52. Espectro de emissão do Nd^{3+} de nanocristais de KY_3F_{10} na forma de pó sob excitação laser (direta) em 802 nm (10 mJ) medido após vários tratamentos térmicos.

Em termos de estrutura, o espectro obtido a partir do pó sem tratamento térmico é idêntico ao do cristal volumétrico mas há ocorrência de um pico em 869nm na amostra tratada a 400°C (Figura 5-52) com intensidade maior que os demais. De acordo com resultados anteriores [99], este pico não faz parte da estrutura de níveis do íon Nd^{3+} quando inserido na matriz de KY_3F_{10} e é devido a uma emissão decorrente da reabsorção destes íons, que ocorre entre o nível $^4\text{F}_{3/2}$ e o nível $^4\text{I}_{9/2}$ (Figura 5-53). Este efeito foi detectado também no NaYF_4 , segundo a referência 100, a qual relata que este efeito foi grande o suficiente para que ele fosse retirado das análises.

Figura 5-53. Esquemas de níveis de energia do Nd³⁺ exemplificando a sua reabsorção em 870nm

Medidas do tempo de decaimento do nível $^4F_{3/2}$ do Nd³⁺ foram efetuadas observando-se a curva do decaimento da emissão em 886 nm através da excitação direta com laser pulsado em 802 nm para os nanopós não tratados e tratados termicamente a $T = 150, 280, 400$ e 550°C . Os resultados são exibidos na Figura 5-54, onde podemos observar que o decaimento do nanopó não tratado é muito curto ($26 \mu\text{s}$) e não exponencial e que o tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico que é consequentemente proporcional ao aumento do tamanho médio dos cristalitos. O decaimento torna-se exponencial para o nanopó tratado a 550°C ($\tau = 388 \mu\text{s}$).

Figura 5-54. Medidas do tempo de decaimento do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} em nanopó de $KY_3F_{10}:Nd$ (1,3 mol%) após tratamentos térmicos a $T = 150, 280, 400$ e 550 °C utilizando-se excitação laser pulsada em 802 nm (13 mJ, 4 ns, 10 Hz) e observando-se a emissão em 886 nm.

Os ajustes das curvas de decaimento do nível $^4F_{3/2}$ foram efetuados utilizando-se a Eq. 21 do tipo Inokuti-Hirayama válida para um decaimento não exponencial, no qual o íon excitado pode transferir sua energia a um íon aceitador (idêntico ou não) no estado fundamental, através da interação dipolo-dipolo.

$$I(t) = A \exp(-\gamma \sqrt{t} - t/t_1) \quad (21)$$

onde γ ($s^{-1/2}$) é o parâmetro de transferência de energia entre íons Nd^{3+} (*cross-relaxation*) e t_1 é o tempo característico exponencial do decaimento podendo incluir ou não efeitos de migração da excitação entre os estados $^4F_{3/2}$. O tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ foi obtido pela integração da curva de decaimento ajustada de acordo com a Eq. 22

$$\tau = \frac{1}{A} \int_0^{\infty} I(t) dt \quad (22)$$

Os valores dos parâmetros ajustados e os valores do tempo de vida integrado (τ) do nível $^4F_{3/2}$ estão relacionados na Tabela 15.

Tabela 15. Parâmetros de ajuste do decaimento luminescente do nível $^4F_{3/2}$ (Nd^{3+}) nos cristalitos de KY3F:Nd (1,3 mol%):em função da temperatura de tratamento térmico do nanopó.

Parâmetros de ajuste do decaimento luminescente				
Temperatura (°C)	γ ($s^{-1/2}$)	t_1 (ms)	R^2	τ (μs) (integrado)
TA	298 ± 1.3	1.0 ± 0.02	0.999	26
150	238 ± 1.6	1.0 ± 0.02	0.995	39
280	117 ± 1.3	1.0 ± 0.03	0.991	121
400	83 ± 0.5	1.2 ± 0.02	0.999	224
550	14 ± 0.2	0.51 ± 0.01	0.999	388

O efeito de diminuição da eficiência de luminescência do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} observado nas Figura 5-54 e Figura 5-55, devido à relaxação cruzada (*cross-relaxation*) entre íons de Nd^{3+} (um íon no estado excitado transferindo para outro no estado fundamental) indica que ocorre um forte gradiente de concentração de íons Nd^{3+} do centro para a superfície da nanopartícula. Este gradiente de concentração deve diminuir com o aumento do tamanho médio dos cristalitos induzido pelo tratamento térmico a temperaturas maiores do que 400°C, sendo que a $T = 550^\circ C$ a distribuição de íons de Nd^{3+} deve ser randômica como observada no monocristal. Na Figura 5-55 a eficiência de luminescência, em função da temperatura de tratamento térmico, foi obtida pela equação $\eta_{\ell} = 100 \times \tau / \tau (550^\circ C)$ e o ajuste foi feito para os pontos experimentais, que mostram um comportamento quadrático (expoente ~2). Para obter os valores da eficiência, foi utilizada como parâmetro a eficiência do nanopó tratado a 550°C (τ 550°C) pois ele apresenta luminescência comparável ao cristal volumétrico crescido por fusão, onde os defeitos de superfície e presença de compostos que interferem nos processos luminescentes são mínimos.

Figura 5-55. Eficiência relativa (%) de luminescência do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} nos cristalitos de $KY_3F:Nd$ (1,3%) em função da temperatura de tratamento térmico.

Além disso, o efeito de migração de íons de Nd^{3+} pode estar relacionado não somente ao crescimento das partículas, mas também aos efeitos de difusão que ocorrem em baixas temperaturas de tratamento térmico (até 280°C) nas quais não há crescimento de tamanho desses nanocristais (Figura 5-56) mas ainda assim, observa-se o aumento da eficiência de luminescência sem o aumento das partículas (Figura 5-55).

Figura 5-56. Diâmetro médio de partículas do $KY_3F:Nd^{3+}$ em função da temperatura de tratamento térmico. O crescimento das partículas é, efetivamente, iniciado a partir de 400°C.

Outros fatores que não podem ser desprezados e que podem contribuir para o comportamento observado acima são: presença dos compostos de H_2O e NH_4^+ adsorvidos na superfície da nanopartícula, observados na secção 1 [101] e que são praticamente eliminados entre 400 e 500°C; defeitos de superfície em partículas com tamanhos em torno de 10 nm [102] ; estrutura cristalina, entre outros. Na literatura há vários relatos sobre a influência destes compostos no decaimento da luminescência, como já mencionado no capítulo introdutório desta tese [19].

Os valores das taxas de relaxação cruzada entre os íons Nd^{3+} excitados no estado $^4\text{F}_{3/2}$ e o estados fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ foram calculados usando-se a relação $1/\tau = 1/\tau_i + W_{\text{CR}}$, onde τ é o tempo de vida integrado do nível $^4\text{F}_{3/2}$ medido para o nanocristal (dependente de T), τ_i é o tempo de vida do nível $^4\text{F}_{3/2}$ medido para o cristal (*bulk*) cujo valor é 550 μs e W_{CR} é a taxa de relaxação cruzada dependente de T. Para um processo de primeira ordem, a concentração de defeitos varia exponencialmente com o tempo, numa temperatura T fixa. Da seguinte forma:

$$N(t) = N_0 \exp(-\alpha t); \quad \alpha = 1/\tau_{\text{relax}}; \quad \tau_{\text{relax}} = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (23)$$

onde N_0 é a concentração inicial de defeitos, τ_{relax} é o tempo de relaxação (para T fixo), E é a energia de ativação (eV) do processo, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin (K) e t é o intervalo de tempo correspondente ao tratamento isotérmico à temperatura T. Podemos escrever também

$$N(t, T) = N_0 \exp(-t/\tau_0 \exp(-E/kT)) \quad (24)$$

que será considerada como a função que descreve a variação da concentração de íons Nd^{3+} no nanocristal de $\text{KY}_3\text{F:Nd}$ devido o tratamento térmico do nanopó. Como a taxa de relaxação cruzada W_{CR} é dependente do quadrado da concentração de Nd^{3+} , podemos descrever a dependência da taxa de relaxação cruzada do estado excitado $^4\text{F}_{3/2}$ (Nd^{3+}) como

$$W_{\text{CR}}(T) = W_0 \exp(-a \times \exp(b/T)) \quad (25)$$

onde W_0 , a e b são os parâmetros de ajuste.

A curva sólida da Figura 5-57 foi obtida pelo ajuste dos valores experimentais da taxa de relaxação cruzada $W_{CR}(s^{-1})$ obtidos a partir da eficiência de luminescência ($^4F_{3/2}$), utilizando-se a Equação (25) (Arrhenius), onde obtivemos os parâmetros ajustados $W_0 = 38828 \pm 1921 s^{-1}$, $a = 85.6 \pm 49.1$ e $b = 2179 \pm 302$ K. Sabendo-se que $b = E / k$, onde $k = 8.333 \times 10^{-5}$ eV/K obtivemos o valor da energia de ativação $E = 0.184$ eV ($R^2 = 0.996$). O presente modelo atribui o crescimento da luminescência do nível $^4F_{3/2}$ com o aumento da temperatura do tratamento térmico do nanopó devido a uma mudança gradual na distribuição inicial dos íons Nd^{3+} no nanocristal (10-13 nm) tornando-a mais homogênea, pela migração dos íons Nd^{3+} induzida pela difusão das vacâncias de ítrio com movimento migratório da superfície para o interior do nanocristal. Esse efeito tende a reduzir o efeito de tensão superficial existente e consequentemente reduz o processo de relaxação cruzada entre íons de Nd^{3+} de modo a aumentar a probabilidade de luminescência do nível $^4F_{3/2}$ como se observa nos resultados da Figura 5-57.

