

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

**SÍNTESE E DOPAGEM COM ÉRBITO DE FORSTERITA
NANOESTRUTURADA E SUA CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES ÓTICAS**

Rubia Young Sun Zampiva

Tese

Porto Alegre

2017

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

**SÍNTESE E DOPAGEM COM ÉRBIO DE FORSTERITA
NANOESTRUTURADA E SUA CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES ÓTICAS**

Rubia Young Sun Zampiva
Mestre em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Tese

Porto Alegre

2017

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Lúcio Strazzabosco Dorneles- UFSM

Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira- IF-UFRGS

Prof. Dr. Arno Krenzinger - PPGE3M - UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente aos meus pais, minha família, por todo o apoio e suporte durante todo este período de formação, onde tive a oportunidade de construir meu caminho do modo que mais me trouxe plenitude.

Quero agradecer imensamente por todo o apoio que recebi de pessoas especiais que apareceram na minha vida durante este percurso. Agradeço também aos meus orientadores por todo o suporte e aos professores de outras instituições que permitiram a obtenção de vários dos resultados apresentados neste trabalho. Agradeço com grande alegria a parceria dos amigos de longa data que estiveram sempre ao meu lado em todas as situações, além de todos os colegas de laboratório, muitos que após tantos anos trabalhando juntos, se tornaram amigos que levarei para a vida toda.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	6
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	7
3.1.1	Composição Química e Estrutura Cristalina da Forsterita.....	7
3.1.2	Propriedades físico-químicas da forsterita	8
3.2.1	Fenômeno de conversão ascendente.....	12
3.2.1.1	Absorção de Estado Excitado (ESA).....	13
3.2.1.2	Transferência de Energia Conversão Ascendente (TE).....	14
3.2.1.3	Sensibilização Corporativa (CS).....	15
3.2.1.4	Avalanche de Fótons (PA)	16
3.2.1.5	Relaxamento Cruzado (CR)	16
3.3.1	Propriedades Espectroscópicas dos Íons TRs ³⁺	19
3.3.2	Ativadores e sensibilizadores	22
3.3.2.1	Érbio (Er ³⁺)	24
3.3.3	Hospedeiros cristalinos para aplicação ótica	28
3.3.3.1	Forsterita como hospedeiro.....	30
3.4.1	Nanopartículas	32
3.4.1.1	Nanopartículas dopadas com TRs (NPTRs).....	32
3.4.1.2	NPCAs.....	34
3.4.2	Filmes-finos	36
3.4.2.1	Células solares comerciais de silício e seus desafios.....	36
3.4.2.2	Filmes antirreflexivos aplicados a células solares	38
3.4.2.3	Forsterita (Mg ₂ SiO ₄) como recobrimento antirreflexivo.....	39
3.4.2.4	Conversores ascendentes em células solares: Érbio (Er ³⁺) aplicado como conversor ascendente	
	40	
3.4.3	NANOFIOS e <i>Bulk</i>	41
3.4.3.1	Lasers de estado solido.....	41
3.5.1	Síntese por Coprecipitação	45
3.5.2	Síntese por Coprecipitação Reversa (SCR).....	47
3.5.3	Produção de Filmes-Finos por PVD.....	48
3.5.4	Deposição por <i>Sputtering</i>	49
3.5.5	Deposição química a vapor (CVD).....	49
3.5.5.1	Produção de forsterita por CVD.....	51
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
4.1.1	Síntese das nanopartículas de Mg ₂ SiO ₄	54

4.1.2	Síntese das nanopartículas de $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$	55
4.1.3	Produção dos <i>pellets (bulk)</i>	56
4.1.4	Produção de filmes-finos	56
4.1.5	Produção de nanoestruturas de forsterita.....	57
4.2.1	Difração de Raios X (DRX).....	58
4.2.2	Espectroscopia Raman.....	59
4.2.3	Análise de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X- (XPS).....	59
4.2.4	Análise térmicas (ATG/DSC)	59
4.2.5	Determinação da área superficial específica	60
4.2.6	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	60
4.2.7	Microscopia eletrônica.....	60
4.2.8	Espectroscopia e Reflectância difusa UV-vis.....	60
4.2.9	Espectroscopia no Infravermelho Próximo.....	61
4.2.10	Teste de endentação de nanodureza (IHT).....	61
4.2.11	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	62
4.2.12	Elipsometria.....	62
4.2.13	Caracterização de Emissão por Conversão Ascendente	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1.1	<i>Pellets (bulk)</i> produzidos a partir das nanopartículas.....	73
5.1.2	Conclusão sobre Síntese de Nanopartículas de Mg_2SiO_4	76
5.1.3	Nanopartículas de $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$	77
5.1.4	Conclusões da Síntese de Nanopartículas de $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$	95
5.1.5	Filmes Finos	95
5.1.6	Conclusão sobre os filmes finos	100
5.1.7	Nanoestruturas Produzidas por CVD.....	100
5.1.8	Conclusões sobre Nanoestruturas Produzidas por CVD.....	104
6	CONCLUSÕES	106
7	TRABALHOS FUTUROS	107
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ATG- Análise Termogravimétrica
- ATR- Refletância Total Atenuada
- BET- Modelo de Branauer, Emmett e Teller
- CA- Conversão Ascendente
- CR- Relaxamento Cruzado
- CS- Sensibilização Corporativa
- CVD- Deposição Química a Vapor
- DRX- Difração de Raios-X
- DSC- Calorimetria exploratória diferencial
- ED- Difração de Elétrons
- EDS- Espectroscopia de Energia Dispersiva
- ESA- Absorção de Estado Excitado
- FTIR- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
- GSA- Absorção no Estado Fundamental
- IHT- Teste de Endentação de Nanodureza
- IR- Infravermelho
- LASER- Amplificação de luz por emissão estimulada por radiação
- MET- Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- NIR- Infravermelho Próximo
- NPCAs- Nanopartículas para Conversão Ascendente
- NPTR- Nanopartícula Dopada com Terra Rara
- PA- Avalanche de Fótons
- PVD- Deposição Física a Vapor

RAR- Recobrimento antireflexivo

SCR- Síntese por Coprecipitação Reversa

SCS- Síntese por Combustão em Solução

TE- Transferência de Energia para Conversão Ascendente

TEOS- Tetraetil-Ortosilicato

TFD- Terapia Fotodinâmica

TRs- Terras Raras

UV- Ultra Violeta

Vis- Visível

XPS- Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. Número de publicações por ano com a palavra chave “forsterite”, de 2002 até o ano de 2016. Acessado em 21.06.2017 (<http://www.sciencedirect.com>). ...3
- Figura 3.1. Estrutura da célula unitária ortorrômbica da forsterita (Mg_2SiO_4). O magnésio ocupa os sítios M1 e M2, enquanto o silício se encontra no centro dos tetraedros formados por oxigênios O1, O2 e O3 compondo a unidade assimétrica.7
- Figura 3.2. Atividade na estrutura de bandas cristal/dopante. 10
- Figura 3.3. Representação do efeito Stokes e Anti-Stokes. Quando a emissão ocorrem em menores comprimentos de onda, ou seja com maior energia, que a excitação, caracterizamos como emissão Anti-stokes. Quando o comprimento de onda de emissão é maior, ou seja de menor energia, que a excitação, chamamos então de emissão Stokes. 11
- Figura 3.4. Esquema do Mecanismo de ESA. Adaptado de (GONÇALVES, 2016). .14
- Figura 3.5. Esquema do mecanismo de TE. Adaptado de (GONÇALVES, 2016)..... 15
- Figura 3.6. Esquema do mecanismo de CS. Adaptado de (GONÇALVES, 2016). ... 15
- Figura 3.7. Esquema do Mecanismo de PA. Adaptado de (GONÇALVES, 2016). ... 16
- Figura 3.8: Diagrama representando o processo de relaxação cruzada na atividade energética de dois íons Tm^{3+} idênticos. Adaptado de (SIMPHOTEK, 2015)..... 17
- Figura 3.9. Níveis de energia dos íons trivalentes de diferentes TRs (DIEKE; CROSSWHITE, 1963).....20
- Figura 3.10. Diagramas de nível de energia apresentando os processos típicos de CA para (a) Er^{3+} , (b) Tm^{3+} e (c) Ho^{3+} . As setas tracejadas-pontilhadas, pontilhadas e cheias representam excitação, relaxamento multifônon, e processos de emissão, respetivamente. A excitação dos íons ativadores ocorre por transferência de energia ou por excitação direta. (d) Diagramas de níveis de energia e vias de transferência de energia entre Yb^{3+}/Er^{3+} e Yb^{3+}/Ho^{3+} . Adaptado de Zhang (2015).....23

Figura 3.11. Níveis de energia para o íon érbio trivalente, e algumas das mais comuns transições óticas. Adaptado de (GATAK, AJOY ; THYGARAJAN, 1997).	26
Figura 3.12. Esquema da configuração do érbio. Absorção radiativa indicada em preto, emissão radiativa indicada pelas setas coloridas e a emissão não radiativa indicada pelas setas onduladas Adaptado de (FISCHER <i>et al.</i> , 2008).	27
Figura 3.13. Estrutura cristalina da forsterita. Posições cristalográficas do Mg: sítio M1 com simetria espelhada e sítio M2 com simetria inversa.	31
Figura 3.14. Nanoestruturas óticas estudadas e suas respectivas potenciais aplicações.	32
Figura 3.15. Funcionamento de NPTRs aplicadas em TFD e geração de imagens. .	33
Figura 3.16. Efeito do aquecimento induzido pela irradiação <i>laser in vitro</i> e <i>in vivo</i> (a,b). Células HEK 293T depois de 5 minutos de irradiação de <i>laser</i> 980 nm (a) e <i>laser</i> 808 nm (b) Adaptado de (WANG <i>et al.</i> , 2013).	35
Figura 3.17. Sensibilidade das células a emissão de luz solar e a incidência solar ao nível do mar. Adaptado de (TIBA, 2000).	37
Figura 3.18. a) Interferência destrutiva do filme e b) interferência não destrutiva. d_1 é o diâmetro da camada, n_0 , n_1 e n_2 são os diferentes ambientes de reflexão que a luz é exposta até alcançar o semicondutor.	39
Figura 3.19. (1,2) Transmitância espectral da forsterita no vidro (3,4) reflexão da forsterita no silício: (1,3) calculado e (2,3) experimental. Adaptado de SULEIMANOV <i>et al.</i> , 2010.	40
Figura 3.20. Fluxograma da síntese por coprecipitação.	47
Figura 3.21. Modelo de um reator de tubo horizontal para CVD.	50
Figura 4.1. Fluxograma do trabalho realizado no desenvolvimento desta tese.	53
Figura 4.2. Fluxograma da síntese de forsterita por SCR.	55
Figura 4.3. Sistema de CVD na produção por rota padrão.	58
Figura 4.4. Cubetas com amostras em pó de Mg_2SiO_4 com 3% (a), 10%(b) e 20% de Er^{3+} (c).	63

Figura 4.5. a) Fotografia do arranjo de emissão utilizado (vista lateral) e b) Fotografia do arranjo de emissão e posicionamento da amostra (Vista lateral).	63
Figura 5.1. Espectros Raman: a) sólido precipitado, seco a 150 °C e tratado termicamente a b) 400 °C; c) 600 °C and d) 800 °C.	66
Figura 5.2. Análises térmicas a) DSC e b) ATG/ATD do pó precipitado, mostrando todas as mudanças composicionais e estruturais da amostra particulada até a formação da forsterita cristalina.	67
Figura 5.3. Espectro FTIR da amostra em pó tratada em diferentes temperaturas...	69
Figura 5.4. Difratoograma da amostra calcinada em 600 °C e em 800 °C.....	69
Figura 5.5: Imagem por MET do Mg ₂ SiO ₄ : a) nanopartículas (300000x); b) imagem resolvida da rede cristalina apresentando os espaços interplanares; c) Imagem resolvida da rede cristalina indicando as bordas dos cristalitos em contorno tracejado; d) Padrão de difração de elétrons e e) EDS das nanopartículas.....	72
Figura 5.6: <i>Pellets</i> produzidos por prensagem à frio sem polimento, somente compactado (a) e após tratamento térmico (b, c e d).....	73
Figura 5.7: Espectro de transmitância dos pellets de forsterita na faixa do a) UV-vis e b) NIR.....	75
Figura 5.8: a) Nanodureza dos <i>pellets</i> e b) tamanho do cristalito após tratamento térmico.	76
Figura 5.9: Difratoograma das amostras de MgO, Er ₂ O ₃ e Mg ₂ SiO ₄ dopadas entre 0% e 20% de érbio.	78
Figura 5.10: a) Imagem por MET de nanopartículas de Mg ₂ SiO ₄ :Er ³⁺ 10%; b) Estimativa de cálculo do parâmetro de rede da forsterita; c) Análise por ED das nanopartículas.....	79
Figura 5.11. Imagens por a) MEV; b) MET; c) EDS do MET e mapeamento de d) oxigênio; e) silício; f) magnésio; e g) érbio.....	80
Figura 5.12. Análise XPS comparando os espectros de alta resolução das nanopartículas de Mg ₂ SiO ₄ e Mg ₂ SiO ₄ :Er ³⁺ produzidas, e Er ₂ O ₃ comercial.	81

Figura 5.13. Espectro Raman das amostras de forsterita dopada em diferentes concentrações, assim como espectro Raman da amostra pura de forsterita e do óxido de érbio.....	83
Figura 5.14. Espectro de absorção no UV-vis-NIR das amostras $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ (0% a 20%). Com exceção do nível $^4S_{13/2}$ relacionado com a relaxação de outros níveis de maior energia, todas as transições apresentadas ocorrem a partir do <i>estado fundamental</i> ($^4I_{15/2}$) e estão nomeadas de acordo com a nomenclatura padrão (GATAK, AJOY ; THYGARAJAN, 1997).....	84
Figura 5.15. Espectro de conversão descendente de fotoluminescência (PL) dos pós nanoestruturados de forsterita dopados com diferentes concentrações, excitação em 532 nm.	86
Figura 5.16. Emissão no espectro visível das amostras excitadas em 980 nm.....	86
Figura 5.17:Diagrama de energia apresentando os possíveis mecanismos de CA para Er^{3+} em $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$, sob excitação de 985 nm. 1- ESA, 2- TE, 3-CR1, e 4- CR2.....	89
Figura 5.18: Comparação da área dos picos relativas a emissão em verde (~530 nm) e em vermelho (~660nm) para as amostras $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ (0% a 20%).	90
Figura 5.19: Espectro de emissão por conversão ascendente das amostras $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ dopadas em diferentes concentração de érbio, com excitação em 808 nm.	91
Figura 5.20: Diagrama simplificado dos níveis de energia do Er^{3+} em hospedeiro cerâmico. As linhas com setas indicam as principais transições responsáveis pela CA do NIR para o vis através do processo de ESA.....	93
Figura 5.21: Espectros de emissão por conversão descendente das amostras $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ com diferentes concentrações de érbio, com excitação em a) 985 nm e b) 808 nm.	94
Figura 5.22: Refletância de diferentes espessuras de filmes finos de a) Mg_2SiO_4 e b) $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$, ambos sobre <i>wafer</i> de silício.	97
Figura 5.23: a) Transmitância (em %) do substrato de quartzo sem (1) e com (2) recobrimento, assim como a refletância (em %) do <i>wafer</i> de silício sem (3) e com (4) recobrimento para um filme fino de Mg_2SiO_4 – 83,4 nm de espessura; b)	

Transmitância (em %) do substrato de quartzo sem (1) e com (2) recobrimento, assim como a refletância (em %) do wafer de silício sem (3) e com (4) recobrimento para um filme fino de $\text{Mg}_2\text{SiO}_4: \text{Er}^{3+}$ 7% - 110 nm.....	98
Figura 5.24: Espectro de absorção no NIR das amostras Mg_2SiO_4 e $\text{Mg}_2\text{SiO}_4: \text{Er}^{3+}$ 7%.....	99
Figura 5.25: Espectro Raman das nanoestruturas de forsterita sintetizadas.	101
Figura 5.26. Padrão de difração de raios-X para a amostra sintetizada.....	101
Figura 5.27: Imagens por MEV dos fios recobertos com nanobastões em diferentes magnificações: a) fio inicial e b) os nanobastões secundários.....	102
Figura 5.28: a) Imagem de MET referente à estrutura cristalina de um único nanobastão. O quadro em destaque apresenta a imagem resolvida da rede cristalina. b) análise de EDS dos fios.....	104
Figura 7.1: Esquema do posicionamento do filme dopado no dispositivo solar.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Configuração eletrônica dos elementos TRs. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente.	19
Tabela 3.2. Bandas de absorção no UV-vis-NIR e as correspondentes transições do Er^{3+} em diferentes hospedeiros. Adaptado de (SOM; KARMAKAR, 2009b).	25
Tabela 3.3. Resumo comparativo de métodos aplicados à síntese de nanoestruturas e monocristais. As técnicas marcadas com (*) foram utilizadas neste trabalho.	45

RESUMO

A forsterita é um óxido ternário que pertence ao grupo mineral das olivinas. Sua fórmula empírica é Mg_2SiO_4 , sendo principalmente composta pelo ânion SiO_4^{4-} e pelo cátion Mg^{2+} na proporção molar de 1:2. A estrutura do Mg_2SiO_4 consiste de tetraedros de $(SiO_4)^{4-}$ isolados, onde cada um dos oxigênios do tetraedro é compartilhado por três cátions octaédricos (MgO_6). Os sítios octaédricos possuem duas conformações cristalográficas não equivalentes, sendo uma maior e menos organizada em relação à outra, ambos os sítios podem ser substituídos por íons tais como metais de transição e terras raras. Esta conformação estrutural faz da forsterita um promissor hospedeiro para aplicações óticas. Entre as terras raras, destaca-se o érbio que já é amplamente aplicado em telecomunicações. O íon Er^{3+} apresenta conversão ascendente (absorção de dois fótons de menor energia, com emissão em regiões de maior energia) quando excitado no infravermelho próximo emitindo no UV-vis, mantendo esta propriedade de conversão de energia como dopante em diferentes hospedeiros. Conforme o hospedeiro, as linhas de absorção e emissão podem variar em intensidade e posição no espectro. Em outras palavras, o íon dopante pode apresentar propriedades óticas distintas dependendo do hospedeiro em que for inserido. Devido ao leque de possibilidades que se abrem quando as estruturas de forsterita são dopadas, principalmente quando se trata das suas propriedades óticas, e aproveitando das interessantes propriedades das terras raras, em especial do érbio, neste trabalho foram produzidas diferentes nanoestruturas de forsterita dopadas com érbio (nanopartículas, nanofilmes, estruturas unidimensionais e *bulk* a partir das nanopartículas) para aplicação em três emergentes distintos campos: *Biomedicina*, produção de energias limpas e *lasers* de estado sólido com aplicabilidade em macro e nanodispositivos. O sistema $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ é apresentado pela primeira vez nesta tese. As análises de conversão ascendente e descendente para todas as estruturas compostas por este sistema apresentaram atividade na faixa ótica de interesse das aplicações sugeridas. Estas somadas a possibilidade de produção a baixo custo com elevada qualidade, quantidade e reprodutibilidade, tornam o sistema $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ um material com potencial aplicação industrial.

ABSTRACT

Forsterite is a ternary oxide that belongs to the olivine mineral group. Its empirical formula is Mg_2SiO_4 , mainly consisting of SiO_4^{4-} anions and Mg^{2+} cations in the molar ratio of 1: 2. The structure of Mg_2SiO_4 consists of isolated $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetrahedra, where each of the tetrahedral oxygens is shared by three octahedral cations (MgO_6). The octahedral sites have two non-equivalent crystallographic conformations, one being larger and less organized relatively to the other, and both sites can be replaced by ions such as transition metals and rare earths. This structural conformation makes forsterite a promising host for optical applications. Among rare earths, the erbium, which is already widely applied in telecommunications, stands out. The Er^{3+} ion presents the upconversion phenomenon (absorption of two photons of lower energy, with emission in higher energy regions) when excited in the near infrared with emission in the UV-vis, keeping the upconversion property as dopant in different hosts. According to the host, the absorption and emission lines can vary in intensity and position in the spectrum. In other words, the dopant ion can present distinct optical properties depending on the host in which it is inserted. Based on the forsterite and erbium properties, this present thesis proposes the synthesis of erbium doped forsterite nanostructures (nanoparticles, nanofilms, one-dimensional structures and bulk from nanoparticles) for application in three different emerging fields: Biomedicine, clean energy and solid state lasers with applicability in macro and nanodevices. The $\text{Mg}_2\text{SiO}_4: \text{Er}^{3+}$ system is presented for the first time in this thesis, for the best of our knowledge. The upconversion and downconversion analyses for all erbium concentrations studied in this system showed activity in the optical range of interest of the suggested applications. These results, combined with the possibility of low cost production with high quality, quantity and reproducibility make the $\text{Mg}_2\text{SiO}_4: \text{Er}^{3+}$ system a material with potential for industrial application.

1 INTRODUÇÃO

A família das olivinas tem sido amplamente explorada para aplicações industriais e em pesquisas devido às suas importantes características, tais como a facilidade de obtenção por rotas sintéticas, excelente estabilidade química das estruturas cristalinas a curto e longo prazo, e por ser ecologicamente sustentável (AVERUS, 2012; FIGUEIREDO *et al.*, 2016; ZHAN *et al.*, 2016). A forsterita (Mg_2SiO_4) é um óxido ternário pertencente a este seletivo grupo de silicatos. O Mg_2SiO_4 tem se tornado um material atraente devido às suas propriedades, tais como boa refratariedade apresentando ponto de fusão acima de 1800 °C, baixa constante dielétrica (RINGWOOD, 1989; SELVASEKARAPANDIAN *et al.*, 2005), estabilidade química, mesmo em altas temperaturas, com ponto de fusão em 1890°C (ABRAHAM *et al.*, 2000; SHINNO; NAKAMURA; SEKINE, 2000; YANG; LI; LIANG, 2013), biocompatibilidade e elevadas propriedades mecânicas (KHARAZIHA; FATHI, 2009; NI; CHOU; CHANG, 2007). Filmes finos de forsterita depositados sobre uma superfície de vidro e *wafers* de silício apresentam elevada adesão e resistência mecânica, enquanto se mantêm transparentes em uma larga faixa do espectro visível, ~400 a 900 nm (HAN *et al.*, 2013; SULEIMANOV *et al.*, 2010). Estas propriedades tornam o Mg_2SiO_4 um forte candidato para a produção de recobrimentos antirreflexivos em células solares, reduzindo as perdas por reflexão de luz e assim, aumentando a eficiência de dispositivos solares (SWATOWSKA *et al.*, 2011).

A estrutura do Mg_2SiO_4 consiste de tetraedros de $(SiO_4)^{4-}$ isolados, onde cada um dos oxigênios do tetraedro é compartilhado por três cátions octaédricos (MgO_6) (MCKEOWN; BELL; CARACAS, 2010). Os sítios octaédricos possuem duas conformações cristalográficas não equivalentes, sendo uma maior e menos organizada em relação à outra, ambos os sítios podem ser substituídos por íons, tais como metais de transição e terras raras (TRs) (EL HADRI; AHAMDANE; EL IDRISSE RAGHNI, 2015; MCCARTY *et al.*, 2015; MONDAL; KUMARI; MANAM, 2016; YANG *et al.*, 2006). Esta conformação estrutural faz da forsterita um promissor hospedeiro para aplicações óticas tais como em *lasers* com emissão em comprimentos de onda variáveis (AHMAD; MCKINNIE, 1995; MORTENSEN *et al.*, 2006).

Além disso, com a produção de nanoestruturas de forsterita, é possível a sua aplicação como hospedeiro para nano/*lasers* de estado sólido. A produção de nano/*lasers* de estado sólido possibilita o desenvolvimento das mais variadas inovações, como técnicas de microscopia e manipulação que possam perscrutar e caracterizar moléculas de DNA, tecnologias de telecomunicações óticas muito mais rápidas do que as atuais e o desenvolvimento da computação ótica, na qual a luz substitui os portadores de carga (e^-) dos circuitos eletrônicos atuais (OULTON *et al.*, 2009).

Nanoestruturas dopadas com TRs tem cada vez mais atraído atenção principalmene devido as suas propriedades óticas. Estruturas cristalinas dopadas com TRs exibem linhas de absorção e emissão bem definidas e não sofrem fotobranqueamento (WANG *et al.*, 2009; YUST *et al.*, 2013a), sendo estas extremamente vantajosas para aplicações na área da biomedicina. Destaca-se o elemento TR érbio, amplamente conhecido pelas suas propriedades óticas, sendo comercialmente utilizado como amplificador de sinais de telecomunicação e em *lasers* para tratamento dermatológico. O íon Er^{3+} apresenta conversão ascendente (absorção de dois fótons de menor energia, com emissão em regiões de maior energia) quando excitado no infravermelho próximo (NIR) emitindo no UV-vis (ultravioleta-visível), mantendo esta propriedade de conversão de energia como dopante em diferentes hospedeiros (HILDERBRAND; WEISSLEDER, 2010; MARKOM *et al.*, 2017; SAEED *et al.*, 2014). Conforme o hospedeiro, as linhas de absorção e emissão podem variar em intensidade e posição no espectro. (WETTER *et al.*, 2010). Em outras palavras, o íon dopante pode apresentar propriedades óticas distintas, dependendo do hospedeiro em que for inserido (YUST *et al.*, 2013a).

Devido ao leque de possibilidades que se abrem quando as estruturas de forsterita são dopadas, principalmente quando se trata das suas propriedades óticas, e aproveitando das propriedades interessantes das TRs, em especial do érbio, o foco principal deste trabalho é a produção de diferentes nanoestruturas de forsterita dopadas com érbio para aplicação em três emergentes campos: *Biomedicina*, produção de energias limpas e *lasers* de estado sólido com aplicabilidade em macro e nanodispositivos. Foi estudada inicialmente a produção de estruturas básicas como nanopartículas, com a possibilidade de produção de bulks transparentes e a partir destas, evoluiu-se para a produção de estruturas de maior complexidade como filmes finos e nanoestruturas (fios, bastões).

Em acesso ao portal de buscas *Science Direct* (<http://www.sciencedirect.com>), no dia 21 de junho de 2017, foram encontrados 8.216 artigos com a palavra chave “forsterite”. Destas 8.216 publicações, 2.203 estão relacionadas com o termo “synthesis”. Uma observação importante é que o número de estudos publicados referentes à forsterita vem aumentando gradualmente ao longo dos anos, tendo um crescimento de 69,3% desde 2002 até o ano de 2016, conforme apresentado na Figura 1.1.

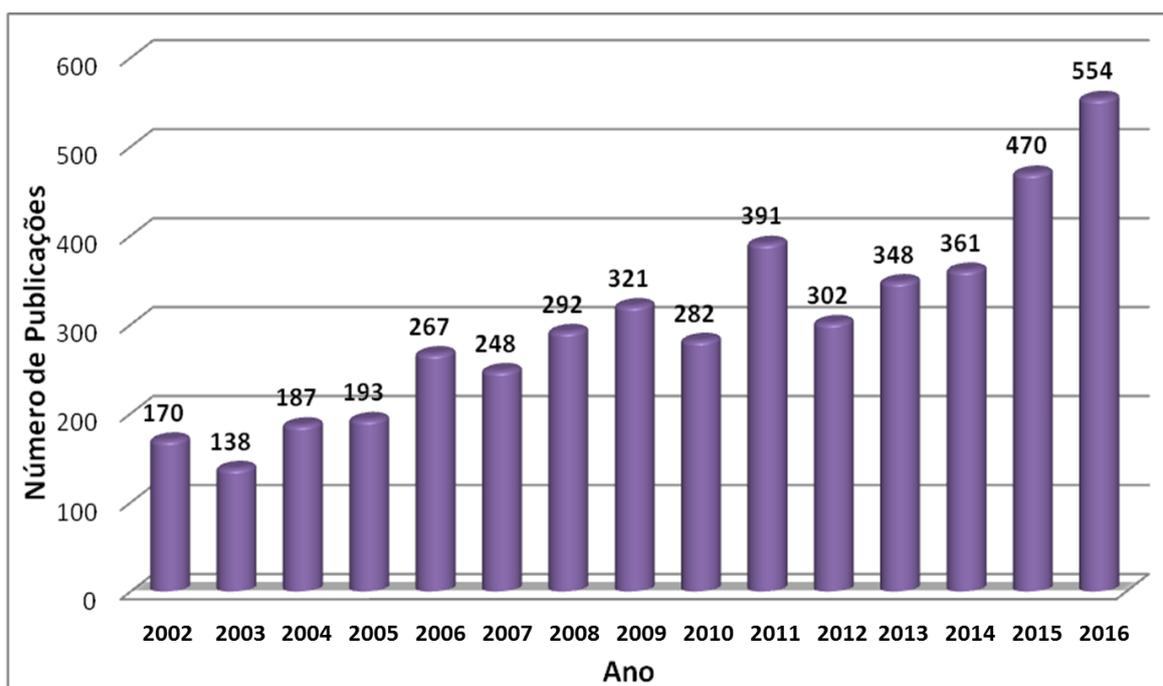


Figura 1.1. Número de publicações por ano com a palavra chave “forsterite”, de 2002 até o ano de 2016. Acessado em 21.06.2017 (<http://www.sciencedirect.com>).

A literatura apresenta uma variedade de métodos para obtenção de forsterita em nanoescala. Nanopartículas são sintetizadas por técnicas de via úmida (DHAOUADI; TOUATI, 2011; HASSANZADEH-TABRIZI; BIGHAM; RAFIENIA, 2016; RASTEGARI *et al.*, 2016) e rotas de ativação mecânica (ABDI MAGHSOUDLOU *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2015a). Filmes finos de elevada qualidade são produzidos por diferentes métodos de deposição física a vapor (PVD)(DE SIO *et al.*, 2016) Enquanto a produção de nanoestruturas de morfologia unidimensional comumente empregam técnicas baseadas em reações de Deposição Química a Vapor (CVD), pois devido ao número de variáveis controláveis, possibilita a síntese de diversas estruturas complexas (ZAMPIVA *et al.*, 2014). Embora existam diversas rotas apresentadas na literatura, em sua grande maioria, a forsterita não aparece como

produto único. Fases de MgO e MgSiO₃, comumente são encontradas na composição (ABDI MAGHSOUDLOU *et al.*, 2016; KHARAZIHA; FATHI, 2009; KOSANOVIĆ *et al.*, 2005; SANOSH *et al.*, 2010).

Apesar da grande quantidade de nanoestruturas possíveis de serem sintetizadas atualmente, pouco se conhece sobre os mecanismos de crescimento e a cinética das reações empregadas na formação dessas estruturas. O tamanho e a forma dos materiais sintetizados estão fundamentalmente ligados ao mecanismo e a cinética da síntese. A compreensão dessas relações permite controlar o tamanho e a forma das estruturas que se deseja produzir, o que é de fundamental importância para aplicações tecnológicas (ZHANG; FANG; YE, 2007).

Neste trabalho é proposta a utilização da síntese de coprecipitação reversa (SCR) para a produção de nanopartículas de forsterita. A SCR é um método rápido e de baixo custo para produção de pós com elevada pureza e tamanhos de grão muito reduzidos (CHEN *et al.*, 2016a; LEE *et al.*, 2013). O estudo do mecanismo de reação para este método também é apresentado. *Pellets* de forsterita foram produzidos a partir do pó com o objetivo de estudar a influência do tamanho de grão na transparência de *bulks*. Até onde foi possível averiguar na literatura, este é o primeiro relato de produção de forsterita por SCR.

Também é apresentada pela primeira vez na literatura, até onde foi possível investigar, a estrutura da forsterita dopada com érbio (Mg₂SiO₄:Er³⁺). Nanopartículas homogêneas de Mg₂SiO₄:Er³⁺ também foram produzidas por SCR. A utilização de nanopartículas é interessante no diagnóstico e no tratamento de doenças, pois estas NPs se encontram na mesma escala de tamanho que anticorpos, receptores, ácidos nucleicos, proteínas e outras macromoléculas biológicas (LIANG; WANG; LIU, 2017; TIETZE *et al.*, 2015). Interessantemente, as nanopartículas de Mg₂SiO₄:Er³⁺ apresentaram linhas bem definidas de absorção na região de 980 nm e 800 nm, com emissões por conversão ascendente na faixa de 530nm e 660nm, mostrando resultados promissores para aplicações biomédicas.

As nanopartículas de forsterita pura e dopada foram também utilizadas para a produção de filmes finos por *sputtering* com o objetivo de produzir recobrimentos que unam a propriedade de antirreflexão de filmes de forsterita com a propriedade de conversão ascendente do íon Er³⁺, aumentando a eficiência de células solares comerciais. Além das estruturas já citadas, foram produzidas estruturas

unidimensionais de forsterita por CVD. Estas estruturas, após submetidas a um processo de pós dopagem, podem ser aplicadas em *lasers* e *nano/lasers* de estado sólido.

2 OBJETIVOS

O objetivo desta tese é desenvolver uma metodologia de síntese de nanopartículas e utiliza-las na produção de *bulk*, filmes finos e estruturas unidimensionais de forsterita pura e dopada com érbio, além de caracterizá-las de acordo com possíveis aplicações no campo da biomedicina, produção de energias limpas e *lasers* de estado sólido.

Objetivos Específicos

Para o êxito desta investigação, devem ser atingidos os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolvimento de metodologia para produção de nanopartículas de forsterita pura por SCR;
- Caracterização físico-química e morfológica das estruturas produzidas por SCR;
- Estudo do caminho de reação para a síntese de forsterita por SCR;
- Produção de Pellets por prensagem a frio utilizando o pó sintetizado de forsterita;
- Caracterização ótica e mecânica dos pellets produzidos;
- Produção de nanopartículas de forsterita dopada com érbio a partir a metodologia desenvolvida para produção de forsterita pura por SCR;
- Caracterização físico-química morfológica e ótica das nanopartículas dopadas produzidas por SCR;
- Produção de filmes finos por *sputtering* de forsterita pura e dopada a partir das nanopartículas produzidas por SCR;
- Caracterização físico-química e ótica dos filmes finos produzidos por *sputtering*;
- Construção do reator de tubo horizontal para CVD;
- Produção por CVD de nanoestruturas de forsterita;
- Caracterização da composição química, cristalinidade e da morfologia das estruturas formadas por CVD.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Forsterita (Mg_2SiO_4)

3.1.1 Composição Química e Estrutura Cristalina da Forsterita

A forsterita é um óxido ternário que pertence ao grupo mineral das olivinas. Sua fórmula empírica é Mg_2SiO_4 , sendo principalmente composta pelo ânion SiO_4^{4-} e pelo cátion Mg^{2+} na proporção molar de 1:2. O silício é o átomo central no ânion SiO_4^{4-} . Cada átomo de oxigênio está ligado ao silício por uma ligação covalente simples. Os quatro átomos de oxigênio têm uma carga negativa parcial devido à ligação covalente com o silício. Portanto, os átomos de oxigênio precisam estar distantes um do outro para reduzir as forças repulsivas entre eles. A melhor geometria para reduzir a repulsão é o plano tetraédrico. Os cátions ocupam dois diferentes sítios octaédricos indicados como M1 e M2 (Figura 3.1) e formam ligações iônicas com os ânions dos silicatos, sendo. M1 e M2 são levemente diferentes; o sítio M2 é maior e mais regular que M1. A forsterita apresenta um empacotamento denso. A cristalização ocorre num sistema ortorrômbico dipiramidal (grupo espacial $Pbnm$) com parâmetros de célula a 4.75 Å (0.475 nm), b 10.20 Å (1.020 nm) e c 5.98 Å (0.598 nm) (FIGUEIREDO *et al.*, 2016; RINGWOOD, 1989; SELVASEKARAPANDIAN *et al.*, 2005).