Figura 5-57. Gráfico da taxa de relaxação cruzada do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} em função da temperatura de tratamento térmico. A curva ajustada aos pontos experimentais dá os parâmetros da equação de Arrhenius.

O tratamento térmico a partir de $100^\circ C$ ativa a migração de vacâncias de ítrio de modo que os íons de Nd^{3+} possam migrar pela rede cristalina pela reação de captura dessas vacâncias que estão presentes em maior concentração junto à superfície do nanocristal. O

valor da energia de ativação (E) encontrada no ajuste experimental (0.184 eV) é compatível com valores obtidos experimentalmente em medidas de difusão iônica de íons Ag^{++} em cristais $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ (0.198 eV), íons Li^+ em $\alpha\text{-AgI}$ (0.198 eV), íons de Au^+ em KCl (1 eV) e íons Pb^{++} em PbI_2 (1.29 eV) [103].

5.4.2 $\text{KY}_3\text{F:Er}^{3+}$

O espectro de absorção dos nanocristais de $\text{KY}_3\text{F:Er}$ (2mol%) foram obtidos também utilizando-se o material na forma de pastilha e os níveis de energia relativos às transições ópticas foram identificadas e são relacionados na Figura 5-58.

Figura 5-58. Espectro de absorção do nanopó após tratamento térmico a 100°C (pastilha) de $\text{KY}_3\text{F:Er}$ (2 mol%). Transições partindo do nível $^4\text{I}_{15/2}$ para os demais níveis indicados acima de cada pico.

Figura 5-59. Espectro de emissão do nanopó (após tratamento térmico a 600°C) de KY₃F₁₀:Er (2 mol%) utilizando-se uma excitação laser pulsada (4 ns) em 486.8 nm (E~214 μJ).

O tempo de decaimento do nível $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} nesses nanocristais na forma de pó foi medido utilizando-se a excitação laser pulsada em 975 nm. As medidas foram efetuadas em nanopós não tratado e tratados termicamente a $T = 280, 400, 500$ e $600^\circ C$. Os resultados são mostrados na Figura 5-60, sendo que as intensidades da emissão em 1500 nm foram normalizadas para comparação dos efeitos produzidos pelos diversos tratamentos térmicos do nanopó. Pode-se observar que o tempo de decaimento do Er^{3+} em 1500 nm torna-se não exponencial e diminui acentuadamente para o nanopó não tratado termicamente ($\gamma_1 = 149 \text{ s}^{-1/2}$ e $\tau_1 = 1,23 \text{ ms}$) em relação ao nanopó tratado a $T = 600^\circ C$, que exibe decaimento exponencial com $\tau_1 = 14,4 \text{ ms}$. Ao examinar o tempo de subida da curva de luminescência em 1500 nm (Figura 5-60) que corresponde ao tempo de vida do segundo estado excitado do Er^{3+} ($^4I_{11/2}$), verifica-se que este também diminui drasticamente para o nanopó não tratado termicamente, para o qual $\tau_2 = 0,91 \text{ μs}$, enquanto que para o nanopó tratado a $600^\circ C$ o valor do tempo de vida é $\tau_2 = 3,12 \text{ ms}$.

Figura 5-60. Medidas do tempo de vida da emissão do estado $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} em 1500 nm nos nanocristais de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Er}$ (2 mol%) na forma de pó sob excitação laser pulsada em 975 nm ($E \sim 13$ mJ).

O gráfico da Figura 5-61 mostra o efeito de diminuição do tempo de vida integrado dos estados excitados $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} nos cristalitos em função do tratamento térmico dos nanopós.

Figura 5-61. Efeito de redução dos tempos de vida dos primeiros estados excitados luminescentes a) ⁴I_{11/2} e b) ⁴I_{13/2} do íon Er³⁺ nos cristalitos de KY₃F:Er (2 mol%) em função da temperatura do tratamento térmico do nanopó.

O efeito de redução dos tempos de vida dos níveis ⁴I_{11/2} e ⁴I_{13/2} do Er³⁺ com a diminuição da temperatura do tratamento térmico do nanopó indica que ocorre uma transferência de energia destes estados excitados do Er³⁺ para um centro aceitador presente principalmente na região próxima à superfície das nanopartículas. Essa impureza pode ser o íon OH⁻ (substitucional ao íon de flúor) que possui uma absorção vibracional ($n = 0 \rightarrow n = 1$) ressonante com a transição eletrônica ⁴I_{11/2} $\rightarrow$ ⁴I_{13/2} com máximo em 2750 nm e uma absorção vibracional de segundo harmônico ("overtone") ($n = 0 \rightarrow n = 2$) aproximadamente ressonante com a transição eletrônica ⁴I_{13/2} $\rightarrow$ ⁴I_{15/2} do Er³⁺ com máximo em 1550 nm.

Espectros de absorção para amostras puras obtidos na região de 2500 nm a 5000 nm revelaram a presença de água adsorvida na superfície dos cristalitos, fato que confere a

possibilidade dos cristalitos incorporarem íons OH^- substitucionais ao flúor da rede cristalina mais próxima à superfície das nanopartículas. Neste caso, espera-se que o processo de “*quenching*” da luminescência do estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ (emissão em 2750 nm) seja mais acentuado do que o processo de *quenching* do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ cuja emissão ocorre em 1550 nm. Esse efeito comparativo é observado nos resultados mostrados na Figura 5-61 onde podemos observar que o efeito de *quenching* da emissão do estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ ocorre já para temperaturas abaixo de 600°C, pois o tempo de vida cai por um fator ~ 3 a TT 500°C, enquanto o tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ permanece constante entre TT 500°C e TT 600°C.

5.4.3 KY3F: Eu^{3+}

Os níveis mais intensos na região do visível do íon Eu^{3+} apresentada pela amostra dopada com 3 mol% estão indicados na Figura 5-62. Não foi possível diferenciar todos os níveis devido à falta de resolução do espectro, deve-se ressaltar que neste caso a amostra é bifásica e portanto não se pode descartar a influência da fase YF_3 que pode conter íons de Eu^{3+} incorporados à sua estrutura.

Figura 5-62. Espectro de absorção de nanocristais de $\text{KY}_3\text{F}:\text{Eu}$ (3mol%) obtido por refletância difusa em esfera integradora.

A amostra de KY3F dopada com 2 mol% de európio, quando excitada em 466nm (nível fundamental 7F_0 para o excitado 5D_2) apresentou emissão no visível e seu espectro é apresentado na Figura 5-63, onde estão identificados os níveis responsáveis por cada pico de emissão.

Figura 5-63. Espectro de emissão de nanopó (sem tratamento térmico) de KY3F:Eu³⁺ (2 mol%) utilizando uma excitação laser pulsada (4 ns) em 466 nm (E~210 μJ).

O tempo de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu³⁺ em nanocristais de KY3F dopado com 3 mol% de Eu³⁺ foi medido na forma de nanopó utilizando-se a excitação laser pulsada em 465 nm. As medidas foram efetuadas em nanopó não tratado e também após um tratamento térmico a 500°C. Os resultados são mostrados na Figura 5-64, o bombeamento foi efetuado utilizando-se a excitação laser pulsada em 465 nm -10 mJ, 4 ns, 10 Hz- e observando-se a emissão em 620 nm. Podemos observar que o tempo de decaimento do Eu³⁺ em 620 nm torna-se levemente não exponencial para o nanopó não tratado termicamente ($\gamma_1 = 7 \text{ s}^{-1/2}$ e $\tau_1 = 11 \text{ ms}$ e um tempo de vida integrado igual a 6,7 ms) em relação ao nanopó tratado a T = 500°C que exibe decaimento exponencial com $\tau_1 = 9,5 \text{ ms}$. Os tempos de vida do estado 5D_0 apresenta-se ligeiramente menor para o nanopó não tratado termicamente com valores $\tau = 6,2 \text{ ms}$, menor do que o tempo de vida medido para o nanopó tratado a T = 500°C.

Figura 5-64. Medidas do tempo de decaimento do nível 5D_0 do íon Eu^{3+} em nanopó de $\text{KY}_3\text{F}:\text{Eu}$ (3 mol%) efetuado sem tratamento térmico (nanopó) e após o tratamento térmico a $T = 500^\circ\text{C}$.

Este resultado indica uma pequena influência que pode estar associada aos defeitos presentes na superfície ou água adsorvida nela. Porém, esta interação não é forte o bastante para deslocar o tempo de decaimento do nível 5D_0 consideravelmente.

5.4.4 Processo de conversão ascendente em nanocristais de KY_3F triplamente dopados com Yb^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+}

O espectro de absorção do nanopó como sintetizado e tratado nas temperaturas especificadas foi obtido por medidas de refletância difusa utilizando um porta amostra com janela de CaF_2 (Figura 5-65).

A diminuição da intensidade da luz refletida pela superfície da amostra diminuiu à medida que o tamanho dos cristalitos aumentou e não há uma explicação plausível para este fenômeno que provavelmente está associado à compactação da amostra, ao aumento da transmissão dos cristalitos ou mesmo pela formação de um filme de material com carbono em torno dos cristalitos.

Figura 5-65. Espectros de absorção do $KY_3F_{10}:Yb(10\%):Nd(1,3\%):Tm(0,5\%)$ tratado a diferentes temperaturas

Outro fenômeno foi observado no espectro de absorção em relação às bandas referentes aos níveis $^4F_{7/2}$ e $^4S_{3/2}$ (Figura 5-66-a) foram observados dois picos extras na banda de absorção centrados em 734 e 743 nm e um pico extra na banda de absorção dos níveis $^4F_{5/2} + ^2H(2)_{9/2}$ centrado em 798 nm (Figura 5-66-b). Estes picos desapareceram à medida que a amostra foi sendo aquecida e a partir de 400°C o espectro é similar ao de um monocrystal triturado e com as concentrações de dopantes similares e obtido nas mesmas condições que as do nanopó (Figura 5-66). Os espectros foram normalizados para melhor observação deste fenômeno. Uma explicação plausível para este fato seria aquela relacionada com os defeitos de superfície que é sabido ocorrer para nanopartículas da ordem de 10nm e que modificam o campo cristalino local e desta forma podem influenciar a distribuição dos níveis dos íons de Nd^{3+} localizados na superfície.

Os espectros de emissão do Tm^{3+} na região do visível (400 – 800 nm) foram medidos para os nanocristais de KY_3F triplamente dopados com Yb^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+} nas concentrações nominais de 10; 1,3 e 0,5 mol%, respectivamente para o nanopó sem tratamento térmico e também após tratamentos térmicos até 550°C para verificar o efeito no processo de luminescência com o aumento do tamanho dos cristalitos induzido pelo tratamento térmico.

A Figura 5-67 mostra o diagrama esquemático dos níveis de energia envolvidos nos processos de transferência de energia de excitação inicialmente localizada nos íons de Nd^{3+} e Tm^{3+} , estados excitados $^4\text{F}_{3/2}$ e $^3\text{H}_4$, respectivamente induzido pela excitação laser em 802 nm (seta vertical sólida ascendente).

Figura 5-66. Espectros de absorção do nanopó de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Yb}(10 \text{ mol}\%):\text{Nd}(1,3 \text{ mol}\%):\text{Tm}(0,5 \text{ mol}\%)$ relativos aos níveis a) $^4\text{F}_{7/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ e b) $^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{H}(2)_{9/2}$, após tratamentos térmicos a 400 e 500°C e comparados com os espectros da amostra sintetizada e de um monocristal com concentrações de dopantes similares.

Figura 5-67. Diagrama esquemático dos níveis de energia envolvidos nos processos luminescentes do íon de Tm^{3+} por conversão ascendente (Up_1 e Up_2) nos nanocristais de $\text{KY}_3\text{F}:\text{Yb}:\text{Nd}:\text{Tm}$.

Estudos anteriores [98] mostraram que a excitação laser em 802 nm no cristal $\text{KY}_3\text{F}:\text{Yb}:\text{Tm}:\text{Nd}$ induz uma interação dipolar de troca de energia entre os íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} e posteriormente entre os íons de Yb^{3+} e o Tm^{3+} induzindo a população do estado excitado $^1\text{G}_4$ do íon de Tm^{3+} que gera uma luminescência no azul com máximo de emissão em 479 nm. Com base nesses estudos produziu-se o nanopó de $\text{KY}_3\text{F}:\text{Yb}$ (10mol%):Nd (1.3mol%):Tm (0.5mol%) a fim de se obter um material cristalino em escala nanométrica capaz de gerar emissão luminosa no azul sob excitação no infravermelho em 970 nm.

A Figura 5-68 mostra os espectros de emissão por conversão ascendente do íon Tm^{3+} medidos após tratamento a 400, 500 e 600°C e, para comparação, no cristal volumétrico sob excitação laser pulsada em 802 nm.

Figura 5-68. Espectro de emissão do nanopó de $KY_3F_{10}:Yb^{3+}$ (10 mol%): Nd^{3+} (1,3 mol%): Tm^{3+} (0,5 mol%) tratado a diferentes temperaturas, utilizando a excitação laser pulsada (4 ns) em 806 nm ($E \sim 5.4$ mJ).

A foto da Figura 5-69 mostra o pó de $KY_3F_{10}:Yb^{3+}$ (10 mol%): Nd^{3+} (1,3 mol%): Tm^{3+} (0,5 mol%) sendo bombeado no infravermelho (802 nm) e emitindo no azul. A luz do laser de excitação passa através da lente e a emissão é captada pelo detector (bastão metálico da foto) posto logo à frente do suporte para o pó.

Figura 5-69. Foto mostrando parte do arranjo experimental e a luminescência no azul do $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Yb}^{3+}$ (10 mol%): Nd^{3+} (1,3 mol%): Tm^{3+} (0,5 mol%) quando excitado em 806nm

Figura 5-70. Crescimento da intensidade de emissão por conversão ascendente em 482 nm após o tratamento térmico do nanopó de KY_3F_{10} triplamente dopado.

Se relacionarmos a intensidade de emissão obtida acima, calculando a área sob a curva da emissão dos picos em torno de 460, 470 e 479 nm em função do tamanho médio de cristalitos, obtidos a partir da análise por difração de raios X, obtemos uma relação linear

(Figura 5-71). Comparando o aumento da luminescência com o tamanho médio das partículas, é possível fazer um ajuste por uma reta com coeficiente de inclinação (*slope*) 449, aproximadamente, o que indica uma forte dependência linear da emissão em função do diâmetro médio das nanopartículas.

Figura 5-71. Dependência da intensidade de emissão do KY3F:Yb(10 mol%):Nd(1,3 mol%):Tm(0,5 mol%), retirada da área dos picos em 560,470 e 479nm x tamanho dos cristalitos.

A Figura 5-72 mostra os transientes de luminescência medidos para o monocrystal, para o nanopó (sem tratamento térmico) e para uma amostra de nanopó após o tratamento térmico (TT) a 550 °C. Os ajustes do transiente de luminescência (azul) do nanopó foram efetuados utilizando-se a equação (26) ou (27). O gráfico apresentado na figura foi obtido sob excitação laser pulsada em 802 nm com energia média por pulso de 13.8 mJ (10ns) com intensidade média de 6 MW/cm² por pulso. As intensidades de emissão em 479 nm foram normalizadas para comparação dos efeitos produzidos no nanopó cristalino não tratado e sob tratamento térmico a 550°C. Nesta figura é possível observar que o nanopó possui um transiente de luminescência em 479 nm muito mais curto do que o monocrystal destacando-se dois pontos relevantes nesse mecanismo:

1) O tempo do estado excitado ¹G₄ é muito mais curto no nanopó sem tratamento térmico ($t_3 = 1.8 \mu s$) comparado ao do cristal (*bulk*) onde $t_3 = 473 \mu s$;

2) Um segundo processo de conversão ascendente ocorre no nanopó envolvendo a interação entre os estados diretamente excitados $\text{Nd}^{3+}(^2\text{F}_{3/2})$ e o $\text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4)$ com constante de tempo t_1 que compete com a interação observada anteriormente no cristal (*bulk*) entre os estados excitados $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$ e $\text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4)$ com constante de tempo t_2 .

$$I_1(t) = A \exp(-t/t_1) + B \exp(-t/t_2) - (A+B) \exp(-t/t_3) \text{ para } t_3 < t_1, t_2 \quad (26)$$

$$I_2(t) = A \exp(-t/t_1) + B \exp(-t/t_3) - (A+B) \exp(-t/t_2) \text{ onde } t_2 < t_1, t_3 \quad (27)$$

Os parâmetros t_1 e t_2 correspondem aos tempos característicos dos processos de conversão ascendentes e t_3 corresponde ao tempo de decaimento do nível $^1\text{G}_4$ do Tm^{3+} .

Figura 5-72. Transiente temporal de luminescência em 479 nm do estado excitado $^1\text{G}_4$ do íon Tm^{3+} medido para o monocristal e nanopó de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Yb}:\text{Nd}:\text{Tm}$ induzido por processo de conversão ascendente.

A Figura 5-73 mostra as curvas experimentais e os ajustes efetuados para os nanopós após tratamentos térmicos até 550°C . Os ajustes foram efetuados utilizando-se as Equações 28 ou 29 que consideram a soma e subtração de curvas exponenciais relativas à subida e

descida do transiente temporal de luminescência, sendo a subida devido aos processos de conversão ascendente (Up_1) $Nd^{3+}(^4F_{3/2}) \times Tm^{3+}(^3H_4)$ e (Up_2) $Yb^{3+}(^2F_{5/2}) \times Tm^{3+}(^3H_4)$ e a descida devido ao decaimento do estado excitado 1G_4 do íon Tm^{3+} .

Figura 5-73. Medidas do tempo transiente de luminescência do nanopó KY₃F:Yb:Nd:Tm em $\lambda = 479$ nm sob excitação laser pulsada ($E = 13$ mJ) em 802 nm após os tratamento térmicos a 300, 400 e 475°C.

Verifica-se, portanto, uma mudança na ordem das exponenciais para o nanopó não tratado termicamente, sendo que o tempo de decaimento do nível 1G_4 torna-se muito curto ($\sim 2 \mu s$) comparado ao do nanopó tratado (550°C) cujo decaimento (1G_4) é de 457 μs .

Consequentemente o tempo de subida do transiente nesse caso será da ordem de 2 μ s e o decaimento será composto pelos dois processos de conversão ascendentes: $\text{Nd}(^4\text{F}_{3/2}) \times \text{Tm}(^3\text{H}_4)$ (Up_1) com $t_1 = 47 \mu\text{s}$ (78%) e $\text{Yb}(^2\text{F}_{5/2}) \times \text{Tm}(^3\text{H}_4)$ (Up_2) com $t_2 = 366 \mu\text{s}$ (22%).