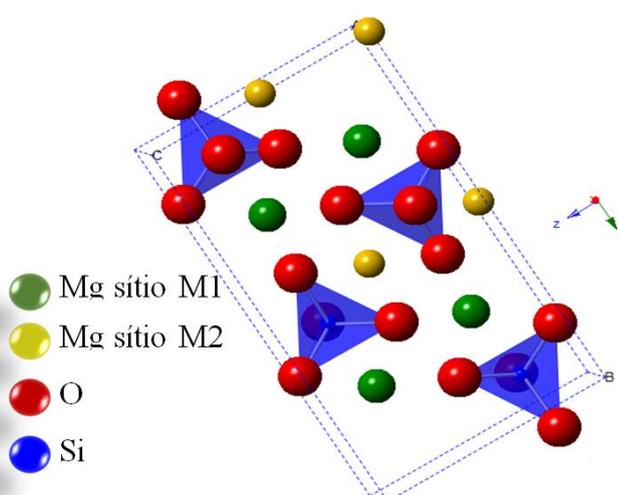


Figura 3.1. Estrutura da célula unitária ortorrômbica da forsterita (Mg_2SiO_4). O magnésio ocupa os sítios M1 e M2, enquanto o silício se encontra no centro dos tetraedros formados por oxigênios O1, O2 e O3 compondo a unidade assimétrica.

Devido às duas posições cristalográficas não equivalentes para o Mg, os átomos de magnésio presentes nos sítios não equivalentes M1 e M2 da estrutura podem ser substituídos por vários íons de metais de transição. Por este motivo, apesar de a forsterita ser o principal constituinte do manto terrestre, ela nunca é encontrada pura, em sua composição uma porcentagem sempre é de faialita (Fe_2SiO_4). A dificuldade de encontrar forsterita pura, para sua aplicação, gera a necessidade da produção por rota sintética (TSUNOOKA *et al.*, 2003). Além disso, a incorporação de íons afeta diretamente as propriedades elétricas, mecânicas e óticas da estrutura (AHMAD; MCKINNIE, 1995; EL HADRI; AHAMDANE; EL IDRISSE RAGHNI, 2015; YANG *et al.*, 2006).

3.1.2 Propriedades físico-químicas da forsterita

O Mg_2SiO_4 apresenta elevada refratariedade apresentando ponto de fusão de 1890°C , é um bom isolante com condutividade térmica de $3,8 \text{ W/m}^\circ\text{C}$. É estável quimicamente, mesmo em altas temperaturas (ABRAHAM *et al.*, 2000; SHINNO; NAKAMURA; SEKINE, 2000; YANG; LI; LIANG, 2013), por isso é aplicado como revestimento de fornos industriais. Apresenta dureza 7 na escala Mohs e tem densidade de $3,28 \text{ g/cm}^3$. Recentemente, pesquisas têm mostrado que é um material biocompatível. Possui uma excelente habilidade de formação de apatita, biocompatibilidade *in vivo* e degradabilidade. Devido a estas características e as elevadas propriedades mecânicas (resistência à fratura, $K_{IC} = 2,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$) quando comparada às cerâmicas de hidroxiapatita ($0,6\text{--}1,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$), a forsterita tem sido bastante aplicada em nanocompósitos, na área de biomateriais, com o objetivo de melhorar a resistência mecânica de próteses e ossos (BIO-RAD, 2017).

Mg_2SiO_4 exibe baixa constante dielétrica ($\epsilon_r=6,8$), uma elevada rigidez dielétrica (250 V/mm) e resistividade elétrica ($>1 \text{ E}^{14} \text{ ohms-cm}$) além de um alto valor de fator de qualidade (*Q factor*) ($\sim 241.500 \text{ GHz}$) (TSUNOOKA *et al.*, 2003); o que o torna um material ideal para aplicações como substrato para eletrônicos.

Estudos relacionados ao aumento de eficiência de células solares mostraram que filmes finos de ligas de MgO, SiO_2 e Mg_2SiO_4 depositados na superfície de vidros e silício apresentaram uma elevada resistência mecânica e alta adesão. Estes não foram retirados em testes com fita adesiva e risco por agulha de aço. De acordo

com análises de transmitância e refletância de luz para estes filmes, a região de 10% de reflexão cobre uma faixa de comprimento de onda entre 0,47 to 0,9 μm . Sendo estes filmes transparentes na faixa de sensibilidade de células solares, podendo ser usados como recobrimentos antirreflexivo (SULEIMANOV *et al.*, 2010).

Embora existam vários ramos da ciência e tecnologia que utilizam das propriedades dos cristais de forsterita, as propriedades atualmente têm chamado maior atenção para explorar este mineral a fundo, são demonstradas quando este passa por processo de dopagem. Devido os sítios ativos facilmente substituíveis, a estrutura cristalina estável, e elevada estabilidade química e física, a forsterita está recebendo cada vez mais atenção como hospedeiro para *phosphors*¹ fotoluminescentes (MOSTAFAVI *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2006).

As características de emissão destes cristais dependem muito do tipo de agente dopante, pois cada um tem seus estados energéticos específicos e proverão energia para a emissão de uma forma particular. Cada tipo de íon que é introduzido na estrutura apresenta uma aplicação distinta; o leque de possibilidades é imenso: *phosphors*¹ luminescentes, *lasers* tunáveis, *lasers* pulsados de femtosegundo, transmissão ótica, testes bioquímicos, diagnósticos clínicos, aplicações em energia solar, entre outros (AHMAD; MCKINNIE, 1995; CHEN *et al.*, 2016b; MOSTAFAVI *et al.*, 2013; PADMANABHAN *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2006)

3.2 *Phosphors*¹

Um material luminescente, também designado por *phosphor*, é um sólido que converte energia (e.g. radiação eletromagnética, feixe de elétrons energéticos, tensão elétrica, energia mecânica, energia de uma reação química, etc.) em radiação eletromagnética na região do visível (BLASSE; GRABMAIER, 1994). Os *phosphors* geralmente são metais de transição (ou TRs) de vários tipos. Um material pode emitir luz através de incandescência, quando todos os átomos irradiam energia, ou por luminescência, quando somente uma fração de átomos, chamada centros emissores ou centros luminescentes, emitem luz. Em *phosphors* inorgânicos, estas heterogeneidades na estrutura cristalina são criadas geralmente pela adição

¹ *Phosphors* são substâncias que exibem o fenômeno da luminescência. O elemento fósforo (P) na tabela periódica recebe este nome devido ao seu comportamento fotoemissor quimioluminescente.

de dopantes, impurezas chamadas “ativadores”. O comprimento de onda emitido pelo centro de emissão é dependente do átomo, e da estrutura cristalina que o rodeia.

O processo de cintilação (emissão de luz) em sistemas cristalinos inorgânicos é devido à estrutura eletrônica de bandas encontrada nos cristais (Figura 3.2). Uma partícula quando entra no cristal pode excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução ou para a banda éxciton (localizada logo abaixo da banda de condução e separada da banda de valência por um *gap* de energia). Esta ação deixa uma lacuna associada para trás na banda de valência. Os dopantes criam níveis eletrônicos na banda proibida. Os éxcitons possuem ligações mais fracas no par elétron-lacuna e ficam vagando pelo sistema cristalino até que são capturados por inteiro por centros de ativação. Assim que capturados, eles rapidamente relaxam, emitindo luz cintilante (componente rápido).

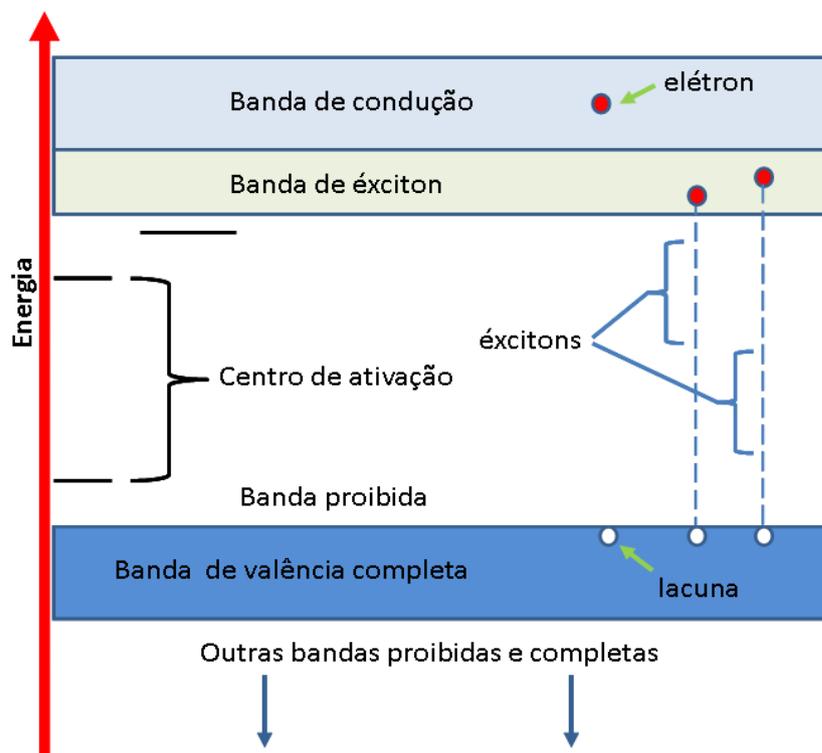


Figura 3.2. Atividade na estrutura de bandas cristal/dopante.

As lacunas associadas com elétrons da banda de condução não participam deste processo. Estes são capturados sucessivamente pelos centros de impurezas excitando certos níveis metaestáveis que não são acessíveis aos éxcitons. O atraso no relaxamento desses níveis metaestáveis das impurezas, retardados pela baixa

probabilidade de transições proibidas, novamente resulta em emissão de luz (componente lento).

Materiais luminescentes desempenham um papel muito importante em muitas tecnologias e continuam a ser alvo de interesse não só devido à sua ampla gama de aplicações, mas também devido ao seu potencial nas áreas de dispositivos óticos, Biomedicina e energia solar. Por conseguinte, existe uma grande aposta no desenvolvimento e caracterização de novos materiais luminescentes que apresentem novos efeitos fotofísicos (CHEN *et al.*, 2016b; WANG *et al.*, 2011a; YU *et al.*, 2016).

A maioria dos materiais luminescentes (e.g. corantes orgânicos e *quantum dots*) apresenta emissão luminescente com deslocamento Stokes, ou seja, o espectro de emissão localiza-se sempre em comprimentos de onda maiores em comparação com o espectro de absorção. Isto quer dizer que a energia do fóton de excitação é maior que a do fóton de emissão. Em alguns casos particulares, a energia do fóton de excitação é menor (maior comprimento de onda) que a energia do fóton de emissão, designando-se por emissão com deslocamento anti-Stokes (Figura 3.3).

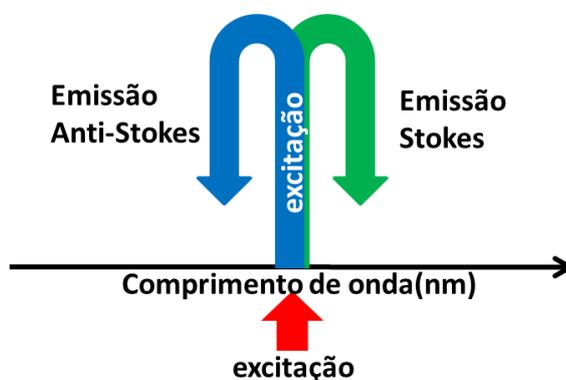


Figura 3.3. Representação do efeito Stokes e Anti-Stokes. Quando a emissão ocorrerem em menores comprimentos de onda, ou seja com maior energia, que a excitação, caracterizamos como emissão Anti-stokes. Quando o comprimento de onda de emissão é maior, ou seja de menor energia, que a excitação, chamamos então de emissão Stokes.

A emissão anti-Stokes pode ocorrer de três formas: absorção simultânea de dois fótons, geração de harmônico secundário e conversão ascendente. Destas, o processo de conversão ascendente é o mais eficiente. No entanto, tem que se recorrer a uma fonte de elevada intensidade, podendo utilizar-se uma fonte contínua

ou uma fonte pulsada, sendo que a primeira é menos energética (SATHI *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2015). Pode-se obter conversão ascendente a partir de excitação de baixa energia através de íons lantanídeos como o Ln^{3+} ou pelo processo designado por *triplet-triplet annihilation*. Sistemas cristalinos dopados com alguns lantanídeos possuem propriedades únicas de luminescência por conversão ascendente, incluindo elevados deslocamentos anti-Stokes, linhas de emissão estreitas, elevado tempo de vida de luminescência (~ms) e elevada fotoestabilidade (ZHOU *et al.*, 2015). No final dos anos 90, o campo das nanopartículas para conversão ascendente (NPCAs) sofreu uma grande expansão e tornou-se uma das áreas de pesquisa mais ativas dentro da nanociência.

3.2.1 Fenômeno de conversão ascendente

O fenômeno de conversão ascendente (CA) tem sido amplamente estudado nos últimos anos, comprovando ser um método eficaz para a produção de luz visível a partir de radiação infravermelha (WANG *et al.*, 2016). CA é um processo ótico não linear pelo qual a absorção de dois ou mais fótons, através de estados de energia intermediários de longa vida, leva à emissão de radiação com maior energia (menor comprimento de onda) que a absorvida, ou seja, é um mecanismo anti-Stokes (ZHOU *et al.*, 2015).

O conceito de CA foi inicialmente concebido como uma possibilidade teórica pelo físico Nicolaas Bloembergen em 1959 (BLOEMBERGEN, 1959). A sua ideia era desenvolver um detector de fônons no infravermelho usando superexcitação, para contar os fônons do infravermelho através da interação destes com íons de TRs e metais de transição embebidos como impurezas em materiais cristalinos, e desta forma fazer com que a onda quanta do infravermelho fosse principalmente contada através de absorções sequenciais nos sucessivos níveis excitados do íon dopante utilizado. Embora a ideia de alcançar a conversão ascendente do fônons fosse promissora, Bloembergen não foi capaz de estabelecer a validade da sua ideia devido à falta de fontes de bombeamento coerente. Não obstante, devido ao seu trabalho pioneiro no campo de ótica não-linear, Bloembergen foi reconhecido com um prêmio Nobel em física em 1981. Com o avanço das pesquisas em *lasers*, a exploração da conversão ascendente de sinais óticos em sólidos inorgânicos começou por volta dos anos 1960 em vários grupos.

Embora desde os anos 1960 até agora, vários importantes avanços tenham ocorrido, a aplicação de materiais de CA no campo de Biomedicina e Energia ainda permanece não muito definido (BENZLI; PIGUET, 2005). Um dos maiores desafios é desenvolver métodos para produção de materiais com tamanho e forma ajustáveis, além de encontrar propriedades desejáveis como compatibilidade com meios biológicos (CHEN *et al.*, 2016b; WANG *et al.*, 2011b), não toxicidade, estabilidade química, elevada resistência a variações de pH, além de propriedades mecânicas quando relacionadas a aplicações em dispositivos para conversão de energia (ZHOU *et al.*, 2015).

Existem vários mecanismos pelos quais o processo de CA pode ocorrer, todos eles estão relacionados com a absorção sequencial de pelo menos dois fótons e podem ocorrer de forma isolada ou combinada (GONÇALVES, 2016). Esses mecanismos são descritos abaixo.

3.2.1.1 Absorção de Estado Excitado (ESA)

ESA é um mecanismo caracterizado pela absorção de pelo menos dois fótons por um único íon e é o único processo CA que ocorre quando a concentração de dopante é baixa (WANG *et al.*, 2011a). A Figura 3.4 apresenta um esquema do mecanismo de ação ESA. Se estiverem reunidas as condições de ressonância, há a absorção do primeiro fóton, o que leva à promoção do íon, que se encontra no estado fundamental, E_0 , para o primeiro estado excitado, E_1 . Esta transição é denominada por absorção de estado fundamental (*ground state absorption* - GSA). Este estado metaestável é de longa duração o que permite a absorção do segundo fóton e, conseqüentemente, a promoção do íon a um estado mais excitado, E_2 ; esta transição é designada por absorção de estado excitado. A emissão CA resulta do relaxamento do íon excitado para o estado fundamental (GONÇALVES, 2016; WANG *et al.*, 2011a).

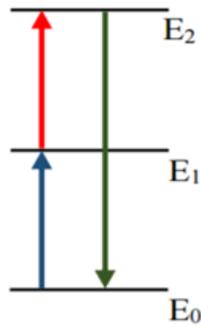


Figura 3.4. Esquema do Mecanismo de ESA. Adaptado de (GONÇALVES, 2016).

3.2.1.2 Transferência de Energia Conversão Ascendente (TE)

O mecanismo de TE é semelhante ao de ESA, uma vez que ambos os processos recorrem à absorção sucessiva de dois fótons para preencher o mais elevado estado excitado metaestável, E_2 . A Figura 3.5 apresenta um esquema da atividade TE. A principal diferença entre os dois mecanismos é que a TE envolve a transferência de energia não radiativa entre dois íons vizinhos. Inicialmente, como os dois íons se encontram no estado fundamental, E_0 , cada um deles pode absorver um fóton e, por conseguinte, ser promovido ao primeiro estado excitado metaestável, E_1 , através de GSA. Um dos íons, o ativador, pode ser excitado até ao estado metaestável E_2 , após a transferência de energia não radiativa do íon vizinho, o sensibilizador, que, por conseguinte, retorna ao estado fundamental (GONÇALVES, 2016; WANG *et al.*, 2011a). Se a diferença de energia entre o estado E_0 e o estado E_1 do sensibilizador for ressonante com a transição do estado E_1 para o estado E_2 do ativador, a transferência de energia pode ocorrer antes de o sensibilizador relaxar radiativamente.

Se existir uma pequena diferença de energia entre os pares de transição, sendo estes pares de um mesmo íon ou de diferentes elementos, a transferência de energia deve ser assistida por fônons de modo a obter-se as condições de ressonância. A transferência de energia é realizada através de interações dipolo-dipolo (mecanismo coulômbico, também designado como transferência de energia ressonante), ocorrendo como consequência da sobreposição eletrostática dos sistemas eletrônicos dos dois íons (WARDLE, 2010). A distância entre os íons é determinada pela concentração destes, e tem grande influência na eficiência da transferência de energia não radiativa e consequentemente no mecanismo de TE.

Este é um dos mecanismos mais eficientes, o que faz com que seja um dos mais utilizados na concepção de materiais CA (GONÇALVES, 2016).

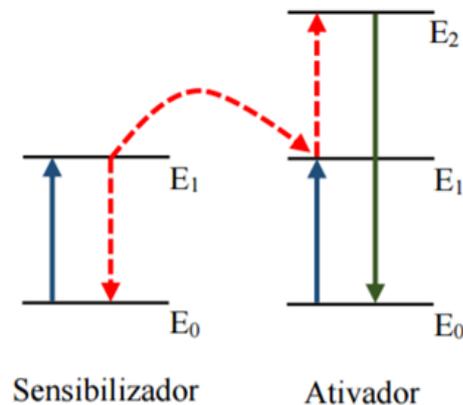


Figura 3.5. Esquema do mecanismo de TE. Adaptado de (GONÇALVES, 2016).

3.2.1.3 Sensibilização Corporativa (CS)

A sensibilização corporativa (CS) é um processo que envolve a interação entre três íons, sendo que dois deles (íon I e III) podem ser considerados sensibilizadores no processo TE. A Figura 3.6 apresenta um esquema da atividade de CS. Os íons I e III são promovidos ao primeiro estado excitado, E_1 , via GSA. Estes dois íons sensibilizadores interagem em simultâneo com o íon II (ativador) promovendo-o ao estado excitado E_2 . A emissão do fóton de conversão ascendente é conseguida devido ao relaxamento do íon II do estado excitado E_2 até ao estado fundamental (WANG *et al.*, 2011a; ZHANG, 2015).

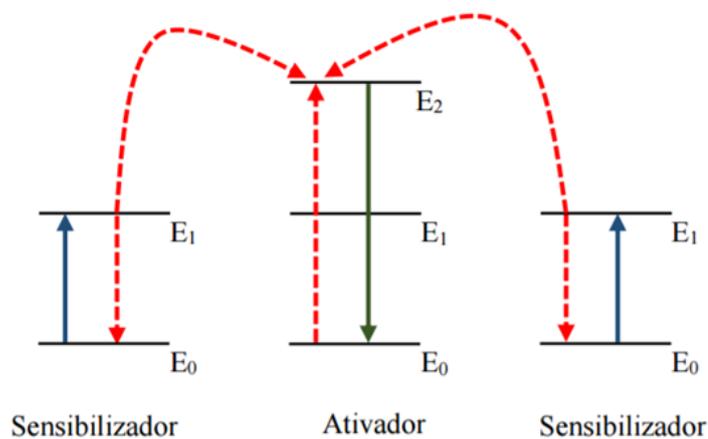


Figura 3.6. Esquema do mecanismo de CS. Adaptado de (GONÇALVES, 2016).

3.2.1.4 Avalanche de Fótons (PA)

Este mecanismo inicia-se com a promoção do íon II do estado fundamental ao estado excitado E_1 , e desse estado ao estado excitado E_2 através de ESA. Em seguida, este íon interage com um íon vizinho (íon I), que se encontra no estado fundamental, e como resultado de um eficiente processo de transferência de energia os dois íons ocupam o estado E_1 podendo posteriormente ser excitados ao estado E_2 por ESA. Este processo ocorre repetidamente, aumentando exponencialmente a população de íons no estado excitado E_2 e produzindo uma forte emissão CA (WANG *et al.*, 2011a). A Figura 3.7 apresenta um esquema da atividade de PA. Neste mecanismo a concentração de íons deve ser alta o suficiente para que as interações íon-íon provoquem um processo de transferência de energia eficiente, que permite o preenchimento do estado metaestável e a indução da ESA. A avalanche de fótons é responsável pela atividade ótica de *lasers* de estado sólido.

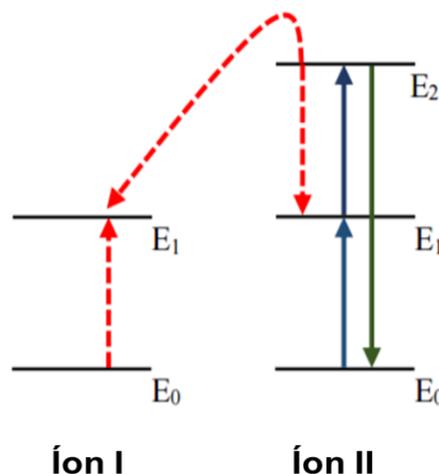


Figura 3.7. Esquema do Mecanismo de PA. Adaptado de (GONÇALVES, 2016).

3.2.1.5 Relaxamento Cruzado (CR)

O relaxamento cruzado (algumas vezes chamado de *self-quenching*) ocorre entre dois íons idênticos, quando o primeiro íon inicialmente num estado excitado troca energia com um segundo íon que estava inicialmente no *estado fundamental*, resultando que ambos atinjam simultaneamente estados excitados que se encontram em energias intermediárias aos dois estados iniciais. A queda na energia do primeiro íon é igual ao aumento de energia do segundo íon, assim conservando energia na relaxação cruzada. Um exemplo comum de relaxação cruzada, os

estados intermediários de dois íons tem a mesma energia e são energeticamente a metade do caminho entre o estado inicial excitado do primeiro íon e o *estado fundamental* do segundo íon (JACKSON, 2004; SIMPHOTEK, 2015; TU *et al.*, 2015).

O diagrama da Figura 3.8 mostra dois conjuntos de estados energéticos para dois íons Tm^{3+} idênticos (os estados energéticos de cada íon estão separados nas caixas em verde) e as transformações dos seus correntes estados sob relaxação cruzada.

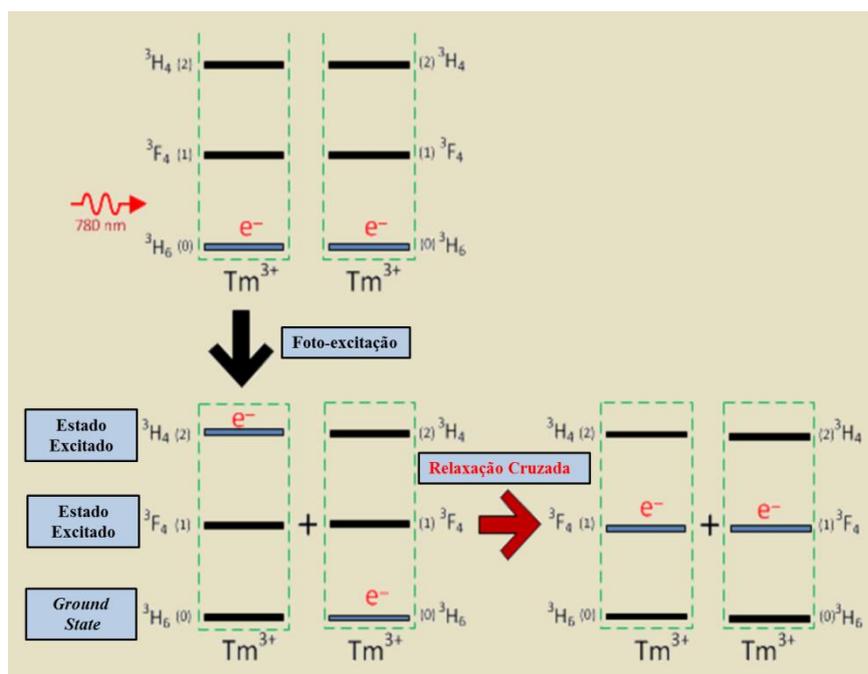


Figura 3.8: Diagrama representando o processo de relaxação cruzada na atividade energética de dois íons Tm^{3+} idênticos. Adaptado de (SIMPHOTEK, 2015).

3.3 Terras Raras (TRs)

As TRs ou metais de TRs são de acordo com a classificação da IUPAC, um grupo relativamente abundante de 17 elementos químicos, dos quais 15 pertencem na tabela periódica ao grupo dos lantanídeos (elementos com número atômico entre $Z=57$ e $Z=71$, isto é do lantânio ao lutécio), aos quais se juntam o escândio ($Z=21$) e o ítrio ($Z=39$), elementos que ocorrem nos mesmos minérios e apresentam

propriedade físico-químicas semelhantes. As principais fontes econômicas de TRs são os minerais monazite, bastnasite, xenótimo e loparite e as argilas lateríticas que absorvem íons (CONNELLY, 2005).

A configuração eletrônica dos elementos TRs está indicada na Tabela 4.1. Apenas os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y) não derivam da configuração do gás nobre xenônio (Xe). Todos os outros elementos possuem a configuração base do xenônio, seguida do preenchimento sequencial da camada $4f$. A propriedade mais relevante dos elementos TRs é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada $4f$ incompleta. Esta camada é interna e acima dela estão a $6s$ e $5d$. Mesmo os orbitais $5p$ e $5s$ são mais externos que a $4f$ por terem uma extensão radial maior. As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas $5d$ e $6s$. Desta forma, a camada $4f$, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas (SANTOS, 2011).

Os elementos Yb e Lu são os únicos que possuem a camada $4f$ completa. No Sc, Y e La, os orbitais parcialmente preenchidos são respectivamente o $3d$, $4d$ e $5d$ que são internos às camadas $4s^2$, $5s^2$ e $6s^2$. Entre os lantanídeos, todos podem apresentar o estado de oxidação 3^+ . Alguns, no entanto, aparecem também em estados 2^+ e 4^+ . As camadas externas totalmente preenchidas tornam as TRs quimicamente muito semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, nas estruturas cristalinas formadas por um único elemento, nas propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada $4f$ e principalmente nas propriedades óticas, que serão discutidas mais detalhadamente a seguir (SANTOS, 2011).

Tabela 3.1. Configuração eletrônica dos elementos TRs. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente.

Elemento	ConFiguração
Sc (21)	[Ar]3d ¹ 4s ²
Y (39)	[Kr]4d ¹ 5s ²
La (57)	[Xe]5d ¹ 6s ²
Ce (58)	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Pr (59)	[Xe]4f ³ 6s ²
Nd (60)	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Pm (61)	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Sm (62)	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Eu (63)	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gd (64)	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Tb (65)	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Dy (66)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Ho (67)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Er (68)	[Xe]4f ¹² 6s ²
Tm (69)	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Yb (70)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lu (71)	[Xe]4f ¹⁴ d ¹ 6s ²

3.3.1 Propriedades Espectroscópicas dos Íons TRs³⁺

Como já foi dito, os elétrons da camada 4f dos íons TRs trivalentes sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Esta blindagem faz com que as TRs não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos, assim estes estados de energia apresentam o caráter atômico em diferentes ambientes químicos. Além disso, os íons TRs possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que

muitas ocorrem na região do visível. As bandas de absorção e emissão dos íons TRs variam conforme o hospedeiro e a interação com o mesmo. Como exemplo da atividade ótica no espectro UV-vis-IV dos íons TRs, a Figura 3.9 apresenta o diagrama de energia obtido por Dieke e Crosswhite para alguns íons TRs em sua forma trivalente em um cristal de LaCl_3 (DIEKE; CROSSWHITE, 1963; SANTOS, 2011)

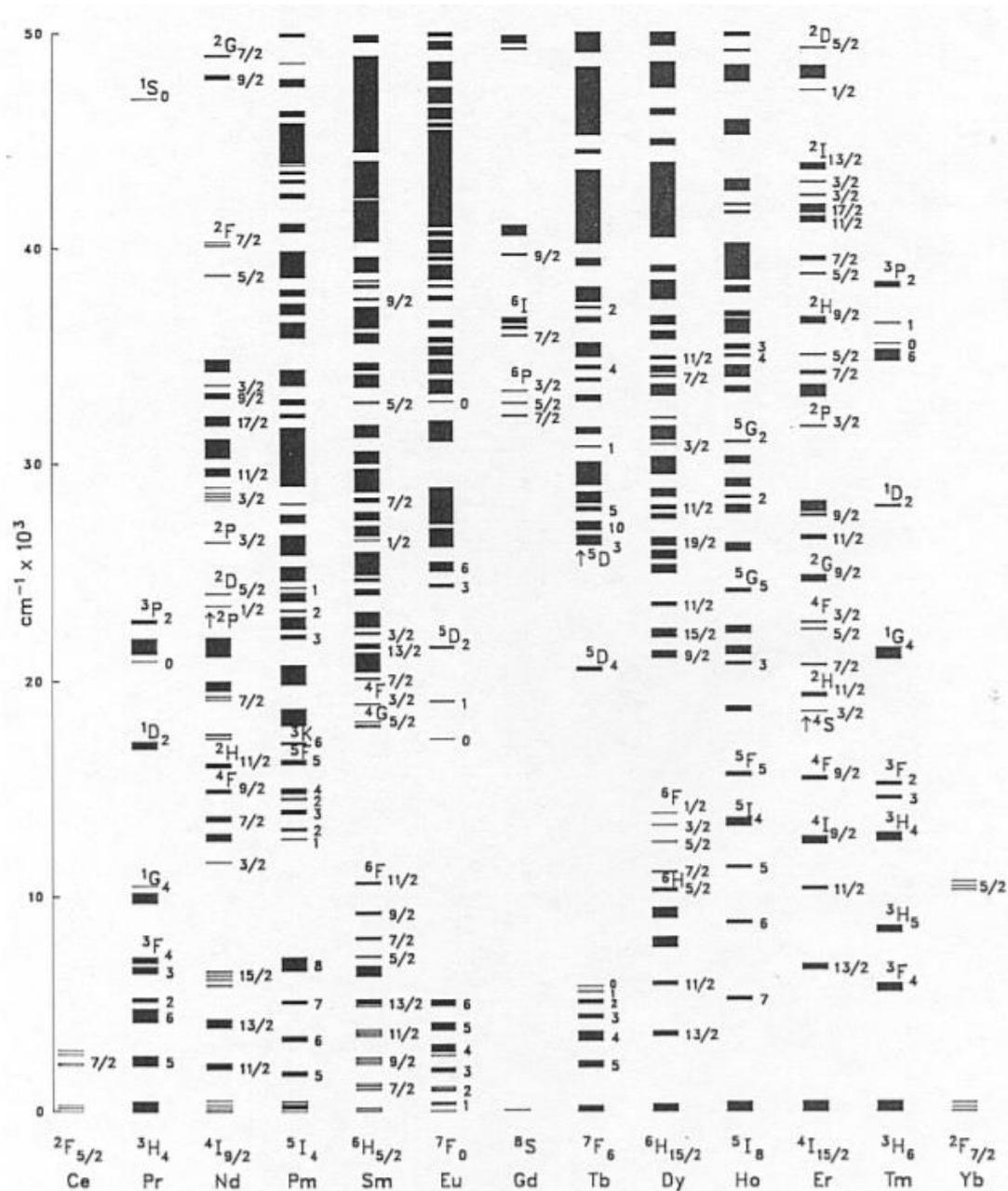


Figura 3.9. Níveis de energia dos íons trivalentes de diferentes TRs (DIEKE; CROSSWHITE, 1963).

As transições dos íons TRs³⁺ são muitas vezes atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas entre estados $4f$, B. Judd (JUDD, 1962) e G. Ofelt (MONDAL; KUMARI; MANAM, 2016) trabalhando independentemente, consideraram as transições nos TRs como oriundas de uma mistura de estados da configuração $4f$ e $5d$. Desta mistura surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado e as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente como quantitativamente. Esta teoria é conhecida como teoria de Judd-Ofelt. Entretanto, não será necessária uma abordagem desta teoria para este trabalho. Ao invés disso, pode-se entender bastante das propriedades espectroscópicas desses íons, olhando-se rapidamente o que acontece na absorção e na emissão óticas desses íons:

Absorção: Os íons lantanídeos absorvem radiação em bandas definidas e muito estreitas (transições $f-f$). De acordo com as regras de seleção para o espectro atômico, as transições $f-f$ dos íons lantanídeos isolados são proibidas. Esta regra diz que em uma molécula centrossimétrica ou íon, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas da troca de paridade (WARDLE, 2010), como por exemplo, a transição $f-d$. Lembre que os números quânticos secundários p e f são ímpares e s e d são pares. Assim, por exemplo, quando a simetria do íon é removida com um campo externo anti-simétrico e/ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições passam a ser permitidas, como as $f-f$ por exemplo. A blindagem dos elétrons do orbital $4f$ também nos mostra que o espectro de absorção dos íons lantanídeos é fracamente perturbado depois da inserção desses íons em sistemas cristalinos inorgânicos.