A Figura 5-74 reúne as principais curvas experimentais num só gráfico para evidenciar o forte efeito temporal que ocorre no transiente de luminescência por conversão ascendente registrado sob excitação laser em 970 nm. As intensidades de emissão em 479 nm foram normalizadas para comparação dos efeitos produzidos pelos vários tratamentos térmicos do nanopó a 400, 475 e 550°C.

Figura 5-74. Medidas do tempo de vida do estado $^1\text{G}_4$ do íon Tm^{3+} no nanopó de $\text{Yb}(10):\text{Nd}(1.3):\text{Tm}(0.5): \text{KY}_3\text{F}_{10}$ excitado por conversão ascendente (upconversion) sob excitação laser pulsada em 802 nm com energia media por pulso de 13.8 mJ (4ns, 10 Hz).

A Tabela 16 apresenta os valores dos parâmetros de ajustes (“*fittings*”) efetuados utilizando-se as Equações 26 ou 27 para os nanopós tratados termicamente até 550°C.

Tabela 16: Parâmetros de ajuste obtidos utilizando-se as Equações (26 ou 27) e a contribuição dos processos de conversão ascendentes envolvidos na luminescência no azul (479 nm) sob excitação laser em 970 nm para o nanopó de KY₃F:Yb:Nd:Tm, após vários tratamentos térmicos.

Parâmetros de ajuste e contribuição dos processos de conversão ascendente						
Temperatura	A	B	t ₁ (μs) (Nd x Tm)	t ₂ (μs) (Yb x Tm)	t ₃ (μs) (¹ G ₄)	R ²
TA	0.923	0.257	47 ± 0.2 (78%)	365 ± 3 (22%)	1.77 ± 0.02	0.996
300 °C	0.830	0.381	116 ± 2 (69%)	489 ± 4 (31%)	5.34 ± 0.02	0.998
400 °C	0.817	0.742	168 ± 4 (52%)	580 ± 8 (48%)	34.4 ± 0.3	0.999
475 °C	1	0.999	277 ± 9 (50%)	449 ± 4 (50%)	79.6 ± 0.5	0.999
550 °C	3.80	3.72	453 ± 20 (33%)	314 ± 15 (67%)	456 ± 18	0.996

TA= temperatura ambiente = pó sem nenhum tratamento térmico

Com base nos resultados exibidos na Tabela 16 foram construídos os gráficos da Figura 5-75. Na Figura 5-75(a) observa-se que o tempo de vida (t₃) do estado excitado ¹G₄ do Tm³⁺ aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico de 1.8 μs (pó sem tratamento) para t₃ = 456 μs para T = 550°C. Isso mostra que a eficiência de luminescência relativa do nível ¹G₄ aumenta de 100 x (1.8/473) = 0.38% (nanopó não tratado) para 100 x (456/473) = 96% (após tratamento a 550°C). Também observa-se que o tempo característico (t₁) do processo de conversão ascendente (Nd x Tm) aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico enquanto que sua contribuição diminui de 78% (pó sem tratamento) para 33% após T = 550°C.

Finalmente observa-se que o tempo (t₂) característico da interação Yb × Tm sofre uma alteração com aumento e decréscimo do seu valor, talvez em função do processo de interação tipo “cross-relaxation” do [Tm³⁺(¹G₄) : Nd³⁺(⁴I_{5/2})] × [Tm³⁺(³H₄) : Nd³⁺(⁴F_{3/2})],

processo também responsável pelo decréscimo observado do tempo de vida (t_3) do nível 1G_4 do Tm^{3+} .

Baseado nas observações experimentais e nos valores dos parâmetros de ajustes da Tabela 16 é possível concluir que os efeitos observados indicam que a concentração do íon de Nd^{3+} esta modificada nos nanocristais sem tratamento térmico de tal forma que ocorre um forte gradiente de concentração em direção à superfície da nanopartícula, possibilitando dessa forma a presença (78%) da interação direta entre os íons excitados de $Tm^{3+}(^3H_4)$ e o $Nd^{3+}(^4F_{3/2})$ (Up_1) em competição com a interação $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ (Up_2) (22%).

Figura 5-75. Gráficos dos valores dos tempos característicos t_1 (1G_4), t_2 ($Nd \times Tm$) e t_3 ($Yb \times Tm$) obtidos nos ajustes dos transientes de luminescência por conversão ascendente em função da temperatura dos tratamentos térmicos do nanopó de $KY_3F_{10}:Yb:Nd:Tm$. (c) Curva da eficiência de luminescência do nível 1G_4 do Tm^{3+} em 479 nm nos cristalitos de KY_3F_{10} .

Por outro lado, esta forte interação entre o íon de Nd^{3+} e o Tm^{3+} faz com que o processo reverso de relaxação cruzada entre eles diminua o tempo de vida do nível 1G_4 e, por consequência, também a sua eficiência de luminescência no azul como observado. O

efeito do tratamento térmico faz com que os cristalitos aumentem seu tamanho e, consequentemente, o gradiente de concentração do íon de Nd^{3+} tende a diminuir nos cristalitos maiores ($T > 400^\circ\text{C}$) fazendo com que o tempo de vida do nível $^1\text{G}_4$ aumente bem como sua eficiência de luminescência no azul aproximando-se do valor medido para o monocristal com as mesmas concentrações dos três dopantes. A distribuição dos três íons Nd^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+} torna-se mais randômica à medida que o tamanho do cristalito aumenta com o tratamento térmico do nanopó.

5.4.5 Emissão do nível $^3\text{F}_4$ do Tm^{3+}

Para verificar as características do processo de transferência de energia Yb^{3+} para o Tm^{3+} , medidas do tempo de decaimento do nível $^3\text{F}_4$ do Tm^{3+} foram efetuadas para os cristalitos de KY_3F triplamente dopados com $\text{Yb}(10):\text{Nd}(1,3):\text{Tm}(0.5)$ observando-se o decaimento da emissão em 1900 nm induzida pela excitação do íon Yb^{3+} em 970 nm para os nanopós tratados termicamente a $T = 150, 280, 400$ e 550°C . Os resultados são mostrados na Figura 5-76, onde podemos observar que o tempo de decaimento do nível $^3\text{F}_4$ do Tm^{3+} em 1900 nm permanece constante com $\tau \sim 2$ ms nos vários nanopós não tratado e tratados termicamente até 550°C indicando que não ocorre transferência de energia para centros aceitadores ou defeitos presentes na região superficial das nanopartículas.

No entanto observa-se uma diminuição no tempo característico de transferência de energia do Yb^{3+} excitado (doador) para o íon de Tm^{3+} (aceitador) de $216\mu\text{s}$ observado após o tratamento térmico do nanopó a 600°C para $34\mu\text{s}$ observado para o nanopó sem tratamento térmico, excitados pela transferência de energia do $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ induzida pela excitação laser pulsada em 970 nm ($E \sim 13$ mJ, 4ns, 10 Hz). As intensidades da emissão em 1900 nm foram normalizadas para comparação dos efeitos produzidos pelos diversos tratamentos térmicos do nanopó a 400, 475 e 600°C (ver resultados exibidos na Figura 5-76). Esse resultado indica que ocorre um desvio da distribuição randômica de íons de Yb^{3+} e Tm^{3+} nas nanopartículas de modo que a distância média entre esses íons diminui à medida que se desloca do centro da nanopartícula para a superfície. Esse efeito provoca a diminuição do tempo de transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ e tende a aumentá-lo com o crescimento dos cristalitos induzido pelo tratamento térmico, sendo que a 600°C tem-se uma distribuição aproximadamente randômica com um tempo característico de transferência $\sim 216\mu\text{s}$ (este

tempo característico aproxima-se do valor medido para um cristal de Yb(5 mol%):Nd(1,3 mol%):Tm(0,5 mol%) de 364 μ s).

Figura 5-76. Medidas do tempo de vida do estado excitado 3F_4 do íon Tm^{3+} em 1900 nm nos cristalitos de KY3F na forma de nanopó. A figura (a) mostra o transiente de emissão medido para um cristal de KY3F:Yb(5):Nd(1,3):Tm(0,5) para comparação.

5.5 Estudo preliminar de amostras de KY3F dopadas com Neodímio e Térbio para dosimetria de altas doses

5.5.1 KY3F:Nd

As curvas de emissão TL para diferentes doses medidas foram realizadas num intervalo entre 0,10 kGy e 50 kGy (Figura 5-77), estas apresentam dois picos: um em torno de 180°C que aumenta de intensidade até a dose de 5 kGy e cai bruscamente para dose maiores (Figura 5-77-a); e um segundo pico em torno de 250°C, que aumenta de intensidade proporcionalmente a dose de irradiação. Normalizando-se as curvas pelo seu valor máximo observa-se que a curva relativa a 10kGy apresenta um alargamento do pico em 250°C,

aparentemente há a formação de um terceiro centro, o qual deve ser formado pelo consumo dos centros que anteriormente geravam o pico em 180°C.

Figura 5-77. Resposta TL do nanopó de KY₃F:Nd (1,3 mol%): a) para várias doses; b) mesmas curvas normalizadas pela a máxima intensidade de cada uma delas.

Efetuada a deconvolução das curvas por gaussianas observa-se que esta pode ser a soma de 2 gaussianas para as curvas TL de 0,1 a 5 kGy, o primeiro pico se desloca 186 para 179°C e um segundo pico bem definido em 256°C. A curva relativa à dose de 10 kGy no entanto deve ser composta por 3 gaussianas com picos em 179, 213 e 256°C (Figura 5-78).

Figura 5-78. Deconvolução da curva de emissão TL para o nanopó de KY₃F:Nd obtidas para as doses de irradiação de 1 e 10 kGy.

A curva de luminescência opticamente estimulada foi obtida para duas doses a fim de se verificar se esta seria outra opção ao uso da TL, porém o sinal foi muito pouco intenso quando a amostra foi excitada com um laser de diodo com emissão em 470nm. Isto indica que a energia da luz de excitação não foi suficiente para estimular as cargas metaestáveis armadilhadas dos defeitos produzidos pela radiação (Figura 5-79).

Figura 5-79. Resposta OSL do nanopó de KY₃F:Nd para doses de 0,1 e 10kGy.

A determinação da curva de dose-resposta para este material foi obtida integrando a área sob as curvas de TL, constatou-se que esta apresenta uma sublinearidade e uma saturação a partir de 5 kGy (Figura 5-80) com desvio padrão relativo máximo de 2,3%. No entanto novos experimentos seriam necessários para verificar o comportamento deste material quando irradiado com doses mais baixas.

Figura 5-80. Curvas de dose-resposta TL (área integrada) do nanopó de KY₃F dopado com neodímio trivalente.

Monocristais puros obtidos pelo método de refino por zona em atmosfera fluorinante de HF foram irradiados nas mesmas condições acima para avaliar os centros de cor formados. No espectro de absorção destes cristais foram observadas três bandas, em 260, 537 e 602 nm (Figura 5-81)

Figura 5-81. Espectros de absorção do cristal de KY3F irradiado a diferentes doses

Os centros de cor formados no KY3F ainda são pouco estudados, porém Tselishcheva *et al.* [104] produziram centros de cor em KY3F:Eu (1mol%) utilizando luz ultravioleta com comprimento de onda de 266 nm. Estes autores determinaram que logo no início da irradiação são formados centros F, os quais apresentam uma banda larga de absorção centrada em 400 nm, que migram pela rede para formar centros F₂ em 545 nm e 625 nm (centros de impurezas associados ao Eu³⁺). Bandas formadas em comprimentos de ondas menores não puderam ser detectadas devido à presença do Eu na rede, o qual absorve em comprimentos de onda menores que 320 nm.

O centro F consiste de um elétron localizado numa vacância de íon halogênio. O elétron é mantido preso à vizinhança da vacância pelas forças eletrostáticas do restante do cristal. Os centros F₂ são formados por duas vacâncias de flúor adjacentes com dois elétrons nelas aprisionados e os centros de impureza são aqueles que têm um cátion diferente daqueles que compõem a rede, posicionados na vizinhança de um ou mais centros F.

No caso do cristal de KY3F puro, em princípio, centros de impureza trivalentes não devem ser formados, já que este cristal foi sintetizado usando YF₃ com 99,9% de pureza.

Então, levou-se em consideração os centros de cor formados em cristais puros de YLF [105], LLF [106] LiF [105] e CaF₂ [107] e tentativamente atribuiu-se: a) a banda em torno de 260 nm devido a absorção de centros Vk, os quais são formados por dois íons de flúor vizinhos da rede cuja distância entre eles é menor do que a observada entre íons da rede e que partilham um buraco (ausência de elétron) aprisionado, então essa configuração corresponderia a um íon molecular negativo; b) a banda em 602 nm devido a absorção de centros F₂⁺, que seriam duas vacâncias adjacentes compartilhando um elétron. Esta escolha se deve ao fato que centros Vk, nos cristais citados acima, absorvem em comprimentos de onda menores que aquele dos centros F e os centros F₂⁺ absorvem em comprimentos de onda ligeiramente acima daqueles dos centros F₂.

Um monocristal de KY3F:Nd (1,3mol%) foi irradiado com uma dose de 10kGy (Figura 5-82-a) e com exceção da banda presente em torno de 244nm, duas novas bandas são formadas, uma em torno de 383 nm e a outra em torno de 1050 nm. Na (Figura 5-82-b o background foi subtraído para melhorar a visualização dos centros formados. Não foi encontrada literatura relacionada com a formação de centros de cor em cristais de KY3F:Nd, assim é possível inferir que estes centros sejam devido a centros F estabilizados por íons de Nd. A cinética de formação destes centros poderá ser tema de um estudo futuro, com a irradiação do cristal com doses menores.

Figura 5-82. Espectro de absorção do KY3F:Nd irradiado com 10Kgy a) com background e b) subtraído o background.

5.5.2 KY3F:Tb

Pastilhas de nanopó de KY3F:Tb foram irradiadas com as mesmas doses de radiação gama e as curvas de emissão TL foram obtidas (Figura 5-83), estas apresentam dois picos: um em torno de 190°C que aumenta de intensidade até a dose de 5 kGy e cai para doses maiores (Figura 5-83-a); e um segundo pico em torno de 258°C, que aumenta de intensidade proporcionalmente à dose de irradiação. Neste nanopó aparentemente não há a formação de novos centros. A curva dose-resposta destes nanocristais (Figura 5-83-b) é semelhante à do KY3F:Nd.

Figura 5-83. Resposta TL (a) e curva dose- resposta do nanopó de KY3F:Tb (b)

A curva de luminescência opticamente estimulada também foi obtida para doses de 0,1 e 10kGy e intensidade neste caso também foi baixa para ser utilizada como alternativa à TL (**Figura 5-84**).

Figura 5-84. Curva OSL do KY3F:Tb

A dose mínima detectável das amostras foi determinada pelo estudo da variabilidade do sinal TL obtido das amostras não irradiadas. É definida pelo cálculo do triplo do desvio padrão apresentado em cinco medidas de doses médias da amostra não irradiada e é expressa em unidades de dose absorvida. Os valores obtidos para os nanopós de KY3F:Nd e KY3F:Tb foram de 8,0 e 0,15 Gy respectivamente.

Para a determinação da reprodutibilidade de resposta TL foram utilizadas cinco amostras, submetidas cinco vezes ao mesmo procedimento de irradiação com ^{60}Co (1 kGy) e leitura TL.

O fator de calibração de cada uma das amostras foi obtido pelo quociente entre o valor da dose absorvida e o valor médio da sua resposta. A reprodutibilidade dos resultados nesta experiência é dada pelo coeficiente de variação percentual (CV%), que é o quociente entre o desvio padrão das medidas e a média das medidas de cada amostra. Os valores máximos apresentados foram de 7,71% para o nanopá de KY3F:Nd e de 6,56% para o KY3F:Tb. O resultado $CV_{\text{Máx}}$ (%) satisfatório para ser considerado um material dosimétrico é de até 10%, o que mostra que o KY3F dopado com neodímio e com térbio estão dentro do intervalo satisfatório para este quesito.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido com sucesso uma rota de síntese de nanocristais de KY₃F puros e dopados com terras raras pelo método de co-precipitação. Pela primeira vez no Laboratório de Crescimento de Cristais do CLA foram sintetizadas nanopartículas esféricas ou levemente ovaladas, com uma distribuição de tamanho homogênea e diâmetros da ordem de 10nm, o que é uma característica muito importante se os nanocristais forem utilizados como marcadores biológicos.

A síntese deste material utilizando o NH₄HF₂ como fonte de flúor é viável, apesar de o processo ser um pouco mais complexo do que se utilizássemos o HF, porém a obtenção de nanopartículas por esta rota é rápida, de baixo custo e ambientalmente correta.

Com relação à síntese e caracterização dos materiais obtidos pode-se concluir principalmente que:

- 1) Para obtenção de KY₃F monofásico, é necessário utilizar excesso de reagentes de aproximadamente 200% de KF e 100% de NH₄HF₂, previamente aquecido para liberação do íon NH₄⁺ que substitui o K⁺ na rede e dá origem ao NH₄Y₃F₁₀;
- 2) A síntese a partir do cloreto ou dos óxidos de terras raras dissolvidos em HCl são duas formas alternativas para a obtenção de KY₃F;
- 3) Os resultados da observação dos pós por microscopia eletrônica confirmaram os tamanhos das partículas calculados utilizando os resultados da difração de raios X; e
- 4) O tratamento térmico dos pós obtidos foi uma ferramenta muito importante para o controle do processo de síntese, pois possibilitou a verificação da existência de fases secundárias, principalmente o YF₃. O aumento de temperatura das amostras propiciou a decomposição do NH₄Y₃F₁₀ (quando presente) e a formação da fase YF₃. O estreitamento dos picos de difração originados do aumento de tamanho dos cristalitos possibilitou a detecção da fase secundária YF₃, que tem picos de difração em ângulos diferentes do KY₃F.