Luminescência: as emissões dos íons TRs surgem de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f$. Na ausência de qualquer interação entre os elétrons, os níveis estariam degenerados. Mas, devido às interações coulombianas, a degenerescência é removida e os níveis separam-se, podendo atingir valores próximos de 20.000 cm^{-1} . Existem ainda algumas outras interações que se podem levar em conta, como é o caso das interações *spin*-órbita que podem levar a separações da ordem de 1000 cm^{-1} . Os valores relativamente grandes das constantes de acoplamento *spin*-órbita fazem com que os níveis individuais J estejam bem separados. Assim, aproximadamente, cada íon lantanídeo trivalente é caracterizado por um estado fundamental, com um valor único do momento orbital angular J e por um primeiro estado excitado numa energia kT muitas vezes acima do

estado fundamental. Portanto, o primeiro estado excitado é essencialmente despovoado de elétrons, exceto em temperaturas muito altas. No entanto, os íons Sm^{3+} e Eu^{3+} são duas exceções: seu primeiro estado excitado está situado suficientemente perto do estado fundamental, assim eles são povoados por elétrons ainda em temperatura ambiente (DAVIDOVICH, 2015).

Como já referido anteriormente, uma das formas de se obter luminescência CA é através da utilização de íons TRs. Para n elétrons, em 14 orbitais disponíveis, há $14/n$ configurações possíveis e todas as configurações podem ter diferentes energias, originando uma estrutura rica em níveis de energia do espectro, nomeadamente nas regiões do NIR-vis-UV. A emissão dos lantanídeos, ao contrário de outros processos de emissão, não é sensível ao *quenching*² provocado pelo oxigênio, uma vez que os elétrons $4f$ estão protegidos pelas camadas $5s$ e $5p$, fazendo com que não sejam facilmente afetados pelo meio envolvente. Normalmente, as transições eletrônicas de íons Ln^{3+} são transições internas $4f-4f$ e $4f-5d$, sendo que as primeiras são de paridade proibida. Como resultado do carácter proibido das transições $f-f$, obtêm-se coeficientes de absorção baixos e tempos de vida de luminescência longos, variando de microssegundos até vários milissegundos (LANG; BAER; COX, 1981).

3.3.2 Ativadores e sensibilizadores

Para que ocorra o processo de CA, é necessário dopar o material hospedeiro com centros luminescentes, denominados por ativadores. Com exceção do La^{3+} , do Ce^{3+} , do Yb^{3+} e do Lu^{3+} , os íons Ln^{3+} podem ser utilizados como ativadores no processo CA, uma vez que possuem mais de um nível de energia $4f$ excitado. No entanto, para se obter emissões CA mais eficientes, a diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental deve ser baixa o suficiente para facilitar a absorção de fótons. Posto isto, os íons Ln^{3+} mais utilizados como ativadores são o Er^{3+} , o Tm^{3+} e o Ho^{3+} , visto que apresentam níveis de energia dispostos em forma de

² *Quenching* em ótica é um termo que se refere a qualquer processo que cause decaimento da intensidade de fluorescência de uma determinada substância. Uma variedade de processos pode resultar em *quenching*, tais como reações entre estados excitados, transferência de energia, formação de complexos e *quenching* por colisão.

escada, como se pode verificar na Figura 3.10 a, b e c respectivamente (SCHWEIZER *et al.*, 1998).

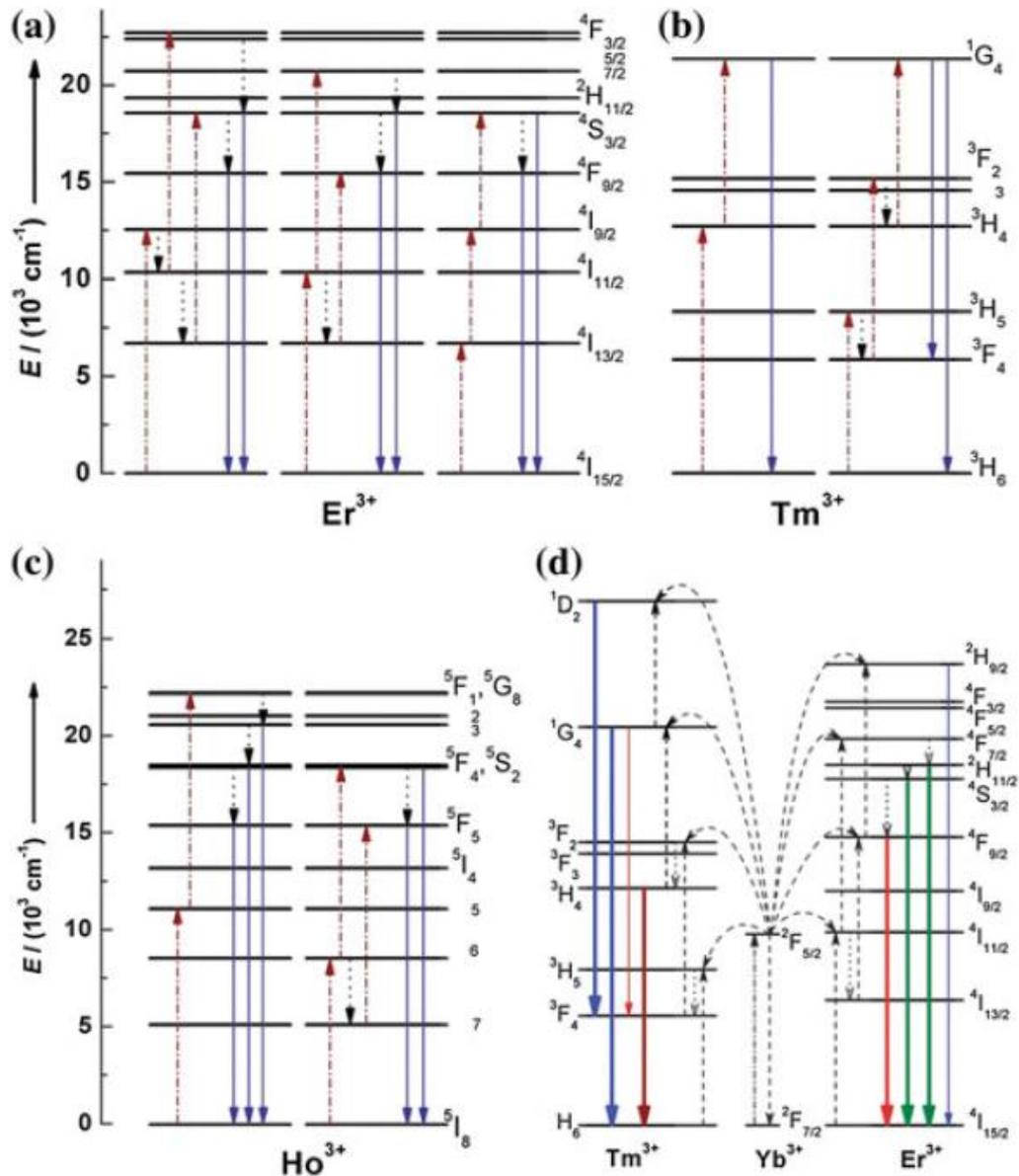


Figura 3.10. Diagramas de nível de energia apresentando os processos típicos de CA para (a) Er³⁺, (b) Tm³⁺ e (c) Ho³⁺. As setas tracejadas-pontilhadas, pontilhadas e cheias representam excitação, relaxamento multifônon, e processos de emissão, respetivamente. A excitação dos íons ativadores ocorre por transferência de energia ou por excitação direta. (d) Diagramas de níveis de energia e vias de transferência de energia entre Yb³⁺/Er³⁺ e Yb³⁺/Ho³⁺. Adaptado de Zhang (2015).

A eficiência de luminescência *conversão ascendente* dos materiais dopados com íons lantanídeos é afetada devido ao fato das transições $4f-4f$ levarem a baixas absorções da energia de excitação. De modo a aumentar a absorção, pode-se aumentar a concentração de íons Ln^{3+} no material. No entanto, devido à diminuição da distância entre os íons, a probabilidade de ocorrer relaxação não radiativa aumenta, e por isso a gama de concentrações de ativador que se pode utilizar é limitada. Outra forma de aumentar a eficiência dos processos de *conversão ascendente* é recorrer ao mecanismo TE. A adição de um íon sensibilizador, que possua uma grande secção transversal de absorção e que seja capaz de transferir eficientemente a energia absorvida para o íon ativador, pode aumentar significativamente a eficiência do processo de *conversão ascendente* dos materiais dopados com lantanídeos (ZHANG, 2015).

O íon lantanídeo Yb^{3+} possui um único nível de energia $4f$ excitado, como se pode ver na Figura 3.10d. A energia da transição eletrônica entre o estado fundamental e o estado excitado do Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) é ressonante com a radiação a 980 nm, e a banda de absorção desta transição tem uma maior secção transversal de absorção do que nos outros íons Ln^{3+} . Além disso, a transição do íon Yb^{3+} é ressonante com muitas das transições $f-f$ típicas de *conversão ascendente* dos íons Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , o que facilita a transferência de energia entre os íons. Estas características fazem com que o íon Yb^{3+} seja amplamente utilizado como sensibilizador em materiais CA. Quando se utiliza o sistema de sensibilizador-ativador, a concentração do íon sensibilizador (~ 20% molar) deve ser maior que a concentração do ativador (< 2% molar), de modo a evitar perdas de energia por relaxação cruzada (WANG *et al.*, 2011a)

3.3.2.1 Érbio (Er^{3+})

O érbio é um elemento metálico trivalente que na forma pura é maleável, macio, relativamente estável no ar, não oxidando tão rapidamente quanto alguns outros metais TRs. Seus sais são coloridos (rosa), e o elemento tem faixas de absorção espectral no UV-vis-IVP que, associado com a sua configuração eletrônica lhe confere cores pastéis. As propriedades do íon érbio dependem em grande parte dos hospedeiros em que está inserido (ALBERT STWERTKA, 1998).

O érbio é amplamente conhecido pelas suas propriedades óticas, sendo comercialmente utilizado como amplificador de sinais em telecomunicações e em *lasers* para tratamento dermatológico. O íon Er^{3+} apresenta conversão ascendente quando excitado no infravermelho próximo (NIR) emitindo no UV-vis, mantendo esta propriedade como dopante em diferentes hospedeiros (HILDERBRAND; WEISSLEDER, 2010; MARKOM *et al.*, 2017; SAEED *et al.*, 2014). Dependendo do hospedeiro, a absorção e a emissão variam em comprimento de onda e intensidade (WETTER *et al.*, 2010). Em outras palavras, um íon dopante terá diferentes propriedades óticas dependendo do *host* no qual está inserido (YUST *et al.*, 2013a). No trabalho apresentado por Tirtha Som *et al.* 2009, é realizada uma comparação entre os espectros de absorção para os níveis energéticos do íon Er^{3+} em diferentes hospedeiros, conforme apresentado na Tabela 4.2. Observa-se a variação do comprimento de onda para os mesmos níveis energéticos conforme varia o hospedeiro (SOM; KARMAKAR, 2009a).

Tabela 3.2. Bandas de absorção no UV-vis-NIR e as correspondentes transições do Er^{3+} em diferentes hospedeiros. Adaptado de (SOM; KARMAKAR, 2009b).

Transições		Posição do pico em		
<i>Estado fundamental</i>	Estado excitado	Vidro de antimônio (nm)	ZBLANP Vidro de fluoreto (nm)	Solução Aquosa (nm)
$^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{I}_{12/2}$	975	972	976
	$^4\text{I}_{9/2}$	797	798	806
	$^4\text{F}_{9/2}$	651	650	656
	$^4\text{S}_{3/2}$	543	539	545
	$^2\text{H}_{11/2}$	522	519	522
	$^4\text{F}_{7/2}$	488	485	489
	$^4\text{F}_{5/2}$	450	448	452
	$^4\text{F}_{3/2}$	441	441	444
	$(^2\text{G}, ^4\text{F} ^2\text{H})_{9/2}$	406	405	407
	$^4\text{G}_{11/2}$	377	377	379

Vidros dopados com érbio, principalmente silicatos e fosfatos, são utilizados para *lasers* de estado sólido e fibras *lasers* e amplificadoras. A transição *laser* mais

comum (também muito utilizada em fibras amplificadoras dopadas com érbio) é a transição do estado ${}^4I_{13/2}$ para o *ground-state* ${}^4I_{15/2}$ (Figura 3.11). Dependendo da composição do vidro, o comprimento de onda é usualmente entre 1,53 e 1,6 μm .

O esquema mais comum de bombeamento é baseado nas transições ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ com comprimento de onda por volta de 0,9 a 1 μm , embora o bombeamento na banda (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, e.g. em 1,45 μm) também seja possível. Uma transição multifônon, a qual é relativamente rápida em vidros de silicatos (devido à energia de fônon elevada), ocorre de ${}^4I_{11/2}$ até ${}^4I_{13/2}$. O tempo de vida do estado excitado $I_{13/2}$ é da ordem de 8 a 10 ms, enquanto todos os níveis têm no máximo alguns microssegundos de tempo de vida devido ao rápido decaimento dos multifônons (GATAK, AJOY ; THYGARAJAN, 1997; SOM; KARMAKAR, 2009b).

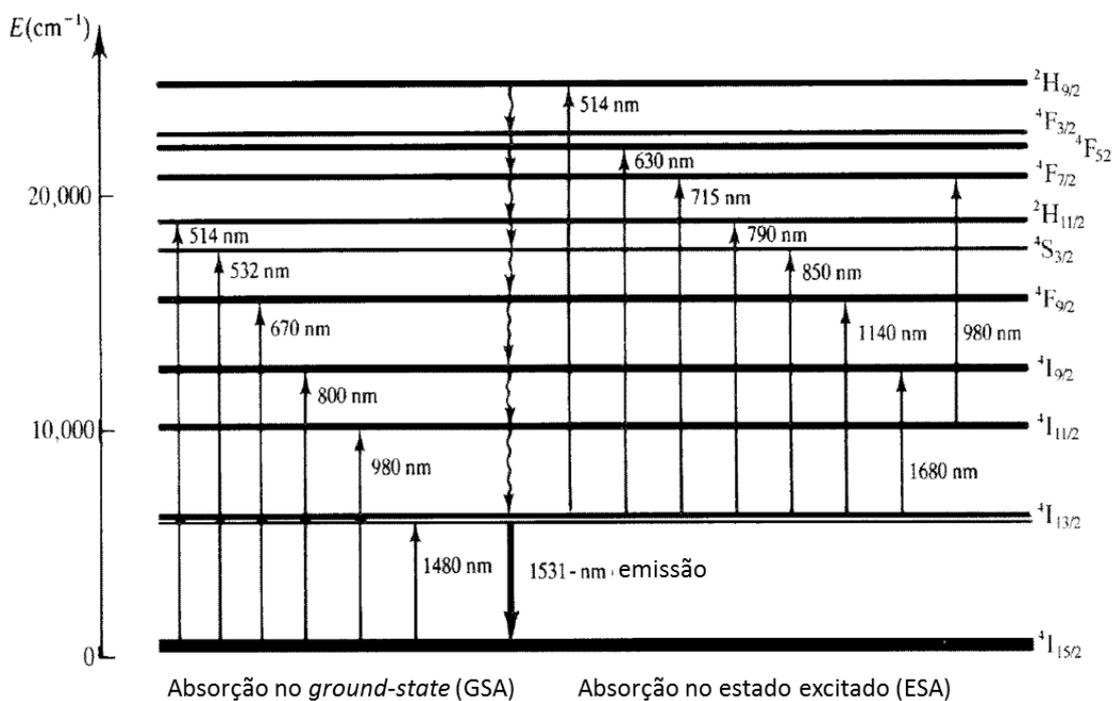


Figura 3.11. Níveis de energia para o íon érbio trivalente, e algumas das mais comuns transições óticas. Adaptado de (GATAK, AJOY ; THYGARAJAN, 1997).

Particularmente em cristais *bulk*, mas também em fibras, a eficiência de absorção da energia de excitação na transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ é difícil de se alcançar, devido à limitação na quantidade de dopagem com a intenção de se evitar processos de *quenching*. Um método comum para resolver este problema é a co-dopagem com íons sensibilizadores itérbio (Yb^{3+}). O itérbio pode eficientemente

absorver radiação de excitação em 980 nm, e então transferir esta energia para os íons de érbio no *estado fundamental* excitando este até o nível $^4I_{11/2}$. Deste nível, os íons são rapidamente transferidos para nível de excitação *laser* $^4I_{13/2}$, sendo a transferência de volta para o itérbio, suprimida. Fibras dopadas com érbio-itérbio são usadas em, por exemplo, amplificadores para *lasers* e em fibras de emissão curta (KASSAB *et al.*, 2009; MIRITELLO *et al.*, 2011; PHILIPPS *et al.*, 2002; YU *et al.*, 2016).

O íon Er^{3+} também se destaca em CA. Um esquema de configuração para o Er^{3+} é apresentado na Figura 3.12. A absorção de fótons com comprimentos de onda por volta de 1520 nm bombeia os níveis energéticos $^4I_{13/2}$, $^4I_{9/2}$ e $^4S_{3/2}$. Estes estados excitados decaem para o próximo estado abaixo (menos energético) ou decaem completamente de forma direta e radiativa para o estado neutro ($^4I_{15/2}$). A excitação a 980 nm pode levar à emissão em 800 nm, 670 nm e 545 nm. Assim sendo, para os seguintes níveis, a excitação em 800 nm pode gerar emissão em 670 e 545 nm (FISCHER *et al.*, 2008).

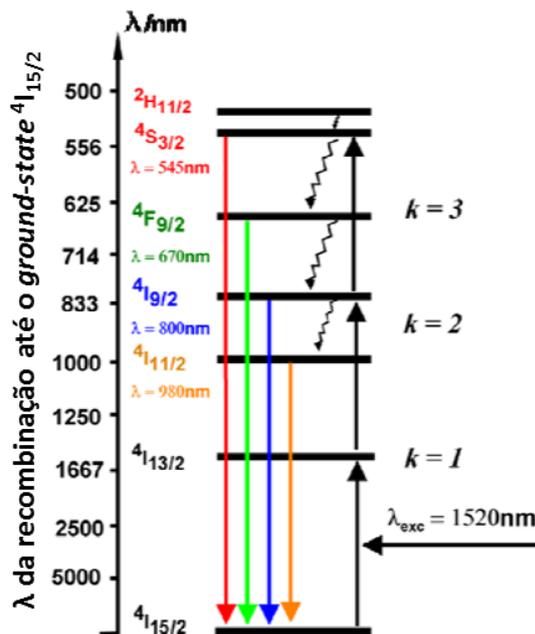


Figura 3.12. Esquema da configuração do érbio. Absorção radiativa indicada em preto, emissão radiativa indicada pelas setas coloridas e a emissão não radiativa indicada pelas setas onduladas Adaptado de (FISCHER *et al.*, 2008).

Assim como para amplificadores e *lasers*, junto ao érbio, é possível adicionar outros elementos que podem aumentar sua intensidade de emissão em conversores

ascendentes. Além da combinação itérbio-érbio, outras TRs ou metais de transição podem ser empregados (CHIA *et al.*, 2010).

3.3.3 Hospedeiros cristalinos para aplicação ótica

A blindagem do nível $4f$ nas TRs tem efeitos também nas linhas de emissão destes íons, uma vez que a mesma impede que os elétrons da subcamada $4f$ sofram grandes interações com o campo cristalino, diminuindo assim as perturbações dos seus níveis de energia e resultando em transições eletrônicas discretas na camada $4f$. Com isso, as linhas de emissão dos íons TRs não são significativamente alteradas quando inseridos em redes hospedeiras diferentes. No entanto, quando as formas de linhas são medidas experimentalmente, tem-se um comportamento não só de um, mas de vários átomos interagindo entre si e com sua vizinhança, acarretando em um alargamento das linhas medidas. Este alargamento é tão intenso quanto maior for o número de átomos interagindo e maior for a não uniformidade do campo cristalino na matriz hospedeira. Como exemplo, tem-se que os íons TRs quando inseridos em uma rede hospedeira amorfa apresentam larguras de linhas maiores do que quando inseridos em uma rede cristalina. Isto porque na rede amorfa cada íon sofre uma perturbação produzida pelo campo cristalino da vizinhança diferente um do outro e essa diferença de perturbação sofrida pela vizinhança não é apreciável na rede cristalina. Hospedeiros cristalinos geram linhas melhores resolvidas e de pequena largura. Quanto maior a assimetria da estrutura cristalina, maior a probabilidade de emissões. Já, para materiais amorfos, a emissão apresenta bandas largas no espectro. A escolha do material hospedeiro depende de qual será o destino de aplicação (BERGMANN, 2015).

Devido às características especiais dos processos de emissão e relaxação não radiativa em materiais no estado sólido, é necessário selecionar cuidadosamente os precursores empregados, tanto os íons ativos como o material hospedeiro. Além do mais, as características dos dopantes e os estados de dopagem também tem papel crucial na determinação do desempenho de materiais óticos no estado sólido. A efetividade da dopagem é principalmente determinada pelo grau de concordância entre o raio iônico do íon dopante e do cátion substituído. A eficiência da substituição está fortemente relacionada também com as condições de produção e processamento dos materiais, condições tais como as propriedades

dos materiais precursores, métodos de síntese, parâmetros do processo, entre outros.

A eficiência de dopagem também está relacionada com as valências do dopante e do íon substituído. A diferença na valência requer uma compensação de cargas, a qual é realizada com criação de defeitos na rede, tais como vacâncias ou defeitos intersticiais. Ocasionalmente, uma elevada concentração de dopante com significativa diferença de valência pode resultar em uma drástica reestruturação da estrutura cristalina ou em mudança de fase. Existem também outros requerimentos para o material hospedeiro, tais como resistência mecânica, estabilidade química, processabilidade de fabricação e entre outros, os quais devem ser levados em consideração durante a seleção destes. Todos os materiais precursores e procedimentos envolvidos devem ter um custo benefício positivo, principalmente para produção em larga escala, de outra forma, não é aceitável pela indústria. (BERGMANN, 2015)

As propriedades do material hospedeiro e a sua interação com os íons dopantes têm uma grande influência no processo de absorção e emissão, uma vez que a sua estrutura determina a distância entre os íons dopantes, a sua posição espacial relativa, o número de coordenação e o tipo de ânions que os rodeiam. O hospedeiro preferencialmente deve ser espectroscopicamente transparente na faixa em que for aplicado, evitando interferências na atividade do dopante (FISCHER *et al.*, 2008). Posto isto, a escolha de um material hospedeiro adequado é essencial para se obter materiais com as propriedades óticas desejadas.

Os materiais hospedeiros devem ter uma rede cristalina compacta que combine com os íons dopantes, de modo a garantir elevados níveis de dopagem e, conseqüente, elevada eficiência de luminescência (ZHENG *et al.*, 2010). Para isso, os íons do material hospedeiro devem possuir um raio iônico semelhante aos íons dopantes. Os processos de conversão ascendente e descendente e as propriedades óticas das nanopartículas são também muito influenciados pela fase cristalina do material hospedeiro. A influência da fase cristalina nas propriedades óticas está relacionada com os diferentes campos cristalinos em torno dos íons Ln^{3+} . Por exemplo, quando se utiliza NaYF_4 como material hospedeiro, pode-se obter uma de duas fases, fase cúbica ($\alpha\text{-NaYF}_4$) ou a fase hexagonal ($\beta\text{-NaYF}_4$). A eficiência de CA da emissão verde na fase hexagonal $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ é aproximadamente dez

vezes superior à da fase cúbica $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Os cristais $\beta\text{-NaYF}_4$ possuem baixa simetria e, por conseguinte, exercem um campo cristalino menos simétrico em volta dos íons dopantes. Esta assimetria leva ao aumento da probabilidade de ocorrência de transições eletrônicas $4f-4f$ (GONÇALVES, 2016).

Existem diferentes modos de dopar um cristal, como por exemplo, a pós-dopagem, quando a dopagem é realizada após o cristal já ter sido sintetizado. Entre as técnicas de pós-dopagem, as mais conhecidas são a implantação iônica e os métodos de difusão. De outra maneira, o cristal pode também já crescer dopado, ou seja, o agente dopante é adicionado aos precursores do cristal antes de ser iniciada a síntese. Este método garante uma melhor distribuição do dopante pela rede cristalina (GATAK, AJOY ; THYGARAJAN, 1997).

3.3.3.1 Forsterita como hospedeiro

O dopante é um elemento que é inserido em uma substância como um traço de impureza (concentrações muito baixas) com o objetivo de alterar as propriedades da substância. No caso de substâncias cristalinas, os átomos do dopante muito comumente substituem os elementos da rede principal do sistema cristalino do material base.

A estrutura cristalina da forsterita tem grande destaque quanto as possibilidades de dopagem devido às duas posições cristalográficas não equivalentes para o Mg, o sítio M1 com simetria espelhada e o M2 com simetria inversa (Figura 3.13), presentes na sua estrutura ortorrômbica. Ambos os sítios podem ser substituídos por vários íons de metais de transição, tais como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+} . A incorporação de TRs como Eu^{3+} tem aparecido em estudos mais recentes (MONDAL; KUMARI; MANAM, 2016). A incorporação desses íons afeta diretamente as propriedades elétricas, mecânicas e óticas da estrutura (AHMAD; MCKINNIE, 1995; EL HADRI; AHAMDANE; EL IDRISSE RAGHNI, 2015; MONDAL; KUMARI; MANAM, 2016; YANG *et al.*, 2006).

O Mg^{2+} em sítio octaédrico apresenta raio iônico por volta de 0,72 Å enquanto o Er^{3+} em sítio octaédrico apresenta raio iônico por volta de 0,89 Å, estes valores representam uma diferença de 18% entre os raios destes íons (SHANNON, 1976; SHANNON; PREWITT, 1969). Íons com diferença de raio iônico por volta de 15%

podem livremente substituir um ao outro. Acima de 30% de diferença, se torna praticamente impossível a competição por um mesmo sítio (RAFFERTY, 2012). Sendo assim, não existem grandes dificuldades para que ambos os íons Mg^{2+} e Er^{3+} possam ocupar os sítios octaédricos da forsterita.

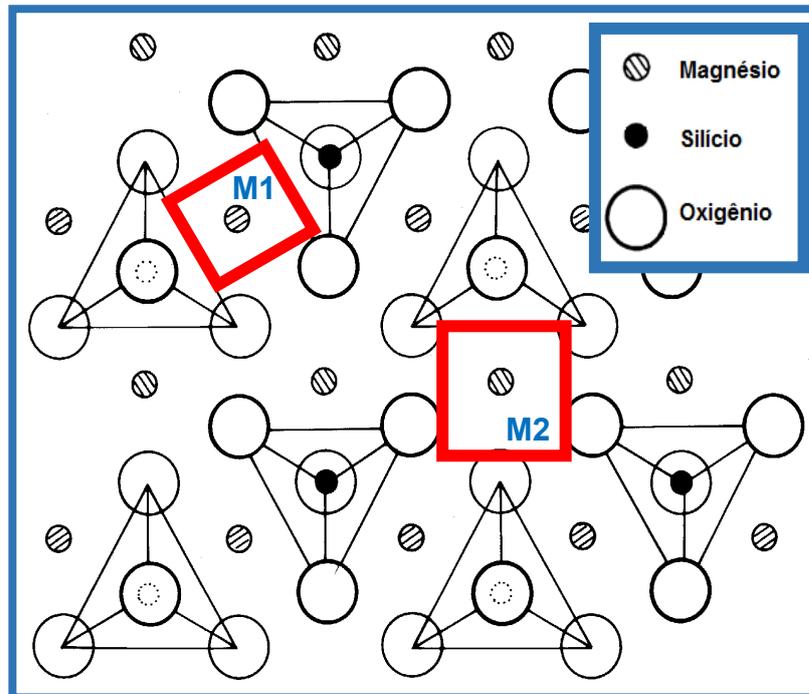


Figura 3.13. Estrutura cristalina da forsterita. Posições cristalográficas do Mg: sítio M1 com simetria espelhada e sítio M2 com simetria inversa.

A forsterita é composta por elementos abundantes na crosta terrestre e embora ainda se encontre dificuldades para a produção de fase pura em nanoescala, este mineral pode ser obtido por técnicas de baixo custo e em grandes quantidades. Por apresentar biocompatibilidade, comportamento dielétrico, com elevada estabilidade físico-química, mesmo em condições extremas, como elevadas temperaturas (≥ 1800 °C) e pHs, a forsterita atrai interesse tanto para aplicações na área de biomateriais como para energia solar e *lasers* de estado sólido. Apesar das propriedades físico-químicas que apresenta e, por estas, ser utilizada comercialmente como revestimento de fornalhas, isolante em dispositivos eletrônicos e em *lasers* dopados com cromo (MORTENSEN *et al.*, 2006; NAVEED HOSSEINI; SALIMI JAZI; FATHI, 2015; TAN *et al.*, 2015), não existem relatos (até onde é

conhecido) da produção de forsterita dopada com érbio e a exploração das suas propriedades óticas.

3.4 Aplicações

Nanoestruturas para conversão ascendente e descendente estão cada vez mais atraindo interesse da comunidade científica e abrangendo cada vez mais um número maior de possibilidades de aplicação. Nesta seção é apresentada a aplicação de materiais óticos nanoestruturados no campo da biomedicina, células solares e *lasers* de estado sólido. Todas estas áreas são emergentes e embora já tenham evoluído muito, ainda existe um longo caminho para que se tenha total conhecimento e controle dos fenômenos envolvidos e do desenvolvimento de dispositivos aplicados (AUZEL, 2004; ZHOU *et al.*, 2015). As nanoestruturas estudadas estão relacionadas com as respectivas aplicações de acordo com a Figura 4.14.



Figura 3.14. Nanoestruturas óticas estudadas e suas respectivas potenciais aplicações.

3.4.1 Nanopartículas

3.4.1.1 Nanopartículas dopadas com TRs (NPTRs)

NPTRs são popularmente estudadas devido às muitas possíveis aplicações em iluminação, *displays*, biomedicina, sensores e dispositivos de segurança (LIANG; WANG; LIU, 2017; XU *et al.*, 2017; YUST *et al.*, 2013b). Íons de TRs quando inseridos como dopantes numa estrutura cristalina hospedeira são atraentes, pois exibem linhas bem definidas de absorção e emissão e não sofrem

fotobranqueamento ³(WANG *et al.*, 2009; YUST *et al.*, 2013a). Sendo estas extremamente vantajosas para aplicações biomédicas. Destacam-se as emissões na região de 550 nm para imageamento e 660 nm para terapia fotodinâmica (TFD)⁴ (CLÁUDIA; ISSA; MANELA-AZULAY, 2010; PARK *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2013).

No caso de nanopartículas, os íons absorvedores e emissores, dentro da estrutura cristalina, estão blindados do ambiente exterior, significando que existe pouco ou quase nenhum *quenching* devido ao meio biológico. Além do mais, as linhas de emissão bem definidas de diferentes TRs permitem a multiplexação onde é possível testar ou fazer imagem de múltiplos objetos ou moléculas de interesse e distingui-los espectroscopicamente (BIGOT; LE COCQ; QUIQUEMPOIS, 2015). As NPTRs são comercialmente utilizadas para imageamento, assim como são aplicadas em TFD. Ao se excitar uma NPTR conjugada com uma molécula fotosensibilizadora, a energia é transferida do emissor para a molécula a qual então produz oxigênio simples (¹O₂) e outras espécies de oxigênio reativo, os quais causam danos às células ligadas à NPTR, levando à morte destas (Figura 3.15).

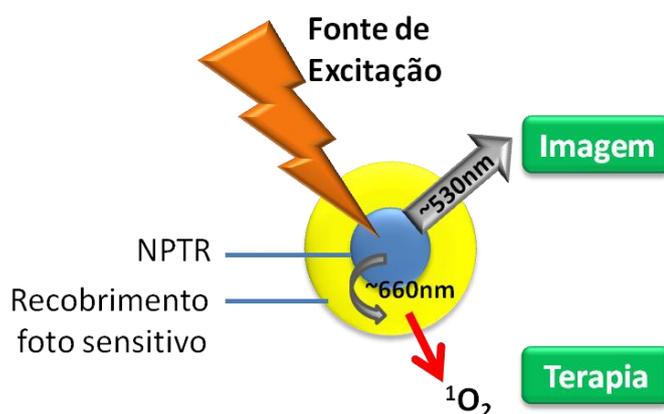


Figura 3.15. Funcionamento de NPTRs aplicadas em TFD e geração de imagens.

Comparadas com técnicas convencionais de quimioterapia, na TFD, ao se controlar a localização de exposição à luz, é possível atingir especificamente as células desejadas, como por exemplo, células cancerígenas em tumores. Os comprimentos de onda de ativação dos fotosensibilizadores mais utilizados clinicamente estão numa janela espectral entre 630 nm e 700 nm. Estes

³ O fotobranqueamento, mais conhecido por seu nome em inglês, *photobleaching*, é a destruição fotoquímica de um fluoróforo.

⁴ As técnicas de Imageamento e TFD estão descritas e fundamentadas no Anexo I

comprimentos de onda, porém, possuem penetração limitada em tecidos, tornando o efeito terapêutico da TFD limitado contra grandes tumores internos (Al *et al.*, 2015; WEISSLEDER; NTZIACHRISTOS, 2003). Um modo de evitar os problemas acima citados é deslocar o comprimento de onda de excitação para a região do NIR. Nesta região espectral, a luz tem elevada profundidade de penetração nos tecidos biológicos com mínima absorção de luz (CLÁUDIA; ISSA; MANELA-AZULAY, 2010).

Para resolver este problema, recentemente estão sendo aplicadas nanopartículas de conversão ascendente (NPCAs) excitadas por energia no NIR. Estas possuem elevada taxa de penetração nos tecidos. NPCAs à base de TRs têm mostrado resultados muito interessantes em aplicações biomédicas, incluindo sensibilizadores, bioimageamento e carregamento de drogas (KAMADA *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2016; POELMA *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2013).

3.4.1.2 NPCAs

NPCAs são formadas por alguns tipos de TRs que quando dopando certos hospedeiros promovem conversão ascendente, convertendo a energia de dois fótons no infravermelho em emissão no visível. NPCAs podem ser muito úteis para aplicações biomédicas devido os tecidos biológicos não absorverem ou refletirem NIR muito fortemente, portanto, fontes de excitação no NIR podem ser utilizadas com maior potência do que fontes no visível e no ultravioleta sem causar grandes danos aos tecidos expostos.