Do ponto de vista da aplicação desses nanocristais em óptica não linear, a caracterização dos nanocristais dopados utilizando a espectroscopia de emissão óptica

resolvida no tempo permitiu uma análise minuciosa e inédita dos efeitos do tamanho dos cristalitos, defeitos de superfície e da absorção dos íons presentes na solução:

- 1) No caso dos nanocristais dopados, os defeitos na superfície das nanopartículas interferem na concentração local de dopantes fazendo com que estes estejam em maior concentração nesta região, acarretando processos de *concentration quenching* diminuindo a eficiência de luminescência. A presença de água adsorvida na superfície também foi detectada através da supressão da luminescência e na diminuição nos tempos de decaimento dos níveis radiativos dos íons dopantes, interferindo nos processos de transferência de energia, pois o íon OH^- pode agir como centro aceitador;
- 2) Com os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, foi detectado o aumento da intensidade de emissão óptica devido ao aumento da homogeneidade na distribuição dos dopantes na rede dos cristalitos quanto à gradual eliminação da água na sua superfície;
- 3) A utilização destes materiais para desenvolvimento de lasers randômicos se mostra promissora, já que nesses dispositivos o tamanho das partículas deve ser da ordem de micrón e assim os nanopós podem ser tratados termicamente de tal forma a obter o tamanho desejado; e
- 4) A aplicação como sensores biológicos, no entanto, requer um estudo mais aprofundado, pois a dispersão do pó em água associada à eficiência da luminescência é um requisito importante. Assim, a funcionalização das partículas para torná-las hidrofílicas com ligantes que favoreçam a luminescência e que sirvam de plataforma para a fixação de macromoléculas biológicas é uma sugestão de trabalhos futuros.

Finalmente, os nanocristais de KY3F apresentaram resultados promissores quanto à sua aplicação como dosímetro de altas doses. No entanto, ainda é necessário um estudo mais aprofundado para determinar todas as suas propriedades dosimétricas, os melhores dopantes e suas concentrações ideais para este tipo de aplicação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 WANG, Y.; HERRON, N. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties *J. Phys. Chem.* v. 95, n. 02, p. 525-532, 1991.
- 2 TAKAGAHARA, T.; TAKEDA, K. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials. *Phys. Rev. B*, v. 46, p. 15578-15581, 1992.
- 3 DABBOUSI, B.O.; RODRIGUEZ-VIEJO, J.; MIKULEC, F.V.; HEINE, J.R.; MATTOUSSI, H.; OBER, R.; JENSEN, K.F.; BAWENDI, M.G. (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites *J. Phys. Chem. B*, v. 101, p.9463-9475, 1997.
- 4 ZHENG, H.; GAO, D.; ZHANG, X.; HE, E.; X. ZHANG. Fluorescence characteristics of Tm^{3+} in different local environments. *J. Appl. Phys.*, v. 104, n. 1, 013506. 2008.
- 5 CHEN, Z.; CHEN, H.; HU, H.; YU, M.; LI, F.; ZHANG, Q.; ZHOU, Z.; YI, T.; HUANG, C. Versatile Synthesis Strategy for Carboxylic Acid-functionalized Upconverting Nanophosphors as Biological Labels. *J. Am. Chem. Soc.* v. 130, n. 10, p. 3023-3029. 2008.
- 6 LEPOUTRE, S.; BOYER, D.; MAHIOU, R. Structural and optical characterizations of sol-gel based fluorides materials: $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$. *Optic. Mater.* v. 28, n. 6-7. p. 592-596. 2006.
- 7 KARBOWIAK, M.; MECH, A.; KŁEPINSKI, L.; MIELCAREK, W.; HUBERT, S. Effect of crystallite size on structural and luminescent properties of nanostructured $\text{Eu}^{3+}:\text{KGdF}_4$ synthesized by co-precipitation method. *J. Alloy Compd.*, v. 400, n. 1-2, p. 67-75. 2005.
- 8 AUBRY, P.; BENSALAH, A.; GREDIN, P.; PATRIARCHE, G.; VIVIEN, D.; MORTIER, M. Synthesis and optical characterizations of Yb-doped CaF_2 ceramics. *Optical Materials*, v. 31, n. 5, p. 750-753. 2008.
- 9 AHRENS, M.; SCHUSCHKE, K.; REDMER, S.; KEMNITZ, E. Transparent ceramics from sol-gel derived elpasolites by cold pressing. *Solid State Sci.*, v. 9, n. 9, p. 833-837. 2007.
- 10 ZHOU, J; LI, F. Upconversion nanophosphors for small-animal imaging. *Chem. Soc. Ver.*, v. 41, p. 1323-1349, 2012.
- 11 SCHÄFER, H.; PTACEK, P.; HICKMANN, K.; PRINZ, M.; NEUMANN, M.; HAASE, M. Investigation of $\text{KYF}_4 : \text{Yb}, \text{Er}$ // KYF_4 Nanocrystals – Mechanism of the KYF_4 Formation. *Russ. J. Inorg. Chem.*, v. 54, n. 12, p. 1914-1920. 2009.
- 12 HASSINGER, C. What Defines Nanomaterials? Prepared by ARCADIS NEDERLAND BV for National Institute for Public Health and the Environment (RIVM). 2012.
- 13 WINTERER, M.; NITSHE, R.; HAHN, H. Local structure in nanocrystalline ZrO_2 and Y_2O_3 by EXAFS. *Nanostruct. Mater.* v. 9, p. 397, 1997.
- 14 BUFFAT, PH.; BOREL, J-P. Size effect on the melting temperature of golden particles. *Phys. Rev. A*. v. 13, n. 6, p. 285-293. 2005.
- 15 NICOLAS, D.; MASENELLI, B.; MÉLION, P.; BERNSTEIN, E.; DUJARDIN, C.; LEDOUX, G.; ESNOUF, C. Structural transition in rare earth oxide clusters. *J. Chem. Phys.* v. 125, p. 171104, 2006.

- 16 NIEPCE, J.-C.; L. PIZZAGALL, L. *Structure and Phase Transitions, em Nanocrystals*. Nanomaterials and Nanochemistry, Editores: C. Bréchnac, P. Houdy, M. Lahman, Springer, 2007. ISBN: 978-3-540-72992.
- 17 DUJARDIN, C.; AMANS, D.; BELSKY, A.; CHAPUT, F.; LEDOUX, G.; PILLONNET, A., Luminescence and Scintillation Properties at the Nanoscale. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* v. 57, n. 03, p. 1348-1354, 2010.
- 18 ZHANG, C.; SUN, L.; ZHANG, Y.; YAN, C. Rare earth upconversion nanophosphors: synthesis, functionalization and application as biolabels and energy transfer donors. *J. Rare Earths*. v.28, n. 06, p. 807-819, 2010.
- 19 HAASE, M.; SCHÄFER, H. Upconverting Nanoparticles Angewandte. *Angew. Chem. Int.* v. 50, p. 5808 – 5829, 2011.
- 20 WANG, Z L; QUAN, Z W; JIA, P Y; LIN, C K; LUO, Y; CHEN, Y; FANG, J; ZHOU, W; CONNOR, C J O; LIN, J. A Facile Synthesis and Photoluminescent Properties of Redispersible CeF_3 , $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$, and $\text{CeF}_3 : \text{Tb}^{3+} / \text{LaF}_3$ (Core / Shell) Nanoparticles. *Chem. Mater.* v. 18, p. 2030-2037, 2006.
- 21 SASSOYE, C.; PATRIARCHE, G.; MORTIER, M. High yield syntheses of reactive fluoride $\text{K}_{1-x}(\text{Y,Ln})_{x\text{F}1+2x}$ nanoparticles. *Op. Mater.*, v. 31, P.1177-1183, 2009.
- 22 ZHU, L.; LIU, Y.; FAN, X.; YANG D.; CAO, X. Facile synthesis and luminescence properties of uniform and monodisperse $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Eu, Ce,Tb) nanospheres. *J. Lumin.*, v. 131, p. 1380-1385, 2011.
- 23 TROTTIER, D.; COUSSEINS, J. C.; DENIS J. P.; BLANZAT, B. Mecanismes de transfert d'nergie $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ dans $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$ (Ln = Y, Lu). *J. Solid State Chem.*, v. 62, p. 386-396, 1986.
- 24 LABEAU, M.; ALEONARD, S. Etude du Systeme KF-YbF_3 . *Mat. Res. Bull.* v. 9, p. 615-624, 1974.
- 25 ALEONARD, S.; LABEAU, M.; LE FUR, Y.; GORIUS, M. F. Etude du Systeme KF-ErF_3 , *Mat. Res. Bull.* v. 8, p. 605-618, 1973.
- 26 CHAMBERLAIN, S. L.; CORRUCINI, L. Paramagnetic properties of cubic $\text{RbSm}_3\text{F}_{10}$ and $\text{KHo}_3\text{F}_{10}$. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 67, p. 710-713, 2006.
- 27 PODBEREZSKAYA, N. V.; POTAPOVA, O. G. ; BORISOV, S.V.; *et al.* Crystal Structure of $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$ Cubic Packing of $[\text{Tb}_6\text{F}_{32}]^{14-}$ POLYANIONS. *J. Struct. Chem.* v. 17, n. 5, p. 815-817, 1976.
- 28 CHAMBERLAIN, S. L.; GANG LUO, L.; CORRUCINI, R. Magnetic ordering in $\text{KDy}_3\text{F}_{10}$: A system containing three orthogonal Ising lattices. *Phys. Rev. B.* v. 67, n. 13, p.134414, 2003.
- 29 KODAMA, N.; WATANABE, Y. Visible quantum cutting through downconversion in Eu^{3+} -doped $\text{KGd}_3\text{F}_{10}$ and KGd_2F_7 crystals. *App. Phys. Lett.* v. 84, n. 21, p. 4141- 4143, 2004.
- 30 CHAMBERLAIN, S. L.; CORRUCINI, L. R. Magnetic ordering in rare-earth fluorides with KY_3F_{10} structure and axial moments. *Phys. Rev. B.* v. 71, n. 2, p. 024434, 2005.
- 31 GRZECHNIK, A.; NUSS,J.; FRIESE, K.; GESLAND, J-Y.; Jansen, M. Refinement of the crystal structure of potassium triyttrium decafluoride, KY_3F_{10} . *Z. Kristallogr.* v. 217, p.460-460, 2002.
- 32 GRZECHNIK, A.;CRICHTON,W.A.; GESLAND, J-Y. Potassium triyttrium decafluoride, KY_3F_{10} , synthesized at high pressures and high temperatures, *Sol. State Sci.*, v. 5, n. 5, p. 757-764, 2003.
- 33 FRIESE, K.; KRUGER, H.; KAHLENBERG, V.; BALIC-ZUNIC, T.; EMERICH, H.; GESLAND, J-Y.; GRZECHNIK, A. Study of the temperature dependence of the structure of KY_3F_{10} . *J. Phys. Condens. Matter*, v.18, p. 2677–2687, 2006.