As NPCAs convencionais respondem a uma fonte de excitação na região de 980 nm. Nanoplateformas utilizando destas NPCAs têm sido extensivamente exploradas (DVIR *et al.*, 2011; PARK *et al.*, 2015; TIAN *et al.*, 2017), entretanto, a água apresenta uma significativa absorção nesta faixa (Al *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2013), levando ao superaquecimento e diminuindo a penetração no tecido. Este retrocesso limitou significativamente as aplicações biomédicas de NPCAs convencionais para imageamento e TFD. O efeito do aquecimento com *lasers* de 808 nm e 980nm foi estudado em células HEK 239T por (WANG *et al.*, 2013). A vitalidade das células perante irradiação dos *lasers* (intensidade de 400 mW/cm² para ambos os *lasers*) durante 5 min claramente mostra que quase todas as células morreram após a irradiação com *laser* 980 nm (Figura 3.16 a), enquanto a grande maioria das células sobreviveram a irradiação com *laser* de 808 nm (Figura 3. 16 b).

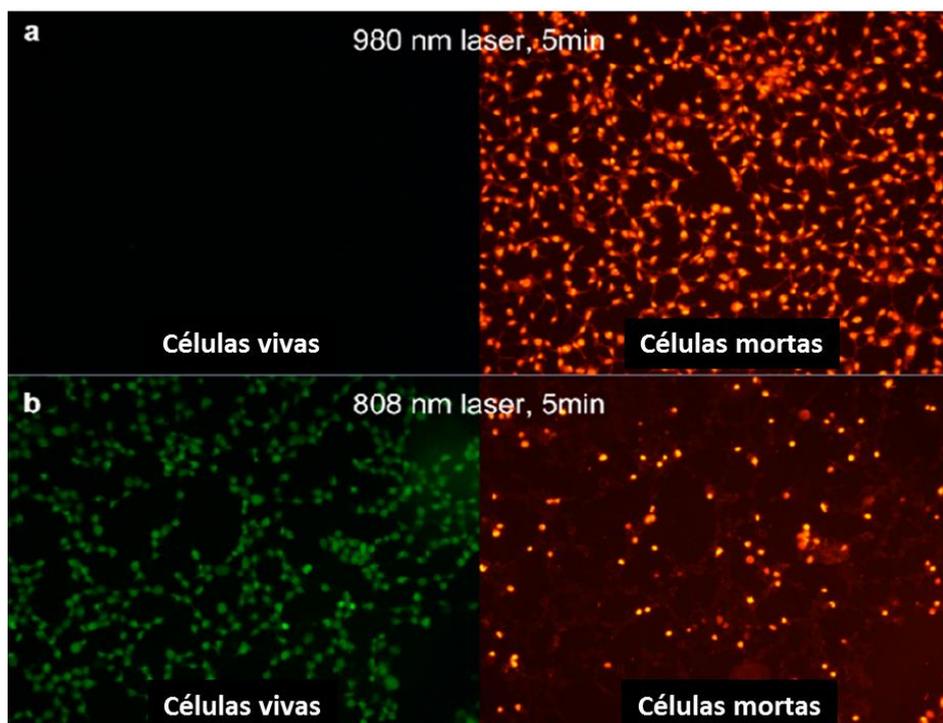


Figura 3.16. Efeito do aquecimento induzido pela irradiação *laser in vitro* e *in vivo* (a,b). Células HEK 293T depois de 5 minutos de irradiação de *laser* 980 nm (a) e *laser* 808 nm (b) Adaptado de (WANG *et al.*, 2013).

Deste modo, os esforços agora estão voltados para ajustar a janela de excitação das NPCAs. Diferentes íons metálicos e corantes orgânicos têm sido incorporados no sistema como sensibilizadores para conversão ascendente de energia do NIR na faixa espectral medicinal (~700-900 nm) [36]. Sabe-se que a absorção da água na região de 800 nm é minimizada e o efeito de superaquecimento é limitado (Al *et al.*, 2015; NACZYNSKI *et al.*, 2013). Pesquisas em plataformas à base de conversão ascendente ainda estão em estado inicial, focando na fabricação das nanopartículas. A aplicação de NPCAs com excitação na região de 800 nm, especialmente para TFD, é ainda uma área incipiente.

O érbio é amplamente conhecido por suas propriedades óticas. O íon Er^{3+} apresenta conversão ascendente quando excitado no NIR, emitindo em diversos comprimentos de onda no UV-vis. Dependendo do hospedeiro que é inserido, as linhas do espectro de absorção e emissão variam em comprimento de onda e intensidade (WETTER *et al.*, 2010), em outras palavras, o íon dopante tem propriedades óticas distintas dependendo do hospedeiro no qual é inserido (YUST *et al.*, 2013b). Até o limite do nosso conhecimento, as propriedades óticas do sistema $\text{Mg}_2\text{SiO}_4: \text{Er}^{3+}$ não foram estudadas e ou apresentadas à comunidade científica.

3.4.2 Filmes-finos

Entende-se por filme fino, um sólido ou um líquido, tal que uma de suas dimensões seja muito menor do que as outras duas. A camada de material na faixa de Angstroms até vários microns de espessura. Os componentes eletrônicos semicondutores, revestimentos ópticos, embalagens com barreira, tratamentos de superfícies etc etc são os maiores beneficiários do desenvolvimento das técnicas dos filmes finos (FISCHER *et al.*, 2008).

3.4.2.1 Células solares comerciais de silício e seus desafios

O silício é o material dominante na produção de células solares comerciais. Mais de 80% da produção mundial de células solares têm como base de produção o silício monocristalino e/ou policristalino (FISCHER *et al.*, 2008). As vantagens da utilização do silício são a atoxicidade e a abundância. O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo bem conhecido pelas aplicações em microeletrônica e tecnologias fotovoltaicas.

Na busca por energias alternativas, a utilização de células solares à base de silício ainda tem a melhorar na relação custo/benefício. Basicamente, existem dois modos de reduzir o custo da produção de energia fotovoltaica. O primeiro é reduzir o custo da produção das células solares. Até o momento, 70% dos custos são vinculados a placa de silício. Então esforços são voltados para, por exemplo, a produção de células solares mais finas, a fim de reduzir este custo. O segundo modo seria aumentar o aproveitamento de energia solar das células, usando da mesma quantidade de material (FISCHER *et al.*, 2008).

O aproveitamento de energia pelas células é afetado por vários fatores como recombinações, maus contatos, etc. (ALI *et al.*, 2013) que ocorrem nas interfaces do dispositivo solar. Entre esses fatores, o mais relevante na eficiência de células solares de silício comerciais são as condições de captura de luz. O silício puro em células solares apresenta perdas por reflexão de superfície que variam de 31% para 51% entre 1,1 μm e 0,40 μm , respectivamente. A transmissão máxima de luz é de 70% da porção de IR e 50% da porção de UV emitido pelo sol (ALI; KHAN; MAT JAFRI, 2014).

Quando as perdas não são contadas em termos de reflexão, cerca de 35% da incidência de energia é perdida por efeitos de termalização. A energia provinda dos fótons que excedem o *band gap* do silício é transformada em calor. Outros 20% são perdidos, pois toda a energia abaixo do *band gap* do silício é transmitida diretamente através da célula, sem poder ser aproveitada. Como observado na Figura 3.17, as células solares à base de silício absorvem energia numa faixa de 390 a 1100 nm. Esta é uma faixa elevada quando comparada a células solares à base de outros materiais. Ao se comparar as faixas de absorção das células solares em geral e a faixa de emissão solar (Figura 3.17), observa-se que grande parte da energia emitida pelo sol não é utilizada visto que a incidência solar ao nível do mar ocorre de 300 a mais de 1500 nm (TIBA, 2000).

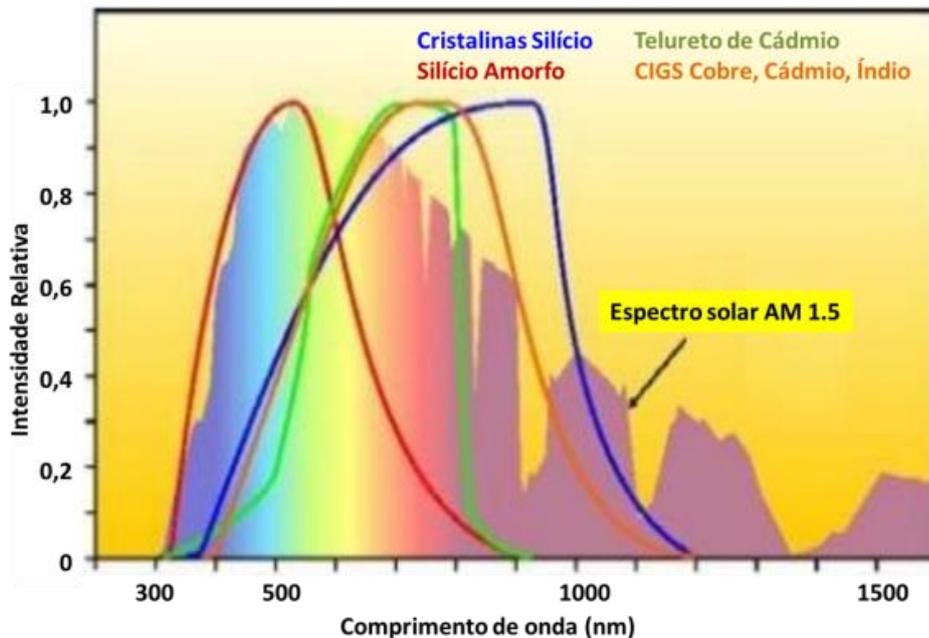


Figura 3.17. Sensibilidade das células a emissão de luz solar e a incidência solar ao nível do mar. Adaptado de (TIBA, 2000).

Pode-se então indicar como os principais fatores de perda de energia: A perda por reflexão da luz na superfície da célula, e a perda pela energia emitida na faixa do UV e IR que é diretamente transmitida e ou convertida em calor, sem ser aproveitada pela célula. Embora a eficiência de captura de energia solar tenha melhorado enormemente nas últimas décadas, graças a inovações tecnológicas, ainda há muito a ser desenvolvido para que os dispositivos solares alcancem seu

máximo potencial. De fato, os melhores painéis comerciais de silício convertem cerca de 35% da luz do sol em energia (FATHI; KHARAZIHA, 2008) e a grande maioria dos painéis convencionais tem uma eficiência entre apenas 15% e 16% (ZHANG; FANG; YE, 2007).

3.4.2.2 Filmes antirreflexivos aplicados a células solares

Um recobrimento antirreflexivo (RAR) é um tipo de recobrimento aplicado na superfície de materiais com o objetivo de reduzir a reflexão da luz, aumentando sua transmissão. Os RARs aplicados em células solares são similares àqueles usados em outros equipamentos óticos como lentes de câmeras. O recobrimento pode aumentar a eficiência de coleção solar e, portanto, aumentar a eficiência de conversão de energia solar em eletricidade. Como a radiação solar ocorre numa faixa larga do espectro, o RAR necessita ser efetivo sobre todo o espectro solar que abrange comprimentos de ondas desde o ultravioleta e visível até o infravermelho (RINGWOOD, 1989).

Estes recobrimentos consistem em camadas finas de materiais dielétricos com uma espessura especialmente escolhida de modo que o efeito de interferência no recobrimento faça com que a onda refletida do topo do RAR fique em oposição de fase com a onda refletida pela superfície do semiconductor. As ondas refletidas fora de fase interferem destrutivamente uma com a outra, resultando em zero energia refletida pelo sistema (Figura 3.18).

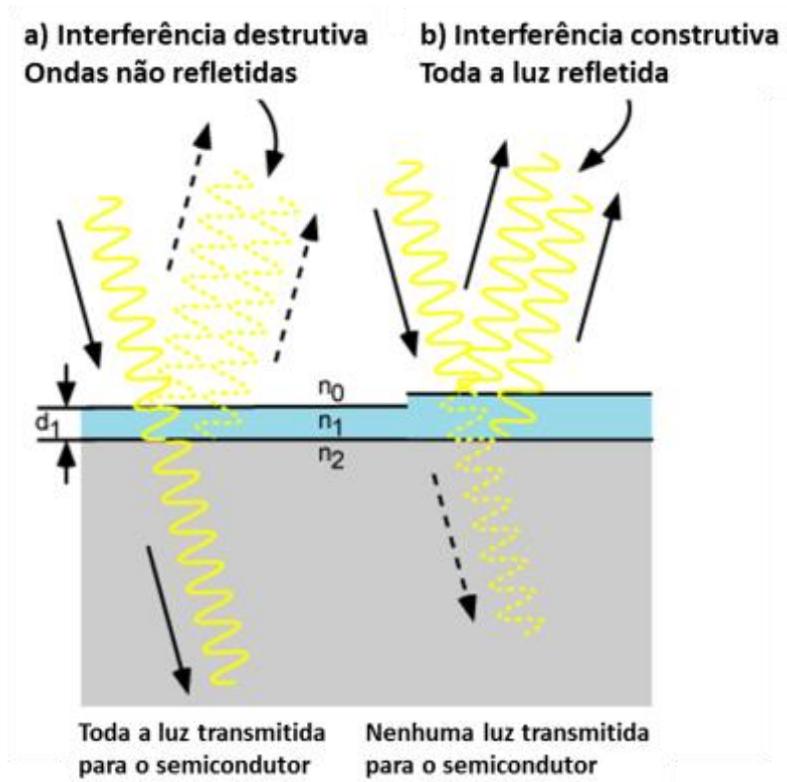


Figura 3.18. a) Interferência destrutiva do filme e b) interferência não destrutiva. d_1 é o diâmetro da camada, n_0 , n_1 e n_2 são os diferentes ambientes de reflexão que a luz é exposta até alcançar o semicondutor.

Visto que ao aplicar os filmes finos em células solares, estes serão expostos às adversidades do meio ambiente, importante que além das propriedades anti-reflexivas, os materiais dielétrico utilizados possuam boa passivação e resistência a riscos e arranhões além de ser quimicamente estáveis em elevadas temperaturas (RINGWOOD, 1989).

3.4.2.3 Forsterita (Mg_2SiO_4) como recobrimento antirreflexivo

Estudos mostram que filmes finos de forsterita apresentam a propriedade de antirreflexividade. De acordo com a Figura 3.19, extraída de S. Kh. Suleimanov *et al.* (SULEIMANOV *et al.*, 2010), a forsterita é transparente na faixa de absorção de luz das células solares. Os autores apresentaram resultados para a forsterita em forma de liga de SiO_2 e MgO sobre quartzo e silício. Devido a esta propriedade, torna-se interessante a possibilidade de produzir filmes antirreflexivos de forsterita para o aumento da eficiência de células solares (TSUNOOKA *et al.*, 2003).

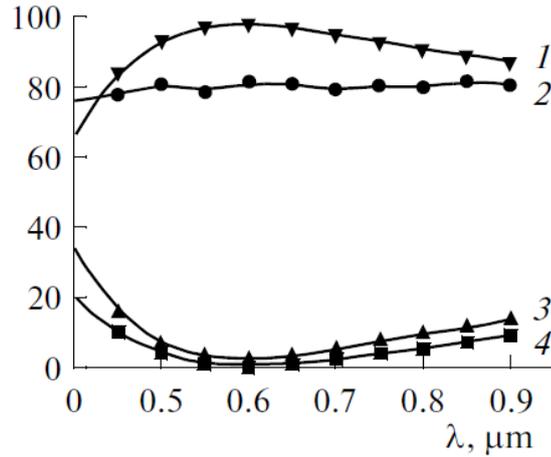


Figura 3.19. (1,2) Transmitância espectral da forsterita no vidro (3,4) reflexão da forsterita no silício: (1,3) calculado e (2,3) experimental. Adaptado de SULEIMANOV *et al.*, 2010.

A Figura 3.19 apresenta a comparação entre os valores experimentais e simulados computacionalmente para filmes finos de forsterita depositados sobre silício e vidro. Os filmes produzidos apresentam espessura de 86 nm e índice de refração (n) medido em dois comprimentos de onda de $\lambda = 435,8$ nm, $n = 1,670$, e $\lambda = 486,13$ nm, $n = 1,635$ respectivamente. Os autores afirmam que de acordo com os espectros apresentados fica evidente a possibilidade de aplicação da forsterita como filme antirreflexivo.

3.4.2.4 Conversores ascendentes em células solares: Érbio (Er^{3+}) aplicado como conversor ascendente

Quando o assunto é energia solar, a utilização de conversores ascendentes de fótons pode ser um método promissor para elevar a energia emitida pelo sol fora da faixa de absorção do dispositivo solar, a um nível energético onde a célula possa utilizar dessa energia. Por este método, é possível reduzir as perdas energéticas sem interferir nas propriedades eletrônicas do silício e dos dispositivos fotovoltaicos. A eficiência teórica limite é aumentada de cerca de 30% (SHOCKLEY; QUEISSER, 1961) para 40,2% (SHANG *et al.*, 2015) em células solares com sistema de conversão ascendente iluminadas por luz não concentrada.

Dentre os promissores conversores ascendentes baseados em TRs, destaca-se o érbio trivalente (Er^{3+}). Um esquema de configuração para o Er^{3+} é apresentado na Figura 4.12. A absorção de fótons com comprimentos de onda por volta de 1520

nm bombeia os níveis energéticos $^4I_{13/2}$, $^4I_{9/2}$ e $^4S_{3/2}$. Estes estados excitados decaem para o próximo estado abaixo (menos energético) ou decaem completamente de forma direta e radioativa para o estado neutro ($^4I_{15/2}$). Os fótons emitidos no processo de transição do nível $^4I_{11/2}$ ou níveis mais excitados de energia para o nível neutro apresentam maior energia que o band gap do silício (FISCHER *et al.*, 2008).

O érbio se tornou um íon tecnologicamente importante, pois a transição do seu estado excitado para o estado neutro (1,54 μm) coincide com o comprimento de onda máximo de transmissão de fibras óticas de sílica que são usadas para telecomunicações. O desenvolvimento de fibras óticas amplificadoras dopadas com érbio foi de grande contribuição tecnológica, pois simplificou a comunicação ótica de longa distância (CHIA *et al.*, 2010).

Do mesmo modo, a faixa de absorção por volta de 1500 nm é de grande importância na aplicação em células solares, visto que as células de silício absorvem até uma faixa de 1000 nm. Com a utilização do érbio, é possível absorver a energia solar que é emitida no infravermelho próximo por volta dos 1500 nm e reemitir esta energia num menor comprimento de onda atingindo o UV-vis e assim sendo possível para a célula aproveitar desta energia que seria perdida em forma de calor, dentre outras formas.

Junto ao érbio, é possível adicionar outros elementos que podem agir como sensibilizadores, ou seja, que podem aumentar a intensidade de emissão do érbio. Um exemplo é a combinação de itérbio-érbio, já utilizada em fibras óticas. Outras TRs ou metais de transição podem apresentar tais propriedades. A intensificação deste sinal favorece grandemente o aumento da eficiência de células solares (ZAMPIVA; ALVES; BERGMANN, 2017).

3.4.3 NANOFIOS e *Bulk*

3.4.3.1 Lasers de estado solido

O primeiro *laser* desenvolvido foi um *laser* de estado sólido em 1960. Este usava um cristal de rubi sintético (óxido de alumínio dopado com cromo) (BASS; KOECHNER, 2002). Desde então, diversas fontes de emissão coerente têm sido desenvolvidas e estes novos dispositivos aplicados em redes de comunicação,

armazenamento de dados, entretenimento, Medicina, processo de materiais, tecnologia militar, meteorologia, entre outros.

Foram desenvolvidos diversos estudos sobre a aplicação de forsterita dopada com cromo para produção de *lasers* que emitem pulsos em fentosegundos (SULEIMANOV *et al.*, 2010) (AHMAD; MCKINNIE, 1995). Um pulso desta duração pode prover uma excepcional resolução temporal, permitindo a observação de processos extremamente rápidos tais como fotossínteses, as quais acontecem na escala dos picosegundos (DENG *et al.*, 2010).

Assim como para o Cr^{3+} , a estrutura cristalina da *forsterita* permite a introdução de diversos íons de metais de transição e lantanídeos, tais como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Eu^{3+} e Tb^{3+} . A incorporação desses íons afeta diretamente as propriedades elétricas, mecânicas e óticas da estrutura (ABRAHAM *et al.*, 2000; SHINNO; NAKAMURA; SEKINE, 2000; YANG; LI; LIANG, 2013). Além disso, a produção de nanoestruturas, como nanofios permitiria a sua aplicação direta em micro/nanodispositivos (TER-MIKIRTYCHEV, 2014) e na produção de nano*lasers* de estado sólido. Estes possibilitariam o desenvolvimento das mais variadas inovações, como técnicas de microscopia e manipulação que possam perscrutar e caracterizar moléculas de DNA, tecnologias de telecomunicações óticas muito mais rápidas do que as atuais e o desenvolvimento da computação ótica (OULTON *et al.*, 2009).

O érbio é de grande interesse para tal aplicação devido às suas transições internas no nível $4f$ que resultam em emissões de $1,54 \mu\text{m}$ e a sobreposição de regiões de perda ótica de fibras de sílica utilizadas em redes comunicações óticas. Ele é citado também como um excelente potencial dopante para produção de *lasers* de estado sólido de alta energia, operando em regiões do espectro seguras para os olhos (SEDHAIN *et al.*, 2009; UGOLINI *et al.*, 2012; YIN *et al.*, 2013).

Pouco ainda se sabe sobre o funcionamento dos centros ativos produzidos pelo érbio quando aplicado. Em geral, a estabilidade térmica das emissões do Er^{+3} a $1,54 \mu\text{m}$ aumenta quanto maior for o *band gap* do material hospedeiro (SEDHAIN *et al.*, 2009). Nestes termos, a *forsterita*, mostra ser um forte candidato para utilização como meio ativo para o érbio.

Um hospedeiro ideal para produção de *lasers* deve ter transparência na área correspondente do espectro em que será aplicado, evitando assim redução na atividade do dopante. Além disso, o hospedeiro deve apresentar o mínimo de

defeitos e extrema pureza na composição, podendo gerar assim emissão coerente através de seu sistema cristalino (ZHUANG *et al.*, 2014). Em macroescala, muitas cerâmicas transparentes aplicadas como meios ativos para *lasers* são monocristais crescidos por processos de chama, ou a partir de solução com semente. Entretanto, o crescimento e processamento de monocristais têm custo elevado; o qual limita grandemente a produção industrial, e assim, a sua gama de aplicações (FAIEZ; REZAEI, 2017; GALAXY COMPOUND SEMICONDUCTORS, 2017; GŁOWACKI *et al.*, 2017).

Como uma alternativa, materiais policristalinos formados por grãos em nano escala podem também ser transparentes, apresentando estabilidade química e térmica similares às de um monocristal, desde que se alcance elevada densidade do *bulk*. Para produzir *bulks* de elevada densidade são necessários pós muito finos com nenhuma ou muito pouca aglomeração. Materiais policristalinos apresentam ainda a vantagem da possibilidade de serem conformados em formas complexas diferentemente de monocristais (WANG; GAO; NIIHARA, 2000)

3.5 Síntese de forsterita e dopagem

Como citado anteriormente, a forsterita não ocorre pura naturalmente, sendo sempre encontrada em conjunto com sua contraparte composta de ferro, a faialita. O ferro e o magnésio ocupam facilmente os mesmos sítios na olivina, assim como outros íons também podem ocorrer na composição, sendo necessárias técnicas de purificação que além de dispendiosas, não são 100% eficazes (MICHEL *et al.*, 2013)

Para obtenção da fase pura de forsterita, diversas rotas de síntese foram descritas. A forsterita é produzida em diferentes conformações (fios, filmes, pós, etc.) relativas à aplicação. Principalmente, a produção destes materiais em nanoescala atrai grande atenção devido às propriedades únicas que se originam ao trabalhar com estruturas em escala nanométrica (GROCHOWSKA *et al.*, 2014; NAVEED HOSSEINI; SALIMI JAZI; FATHI, 2015; ZAMPIVA *et al.*, 2014).

A possibilidade de conformação da estrutura final durante o processo de síntese diminui o custo e o tempo de fabricação de materiais. Destacam-se técnicas como o método Czocharalski para produção de monocristais de elevada pureza e tamanho, processos mecanoquímicos e vias úmidas como coprecipitação, sol-gel e

síntese por combustão em solução (SCS) que permitem a produção de micro- e nanopartículas, síntese por deposição física a vapor (do inglês *physical vapor deposition*- PVD) para produção de filmes finos, além da deposição química a vapor (CVD) que possibilita a síntese de nanoestruturas com alto grau de complexidade.

Técnicas como Czocharlalski podem ou não depender de pós tratamentos no intuito de dopar a superfície do monocristal (FAIEZ; REZAEI, 2017; GALAXY COMPOUND SEMICONDUCTORS, 2017). As rotas por PVD e via úmida permitem facilmente a dopagem da estrutura durante o processo de síntese do hospedeiro (GOURBILLEAU *et al.*, 2003; LEE *et al.*, 2013; MIRITELLO *et al.*, 2011; RAVARO *et al.*, 2007). Técnicas como o CVD apresentam elevado grau de complexidade, sendo muitas vezes mais favorável a dopagem da superfície após a produção do host (THIART; HLAVACEK; VILJOEN, 2000).

Neste trabalho serão utilizadas as técnicas de coprecipitação reversa (SCR), PVD e CVD para produção de forsterita dopada na forma de nanopós, nanofilmes e nanofios. As técnicas utilizadas estão resumidamente discriminadas e comparadas com técnicas convencionais de produção de nanoestruturas na Tabela 3.3, com exceção do PVD que foi utilizado para produção de filmes de forsterita a partir dos pós sintetizados por SCR. A maioria dos trabalhos sobre síntese de nanoestruturas de forsterita, apresentam em comum a dificuldade na obtenção de fase única de forsterita, na grande maioria destes, o Mg_2SiO_4 é formado juntamente com fases de MgO e ou $MgSiO_3$ (BARZEGAR BAFROOEI; EBADZADEH; MAJIDIAN, 2014; CHEN *et al.*, 2015b; CHOUDHARY *et al.*, 2017; KOSANOVIĆ *et al.*, 2005; MIRHADI; FORGHANI; TAVANGARIAN, 2016; MOSTAFAVI *et al.*, 2013; SABERI *et al.*, 2009; TSAI, 2003).

Tabela 3.3. Resumo comparativo de métodos aplicados à síntese de nanoestruturas e monocristais. As técnicas marcadas com (*) foram utilizadas neste trabalho.

Método	Produto	Vantagens	Limitações
Czochralski	Macro Monocristais	-Elevada pureza com mínima concentração de defeitos; -Não necessita pós tratamento para cristalizar.	-Alta complexidade; -Lento; -Caro;
Mecanoquímico	Micro/Nano Partículas	-Grande quantidade de produto. -Não necessita pós tratamento para cristalizar.	-Lento; -Facilidade de contaminação.
Sol-Gel	Micro/Nano Partículas	-Baixo custo; -Grande quantidade de produto; -Homogeneidade química e estrutural.	-Lento; -Obrigatoriamente necessita calcinação para produção de estruturas cristalinas.
SCS	Micro/Nano Partículas	-Baixo custo; -Rápido; -Grande quantidade de produto.	- Dificuldades em manter a estequiometria dos produtos.
Coprecipitação	Micro/Nano Partículas	-Baixo custo; -Rápido; -Grande quantidade de produto.	- Dificuldades em manter homogeneidade química e de tamanho das partículas; -Obrigatoriamente necessita de calcinação para produção de estruturas cristalinas.
SCR *	Micro/Nano Partículas	-Baixo custo; -Rápido; -Grande quantidade de produto; -Homogeneidade química e de tamanho de partícula.	-Obrigatoriamente necessita calcinação para produção de estruturas cristalinas.
CVD *	Micro/Nano Estruturas	-Rápido; -Produção de estruturas cristalinas complexas. -Não necessita pós tratamento.	-Caro; -Alta complexidade. -Baixa quantidade de produto.

3.5.1 Síntese por Coprecipitação

Quimicamente, é a precipitação simultânea de um ou mais compostos partindo de uma solução. Na coprecipitação de nanopartículas cerâmicas, os precursores compostos pelo ânion e pelo cátion (geralmente nitratos e cloretos) do produto desejado são dissolvidos comumente em água e ou etanol (LEE *et al.*, 2013, 2013). Após a completa dissolução, é adicionada uma base forte, geralmente $\text{NH}_4(\text{OH})$, ocorrendo uma drástica variação do pH da solução e a consequente

precipitação de um hidróxido contendo o ânion e o cátion dos precursores. O hidróxido formado é então filtrado e tratado termicamente para completa desidroxilação e formação da fase oxida cerâmica.

Diferentes parâmetros como pH, temperatura, tempo de reação e concentração da solução inicial têm importante papel na produção de pós cerâmicos com formato e tamanhos controlados (RAJAEIYAN; BAGHERI-MOHAGHEGHI, 2013). O método de coprecipitação é considerado um dos métodos mais fáceis para obter nanopartículas, uma vez que, ao contrário de outros métodos, é simples e rápido, não dependendo de condições de reação severas (pressão atmosférica e temperatura controlada durante a síntese (GONÇALVES, 2016).

Um dos pioneiros no uso desta técnica para obtenção de NPCAs foram Stouwdam *et al.* (2002), que sintetizaram nanopartículas de LaF_3 dopadas com íons Eu^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} e Ho^{3+} . A abordagem foi ampliada e refinada por Yi *et al.* (2005), que sintetizaram nanocristais de CA de LaF_3 com um menor tamanho de partícula e distribuição de tamanho mais estreita, utilizando precursores inorgânicos solúveis em água (STOUWDAM; VAN VEGGEL, 2002; WANG *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2015). Stouwdam *et al.* (2002) estudaram a influência da temperatura do tratamento térmico na cristalinidade, no tamanho e na eficiência de conversão ascendente de nanopartículas de LaF_3 dopadas com íons Ln^{3+} . Concluíram que, com o aumento da temperatura, a cristalinidade e o tamanho das partículas aumentavam. Concluíram ainda que a intensidade de luminescência por conversão ascendente aumentava com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Sendo que as emissões por conversão ascendente das nanopartículas tratadas acima de 400°C eram tão fortes que podiam ser detectadas a olho nu quando excitadas a 980 nm. Em suma, com o tratamento térmico a alta temperatura, melhora-se a estrutura cristalina do material hospedeiro, o que aumenta a solubilidade dos íons lantanídeos na rede e melhora a sua distribuição espacial. Isto leva à diminuição de perdas de energia por relaxação cruzada e, conseqüentemente, ao aumento da eficiência de luminescência por conversão ascendente (STOUWDAM; VAN VEGGEL, 2002).

3.5.2 Síntese por Coprecipitação Reversa (SCR)

A síntese por coprecipitação reversa (SCR) segue os mesmos passos da coprecipitação. A diferença está na etapa de precipitação, onde ao invés da base ser adicionada à solução, a solução é gotejada vagarosamente na base. A SCR permite a obtenção de pós de elevada homogeneidade, pois é possível manter o pH estável com adição gota por gota da solução. Em contraste com outras técnicas como a coprecipitação padrão, onde é difícil controlar a composição final do produto devido à formação de gradientes de pH com a adição da base na solução. A reação de precipitação é muito rápida e qualquer variação do pH em regiões da solução pode gerar fases com composições intermediárias à fase desejada. Em reações de coprecipitação padrão para obtenção de quantidades muito pequenas de produto, em pequenos banhos, pós homogêneos são facilmente obtidos, porém, com o aumento do tamanho do banho, se torna muito difícil o controle da composição do produto final, sendo então necessária a utilização da SCR (LEE *et al.*, 2013). A Figura 3.20 apresenta um fluxograma da síntese de nanopartículas cerâmicas tanto por coprecipitação como por SCR.



Figura 3.20. Fluxograma da síntese por coprecipitação.

Ji-Guang Li *et al.* 2000 foram um dos primeiros grupos a apresentarem a produção de nanopartículas para aplicação ótica por SCR. No trabalho apresentado, quatro métodos de via úmida foram comparados na produção de nanopartículas e

consequente densificação de estruturas transparentes de YAG. Na comparação entre: Coprecipitação padrão; SCR; Precipitação homogênea em ureia; e processo Pechini modificado, as partículas produzidas por SCR apresentaram o maior grau de homogeneidade química, alcançando a maior densificação na sinterização, 91,86%, entre as partículas produzidas por todas as vias úmidas comparadas (LI *et al.*, 2000).

Atualmente, diversos artigos apresentam a utilização da SCR para produção de materiais para aplicação ótica, bastante voltados para as propriedades luminescentes e de conversão ascendente, como no caso da síntese de *phosphors* luminescentes de LuPO_4 codopados com Tb^{3+} e Yb^{3+} (PAN *et al.*, 2017). Por análises de XRD, o grupo comprova a boa cristalinidade e a formação de fase pura de LuPO_4 , mesmo com adição dos dopantes em elevadas concentrações. No trabalho de Siyuan Chen *et al.* (2016) é apresentado a síntese de nanopós de $\text{Yb:Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Yb:LuAG) por coprecipitação reversa, partindo da solução dos cátions (Lu^{3+} , Yb^{3+} , Al^{3+}) em diferentes concentrações, usando NH_4HCO_3 como agente precipitante. Uma concentração de ~ 0.24 mol/L de (Lu+Yb+Al) foi encontrada como a mais recomendada para produção de nanopartículas de Yb:LuAG de elevada pureza. Cerâmicas transparentes de Yb:LuAG foram fabricadas a partir dos nanopós (CHEN *et al.*, 2016a).

Embora esta técnica seja facilmente aplicada gerando grandes quantidades de partículas com elevada qualidade a baixo custo, até onde se sabe, não existem relatos da produção de forsterita pura ou dopada por coprecipitação ou coprecipitação reversa.

3.5.3 Produção de Filmes-Finos por PVD

A deposição química a vapor (PVD) descreve uma variedade de métodos de deposição no vácuo os quais podem ser utilizados para produzir filmes finos e recobrimentos. O PVD é caracterizado como um processo no qual o material passa de uma fase condensada para uma fase vapor e então retorna a um filme fino na fase condensada. O processo mais comum de PVD é o *sputtering* (HAN *et al.*, 2013; JEONG *et al.*, 2004; SCHEIDT, 2014). Neste trabalho, os pós de Mg_2SiO_4 puros e dopados com érbio foram compactados e utilizados como alvo para deposição de filmes finos sobre silício e quartzo por *sputtering*.

3.5.4 Deposição por *Sputtering*

Sempre que a superfície de um material sólido é bombardeada por átomos ou íons com energias de alguns eV ou keV ocorrerá sua erosão, pela remoção de alguns átomos superficiais. Este fenômeno denomina-se pulverização (“*sputtering*”). O termo *sputtering* é traduzido como “pulverização catódica”. Designa-se por alvo, o material a ser pulverizado, que é colocado numa câmara de vácuo, juntamente com os materiais que se pretendem revestir, os substratos. As espécies mais utilizadas neste bombardeamento são átomos inertes e pesados. Inertes de modo a reduzir a possibilidade de reação com outros íons do plasma e pesados de modo a possuírem um maior momento linear para impacto com o alvo. Por estas razões o argônio é um dos gases mais utilizados. Para ionizar os átomos efetua-se uma descarga elétrica, a baixa pressão, entre o cátodo e o ânodo. Através desta técnica é possível a produção de filmes com espessuras desde a escala de angstroms (OHRING, 2001).

A pulverização catódica possui algumas características importantes, das quais se salienta a sua grande versatilidade, uma vez que permite o controle dos parâmetros de deposição por segundo de forma relativamente fácil, uma apreciável qualidade dos filmes produzidos. Além das características já referenciadas, existem outras que justificam a aplicação desta técnica na produção de filmes finos. Dentre estas, destacam-se o fato de ser ambientalmente pouco agressiva; possibilitar uma boa adesão à grande maioria de possíveis substratos; produzir revestimentos adaptáveis à forma do substrato, quando 2D; proporcionar taxas de deposição reativamente elevadas (dependendo dos parâmetros de deposição); possibilitar o controle da espessura dos revestimentos; produzir filmes com uma homogeneidade da espessura em superfícies planas (OHRING, 2001).

3.5.5 Deposição química a vapor (CVD)

O processo de deposição química a vapor (CVD) é usado para produzir materiais sólidos de alta pureza e alta complexidade estrutural. O processo é frequentemente usado na indústria de semicondutores para produzir filmes finos (JOSEPH; SINGH; VANJARI, 2017).

Basicamente, o processo de CVD ocorre pelo aquecimento de um material catalisador até uma determinada temperatura, que pode variar entre 300 a 1800 °C, em um forno tubular no qual passa uma corrente de gás contendo um, ou mais precursores do material desejado, que é então depositado (ZAMPIVA *et al.*, 2014, 2017). Pode-se dividir o CVD na seguinte sequência de eventos:

- i) Evaporação e transporte dos precursores na região do gás de arraste do reator;
- ii) Os reagentes (precursor) em fase gasosa entram no reator com um fluxo induzido por gás;
- iii) Difusão dos gases através da zona de reação, produzindo intermediários reativos e coprodutos gasosos;
- iv) Gases entram em contato com a superfície do substrato;
- v) Acontecem as reações de deposição na superfície do substrato com crescimento de sítios ou ilhas de átomos após a nucleação, levando à formação de um filme;
- vi) Os coprodutos gasosos da reação são desorvidos e saem da zona de reação da superfície, através da camada limite.

A Figura 3.21 apresenta esquematicamente o modelo de um reator de tubo horizontal para CVD. Este tipo de reator é o mais comumente utilizado para a produção de nanoestruturas por CVD. Em um típico processo de CVD, o *wafer* (substrato) é exposto a um ou mais precursores voláteis, os quais reagem ou se decompõem na superfície do substrato produzindo a deposição desejada. Frequentemente, coprodutos voláteis são produzidos, os quais são removidos por um fluxo de gás que atravessa a câmara de reação.

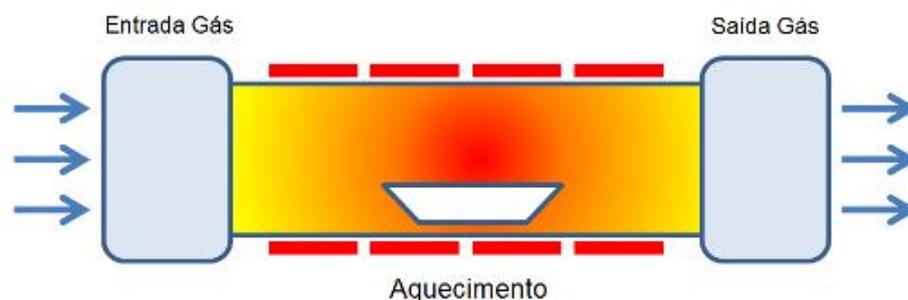


Figura 3.21. Modelo de um reator de tubo horizontal para CVD.

Processos de microfabricação usam CVD para depositar materiais de várias formas incluindo: monocristalino, policristalino, amorfo ou epitaxial. Estes materiais incluem: silicone, fibra de carbono, nanofibras de carbono, filamentos, nanotubos de carbono, sílica, silício-germânio, tungstênio, carbeto de silício, nitreto de silício, oxinitreto de silício, nitreto de titânio, e outros dielétricos. O processo de CVD é também usado para produzir diamantes sintéticos.

Existe um grande número de formas na qual o processo de CVD é aplicado e frequentemente referenciado na literatura. Este processo pode diferir no modo como a reação é inicializada (por exemplo, processo de ativação) e nas condições do processo (BUSBEE; OBARE; MURPHY, 2003; HSU; LU, 2005; LIEBER, 2003).

3.5.5.1 Produção de forsterita por CVD

O CVD se destaca entre as técnicas de produção de forsterita pela complexidade das estruturas que podem ser produzidas. Em 2004, R. L. D. Whitby *et al.* produziram estruturas em forma de leque. Para isso, eles utilizaram um substrato de quartzo recoberto por uma camada de óxido de silício e magnésio metálico em pó como precursores. Foi introduzido iodo como catalisador. A reação ocorreu em um forno tubular horizontal de quartzo, em atmosfera de He, por 72h (WHITBY *et al.*, 2004).

Também em 2004, Songhai Xie *et al.* apresentaram a síntese de estruturas fractais do tipo espinha de peixe. Nesta síntese, misturados em uma chapa de alumina óxidos de Mg, Si, Al e Co metálico que foi introduzido como catalisador, a chapa de alumina com a mistura foi então disposta em uma câmara com atmosfera de CO a 1600 °C e 200 Torr por 30 min (XIE; ZHOU; ZHU, 2004).

H.W. Kim *et al.*, em 2007, sintetizaram nanofios de forsterita partindo de um substrato de Si recoberto com um filme fino de Au, utilizado como catalisador. O substrato foi introduzido num forno tubular horizontal de quartzo com as paredes recobertas por uma fina camada de MgO, em atmosfera de O₂/Ar, 2 Torr a 1000 °C (KIM; SHIM, 2007)

Embora a grande quantidade de possibilidades estruturais que o CVD oferece, ainda são poucos os trabalhos apresentados para a forsterita. Todos até o

momento apresentaram a necessidade do uso de catalisadores para a produção das estruturas. Os catalisadores se tornam contaminantes do produto final e dificilmente são extraídos do sistema cristalino, principalmente quando a estrutura está em escala nanométrica, onde ao se tentar purificar o produto, acaba-se por baixar de maneira significativa o rendimento.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia aplicada para o desenvolvimento desta tese é sumariamente apresentada pelo fluxograma da Figura 4.1.

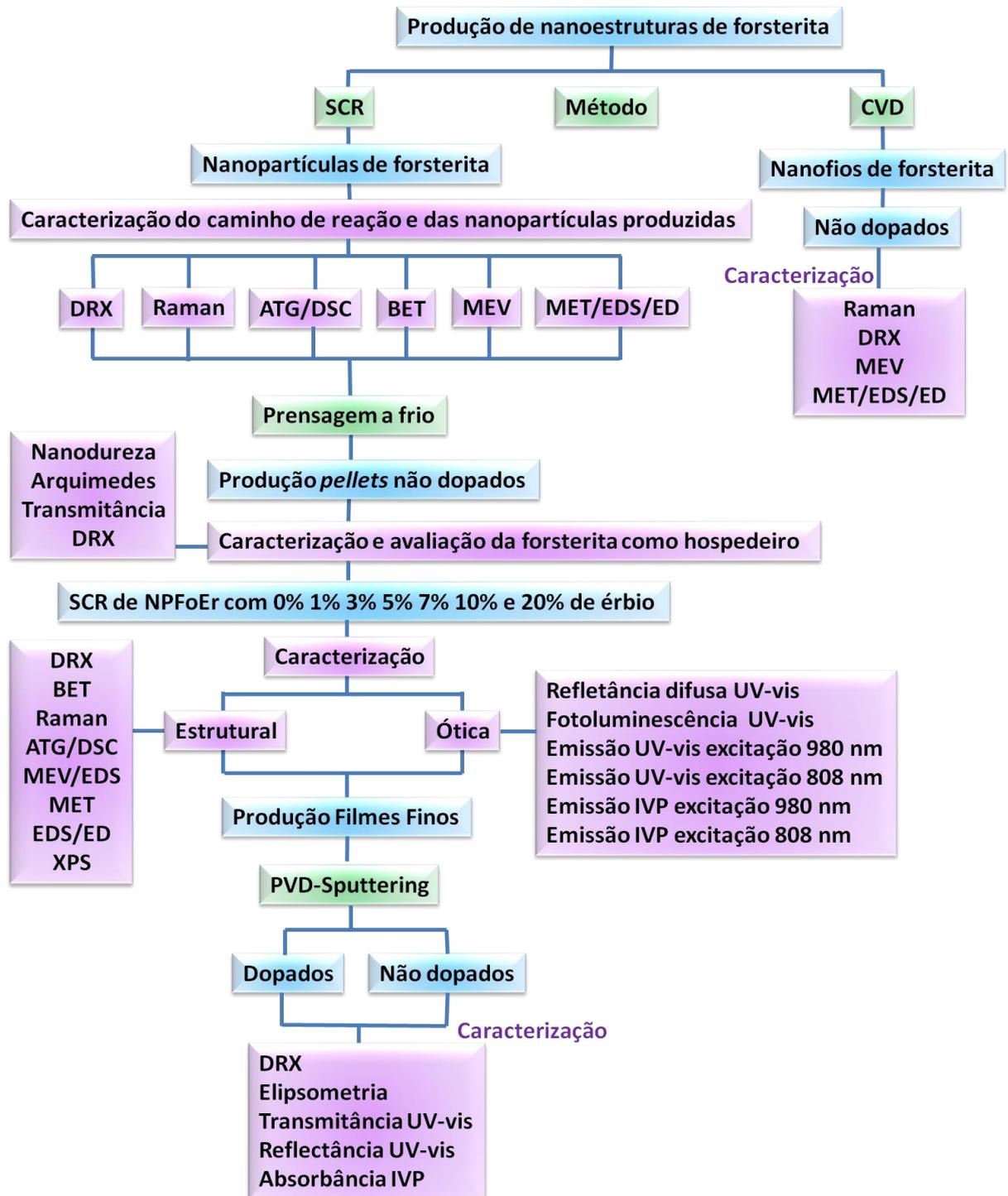


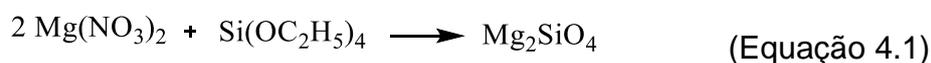
Figura 4.1. Fluxograma do trabalho realizado no desenvolvimento desta tese.

4.1 Síntese das nanopartículas

A síntese das nanopartículas por SCR foi dividida em duas etapas: A síntese de nanopartículas de Mg_2SiO_4 e por conseguinte a síntese de nanopartículas de $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$.

4.1.1 Síntese das nanopartículas de Mg_2SiO_4

Nanopartículas de forsterita foram sintetizadas por SCR. $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 99% e $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS) 98,5% foram dissolvidos em uma solução de 40 mL de etanol absoluto e 3 mL de HNO_3 70%. Todos os reagentes provêm da Sigma-Aldrich. A reação segue a estequiometria da Equação 4.1:



Para produção de 2 g de Mg_2SiO_4 , foram utilizados 8,14g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 3,17mL de TEOS, 40mL de C_2OH_6 e 120 mL de $NH_4(OH)$ 7M. Em um béquer com C_2OH_6 adicionou-se o $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e o TEOS e manteve-se em vigorosa agitação por 30min. Após dissolvido, gotejou-se vagarosamente a solução em $NH_4(OH)$ aquosa 7M sob constante agitação. Imediatamente ao contato da solução com a amônia, ocorreu a precipitação. A solução foi mantida em elevado pH (>10) com a adição de algumas gotas de $NH_4(OH)$, evitando assim a formação de MgO . Ao final desse processo, a dispersão é deixada em agitação por mais 15 min. Seguiu-se com lavagem/centrifugação (5 min, 3000 rpm) do precipitado em etanol por 3 vezes a fim de eliminar $NH_4(OH)$ residual. Colocou-se então a amostra em estufa (150 °C) por algumas horas para evaporação do etanol e a seguir foi realizado tratamento térmico por 30min a 800 °C com rampa de 10 °C/min.

Para o estudo do mecanismo de reação, o precipitado inicial foi tratado termicamente nas temperaturas de 400 e 600°C, com a mesma taxa de aquecimento (10°C/min). A Figura 4.2 apresenta um esquema ilustrativo das etapas da SCR.

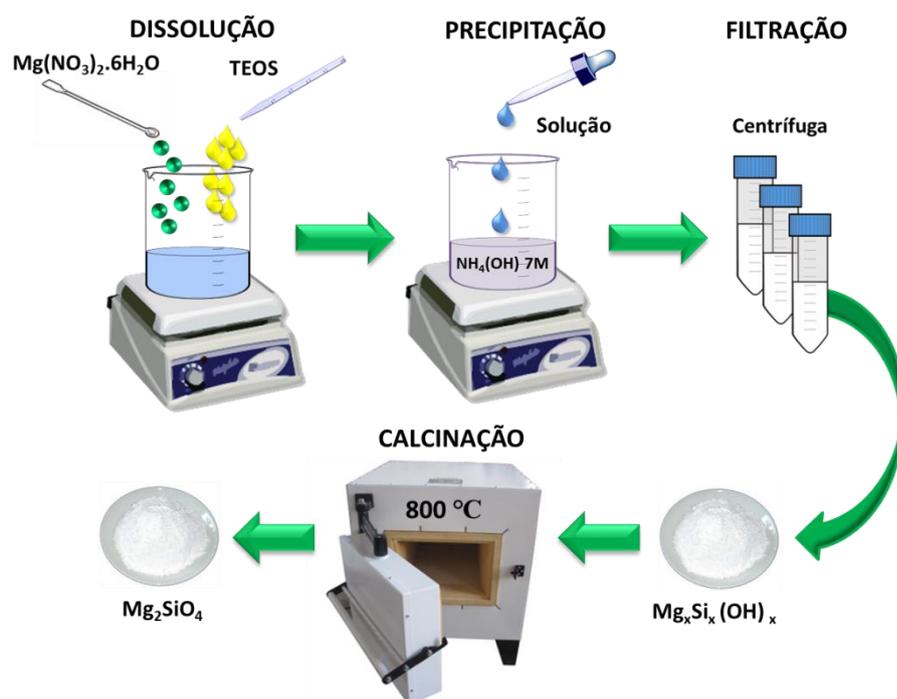
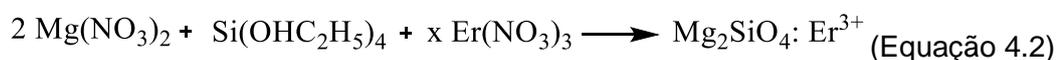


Figura 4.2. Fluxograma da síntese de forsterita por SCR.

4.1.2 Síntese das nanopartículas de $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$

Nanopartículas de $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ foram sintetizadas via SCR. Para produzir 2g de $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$, 8.14g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 99%, 3.17mL de $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS) 98.5% e x (0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 20%, 25% mol) e $Er(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ 99.9% foram dissolvidas numa solução de 40 mL de etanol absoluto e 3 mL de HNO_3 70%. Todos os reagentes são provenientes da Sigma-Aldrich. A reação ocorre de acordo com a seguinte estequiometria (Equação 4.2):



A solução foi vigorosamente agitada por 30min. Após dissolvido, a solução em $NH_4(OH)$ aquosa 7M foi gotejada vagarosamente sob constante agitação. Imediatamente ao contato da solução com a amônia ocorreu a precipitação. A solução foi mantida em elevado pH (>10) com a adição de algumas gotas de $NH_4(OH)$, evitando assim a formação de MgO . Ao final desse processo, a dispersão é deixada em agitação por mais 15 min. Seguiu-se com lavagem/centrifugação (5 min, 3000 rpm) do precipitado em etanol por 3 vezes a fim de eliminar $NH_4(OH)$

residual. Colocou-se então a amostra em estufa (150°C) por algumas horas para evaporação do etanol e a seguir realizou-se tratamento térmico por 30min a 800 °C com rampa de 10 °C/min.

4.1.3 Produção dos *pellets* (*bulk*)

O nanopó foi compactado em *pellets* (0,5 mm de espessura) em temperatura ambiente usando uma pressão de 0,4 GPa sob vácuo por 5 minutos em uma prensa a frio Perkin Elmer. Os *pellets* obtidos foram então tratados por 30 min a 800 °C, 1000 °C e 1200 °C para ativar a sinterização. Foram realizadas análises óticas e mecânicas nos *pellets* produzidos por prensagem a frio.

4.1.4 Produção de filmes-finos

Após a caracterização química e ótica, as amostras em pó dopadas e não dopadas que apresentaram a melhor performance foram compactadas e utilizadas como alvo para *magnetron sputtering*. As deposições por *sputtering* foram realizadas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos – LMMM da UFSM, utilizando um sistema de vácuo BAK 600 BALZERS composto por uma bomba rotativa e uma bomba difusora que podem alcançar uma pressão de base no interior da câmara de até 2×10^{-7} Torr. O sistema conta com dois controladores de fluxo de massa MKS 1179^a, operando em faixas de 0 a 200 sccm, ou de 0 a 20 sccm, utilizados para controle de Ar, O₂ ou N₂; medidor de pressão BARATRON MKS para a faixa de 0 a 100 mTorr, para medidas de pressão durante a deposição; quatro canhões para alvos com diâmetro de 5,2 cm, todos possuem um conjunto de ímãs permanentes para a deposição por *magnetron sputtering*; quatro fontes de alimentação para os canhões, duas DC Advance Energy MDX500 e duas AC, uma RF5S RFPP e a outra AJA 600, com seus respectivos controladores e circuitos casadores de impedância; circuitos de água utilizados para resfriar ou aquecer a câmara e refrigeração da bomba difusora; porta substratos, permitindo a deposição de até 4 horas distintas por rodada de deposição; *shutter*, sendo este um disco com abertura circular que permite o controle da exposição do substrato ao plasma; motores de passo SLO SIN Warner Electric, um com resolução de 40.000 passos/volta acoplado ao porta-substratos e outro com resolução de 10.000 passos/volta conectado ao *shutter*;

aquecedor composto por lâmpadas halógenas conectadas a um controlador de temperatura e dois computadores, um para controlar o fluxo de gás e outro para controlar o movimento dos motores de passo.

Foram produzidos filmes finos de forsterita:Er³⁺ com diferentes espessuras a partir de alvos constituídos dos pós compactados com o objetivo de avaliar a influência da espessura do filme na atividade ótica do *wafer* de silício. Estes foram depositados por *sputtering* em *wafer* de silício [111]; os substratos utilizados tinham 12 x 4 mm² de superfície de exposição. Produziu-se vácuo de base até atingir uma pressão de aproximadamente 10⁻⁷ Torr e utilizou-se uma fonte RF (rádio-frequência) para a deposição dos filmes, evitando assim a oxidação parcial do alvo em função da presença de O₂ na atmosfera. Os valores de espessura dos filmes foram calculados com base em análises de elipsometria e estão descritos na seção 6 de resultados.

4.1.5 Produção de nanoestruturas de forsterita

Para produção das nanoestruturas de forsterita foi construído um reator de tubo horizontal para CVD. A fim de avaliar a melhor rota de síntese por CVD, foi realizada uma série de testes, variando os 4 principais parâmetros: i) Os precursores gasosos; ii) os precursores sólidos; iii) a temperatura de patamar; e iv) o tempo de patamar. A rota que apresentou os melhores resultados foi nomeada como rota padrão.

Nos experimentos, MgO em pó (Aldrich 99.99%, 10 mg) foi finamente misturado com boro metálico em pó (Aldrich, 99.7%, 20 mg) em um cadinho de alumina. A mistura foi disposta em uma barca de alumina e parcialmente coberta com um *wafer* de silício ([100] 5 cm²) recoberto com MgO em pó. A barca foi colocada em um tubo de alumina que, subseqüentemente, foi introduzido em um forno horizontal tubular de mulita com fluxo contínuo de N₂ (1L/min) e H₂ (10 mL/min). O tubo foi aquecido até 1100°C por 2 horas e resfriado sob fluxo contínuo de Ar (1L/min), como representado na Figura 4.3.

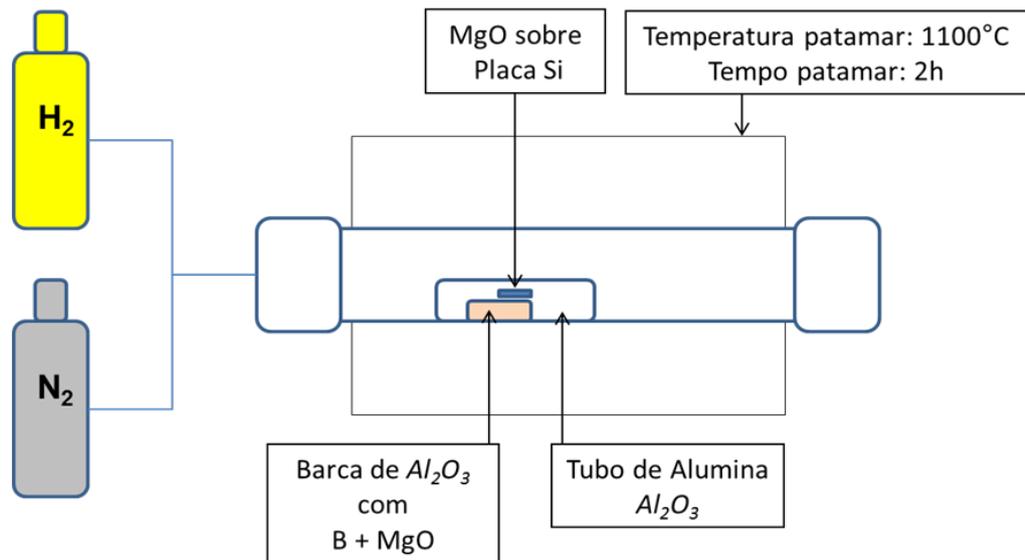


Figura 4.3. Sistema de CVD na produção por rota padrão.

4.2 Métodos de caracterização

Após a produção das nanopartículas, pastilhas, nanofios e nanofilmes, estes foram caracterizados por diversas técnicas a fim de correlacionar os parâmetros de síntese e as propriedades físicas e químicas das estruturas obtidas.

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As fases presentes na composição das nanopartículas de forsterita foram verificadas por DRX num equipamento Philips X'Pert MPD, equipado com um monocromador de grafite e um ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA, aplicando uma radiação $Cu-K\alpha$ (0,154056 nm). A faixa angular analisada foi de 5 a 75° com passos de 0,05° (3s por passo).

A partir do difratograma obtido, o tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer (Equação 5.3):

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Onde D_p representa o tamanho de cristalito, K é uma constante dependente da forma da partícula (utilizou-se 0,94 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$, referente à radiação principal emitida pelo cobre), θ é metade do ângulo de difração ou ângulo de Bragg, e β é a largura total na meia altura do pico de maior intensidade da fase cristalina analisada. (radianos).

4.2.2 Espectroscopia Raman

As análises foram realizadas no espectrômetro Raman Renishaw in Via microRaman. Os espectros foram adquiridos em temperatura ambiente (25° C), no intervalo de análise de 100 a 1400 cm^{-1} , utilizando-se um *laser* de comprimento de onda de 532 nm, focalizado na amostra com uma lente objetiva de 50x. Todos os espectros Raman foram obtidos em três pontos randômicos da amostra.

4.2.3 Análise de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X- (XPS)

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS) foram realizadas no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores – LANSEN da UFPR. No presente trabalho, a análise de XPS tem o objetivo de determinar a composição química das estruturas produzidas, bem como a posição em que o érbio se encontra nas amostras dopadas. As análises foram feitas sob ultra alto vácuo ($7 \times 10^{-10} \text{ Pa}$), empregando-se o espectromicroscópio de superfícies da VG Microtech, modelo ESCA 3000. Como fonte excitadora foi usada a radiação $K\alpha$ do alumínio, com energia $h = 1253,6 \text{ eV}$ e potência de 225 W (emissão de 20 mA e voltagem de 13 kV) para as medidas de *Survey* e alta resolução.

4.2.4 Análise térmicas (ATG/DSC)

Termogravimetria (ATG) e / calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas, as amostras foram aquecidas na faixa de temperatura de 50 a 1300 °C,

com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar seco (O₂). A análise por ATG/DSC foi realizada utilizando um sistema Netzsch 449 de 40 a 1500 °C.

4.2.5 Determinação da área superficial específica

A área superficial específica do catalisador tratado a diferentes temperaturas foi determinada pelo modelo proposto por Branauer, Emmett e Teller (1938) a partir de isotermas de adsorção, utilizando o equipamento Autosorb Quantachrome (NOVA 1000e). As isotermas de adsorção são calculadas a partir de informações referentes à adsorção do gás nitrogênio (N₂) na superfície do material analisado.

4.2.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para analisar as mudanças nas ligações químicas superficiais na região de frequência de 4000 a 650 cm⁻¹. O espectrômetro utilizado foi um Perkin Elmer modelo Spectrum 1000.

4.2.7 Microscopia eletrônica

As microscopias foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálises - CMM da UFRGS. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um microscópio JEOL (JSM 6060) com uma tensão operacional máxima de 30 kV e resolução nominal de 3,5 nm. A tensão aplicada foi de 10 a 20 kV, enquanto que a análise morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada em um microscópio JEOL (modelo JEM 1200 EXII), operando entre 80 kV e 100 kV, com resolução pontual de 0,45 nm e resolução de linha de 0,20 nm. O intervalo de ampliação foi de 5.000 a 500.000 X.

4.2.8 Espectroscopia e Reflectância difusa UV-vis

A espectroscopia e reflectância difusa no UV-vis foi realizada em um espectrômetro Ocean Optics UV-Vis, cobrindo uma faixa de 200 a 1000 nm de

comprimento de onda. As análises de espectroscopia incluem modo absorvância e transmitância, sendo que para isso, as amostras foram preparadas devidamente conforme a medida aplicada. Os filmes finos depositados em *wafer* de Si foram analisados com incidência direta do feixe nas análises de absorção. Estes mesmos filmes foram depositados em quartzo para medidas de transmitância, onde os resultados foram levaram em consideração a transmitância do quartzo sem recobrimento. Para análise de absorção e refletância difusa dos pós, esses foram dispersos em etanol 70% e então depositados em placa de vidro, o vidro foi aquecido por cerca de 30 min a 50°C para retirada completa do álcool, permanecendo apenas o pó depositado. O filme foi posicionado verticalmente no equipamento para incidência direta do feixe de luz.

4.2.9 Espectroscopia no Infravermelho Próximo

As análises por espectroscopia no infravermelho próximo foram realizadas no Laboratório de Minerais da Universidade da Califórnia em Davis (EUA), utilizando um equipamento Foss InfraXact NIR que cobre comprimento de onda 570-1850 nm, atuando em modo de refletância total atenuada (ATR). As amostras puderam ser analisadas em forma de pó, filme, *pellet* ou líquido, visto que o porta amostras e o detector se encontram em posição vertical um ao outro.

4.2.10 Teste de endentação de nanodureza (IHT)

A propriedade mecânica dos *pellets* produzidos foi acessada por teste de endentação de nanodureza (IHT) usando um indentador de geometria Berkovich e um dispositivo controlado dinamicamente (HV100, Fischerscope, Helmut-Fischer Inc., Stuttgart, Germany). Os seguintes parâmetros foram padronizados na análise: Uso de 100mN de carga para acessar a amostra, ciclos com intervalo de 40 segundos entre uma aplicação de carga e outra, tempo de 30 segundos de carga aplicada. Com um total de cinco pontos medidos por amostra.

4.2.11 Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas por espectroscopia de fotoluminescência foram realizadas no laboratório de materiais eletrônicos- EMAT do MIT (Massachusetts Institute of Technology), utilizando um sistema de Micro-PL (HORIBA Jobin Yvon). A fonte de excitação foi 100 mW e um *laser* de estado sólido 532 nm (Laser Quantum). O detector consiste de um canal simples de arseneto de índio e gálio (InGaAs) com resfriamento por N₂.

4.2.12 Elipsometria

As análises por elipsometria foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Laser e Ótica de Filmes da UFRGS. As medidas de elipsometria na região do ultravioleta/visível e infravermelho permitem a determinação de valores de banda de energia proibida, tamanho de partículas, estrutura de fases, espessura e rugosidade, evidenciando a importância dessa técnica como ferramenta de caracterização de filmes finos. A teoria e formalismo mais detalhados que envolvem essa técnica podem ser encontrados na referência (FUJIWARA, 2007). Neste trabalho, foram realizadas análises de elipsometria a fim de se calcular a espessura dos filmes finos produzidos por *sputtering*, utilizando um elipsômetro espectral SOPRA, GES- 5E com variação de ângulo de 10-90°.

4.2.13 Caracterização de Emissão por Conversão Ascendente

As análises de conversão ascendente foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da FaTec (São Paulo). As amostras foram dispostas em uma cubeta de vidro e colocadas uma por vez no arranjo experimental usado para medidas de emissão. Esse arranjo de emissão foi montado para os *lasers* com comprimento de onda de 985 nm e 808 nm com 1W de potência e um monocromador que separa os comprimentos de onda e analisa suas intensidades, individualmente, através de detectores ópticos. A Figura 4.4 mostra as cubetas utilizadas contendo diferentes concentrações de érbio.

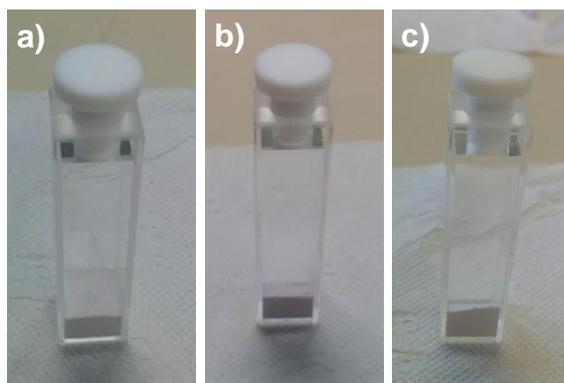


Figura 4.4. Cubetas com amostras em pó de Mg_2SiO_4 com 3% (a), 10%(b) e 20% de Er^{3+} (c).

A cubeta contendo cada amostra foi posicionada de maneira a formar um ângulo de 45° em relação à direção do feixe do *laser* e da fenda de observação do monocromador; com isto a emissão da amostra pôde ser observada no monocromador, conforme as imagens das Figuras 4.5 a e b.

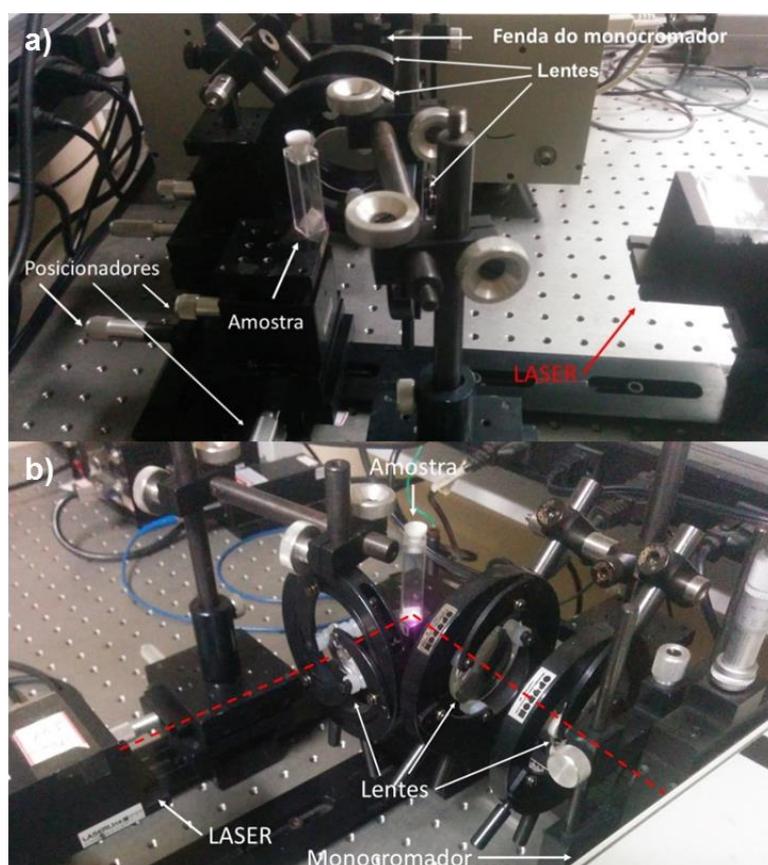


Figura 4.5. a) Fotografia do arranjo de emissão utilizado (vista lateral) e b) Fotografia do arranjo de emissão e posicionamento da amostra (Vista lateral).

O monocromador possui dois detectores distintos, para diferentes regiões do espectro de luz, bem como diferentes grades monocromáticas. Para observar a região entre os comprimentos de onda de 500 a 700 nm, foi utilizada uma fotomultiplicadora. Já, para a detecção da luz na região entre os comprimentos de onda de 1400 a 1700 nm, foi utilizado um detector de germânio.

O arranjo de emissão ainda incluiu uma lente biconvexa para focalizar o *laser* na amostra e um arranjo telescópico composto por duas lentes posicionadas em frente à fenda de abertura do monocromador para otimizar o direcionamento da luz que entra no monocromador. Há, ainda, um sistema de posicionadores em todos os 3 eixos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese de Nanopartículas de Mg_2SiO_4

Através do método de SCR empregado é esperada a produção de hidróxidos metálicos que, com auxílio de tratamento térmico, podem ser convertidos em óxidos. De fato, a Figura 6.1a apresenta o espectro Raman do pó precipitado confirmando a presença de grupos $-MgOH$ (marcados como **A**) e a presença de grupos $-SiOH$ indicados pelo intenso pico **B** no espectro (IGNATYEV *et al.*, 2004; MCMILLAN; JR, 1986; MICHEL *et al.*, 2013).

A fim de definir a temperatura mínima de tratamento térmico necessária para induzir a nucleação da forsterita partindo do pó precipitado, foram realizadas análises térmicas. A Figura 5.2 apresenta a variação de calor e massa durante o processo de aquecimento do hidróxido precipitado. Na Figura 5.2a, são observados dois picos endotérmicos localizados em 136 e 202 °C, sendo estes atribuídos à evaporação de água adsorvida e eliminação de amônia residual, respectivamente. Estes são consistentes com a correspondente perda de massa presente na mesma faixa de temperatura da Figura 5.2b.