- 34 DUBINSKII, M.A.; KHAIDUKOV, N.M.; GARIPPOV, I. G.; DEM'YANETS, L.N.; NAUMOV, A. K.; SEMASHKO, V. V.; MALYUSOV, V.A. Spectral-kinetic and Lasing Characteristics of New Nd³⁺-activated Laser Hosts of the KF-YF₃ System. *J. Mod. Optics*, v. 37, n. 8, p. 1355, 1990.
- 35 WELLS, J-P. R.; YAMAGA, M.; HAN, T. P. J.; GALLAGHER, H. G. Infrared absorption, laser excitation and crystal-field analyses of the C_{4v} symmetry centre in KY₃F₁₀ doped with Pr³⁺, *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 12, n. 24, p. 5297–5306, 2000.
- 36 TOSHMATOV, A. D.; AUKHADEEV, F. L.; TEROPILOVKIY, D. N.; DUDKIN, V. A.; ZHDANOV, R.; YAGUDIN, S. I. Fluorine ion mobility in KY₃F₁₀ from NMR and Electric-conductivity data. *Sov. Phys.-Solid State*, v. 30, n. 1, p. 111-118, 1988.
- 37 YAMAGA, M.; HONDA, M.; WELLS, J-P. R.; HAN, T. P. J.; GALLAGHER, H. G. An electron paramagnetic resonance study on Sm³⁺ and Yb³⁺ in KY₃F₁₀ crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 12, n. 40, p. 8727–8736, 2000.
- 38 KOBE, S.; PODMILJSK, B.; MCGUINNESS, P.J.; SARANTOPOULOU, E.; KOLLIA, Z.; VOUREAS, A.; CEFALAS, A.C. A non-destructive determination of the rare-earth ion concentration in laser crystals. *Crystal Eng.* v. 5, n. 3-4, p. 307–315, 2002.
- 39 MARTÍN, I.R.; GUYOT, Y.; JOUBERT, M-F.; ABDULSABIROV, R.Y.; KORABLEVA, S.L.; SEMASHKO, V.V. Stark level structure and oscillator strengths of Nd ion in different fluoride single crystals. *J. Alloy. Compd.* v. 323–324, p. 763–767, 2001.
- 40 AYALA, A. P.; OLIVEIRA, M. A. S.; GESLAND, J-Y.MOREIRA, R. L. Electrical and dielectric investigations of the conduction processes in KY₃F₁₀ crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 10, n. 23, p. 5161-5170, 1998.
- 41 BOULMA, E.; JOUART, J.P.; BOUFFARD, M.; DIAF, DOUALAN, M. J.L.; MONCORGE, R. Laser-induced, Er³⁺ trace-sensitized red-to-blue photon-avalanche up-conversion in Tm³⁺:KY₃F₁₀. *Optic. Mater.* v. 30, n. 7, p. 1028–1032, 2008.
- 42 YOSHIKAWA, A.; KAMADA, K.; NIKL, M.; AOKI, K.; SATO, H.; PEJCHAL, J; FUKUDA, T. Growth and luminescent properties of Pr:KY₃F₁₀ single crystal. *J. Cryst. Growth*, v. 285, n. 4, p. 445-449, 2005.
- 43 ITO, M.; HRAIECH, S.; GOUTAUDIER, C.; LEBBOU, K.; BOULON, G. Growth of Yb³⁺-doped KY₃F₁₀ concentration gradient crystal fiber by laser-heated pedestal growth (LHPG) technique. *J. Cryst. Growth*, v. 310, n. 1, p. 140–144, 2008.
- 44 HEYDE, K.; BINNEMANS, K.; GORLLER-WALRAND, C. Spectroscopic properties of KY₃F₁₀ : Er³⁺. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* v. 94, n. 12, p. 1671-1674, 1998.
- 45 PHAM, A.; LEFAUCHEUR, J.; LUTTS, G.; CHAI, B. OSA *Proc. Adv. Solid-State Lasers*, v. 15 p. 178-184. 1993.
- 46 WELL, S J-P. R.; YAMAGA, M.; HAN, T. P. J.; GALLAGHER, H. G.; HONDA, M. Polarized laser excitation, electron paramagnetic resonance, and crystal-field analyses of Sm³⁺-doped LiYF₄. *Phys. Rev. B*, v. 60 p. 3849-3855, 1999.
- 47 VALERIO, M .E. G.; LIMA, J. F .D.; AYALA, A. P. Computer modelling of intrinsic defects and migration processes in KY₃F₁₀. *Radiat. Eff. Defects Solids*, v. 155, p. 397-401. 2001.
- 48 MAHALINGAM, V.; VETRONE, F.; NACCACHE, R.; SPEGHINI, A.; CAPOBIANCO, J.A. Structural and optical investigation of colloidal Ln³⁺/Yb³⁺ co-doped KY₃F₁₀ nanocrystals. *J. Mater. Chem.*, v. 19, p. 3149-3152, 2009.
- 49 ZHU, L.; MENG, J.; CAO, X. Sonochemical synthesis of monodispersed KY₃F₁₀:Eu³⁺ nanospheres with bimodal size distribution. *Mater. Lett.*, v. 62, p.3007-3009, 2008.

- 50 PANG, T.; CAO, W.; XING, M.; LUO, X.; YANG, X. Design and achieving mechanism of upconversion white emission based on $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ tri-doped KY_3F_{10} nanocrystals, *Optic. Mater.*, v.33, n.03, p. 485-489, 2011.
- 51 ZHANG, J.; CHEN, B.; LIANG, Z.; LI, X.; SUN, J.; ZHONG, R. Interionic cross relaxation and tunable color luminescence in $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Tb}^{3+}$ nano / microcrystals synthesized by hydrothermal approach. *J. Fluorine Chem.*, v. 144, p.1-6, 2012.
- 52 MULLIN, J.W., *Crystallization*, 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, Boston, 2001.
- 53 BUCKLEY, H.E., *Crystal Growth*, Chapman and Hall, London, 1952.
- 54 FENG, W.; SUN, L.; ZHANG, Y.; YAN, C. Synthesis and assembly of rare earth nanostructures directed by the principle of coordination chemistry in solution-based process. *Coord. Chem. Rev.*, v.254, p 1038-1053, 2010.
- 55 BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFREY, G.H.; MENDHAM, J. Vogel, *Análise Inorgânica Quantitativa*. Editora Guanabara dois. 1981.
- 56 RAO, V.J.; BAKARE, P.P. *Ind. J. Pure Appl. Phys.* v.11, p. 442, 1973.
- 57 FEDOROV, P. P.; KUZNETSOV, S. V.; MAYAKOV, M. N.; VORONOV, V. V.; ERMAKOV, R. P.; BARANCHIKOV, A. E.; OSIKO, V. V. Coprecipitation from Aqueous Solutions to Prepare Binary Fluorides. *Russ. J. Inorg. Chem.* v. 56, n. 10, p. 1525-1531. 2011.
- 58 MARTIN, N.; BOUTINAUD, P.; MAHIOU, R.; COUSSEINS, J. -C.; BOUDERBALA, M. Preparation of fluorides at 80°C in the $\text{NaF}-(\text{Y}, \text{Yb}, \text{Pr})\text{F}_3$ system. *J. Mater. Chem.* v. 9, p. 125-128. 1999.
- 59 KUZNETSOV, S. V.; YAROTSKAYA, I. V.; FEDOROV, P. P.; VORONOV, V. V.; LAVRISHCHEV, S. V.; BASIEV, T. T.; OSIKO, V. V. Preparation of nanopowdered $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (M = Ca, Sr, Ba; R = Ce, Nd, Er, Yb) Solid Solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.* v.52, n. 3, p. 315-320, 2007.
- 60 KARBOWIAK, M. ; MECH, A.; BEDNARKIEWICS, A.; STREK, W. Structural and luminescent properties of nanostructured $\text{KGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ synthesis by coprecipitation method. *J. Alloy Compd.* v 380, p. 321-326. 2004.
- 61 CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
- 62 RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.*, v. 22, n. 1, p. 151-152, 1967.
- 63 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallog.*, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- 64 PAIVA-SANTOS, C. O. *Aplicações do método de Rietveld*. Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista - UNESP.
- 65 HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld Method. *J. Appl. Crystallog.*, v. 20, p. 467-474, 1987.
- 66 ANTONIO, S. G. *Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinelho $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparado por Reação de Combustão*. Tese de doutorado. Universidade Estadual Paulista –UNESP, Araraquara, 2006.
- 67 Ichikawa, R. U. *Aplicações do método de Warren-Averbach de análise de perfis de difração*. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo-USP, São Paulo, 2013.
- 68 WUNDERLICH, B. *Thermal Analysis*. Boston, MA: Academic Press Inc., 1990.
- 69 GUTT, W.; MAJUMDAR, A.J. *Differential Thermal Analysis*, Ed. R.C. Mackenzie, Academic Press, Cap. 29, p. 79.1972.
- 70 KOECHNER, W. *Solid-State Laser Engineering*, 2 Ed., Germany, Springer, 1988.