As variações nos termogramas foram seguidas por dois efeitos térmicos sequenciais, identificados como região I e II. Na região I, entre 400 e 500°C, um largo pico endotérmico aparece juntamente com uma contínua perda de massa. Esta pode ser atribuída à desidroxilação dos grupos $-MgOH$ e $-SiOH$ no composto (IGNATYEV *et al.*, 2004; MCMILLAN; JR, 1986). O espectro Raman adquirido para a amostra tratada a 400°C, apresentado na Figura 5.1b, confirma que os picos do hidróxido não estão mais presentes, e é possível observar uma larga banda consistente com estruturas amorfas tais como $xMgO:xSiO_2 \cdot xH_2O$ hidratados (CIESIELCZYK; KRYSZTAFKIEWICZ; JESIONOWSKI, 2007; DHAOUADI; TOUATI, 2011; TUSCHEL, 2016).

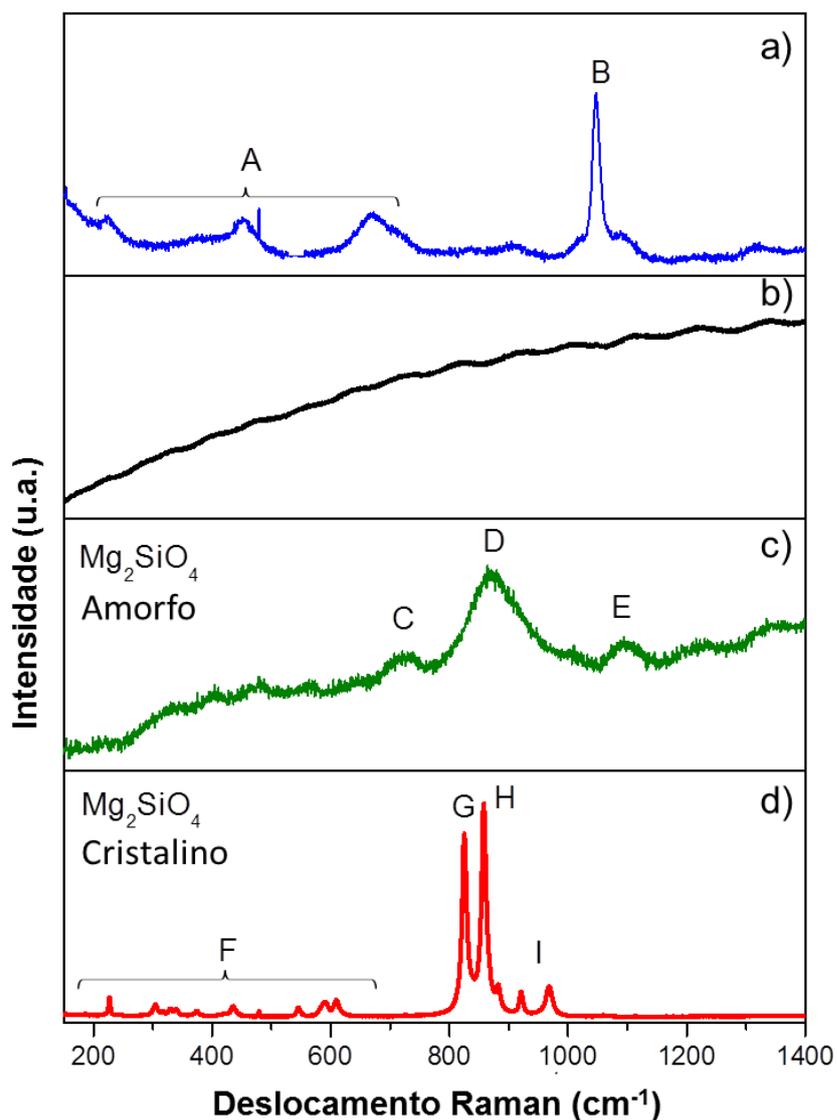


Figura 5.1. Espectros Raman: a) sólido precipitado, seco a 150 °C e tratado termicamente a b) 400 °C; c) 600 °C and d) 800 °C.

A larga região endotérmica entre 500 e 600 °C (região II) pode ser dividida em duas partes. A primeira por volta de 510 °C apresenta uma perda de massa associada, observada no sinal de ATG, sendo provavelmente relacionada com a remoção de H₂O retido na estrutura durante o processo de desidroxilação (MACKENZIE; MEINHOLD, 1994; NDUAGU *et al.*, 2014). A segunda parte desta região é formada por um efeito endotérmico mais pronunciado e uma perda de massa mais intensa. O espectro Raman da amostra tratada a 600 °C (Figura 5.1c) mostra três modos vibracionais; **C**, **D** e **E**, consistente com os modos simétricos da forsterita amorfa, a qual possivelmente é formada como consequência da liberação de água intercalada na estrutura (SHUKSHIN; VORONKO; SOBOL, 2010).

Finalmente, em 780 °C, observa-se um pico intenso exotérmico que pode ser atribuído à cristalização da forsterita. O espectro Raman da amostra tratada a 800 °C na Figura 5.1d apresenta os picos indicados como **F**, **G**, **H** e **I**, os quais estão relacionados com os modos internos dos ânions $[\text{SiO}_4]^{4-}$ na estrutura cristalina da forsterita (SHUKSHIN; VORONKO; SOBOL, 2010).

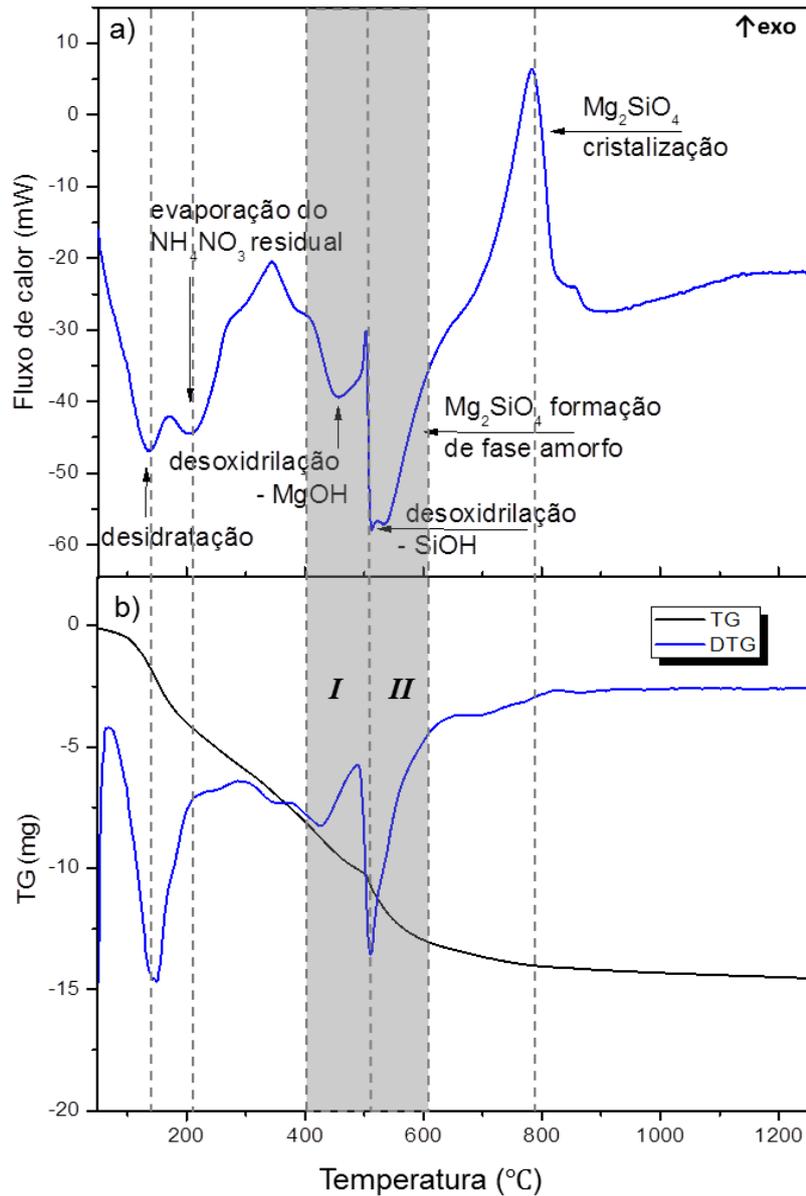


Figura 5.2. Análises térmicas a) DSC e b) ATG/ATD do pó precipitado, mostrando todas as mudanças composicionais e estruturais da amostra particulada até a formação da forsterita cristalina.

Os resultados da análise térmica e espectroscopia Raman sugerem um claro caminho para a cristalização da forsterita que foi confirmado por FTIR. A Figura 5.3

apresenta o espectro do pó calcinado em diferentes temperaturas. Em 150 °C, já são observadas bandas características dos modos do MgO₆ octaédrico, a banda em 525 cm⁻¹ está relacionada com as ligações do SiO₄ tetraédrico, enquanto as bandas em 617 e 845 cm⁻¹ estão relacionadas ao estiramento do SiO₄ tetraédrico (FORGHANI *et al.*, 2012; KHARAZIHA; FATHI, 2009; NAGHIU *et al.*, 2013).

O amplo pico (área cinza) em 950-1143 cm⁻¹ está associado à banda de estiramento O-Si, assim como com a banda de estiramento do silanol (Si-OH), a qual ocorre entre 1020 e 1040 cm⁻¹ (CORNELIUS, 2002). Assim que a temperatura de tratamento aumenta, este pico amplo perde intensidade, o que é coerente com a desidroxilação a 400 °C, como indicado na curva da ATG. Além disso, o espectro das amostras tratadas em 150 °C e 400 °C são extremamente parecidos, com a principal diferença sendo o desaparecimento do pico em 910 cm⁻¹ na amostra tratada a 400 °C, relacionado com o modo vibracional do Si-OH (SAMANTA *et al.*, 2001).

Esta mudança no modo vibracional do Si-OH é consistente com os resultados da espectroscopia Raman (Figura 5.1a e 5.1b). Não foram observadas mudanças significantes nos picos em 436 cm⁻¹ e 1424 cm⁻¹, os quais estão relacionados ao estiramento e aos modos vibracionais do Mg-O, respectivamente, quando comparando as amostras tratadas em 150 °C e 400 °C (TONELLI *et al.*, 2016). O espectro também confirma a cristalização da forsterita depois de 800 °C, mostrando o perfil característico de adsorção.

Os padrões de difração apresentados na Figura 5.4 indicam a cristalização da forsterita partindo da estrutura amorfa formada em 600 °C até a formação da forsterita cristalina sintética (PDF# 34-189) em 800 °C. Observa-se que a amostra tratada em 600 °C apresenta apenas uma larga reflexão, consistente com sua falta de ordenação estrutural. Picos bem definidos são apresentados na amostra tratada termicamente a 800 °C, sem a presença de fases secundárias, tais como o MgO (PDF# 45-946) ou MgSiO₃ (PDF# 19-768), as quais são comumente encontradas nos produtos de processos convencionais de síntese de forsterita (SABERI *et al.*, 2007; SANOSH *et al.*, 2010). O tamanho de cristalito para a amostra calcinada a 800 °C está por volta de 15,3 nm. A calcinação do pó ocasionou o crescimento limitado dos grãos, tendo as amostras tratadas termicamente a 1000 e 1200 °C apresentado cristalitos de 21,4 e 32,6 nm, respectivamente.

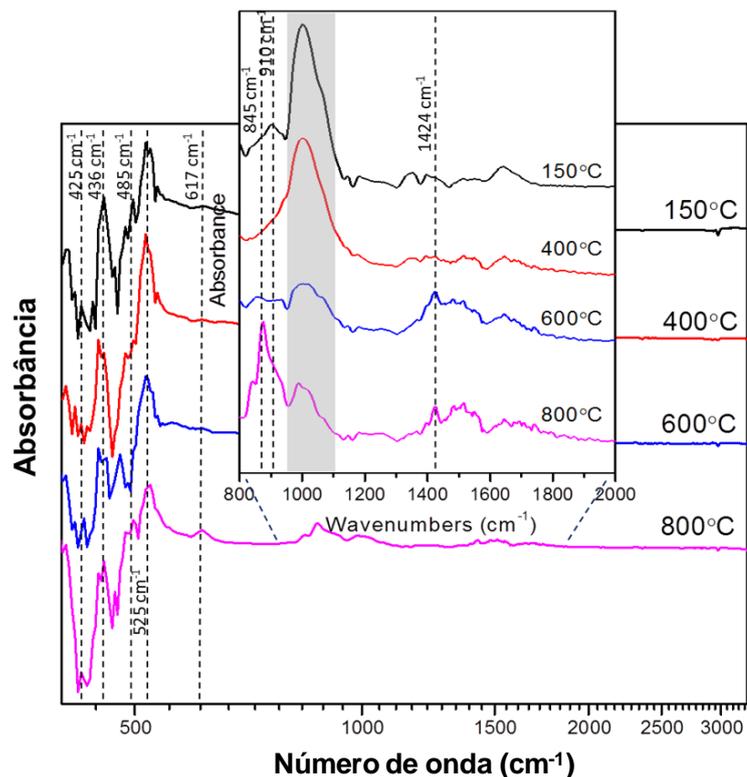


Figura 5.3. Espectro FTIR da amostra em pó tratada em diferentes temperaturas.

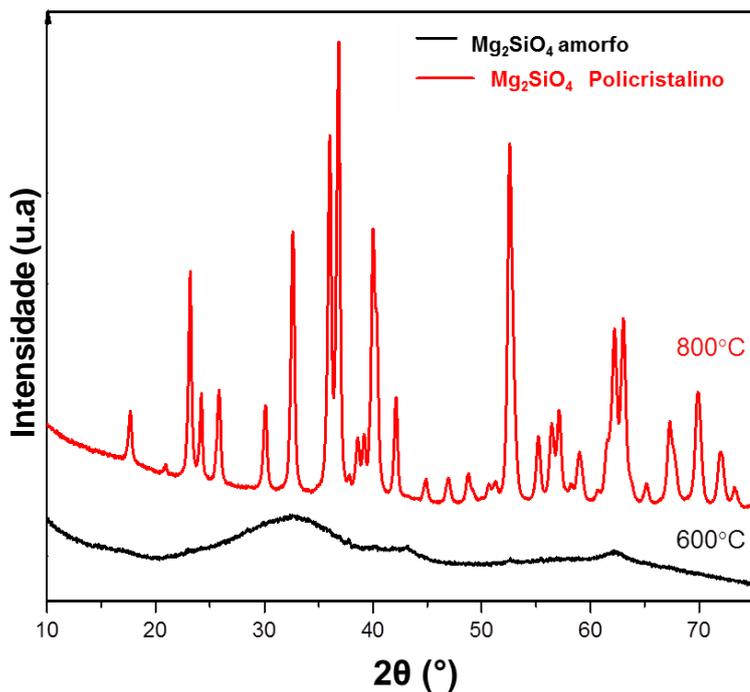


Figura 5.4. Difratograma da amostra calcinada em 600 °C e em 800 °C.

Com base nesses resultados, foi proposto um mecanismo de reação para a formação da forsterita: Na primeira etapa, a dissolução dos precursores ocorre em meio levemente ácido (pH 5) devido à adição de HNO₃, dando início ao processo de hidroxilação ácida do TEOS (Equação 5.1). Quase simultaneamente à hidroxilação,

ocorre um processo de condensação (Equação 5.2). Em solução ácida, é esperado que ocorram reações nucleofílicas. Como o Si(OR)_4 tem uma maior densidade eletrônica em volta do átomo de silício do que o $\text{Si(OR)}_3\text{OH}$, o Si(OR)_4 é muito mais suscetível ao ataque de radicais OH^- . A principal reação ocorre de Si(OR)_4 para $\text{Si(OR)}_3\text{OH}$, e então para $\text{Si(OR)}_2(\text{OH})_2$, e $\text{Si(OR)}(\text{OH})_3$, sendo este finalmente convertido em Si(OH)_4 . Sendo assim, a reação de produção de Si(OH)_4 (hidroxilação) é dominante em relação à reação de condensação (formando $[-\text{Si-O-Si-}]_n$) (ALOTHMAN, 2012; LOFGREEN; OZIN, 2014).

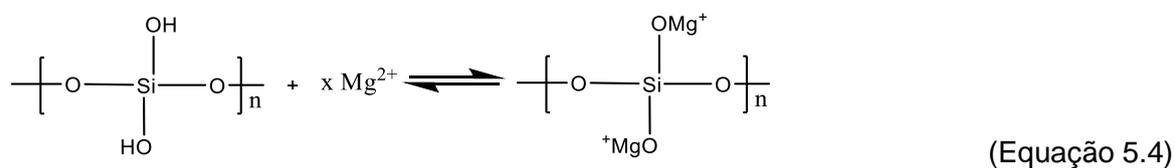
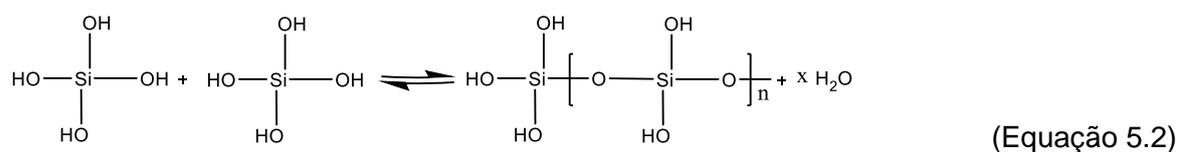
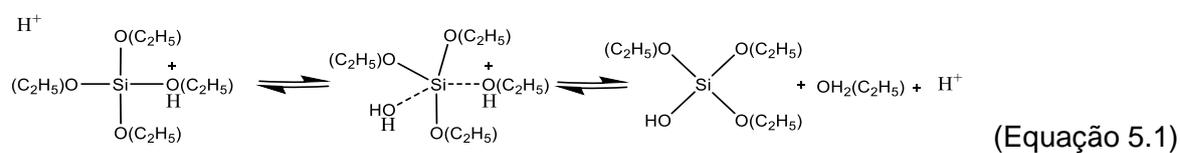
Presumivelmente, com a dissolução de $\text{Mg(NO}_3)_2$ (Equação 5.3), os íons livres de Mg^{2+} reagem com as hidroxilas presentes nas estruturas silícicas formadas, promovendo a formação de complexos tridimensionais, como representado na Equação 5.4. O mecanismo de reação para esta etapa é descrito aqui usando os monômeros, facilitando assim, a representação.

Na segunda etapa, quando a solução é gotejada em NH_4OH (aquosa, $\text{pH} > 10$), inicia-se uma rápida reação com a imediata precipitação de um hidróxido (Equação 5.5), como apresentado na análise Raman (Figura 5.1). Notavelmente, algumas das posições octaédricas e tetraédricas do MgO_6 e do SiO_4 já são observadas no FTIR do pó hidróxido amorfo (Figura 6.3).

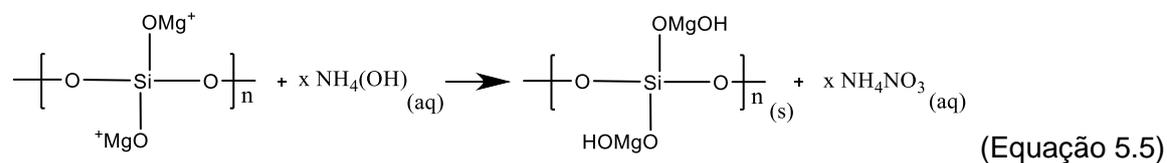
Na terceira etapa, tratamento térmico, ocorrem duas desidroxilações simultâneas ($-\text{MgOH}$ e $-\text{SiOH}$) entre 400 e 500 °C (DHAOUADI; TOUATI, 2011; IGNATYEV *et al.*, 2004), como sugerido pelas análises térmicas. Parte da água liberada nesse processo permanece retida dentro da estrutura, formando uma fase intermediária de $x\text{MgO}:x\text{SiO}_2$ amorfo altamente hidratado (CIESIELCZYK; KRYSZTAFKIEWICZ; JESIONOWSKI, 2007; KRYSZTAFKIEWICZ *et al.*, 2004). À medida que a temperatura aumenta, a água é liberada levando à formação da fase de forsterita amorfa (Equação 5.6), ocorrendo a cristalização do pó em ~800 °C com o contínuo aumento da temperatura de tratamento (Equação 5.7).

O sucesso do método de SCR em produzir fases puras de forsterita pode ser atribuído à elevada homogeneidade do pó que é alcançada devido à manutenção do $\text{pH} (> 10)$ durante a etapa de precipitação. A SCR contrasta com outras técnicas reportadas na literatura onde fases indesejadas de precipitado são formadas quando o pH desvia de 10, levando à contaminação por MgO e/ou MgSiO_3 (ALOTHMAN, 2012; LEE *et al.*, 2013; LOFGREEN; OZIN, 2014).

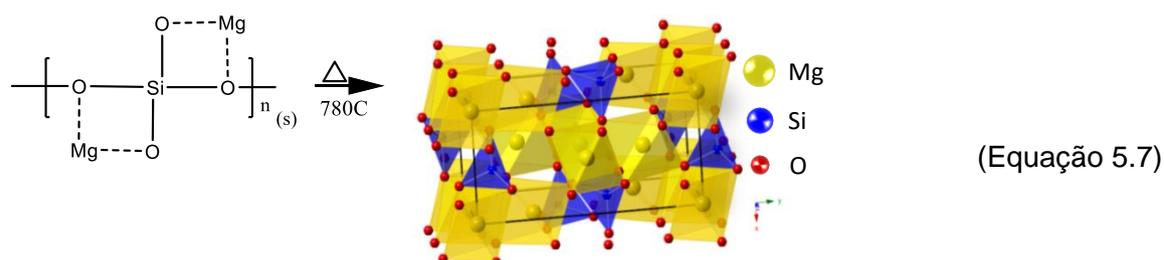
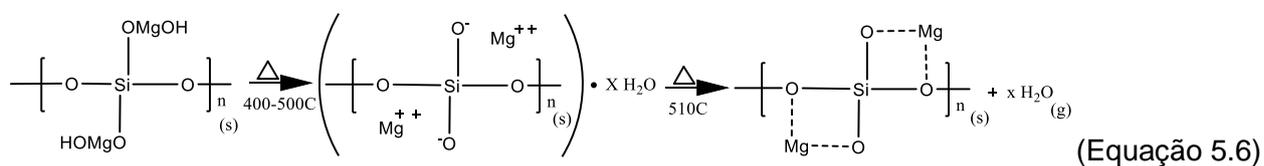
Etapa 1- Hidroxilação ácida:



Etapa 2- Precipitação:



Etapa 3- Tratamento térmico:



A Figura 5.5a apresenta a imagem por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas tratadas termicamente em 800 °C e confirma que estas estão em escala nanométrica. Além disso, embora alguns pescoços sejam observados entre as partículas, no geral, estas não apresentam uma elevada aglomeração. Este resultado é consistente com a análise de BET que constatou uma área superficial relativamente elevada, $80,1 \pm 2,4 \text{ m}^2/\text{g}$ para estas partículas. Na Figura 5.5b, observa-se uma imagem resolvida da rede cristalina, pela qual os espaços interplanares foram calculados em aproximadamente 0,37 nm, sendo este valor correspondente à distância limite do plano [101] na estrutura ortorrômbica do Mg_2SiO_4 (PDF 34-189).

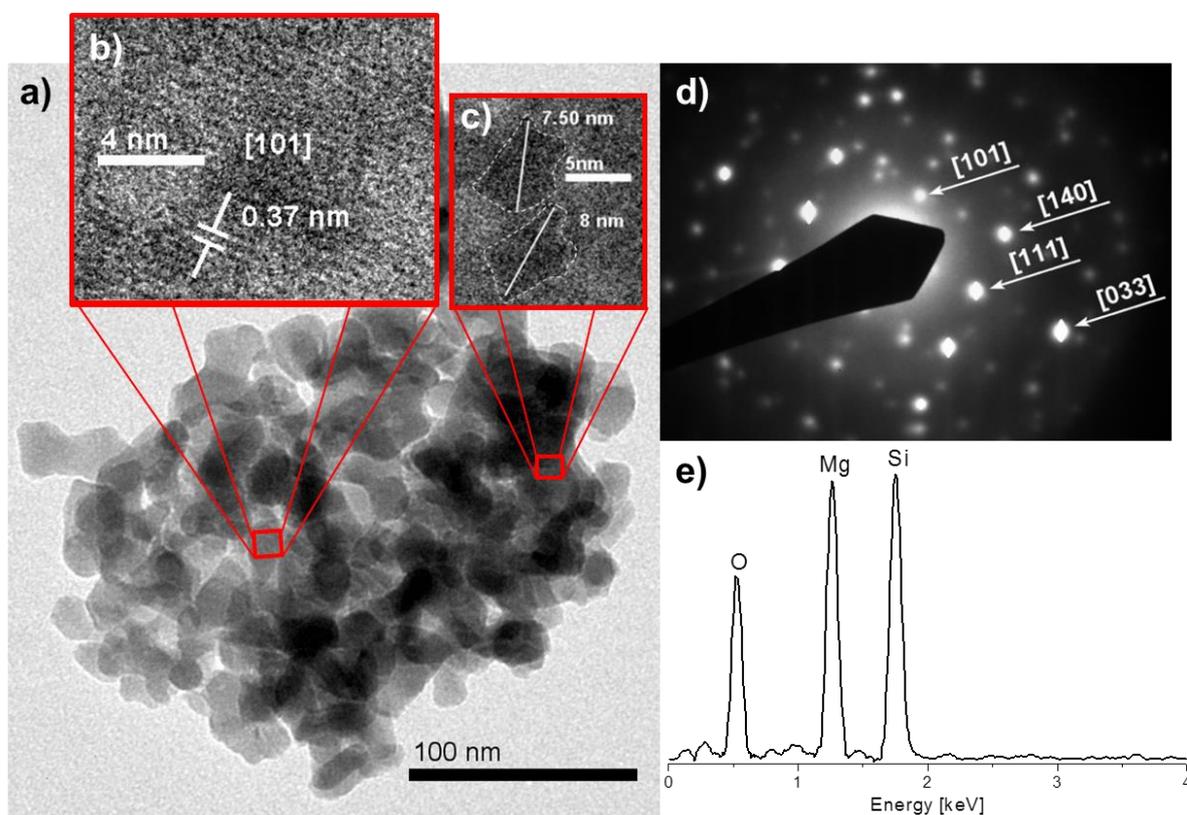


Figura 5.5: Imagem por MET do Mg_2SiO_4 : a) nanopartículas (300000x); b) imagem resolvida da rede cristalina apresentando os espaços interplanares; c) Imagem resolvida da rede cristalina indicando as bordas dos cristalitos em contorno tracejado; d) Padrão de difração de elétrons e e) EDS das nanopartículas.

A Figura 5.5c mostra alguns cristalitos com diâmetro menor que 8 nm, indicando tamanhos de cristalito coerentes com os calculados a partir dos padrões de DRX. O padrão de difração de elétrons apresentado na Figura 5.5d revela

reflexões consistentes com a estrutura da forsterita e indicam um elevado grau de cristalinidade nas partículas. A Figura 5.5e apresenta o EDS das partículas e confirma a ausência de contaminação. São observados sinais para o magnésio (~1,25 keV), silício (~1,74 keV) e oxigênio (~ 0,53 keV).

5.1.1 *Pellets (bulk)* produzidos a partir das nanopartículas

Para analisar as propriedades de *bulks* formados a partir das nanopartículas sintetizadas, foram produzidos *pellets* utilizando o nanopó tratado termicamente a 800 °C. Os *pellets* prensados a frio foram produzidos usando 0,4 GPa e após a prensagem apresentaram elevada densidade (> 93%) e alta transparência, possivelmente devido ao pequeno tamanho de grão, como apresentado na Figura 6.6a. As Figuras 5.6b, c e d mostram os *pellets* compactados após sinterizados em 800 °C, 1000 °C e 1200 °C, respectivamente. Enquanto a amostra tratada em 800°C permanece ainda com transparência, o *pellet* tratado a 1000 °C é no máximo translúcido, e quando tratado em 1200 °C, este é essencialmente opaco.

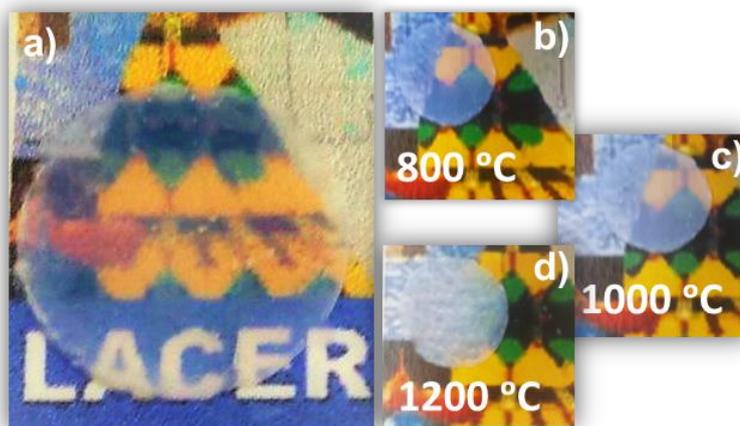


Figura 5.6: *Pellets* produzidos por prensagem à frio sem polimento, somente compactado (a) e após tratamento térmico (b, c e d).

Todos os pellets foram submetidos a análises de transmitância especular no UV-vis e NIR. Os resultados são apresentados na Figura 5.7. Em concordância com a Figura 6.6, o pellet prensado a frio apresentou o maior grau de transmitância em todo o espectro, com uma transmitância média de ~79% (no UV-vis) e ~76% (no NIR). Esta baixa atividade ótica é de grande importância para a utilização deste

material como hospedeiro já que a absorção e emissão de grande parte das TRs e metais de transição ocorrem nesta faixa (ARIF *et al.*, 2017; EL HADRI; AHAMDANE; EL IDRISSE RAGHNI, 2015; MONDAL; KUMARI; MANAM, 2016; YANG *et al.*, 2006).

As amostras sinterizadas em 800 °C, 1000 °C e 1200 °C mostram uma transmitância média de 76%, 42% e 24% respectivamente no UV-vis (Figura 5.7a) e 75%, 50% e 32% respectivamente no NIR. A diminuição da transparência pode ser atribuída ao aumento dos poros e tamanho dos grãos, pois ambos causam espalhamento de luz (FIGUEIREDO *et al.*, 2016).

A Figura 5.8b mostra os tamanhos de cristalito em função da temperatura de sinterização. Mesmo que, em média, o tamanho de cristalito permaneça pequeno (mesma ordem de magnitude) são esperadas algumas grandes variações de tamanho à medida que a temperatura aumenta, devido à coalescência dos grãos. Além disso, como os *pellets* são sinterizados sem aplicação de pressão, microrrachaduras podem aparecer durante a sinterização, agindo também como centros de espalhamento de luz.

Todas as amostras foram submetidas a testes de endentação de nanodureza (IHT) (Figura 5.8a). O pó compactado de forsterita apresentou dureza de 1389 MPa. Este valor é relativamente baixo, sugerindo que com a compactação, não tenha ocorrido a sinterização da amostra e que as ligações existentes entre os grãos são provavelmente o resultado dos grãos emaranhados durante o processo de prensagem a frio. O tratamento a 800 °C resultou em um pequeno decaimento das propriedades mecânicas. Este comportamento está relacionado com o relaxamento dos grãos, mudanças no formato ou crescimento dos grãos, consequentemente reduzindo a tensão de ancoramento.

Já a 1000 °C, supõe-se que o processo de sinterização está basicamente ocorrendo, mas numa taxa muito baixa, promovendo um crescimento mediano das propriedades mecânicas. Neste caso, ligações efetivas estão ocorrendo entre os grãos formados, aumentando as propriedades mecânicas.

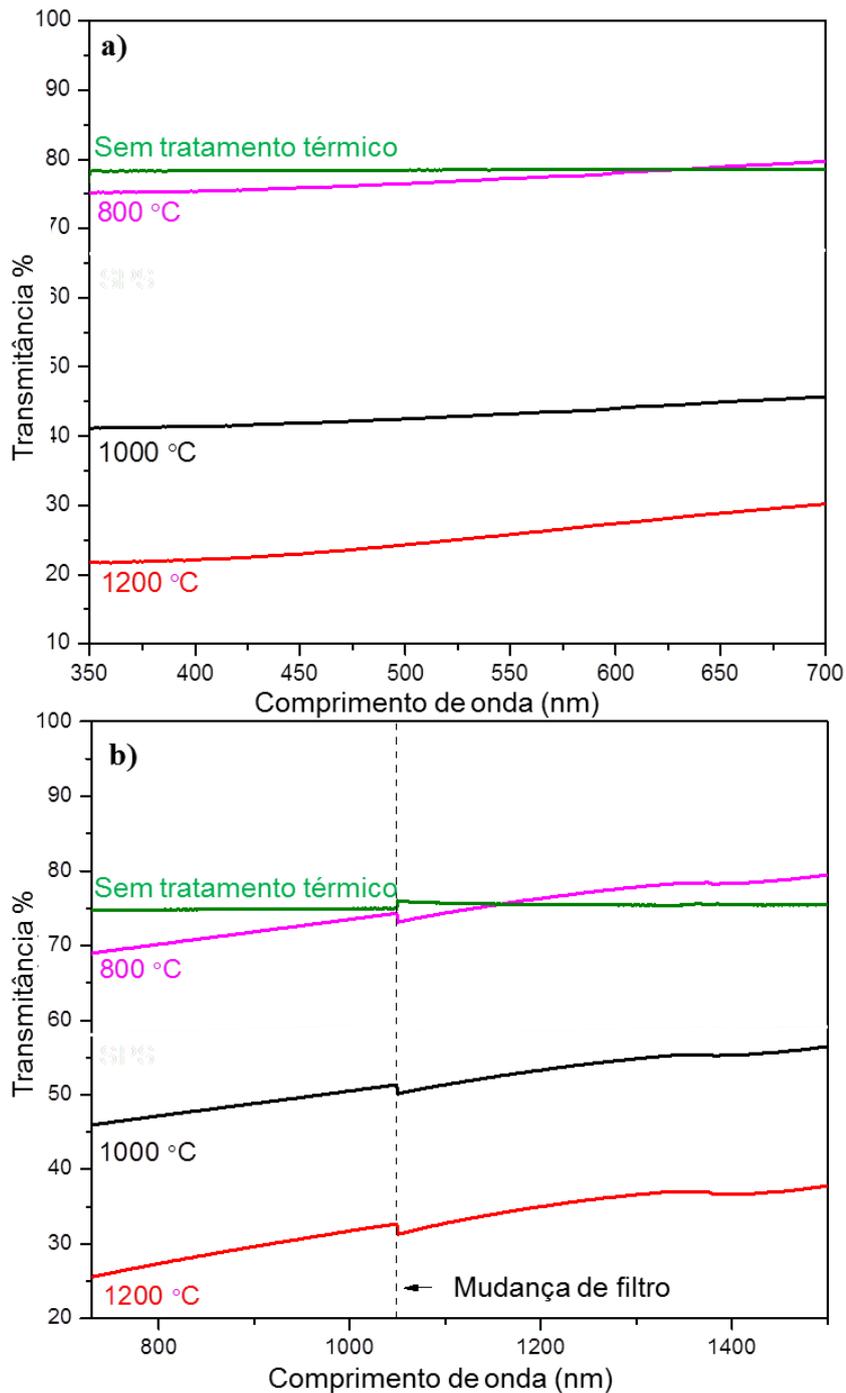


Figura 5.7: Espectro de transmitância dos pellets de forsterita na faixa do a) UV-vis e b) NIR.

Em 1200 °C, o processo de sinterização está completamente em atividade, explicando a elevada dureza alcançada (9700 MPa). Este comportamento é coerente com o encontrado na literatura, onde é descrita a sinterização da forsterita em temperaturas acima de 1200 °C, alcançando sua maior densificação por volta de 1400 °C, com tamanho crítico de grão de 21,74 μm (LEE *et al.*, 2011; TAN *et al.*,

2015), enquanto que para cristais nanométricos, esta temperatura pode ser reduzida (SIFAT; AKTER; RASHID, 2016).

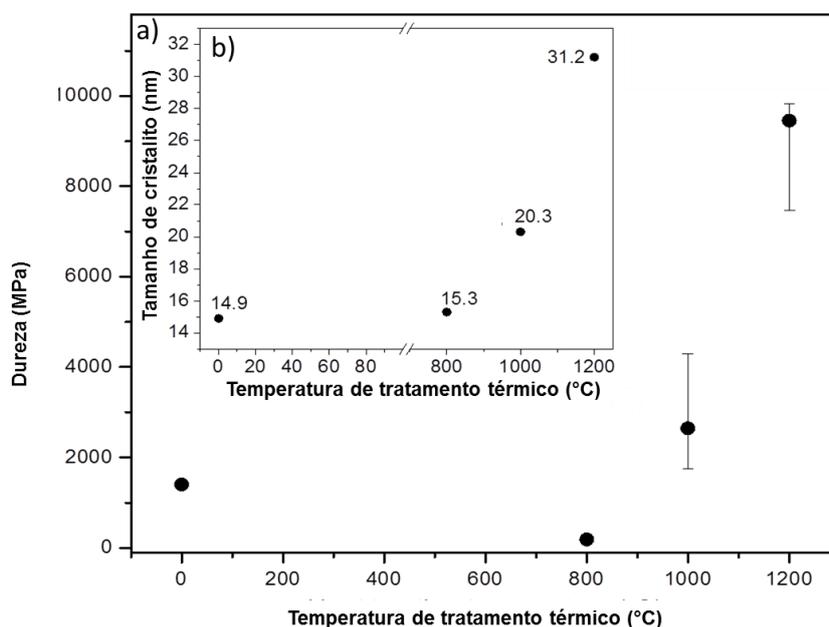


Figura 5.8: a) Nanodureza dos *pellets* e b) tamanho do cristalito após tratamento térmico.

A excelente dureza mecânica da amostra tratada a 1200°C está associada ao pequeno tamanho de grão final (31,2 nm). Como o tamanho inicial dos cristalitos era muito pequeno (15,3 nm), mesmo depois da sinterização estes permaneceram numa escala de algumas dezenas de nanômetros. A redução na temperatura de sinterização também ajuda a evitar um elevado aumento no tamanho dos cristais. De acordo com a teoria de Hall-Petch, quando menor o tamanho do grão, maior será a resistência mecânica a frio, uma vez que se aumenta a quantidade de contornos de grão, as quais dificultam movimentos de deslocamento, aumentando assim a dureza (SCICNCE; ENGINEERING, 1995).

5.1.2 Conclusão sobre Síntese de Nanopartículas de Mg_2SiO_4

Nanopartículas de forsterita de elevada pureza apresentando uma única fase foram produzidas utilizando uma técnica rápida e de baixo custo. Com base nos resultados experimentais, foi sugerido um mecanismo de reação para a síntese de forsterita por SCR apresentando os produtos intermediários. A partir destas nanopartículas, facilmente foram produzidos *pellets* por prensagem a frio. Os *pellets*

prensados a frio apresentaram alta densidade e transparência e nenhuma atividade ótica significativa na região do UV-vis-NIR. Amostras sinterizadas em temperaturas relativamente baixas (1200 °C) apresentaram propriedades mecânicas devido à manutenção de pequenos tamanhos de cristalito (~30 nm). Estas propriedades tornam o nanopó produzido interessante para aplicação industrial em áreas tais como telecomunicações, biomedicina e energias renováveis.

5.1.3 Nanopartículas de $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$

De acordo com a análise de DRX (Figura 5.9), com a variação da concentração de érbio nas amostras de 0% a 10% não ocorre formação de fases extras à forsterita, usando como referência o PDF#34-189 para forsterita sintética. No difratograma da amostra $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 20%, percebe-se a presença de óxido de magnésio (MgO, PDF#45-946), indicando saturação da estrutura do hospedeiro e o início de formação de fases concorrentes. Embora tenha ocorrido saturação da estrutura, não são observados picos de óxido de érbio (Er_2O_3 PDF# 08-0050).

Por Scherrer, com o aumento da concentração de Er^{3+} na estrutura, os cristalitos sofrem um pequeno aumento gradativo no diâmetro, variando de 15 nm \pm 3 nm para a amostra Mg_2SiO_4 até 25 nm \pm 2 nm para a amostra $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 20%. Apesar do aumento de volume dos cristalitos, não foi observado significativa mudança das constantes de rede dentro da resolução do difratômetro utilizado. De acordo com o DRX a amostra $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 10% apresentou a maior quantidade de dopante sem a formação de segunda fase. Para analisar a influência do íon Er^{3+} na estrutura da forsterita, análises químicas e morfológicas foram realizadas para esta amostra.

Em análises de MET da amostra $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 10%, o pó sintetizado apresentou nanopartículas com diâmetro médio de 21 nm (Figura 5.10a) com parâmetro de rede característico da estrutura da forsterita (Figura 6.10b), indicando que a presença de érbio na estrutura não modificou os parâmetros de rede do hospedeiro. O mesmo se aplica à difração eletrônica (ED) (Figura 5.10c) que apresenta círculos relativos a um sistema policristalino, nos quais também são observadas distâncias características de alguns dos planos cristalinos da forsterita.

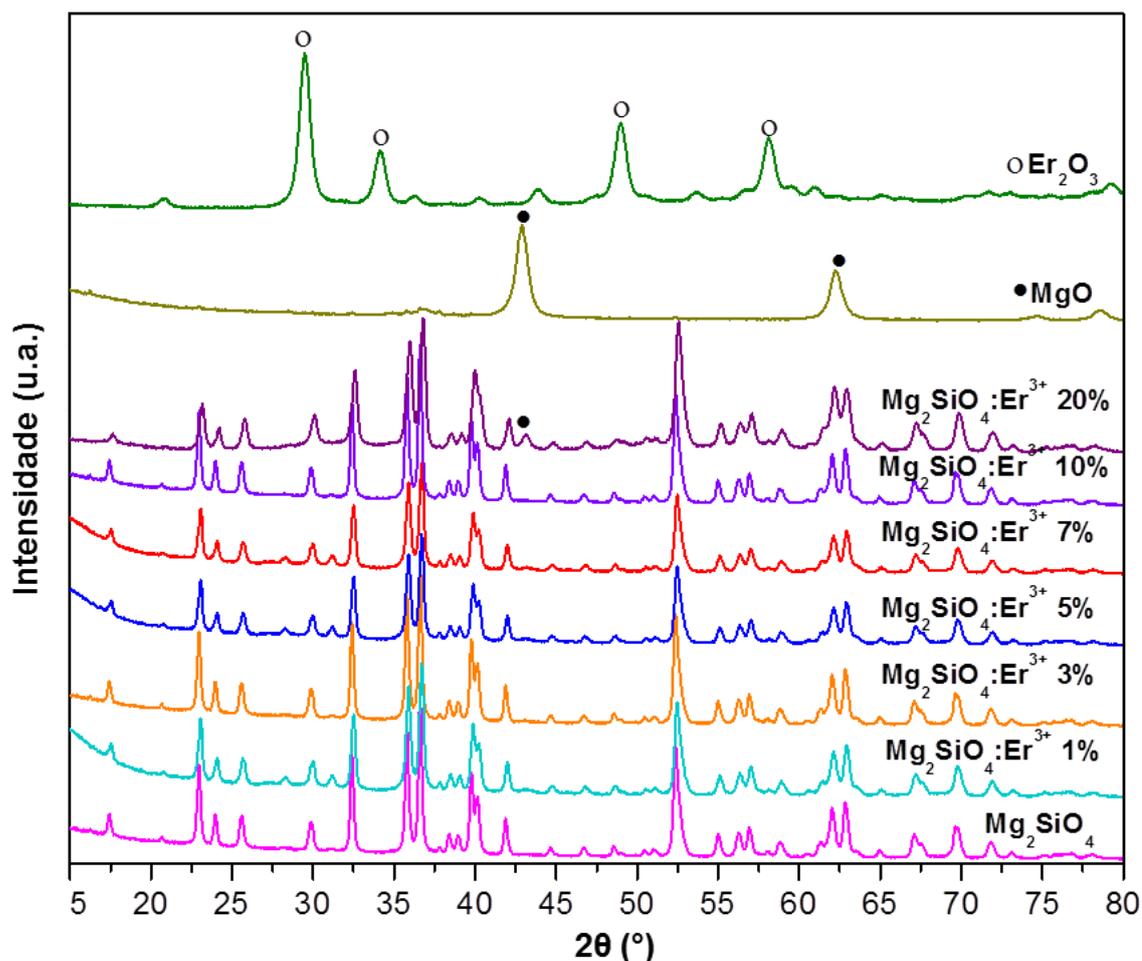


Figura 5.9: Difratoograma das amostras de MgO, Er₂O₃ e Mg₂SiO₄ dopadas entre 0% e 20% de érbio.

A manutenção da estrutura cristalina da forsterita observada no difratograma da Figura 6.9 e complementada pelas análises de MET e ED (Figura 5.10) indicam que possivelmente o érbio entra na estrutura da forsterita de modo substitucional (BAKAR; BYZYNSKI; RIBEIRO, 2016; YUHAS *et al.*, 2006).

Na amostra Mg₂SiO₄:Er³⁺ 20%, com a saturação da estrutura, observa-se a formação de MgO como segunda fase em vez da formação de Er₂O₃, o qual seria o principal produto formado pelo érbio que não integrasse a estrutura da forsterita. O Mg²⁺ VI apresenta raio iônico por volta de 0,72 Å enquanto o Er³⁺ VI apresenta raio iônico por volta de 0,89 Å, estes valores representam uma diferença de 18% entre os raios destes íons (SHANNON, 1976; SHANNON; PREWITT, 1969). Íons com diferença de raio iônico por volta de 15% podem livremente substituir um ao outro. Acima de 30% de diferença se torna praticamente impossível a competição por um mesmo sítio (RAFFERTY, 2012). Sendo assim, não existem grandes dificuldades para que ambos os íons Mg²⁺ e Er³⁺ possam ocupar os sítios octaédricos da

forsterita. Porém, a formação de MgO como segunda fase indica a preferência da entrada do íon Er^{3+} em relação a entrada de Mg^{2+} na estrutura.

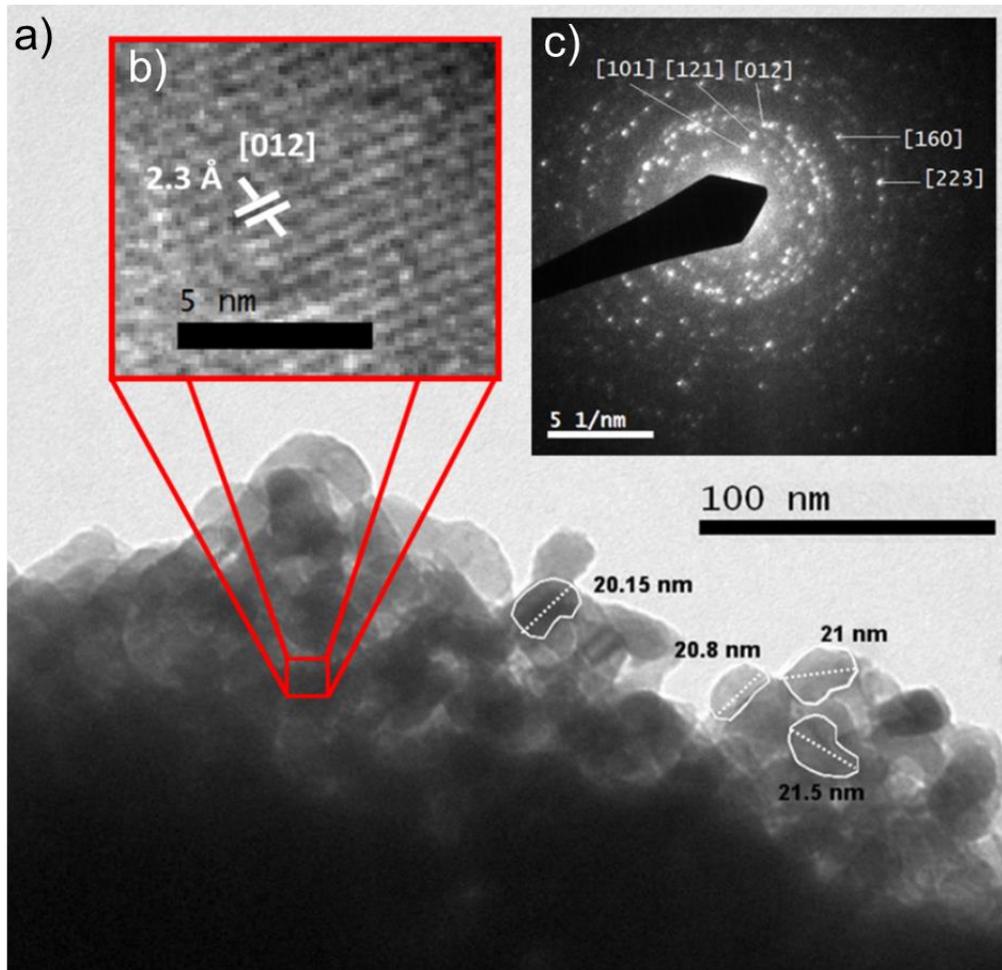


Figura 5.10: a) Imagem por MET de nanopartículas de $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 10%; b) Estimativa de cálculo do parâmetro de rede da forsterita; c) Análise por ED das nanopartículas.

A distribuição elementar nas nanopartículas produzidas foi analisada por EDS. Um mapeamento da composição foi realizado para a área representada na micrografia (Figura 5.11a). As Figuras 5.11 d, e, f e g apresentam respectivamente a distribuição de oxigênio, silício, magnésio e érbio na amostra $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 10%. Nesta resolução, observa-se um elevado grau de homogeneidade na distribuição de todos os elementos presentes. Também foi realizado um EDS para uma área reduzida, de elevada resolução, indicada pelo MET (Figura 5.11b). O EDS desta área (Figura 5.11c) também apresenta resultados característicos da presença de magnésio, silício, érbio e oxigênio. São observados também picos de cobre e

carbono referentes à composição do *grid* utilizado no preparo da amostra para microscopia de transmissão. Nenhum elemento extra ou contaminação foi constatado por EDS.

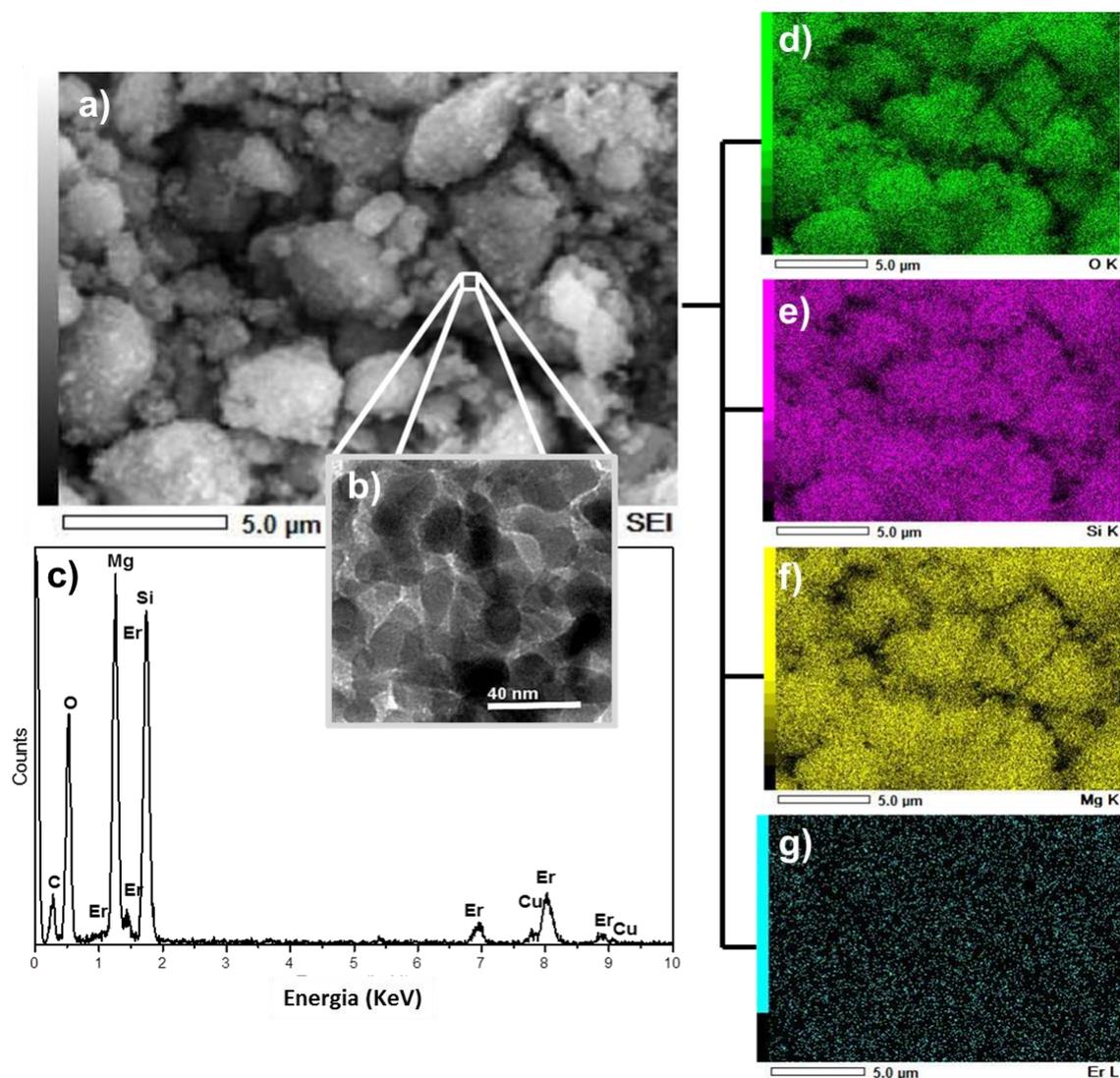


Figura 5.11. Imagens por a) MEV; b) MET; c) EDS do MET e mapeamento de d) oxigênio; e) silício; f) magnésio; e g) érbio.

A Figura 6.12 referente às análises de XPS de alta resolução também indicam que a entrada de érbio na estrutura da forsterita não a modifica estruturalmente. Comparando as amostras Mg_2SiO_4 (Figura 5.12a) e $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ 10% (Figura 5.12c), observa-se que as bandas Mg 2p, Si 2p e O 1s de ambas as amostras são similares. Mg 2p é formada por Mg 2p_{3/2} com centro em 50,11 eV e Mg 2p_{1/2} em 50,38 eV. A banda Si 2p é formada por Si 2p_{3/2} e Si 2p_{1/2}, localizadas em 101,80 e 102,41eV, respectivamente, enquanto a banda O 1s é representada na posição

530,8 eV. As bandas Si 2p e O 1s estão principalmente relacionadas com as energias de ligação do silício em conformação tetraédrica com oxigênio (SiO^{-4}). Embora estas bandas estejam em posições semelhantes para Mg_2SiO_4 e $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 10%, quando estas bandas são comparadas com Si 2p e O 1s do quartzo, existe um deslocamento para menores energias (cerca de 2 eV). Este comportamento é coerente com o fato de o O e o Si na forsterita estarem consideravelmente mais negativamente carregados do que o O e o Si no quartzo (ZAKAZNOVA-HERZOG *et al.*, 2005). A dopagem com érbio assim não alterou o comportamento do SiO^{-4} na estrutura da forsterita.

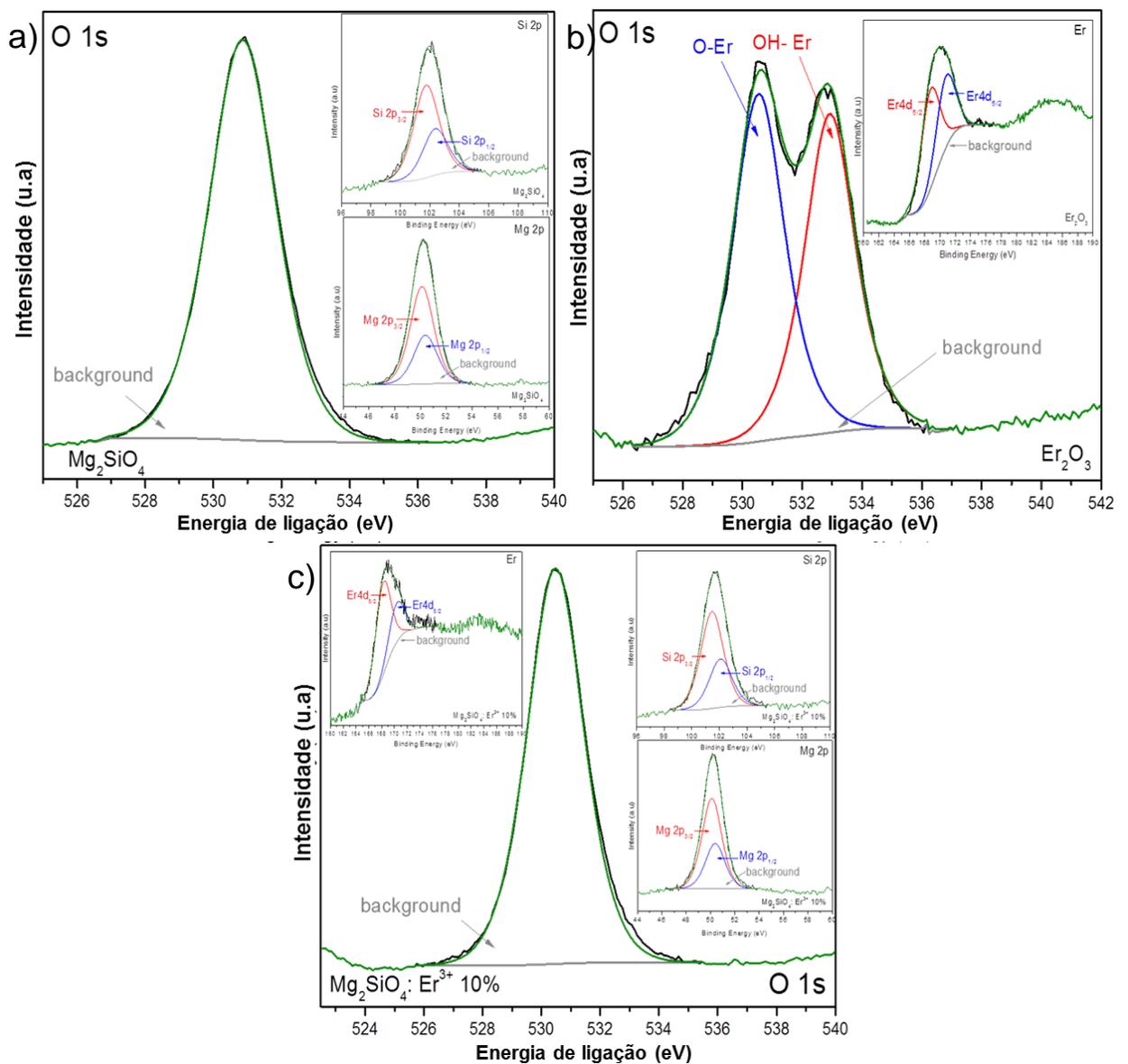


Figura 5.12. Análise XPS comparando os espectros de alta resolução das nanopartículas de Mg_2SiO_4 e $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^3$ produzidas, e Er_2O_3 comercial.

Er_2O_3 comercial também foi analisado por XPS a fim de comparar o comportamento do Er^{3+} na estrutura da forsterita e na forma de óxido, bem como avaliar a possível formação de Er_2O_3 junto à produção de $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 10%. Na análise do Er_2O_3 comercial (Figura 5.12b), o espectro do oxigênio para o Er_2O_3 apresenta 2 picos. O pico em 530,6 eV corresponde ao óxido metálico e o pico em 532,8 eV ao hidróxido (SWAMI; STAGEBERG; GOLDMAN, 1984).

O Er_2O_3 é higroscópico e, imediatamente após sua formação, absorve umidade e CO_2 da atmosfera, sendo comum ser observado tanto o óxido quanto o $\text{Er}(\text{OH})_3$ no mesmo produto. (SCALESE; MIRABELLA; TERRASI, 2003; SIOKOU; KENNOU; LADAS, 1995; SWAMI; STAGEBERG; GOLDMAN, 1984). O espectro do oxigênio para $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 10% claramente não apresenta a banda referente à formação de hidróxido, mantendo a configuração do oxigênio na estrutura da forsterita. A manutenção da configuração da banda O 1s da forsterita, sem a formação de hidróxido é um indicativo que o érbio presente na amostra está inserido na estrutura (SWAMI; STAGEBERG; GOLDMAN, 1984; THOLKAPPIYAN; VISHISTA, 2015). A banda característica do nível 4d do érbio é observada tanto para a amostra $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 10% como para o Er_2O_3 comercial. Os picos em 168,7 eV e em 170,73 eV estão relacionados com o nível $4d_{5/2}$ do íon Er^{3+} (PAN; LU, 2011).

Foram realizadas análises de espectroscopia Raman (Figura 5.13) para todas as amostras ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 20%) produzidas. A amostra não dopada ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 0%) apresentou uma atividade ótica diferente das amostras dopadas, estas também apresentaram um espectro completamente diferente quando comparadas ao espectro do óxido de érbio. Novas bandas são apresentadas pelas estruturas dopadas (por volta de 120, 160, 405, 450, 473, 925 e 952 cm^{-1}), as quais não estão relacionadas com o espectro de Mg_2SiO_4 e nem de Er_2O_3 . A formação de novas bandas para o conjunto $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ sugere um sistema com novas propriedades óticas.

A amostra $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 1% apresenta um espectro com pouca definição da maioria das bandas presentes, à medida que a quantidade de érbio aumenta na estrutura, as bandas se tornam mais bem discriminadas e, a partir de 7%, observa-se bandas bem definidas e similares para todas as amostras de maior concentração (7, 10 e 20%).

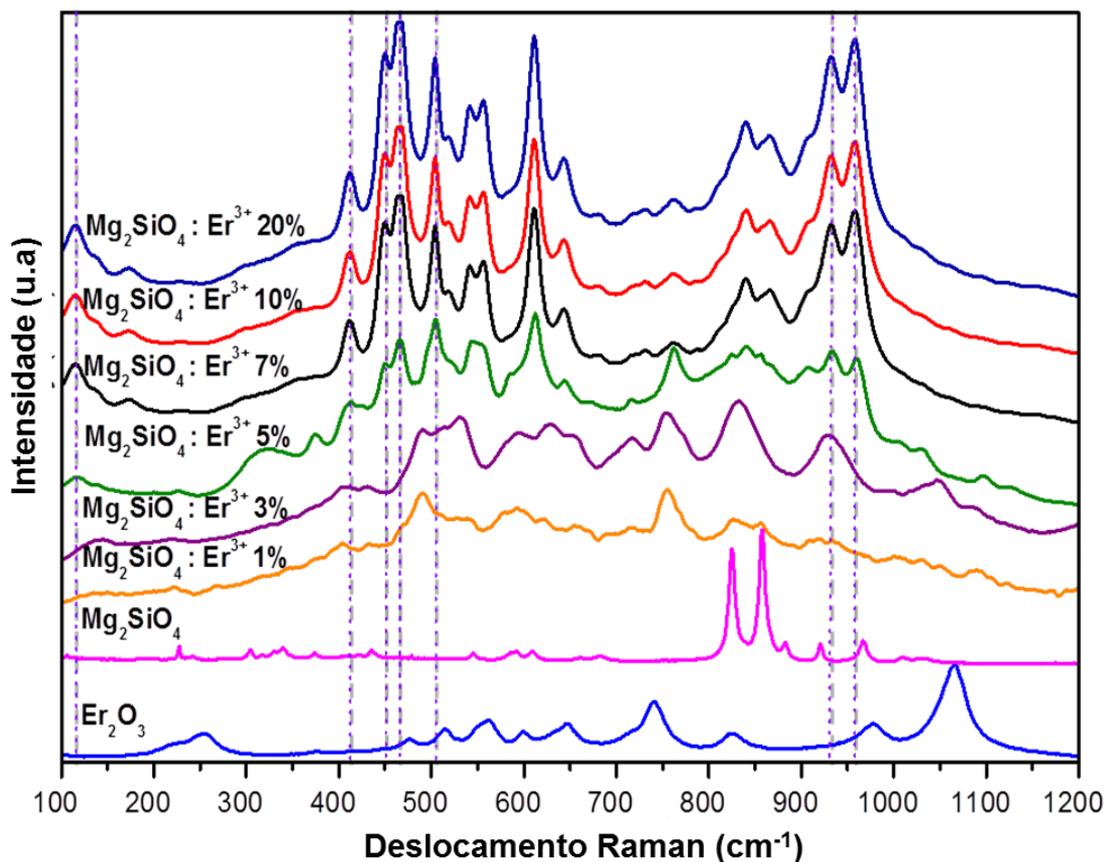


Figura 5.13. Espectro Raman das amostras de forsterita dopada em diferentes concentrações, assim como espectro Raman da amostra pura de forsterita e do óxido de érbio.

Os espectros da forsterita dopada em todas as diferentes concentrações não apresentam uma “linha base” bem definida. Este é um comportamento característico de emissão anti-Stokes em análise Raman (AUZEL, 2004; MCMILLAN; JR, 1986). Estruturas cristalinas dopadas com TRs, como o érbio, podem apresentar esse tipo de fenômeno devido à ativação de centros óticos relacionados ao nível incompleto blindado 4f presente na estrutura destas (LANG; BAER; COX, 1981).

A Figura 5.14 apresenta os espectros de absorvância no UV-vis-NIR delimitando as regiões onde o sistema Mg₂SiO₄:Er³⁺ absorve para todas as concentrações de dopante. São observados picos finos intensos que caracterizam o elevado grau de cristalinidade das amostras preparadas. Os resultados encontrados para absorvância e para refletância difusa foram iguais, devido à presença de terras raras na estrutura que neste caso se mostram responsáveis pelo comportamento ótico da estrutura.

Como a forsterita não apresenta atividade ótica na região analisada, as bandas apresentadas pelo sistema $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ em todas as concentrações estão diretamente vinculadas com as transições eletrônicas $4f-4f$ no érbio (MIRITELLO *et al.*, 2011; PHILIPPS *et al.*, 2002; VU; FARAHANI; MADDEN, 2015). As intensidades de absorção variam conforme a quantidade de dopante na estrutura. Quanto maior a quantidade de dopante, maior a intensidade de absorção.

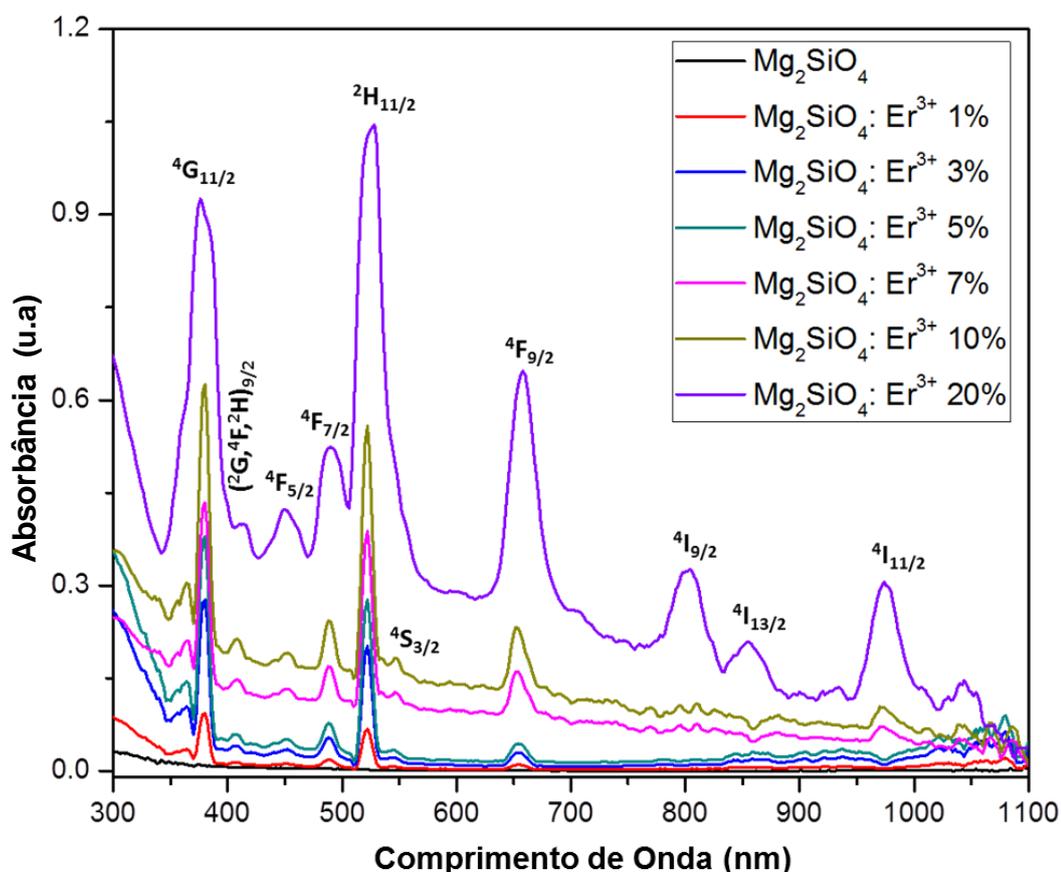


Figura 5.14. Espectro de absorção no UV-vis-NIR das amostras $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ (0% a 20%). Com exceção do nível $^4\text{S}_{13/2}$ relacionado com a relaxação de outros níveis de maior energia, todas as transições apresentadas ocorrem a partir do estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) e estão nomeadas de acordo com a nomenclatura padrão (GATAK, AJOY ; THYGARAJAN, 1997).