- 71 WYBOURNE, B.G.; *Spectroscopy properties of rare-earth*, Wiley-Interscience, New York, 1965.
- 72 JOUBERT, M-F. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. *Optic. Mater.*, 11, p. 181-203. 1999.
- 73 FÖRSTER, T.; Zeitschrift für Naturforschung Section A, *J. Phys. Sci.*, v. 4, n. 5, p. 321-327, 1949.
- 74 INOKUTI M.; HIRAYAMA H. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence, *J. Chem. Phys.*, v. 43, n. 6, p. 1978-1989, 1965.
- 75 YOKOTA, M.; TANIMOTO, O. Effects of diffusion on energy by resonance, *J. Phys. Soc. Japan*, v. 22, 3, p. 779-784, 1967.
- 76 BURSHTEIN, A.I. Hopping mechanism of energy transfer, *Sov. Phys. JETP*, v.35, n. 5, p. 882-885, 1972.
- 77 VORONKO, Y.K.; MOMEDOV, T.G.; OSIKO, V.V.; SAKUN, V.P.; SHCHERBAKOV, I.A. Nature of nonradiative excitation-energy relaxation in condensed media with high activator concentrations, *Sov. Phys. JETP*, v. 44, n. 2, p. 251-261 1976.
- 78 BONDAR, I.A.; BURSHTEIN, A.I.; KRUTIKOV, A.V.; MEZENTSEVA, L.P.; OSIKO, V.V.; SAKUN, V.P.; SMIRNOV, V.A.; SHCHERBAKOV, I.A. Investigation of the process of relation of electron excitation in crystals for arbitrary relationships between interaction microparameters and concentrations of energy donor and acceptors, *Sov. Phys. JETP*, v. 54, n. 1, p. 45-54, 1981.
- 79 BURSHTEIN, A.I. Concentration self-quenching, *Sov. Phys. JETP*, v. 57, n. 6, p. 1165- 1171 (1983).
- 80 KANG, Z. J.; WANG, Y. X.; YOU, F. T.; LIN, J. H. Hydrothermal Syntheses and Crystal Structure of $\text{NH}_4\text{Ln}_3\text{F}_{10}$ (Ln=Dy, Ho, Y, Er, Tm), *J. Solid State Chem.*, v. 158, n. 2. p. 358-362, 2001.
- 81 CHEETHAM, A.K.; NORMAN, N. The structures of yttrium and bismuth trifluorides by neutron diffraction, *Acta Chem. Scand.*, Series A: 28, 1974.
- 82 MAGUER, J-J COURBION, G. “ Chimie Douce ” Synthesis and ab Initio Structure Determination of $(\text{H}_3\text{O})\text{Yb}_3\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$: A Diamond Type Stacking of UOA_[8]. *J. Solid State Chem.*, v. 128, p. 42-51, 1997. Article n° SC967145.
- 83 PLUMB, R., C.; HORNIG, D., F. Infrared Spectrum, X-Ray Diffraction Pattern, and Structure of Ammonium Fluoride, *J. Chem. Phys.* V.23, p. 947, 1955, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1742153>.
- 84 RUSSO, R. C.; HAENDLER, H. M. Ammonium fluorolanthanates*. *J. Inorg, Nucl. Chem.*, v. 36, p. 763-770, 1974.
- 85 RAJESHWAR, K.; SECCO, A., Ammonium fluorolanthanates: solid state synthesis, infrared spectral and X-ray diffraction data. *Can. J. Chem.* v. 55, p. 2620, 1955.
- 86 SILVA, E N; AYALA, A P; GESLAND, J-Y; MOREIRA, R L. Vibrational spectrum and lattice dynamics of KY_3F_{10} single crystals. *Vib. Spectrosc.*, v.37, p.21-26, 2005.
- 87 BACCAN, N. *Introdução à semi-microanálise qualitativa*. 3ª ed. Editora da Unicamp, 1990.
- 88 SASSOYE, C.; PATRIARCHE, G.; MORTIER, M. High yield syntheses of reactive fluoride $\text{K}_{1-x}(\text{Y}, \text{Ln})_x\text{F}_{1+2x}$ nanoparticles. *Optic. Mater.*, v. 31, P.1177-1183, 2009.
- 89 GESLAND, J-Y, *Cristallogénese de fluorures pour études fondamentales et applications optiques*. Tese de doutorado, França, 1984.
- 90 NIIHARA, K.; YAJIMA, S. Studies rare earth oxyfluorides in the high temperature region. *B. Chem. Soc. Jpn*, v. 45, p. 20-23, 1972.

- 91 SOBOLEV B. P.; FEDOROV, P. P.; SHTEYNBERG, D. B.; SHAKHKALAMIAN, D. G. On the Problem of Polymorphism and Fusion of Lanthanide Trifluorides. I. The Influence of Oxygen on Phase Transition Temperatures*. *J. Solid State Chem.*, 17, 190-199, 1976.
- 92 RANIERI, I. M. *Crescimento de cristais de $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4\text{:Nd}$ ($\text{TR}=\text{Lu}$ ou Gd) dopados com neodímio para aplicações ópticas*. Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.
- 93 MECH, A.; KARBOWIAK, M.; KĘPIŃSKI, L.; BEDNARKIEWICZ, A.; STREK, W. Structural and luminescent properties of nano-sized $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$ synthesised by wet-chemistry route. *J. Alloy Compd.* V. 380, p. 315-320, 2004.
- 94 KARBOWIAK, M.; MECH, A.; BEDNARKIEWICZ, A.; STREK, W.; KĘPIŃSKI, L. Comparison of different $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$ synthesis routes and their influence on its structural and luminescent properties. *J. Phys. Chem. Solids.* v. 66, p.1008-1019, 2005.
- 95 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Berlin: Springer-Verlag, p. 232, 1994.
- 96 COTTON, S. Electronic and Magnetic Properties of the Lanthanides. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, p. 61-83, 2006.
- 97 MORAES, J. R. *Estudo da preparação de microcristais de $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2\text{:TR}^{3+}$ para aplicações fotônicas*. Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.
- 98 LINHARES, H.M.S.M.D. *Síntese e caracterização de cristais de $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{:Yb:Nd:Tm}$ para aplicações ópticas*. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.
- 99 LINHARES, H.M.S.M.D.; LIBRANTZ, A.F.H.; A.F. H.; GOMES, L.; COURROL, L.C.; BALDOCHI, S.L.; RANIERI, I.M. Energy transfer rates and population inversion investigation of $^1\text{G}_4$ and $^1\text{D}_2$ excited states of Tm^{3+} in $\text{Yb:Tm:Nd:KY}_3\text{F}_{10}$ crystals. *J. Appl. Phys.*, v. 109, p.08353, 2011.
- 100 BEDNARKIEWICZ, A.; WAWRZYNCZYK, D.; NYK, M.; STREK, W. Synthesis and spectral properties of colloidal Nd^{3+} doped NaYF_4 nanocrystals. *Optic. Mater.*, v. 33 n. 10, p. 1481-1486, 2011.
- 101 FEDOROV, P.P.; LUGININA, A. A.; KUZNETSOV, S.V.; OSIKO, V.V. Nanofluorides. *J. Fluorine Chem.*, v.132, p.1012–1039, 2011
- 102 CHEN, G.; OHULCHANSKY, T.Y.; KUMAR, R.; ÅGREN, H.; PRASAD, P.N. Ultrasmall Monodisperse $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ Nanocrystals with Enhanced Near-Infrared to Near-Infrared Upconversion Photoluminescence. *ACS Nano*, v. 4, p. 3163-3168, 2010.
- 103 MOTT, N. F.; GURNEY, R. W., Electronic Processes in Ionic Crystals, *Dover Publications, Inc.* New York, 2nd edition (1964).
- 104 TSELISHCHEVA, E.YU.; NAUMOV, A.K.; TSELISHCHEV, D.I.; MOROZOV, O.A.; KORABLEVA, S.L., Optical Properties of UV Induced Color Centers in a $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{:Ce}^{3+}$ Crystal, *Optics and Spectroscopy*, v. 114, n. 6, p. 822–826, 2013.
- 105 Courrol, L.C.; Ranieri, I.M.; Baldochi, S.L.; Samad R.E.; Freitas, A.Z.; Gomes, L.; Vieira Jr., N.D., Study of color centers produced in thulium doped YLF crystals irradiated by electron beam and femtosecond laser pulses, *Optics Commun.*, v. 270, p. 340–346, 2007
- 106 Kaczmarek, S.M.; Bensalah, A.; Boulon, G., γ -Ray induced color centers in pure and Yb doped LiYF_4 and LiLuF_4 single crystals, *Optical Mat.*, v. 28, p. 123–128, 2006
- 107 RAVI, B.G.; RAMASAMY, S.; Status of study of colour centers in calcium fluoride, *Intern. J. Modern Phys.*, v. 6 (17), p. 2809-2836, 1992