No espectro de absorção, entre 300 nm e 1100 nm, foram identificados os picos $^4\text{G}_{11/2}$ (375 nm), $^2\text{G}, ^4\text{F}, ^2\text{H}_{9/2}$ (413 nm), $^4\text{F}_{5/2}$ (448 nm), $^4\text{F}_{7/2}$ (488 nm), $^2\text{H}_{11/2}$ (530 nm), $^4\text{S}_{3/2}$ (545 nm), $^4\text{F}_{9/2}$ (660 nm), $^4\text{I}_{9/2}$ (801 nm), $^4\text{I}_{13/2}$ (850 nm) e $^4\text{I}_{11/2}$ (980 nm). A discriminação das bandas de absorção ótica foi realizada com base em estudos anteriores (CHEN *et al.*, 2016b; FU *et al.*, 2010; GARCIA-ADEVA, 2004;

GOURBILLEAU *et al.*, 2003; KASSAB *et al.*, 2009; NAJI; HAMIDA, 2011). O espectro de absorção dos íons TRs é influenciado pela natureza da estrutura do hospedeiro, devido ao papel deste no espectro de excitação dos elétrons 4f. O espectro de absorção dos íons TRs é sensível a alterações no número de coordenação, grau de desordem e simetria no sítio que ocupam. Dependendo do hospedeiro, ocorrem variações no comprimento de onda e ou de intensidade no espectro de absorção destes íons (NARESH; BUDDHUDU, 2015).

A Figura 5.15 apresenta o espectro de conversão descendente de fotoluminescência das amostras $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ (0 a 20%), excitadas com *laser* λ 532 nm. O resultado apresentado são as bandas características de emissão do Er^{3+} quando em hospedeiro cristalino. A forsterita não apresenta emissão na região do UV-vis-NIR analisada, como observado pelo espectro da amostra Mg_2SiO_4 . À medida que a concentração de dopante no hospedeiro aumentou, observa-se o aumento da intensidade de emissão das amostras. O sistema $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ com excitação em 532 nm, apresentou emissão em 545 nm, 660 nm, 801 nm e 980 nm, referentes à relaxação não radioativa dos estados $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$ respectivamente para o estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$). A emissão em 850 nm é relativa a excitação do nível $^4\text{I}_{13/2}$ que ocorre durante a relaxação dos níveis de maior energia $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$ até o estado fundamental. A relaxação destes níveis até o estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ (850 nm) seguida de $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1530 nm) é muito importante na área de comunicação ótica (GARCIA-ADEVA, 2004). A região do NIR em que ocorre a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (GATAK, AJOY; THYGARAJAN, 1997) não é apresentada neste trabalho.

Com base nos resultados de absorção da Figura 5.15 e com intenção de aplicar estas partículas dopadas em plataformas aplicadas à biomedicina, as análises de emissão foram realizadas com excitação em 985 nm e 808 nm. O espectro de emissão para diferentes composições excitadas em 985 nm pode ser observado na Figura 5.16. A emissão máxima é observada para a amostra $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 7%.

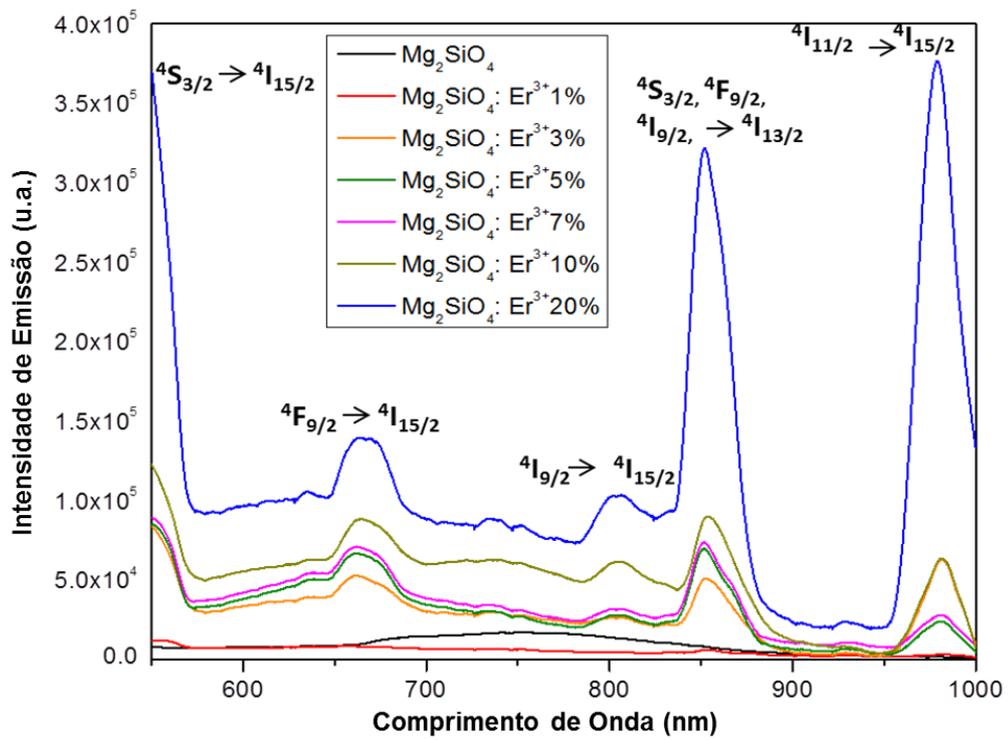


Figura 5.15. Espectro de conversão descendente de fotoluminescência (PL) dos pós nanoestruturados de forsterita dopados com diferentes concentrações, excitação em 532 nm.

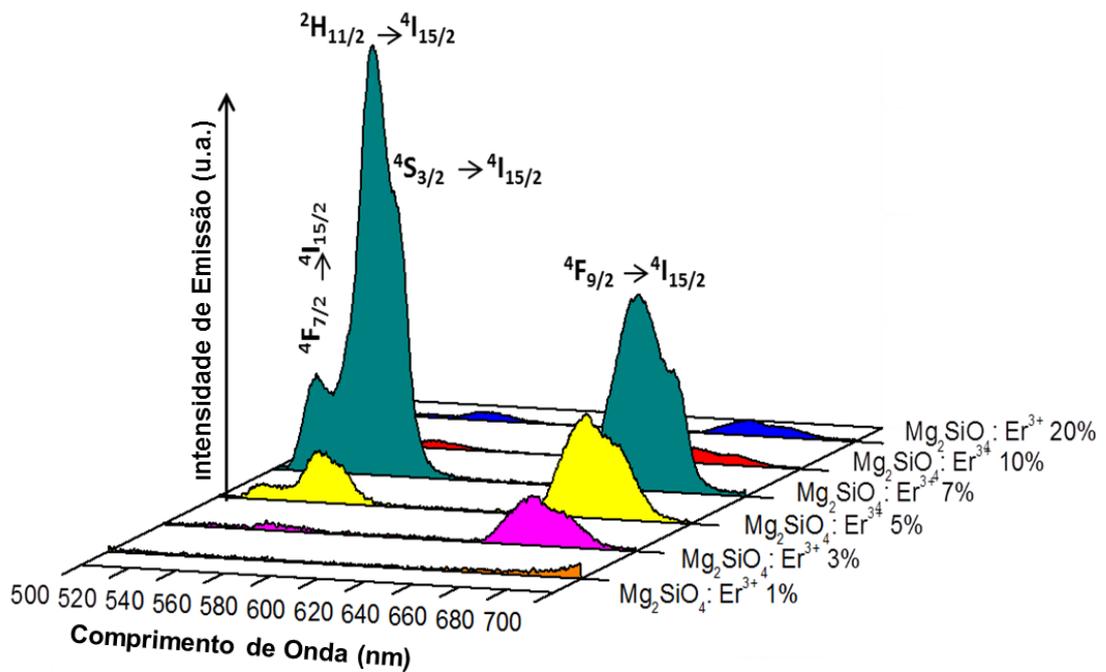


Figura 5.16. Emissão no espectro visível das amostras excitadas em 980 nm.

Conforme explicado na seção 4, os fenômenos de emissão que ocorrem por conversão ascendente são originados por processos diferentes dos que originam as emissões por conversão descendente. O aumento inicial da intensidade de emissão com o aumento de concentração do íon Er^{3+} na estrutura da forsterita pode ser explicada pelo aumento no número de centros emissores no cristal. O elevado número de fônons ativos, especialmente em maiores comprimentos de onda, podem ser a causa da diminuição de intensidade de fluorescência. Estes modos vibracionais adicionais podem induzir o decaimento por relaxação por multifônons⁵, diminuindo a probabilidade de emissão radiativa nas amostras com baixa concentração de érbio.

Além disso, em concentrações acima de $\text{Er}^{3+}7\%$, também ocorre o decaimento da emissão relativa. O *quenching* por concentração é o fenômeno mais provável para este decaimento. Com o aumento da concentração de dopante, diminui-se a distância entre os íons, levando a uma transferência de energia por relaxação cruzada. Esta, até uma determinada concentração dependente da estrutura do hospedeiro, pode ser construtiva para emissões secundárias. Porém após certo limite estas transições cruzadas começam a se anular entre elas e gerar perdas por transição não radiativa (BLASSE; GRABMAIER, 1994; PAN et al., 1995).

O nível $^4I_{11/2}$ se encontra mais ou menos na metade do caminho entre o estado fundamental ($^4I_{15/2}$) e o estado excitado ($^4F_{7/2}$) o qual usualmente resulta em fluorescência verde devido a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e fluorescência vermelha devido a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ com excitação em 985 nm pelo fenômeno de absorção de dois fótons(SOM; KARMAKAR, 2009b).

Os mecanismos das bandas dominantes de CA em materiais dopados com érbio têm sido extensivamente estudados (OH et al., 2015; SOM; KARMAKAR, 2009b; VU; FARAHANI; MADDEN, 2015). Existem dois mecanismos mais básicos de CA: Absorção no estado excitado (ESA) e transferência de energia entre íons excitados (TE), sendo as transições por TE relevantes em amostras com maiores concentrações de dopante (>1mol%). As amostras produzidas neste trabalho se encaixam neste critério (PAN et al., 2007).

⁵ A relaxação por multifônons trata de um mecanismo não radiativo de perda intrínseco do material hospedeiro, ou seja, resulta da interação de um íon isolado com os fônons da rede, sendo assim, um processo que independe da concentração dos íons dopantes [digonnet]

No caso da CA de luminescência verde, esta pode estar ocorrendo por ambas as rotas; ESA e TE. No processo por ESA, a absorção sequencial de dois fótons (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$) promove o Er^{3+} ao nível ${}^4F_{7/2}$ (SMITS et al., 2014). Alternativamente, no processo de TE a interação de dois íons previamente excitados ao ${}^4I_{11/2}$ leva ao relaxamento ao estado fundamental de um dos íons, enquanto o outro é promovido ao ${}^4F_{7/2}$. Após a excitação do Er^{3+} ao ${}^4F_{7/2}$ por ambos os mecanismos, transições não-radiativas para o nível ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ povoam o nível de emissão luminescente verde, ocorrendo assim a emissão (SARAKOVSKIS; KRIEKE, 2015).

O mecanismo de emissão por CA no vermelho usualmente envolve transições por TE. Um possível mecanismo para a emissão em 660 nm é o decaimento não radiativo do nível ${}^4S_{3/2}$ excitando o nível ${}^4F_{9/2}$ (SOM; KARMAKAR, 2009a). Por um lado, o efeito de divisão Stark⁶ que ocorre em sistemas cristalinos favorece as transições por TE, gerando um número suficiente de “coincidências” para transições entre doador e receptor (PAN et al., 1995); pelo outro, como o hospedeiro é formado com base em um silicato, a energia de fônon deste é alta (KARMAKAR; DWIVEDI, 2004), tornando as transições não-radiativas entre ${}^4S_{3/2}$ e ${}^4F_{9/2}$ improváveis. Com base nestes fatos, outros tipos de transferência energética devem estar envolvidos para a emissão deste nível. O processo mais provável seria por relaxação cruzada (RC), como indicando na figura 5.17. A RC1 povoa o nível ${}^4I_{13/2}$ (${}^4S_{3/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{9/2}$), enquanto a RC2 (${}^4S_{3/2}, {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}, {}^4I_{11/2}$) povoa o ${}^4F_{9/2}$ levando a emissão em vermelho. Os processos por RC necessitam que os íons envolvidos se encontrem próximos uns aos outros, o que significa que a eficiência da RC aumenta com o aumento da concentração de dopante (SARAKOVSKIS; KRIEKE, 2015).

⁶ O efeito Stark caracteriza o deslocamento ou divisão de linhas espectrais de átomos e moléculas devido à presença de um campo elétrico externo.

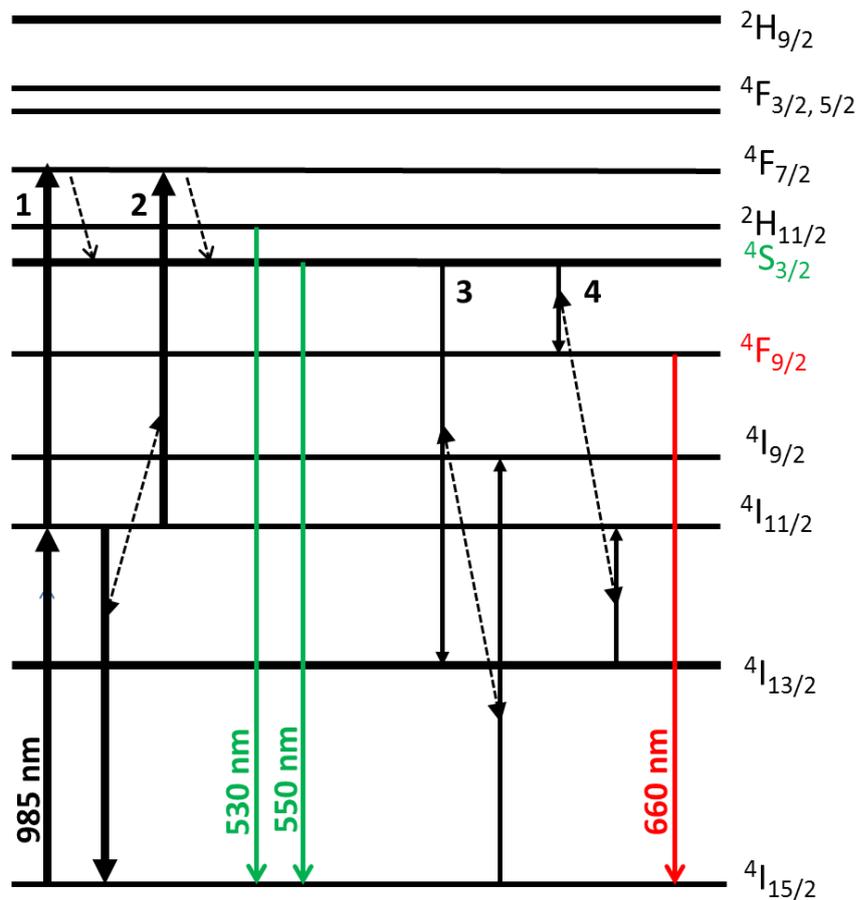


Figura 5.17: Diagrama de energia apresentando os possíveis mecanismos de CA para Er³⁺ em Mg₂SiO₄:Er³⁺, sob excitação de 985 nm. 1- ESA, 2- TE, 3-CR1, e 4-CR2.

Outra importante observação é a intensidade relativa entre as bandas de emissão em verde e em vermelho, este fenômeno é apresentado na figura (6.16) e pode ser melhor discriminado na figura 5.18. A banda em verde centralizada em 530 nm, é menos intensa que a banda em vermelho, 660 nm, para todas as concentrações, exceto para a amostra Mg₂SiO₄:Er³⁺ 7%. Como dito anteriormente, as transições que ocorrem para emissão na região do verde são ocasionadas por ESA e TE, enquanto que a emissão na região do vermelho é ocasionada basicamente por RCs. Esta colocação pode explicar o porquê do aumento da intensidade de emissão no verde em relação ao vermelho para a amostra dopada com 7mol% de érbio.

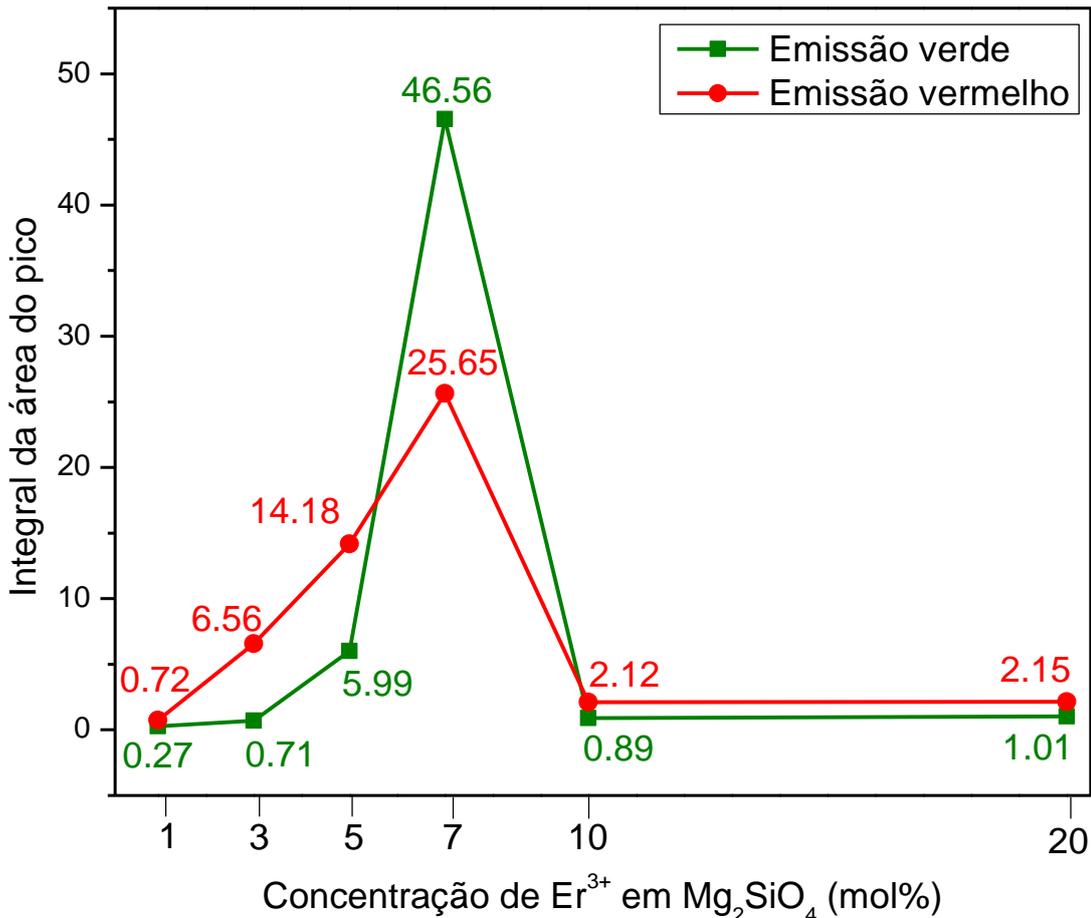


Figura 5.18: Comparação da área dos picos relativos a emissão em verde (~530 nm) e em vermelho (~660nm) para as amostras Mg₂SiO₄:Er³⁺ (0% a 20%).

Os processos de RC interferem no ESA e TE, visto que energias de excitação e emissão com mesmo comprimento se unem criando uma excitação com a energia intermediária de ambos (figura 5.18). Com o aumento da concentração, aumentam as transições por RC, como representado no gráfico, a emissão em vermelho aumenta praticamente de forma linear até a concentração de 7mol%. A maior concentração de íons pode resultar em processos de RC que não utilizem da energia que seria destinada ao ESA e TE no verde, influenciando assim indiretamente estes processos (CHEN et al., 2014). Desta forma, a elevada intensidade de emissão verde na amostra Mg₂SiO₄:Er³⁺7% pode estar relacionada a maior eficiência dos processos de ESA e TE no verde, pois as RCs não estão interferindo na energia dos mesmos. Porém, quando a concentração de íons se torna muito elevada (valor que depende da estrutura do hospedeiro), iniciam-se processos de *quenching* por concentração tanto para ESA como para TE e RC (JACKSON, 2004; SIMPHOTEK, 2015; TU et al., 2015). O *quenching* em ambas as

emissões verde e vermelho, é claramente observado nas amostras dopadas com 10 e 20 mol%.

O espectro de emissão com excitação em 808 nm para as diferentes composições pode ser visto na figura 5.19. Interessantemente, este espectro é bem diferente do espectro de emissão com excitação em 985 nm. As amostras excitadas com fótons de maior energia apresentam somente uma banda de emissão, correspondente à fluorescência verde, para todas as concentrações de érbio. Como não existe uma considerável variação nas intensidades relativas de emissão em relação à concentração de Er^{3+} na estrutura, a emissão por TE pode ser desconsiderada para a excitação em 808 nm no sistema $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ (PAN et al., 2007). O comportamento apresentado é muito semelhante ao apresentado por lasers diodo ZBLAN: Er^{3+} (KACZMAREK; KAROLCZAK, 2004; KARMAKAR; DWIVEDI, 2004; PAN et al., 1995).

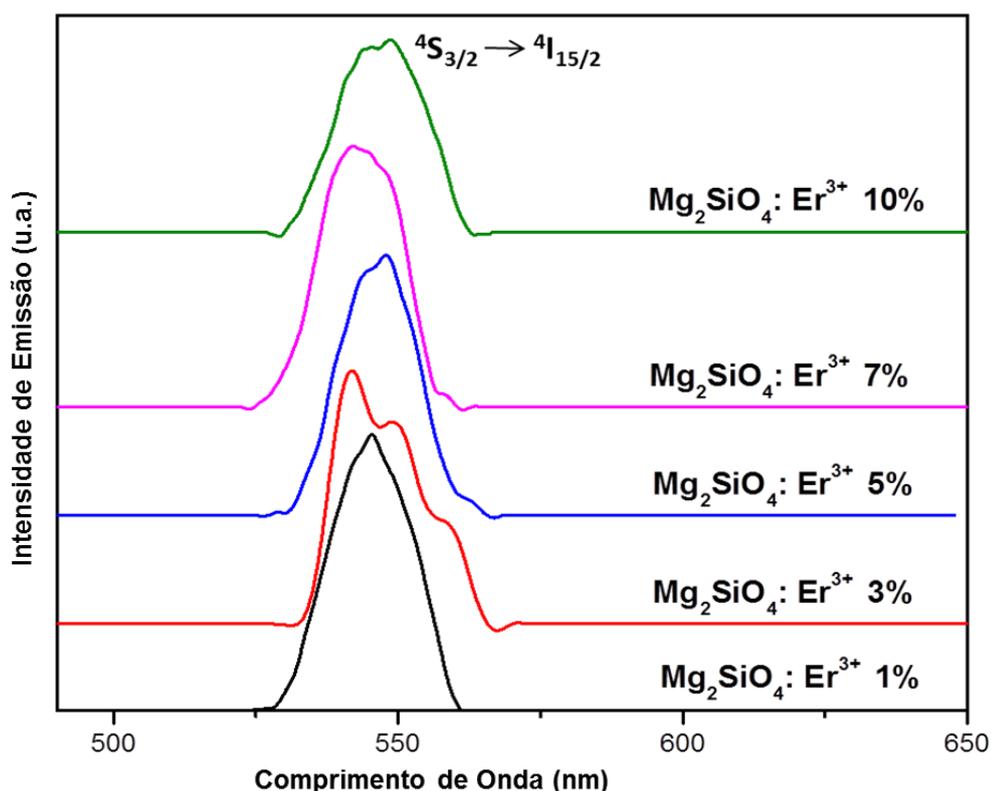


Figura 5.19: Espectro de emissão por conversão ascendente das amostras $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ dopadas em diferentes concentração de érbio, com excitação em 808 nm.

De acordo com M. Mortier, os tempos de vida dos principais níveis de energia envolvidos no processo de CA do infravermelho para o visível em vitro-cerâmicos

dopados com érbio, são ${}^4S_{3/2} - 530 \mu\text{s}$, ${}^4I_{11/2} - 7 \text{ ms}$, and ${}^4I_{13/2} - 9 \text{ ms}$. Devido à absorção no *estado fundamental* (GSA), seguido de ESA, o aumento da população no nível ${}^4S_{3/2}$ é possível para o $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$. A principal emissão de fluorescência ocorre em $\sim 530 \text{ nm}$ devido a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, conforme representado na figura na figura 5.20. Entretanto, de acordo com a literatura, fluorescências parasíticas também são possíveis para a emissão neste comprimento de onda (MORTIER et al., 2001).

De acordo com as estatísticas de Boltzman, o nível ${}^4I_{13/2}$ é vazio a temperatura ambiente (WHITLEY et al., 1991). Assim que as transições ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ começam a povoar o nível terminal ${}^4I_{13/2}$, a inversão entre estes dois níveis diminui, e por causa do longo tempo de vida deste nível (9 ms) a fluorescência sofre grande *quenching*. Entretanto, o bombeamento em $\sim 800 \text{ nm}$ causa a despovoamento do nível ${}^4I_{13/2}$ devido ao ESA de ${}^4I_{13/2}$ à ${}^2H_{11/2}$ e como consequência a inversão entre ${}^4S_{3/2}$ e ${}^4I_{13/2}$ aumenta. Outro mecanismo que despovo a o nível ${}^4I_{13/2}$ é a forte transição no infravermelho ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ que ocorre em $1.54 \mu\text{m}$, sendo esta muito importante na área de comunicação ótica. Então, a inversão entre ${}^4S_{3/2}$ e ${}^4I_{13/2}$ pode ser sustentada pela transição ESA ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ (em 800 nm), e a emissão em $1.54 \mu\text{m}$, devido à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Nesse sentido, a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, gerando a emissão no verde, não pode ser completamente separada de outras duas fluorescências parasíticas (KACZMAREK; KAROLCZAK, 2004).

A espectroscopia de emissão das amostras $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ (figura 5.16) mostrou entre o seu conjunto de picos, um intenso pico relativo ao nível ${}^4I_{13/2}$ (850 nm), quanto mais intenso o pico, maior o número de transições permitidas, e de acordo com Thygarajan, 1997, os níveis energéticos acima de ${}^4I_{13/2}$ podem excita-lo no seus respectivos decaimentos (GATAK, AJOY; THYGARAJAN, 1997). Este resultado indica que no $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$, as transições em comprimentos de onda menores que 850 nm podem gerar fluorescência parasítica utilizando da energia que poderia ser utilizada por RCs levando a emissão no vermelho. Muito mais efetivo para emissão em verde, seria a utilização de bombeamento em comprimentos de onda tais como 970 nm , o qual não gera despovoamento do nível ${}^4I_{13/2}$. Ao contrário deste comprimento de onda, diodos em 980 nm são comumente empregados para excitar fibras dopadas com érbio em $\sim 1.55 \mu\text{m}$ (MIRITELLO et al., 2011; VU; FARAHANI; MADDEN, 2015).

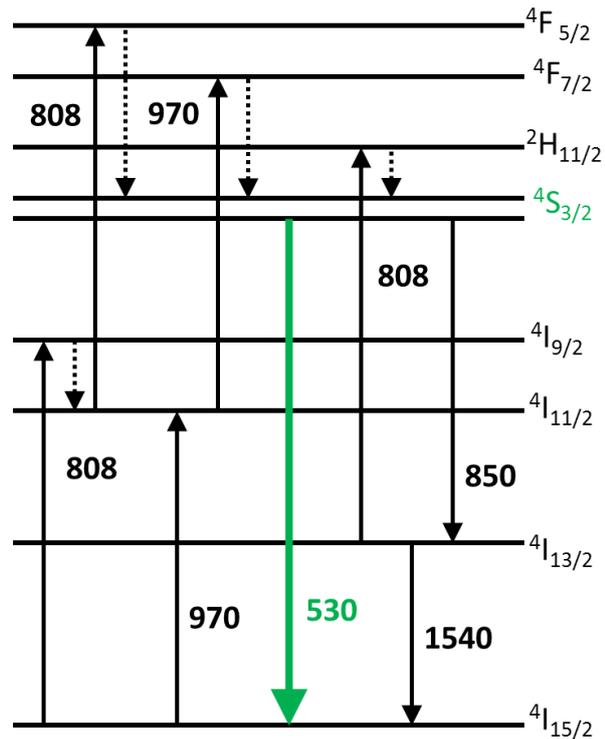


Figura 5.20: Diagrama simplificado dos níveis de energia do Er³⁺ em hospedeiro cerâmico. As linhas com setas indicam as principais transições responsáveis pela CA do NIR para o vis através do processo de ESA.

As Figuras 5.21 a e b são relativas à emissão no NIR das amostras excitadas em 980 e em 808nm respectivamente. Para o conjunto de amostras excitadas em 980 nm, é possível observar uma estrutura de sub-bandas formadas de vários picos. Este fenômeno está relacionado com as divisões Stark, características em hospedeiros cristalinos. A excitação em 980 nm gerou a emissão na região do NIR com a maior intensidade de emissão em ~1540 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), sendo as amostras dopadas com 5 e 7 mol%, as que apresentaram a maior intensidade relativa de emissão.

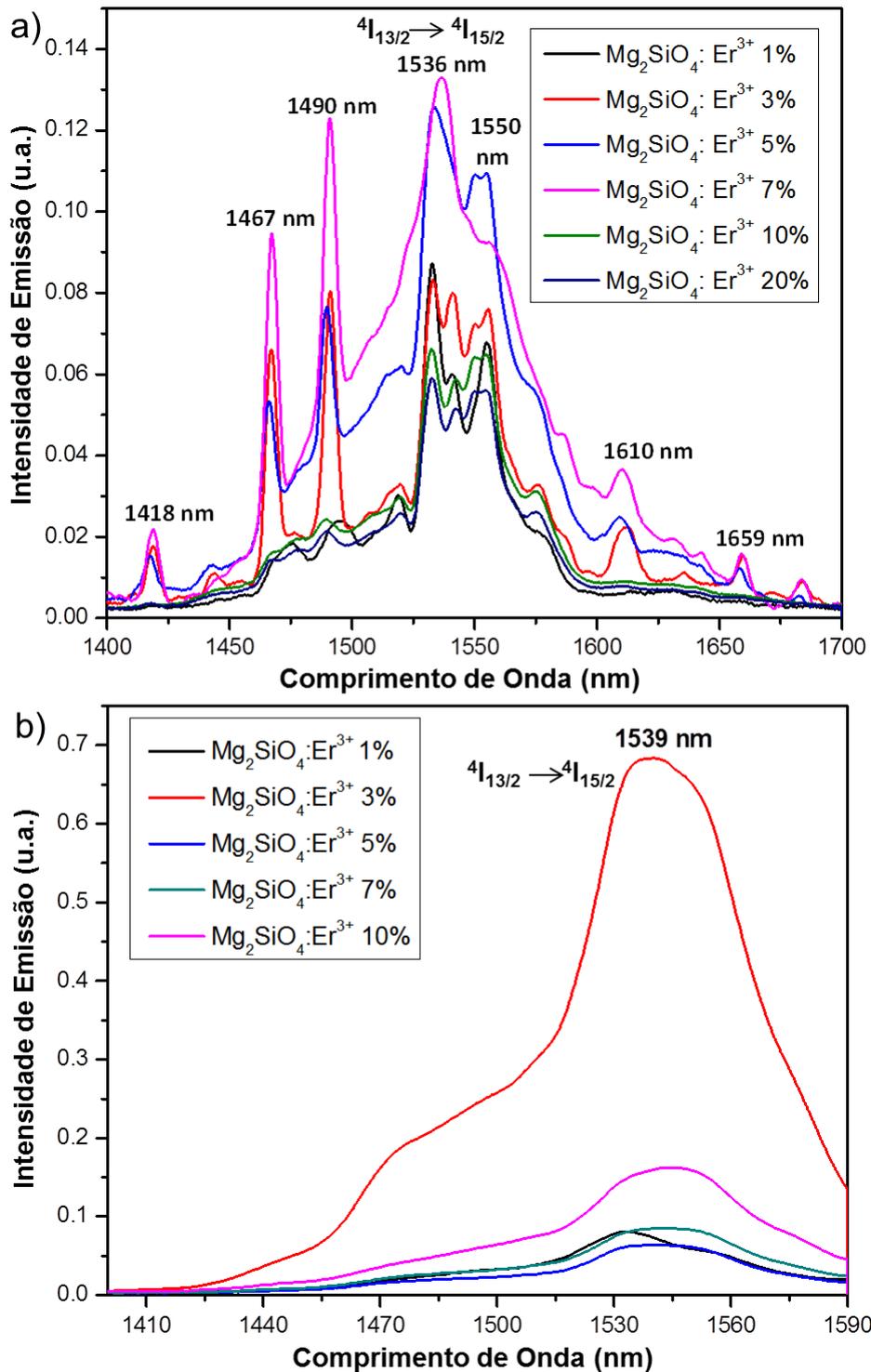


Figura 5.21: Espectros de emissão por conversão descendente das amostras $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ com diferentes concentrações de érbio, com excitação em a) 985 nm e b) 808 nm.

Já o grupo de amostras excitados em 808 nm apresentou uma única larga banda no espectro de emissão, como a principal intensidade em ~ 1540 nm também.

A amostra dopada com 3 mol% apresentou, com grande diferença, a maior intensidade relativa de emissão. Ambas as excitações em 808 e 985 nm geram a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, muito possivelmente por caminhos bem diferentes, porém ambas de elevada intensidade. Como ressaltado anteriormente, esta transição é de extrema importância na indústria de fibras óticas para telecomunicação.

5.1.4 Conclusões da Síntese de Nanopartículas de $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$

Nanopartículas de $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ foram produzidas por SCR e apresentaram apenas uma única fase (forsterita) para as amostras dopadas com até Er^{3+} 10 mol%, sendo este resultado comprovado por DRX, XPS e TEM, indicando que o Er^{3+} está inserido na estrutura como dopante, mais especificamente, nos sítios octaédricos da estrutura, de modo substitucional.

Interessantemente, as amostras $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ excitadas em 980 nm apresentaram um espectro de conversão ascendente bem definido com emissões no verde e no vermelho, enquanto a excitação em 808 nm gerou emissão somente no verde. Como explicado na revisão bibliográfica (seção 4) as emissões em verde são interessantes para imageamento enquanto as em vermelho para TFD. Os processos pelos quais ocorrem as emissões em verde e vermelho foram estudados, porém apesar de alguns modelos possíveis terem sido discutidos, ainda existe muito a ser investigado para que haja um consenso sobre o mecanismo dos fenômenos empregados em CA (PAN *et al.*, 2016). Através do sistema $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ desenvolvido neste trabalho, seria possível a utilização de uma única plataforma, para diferentes aplicações, apenas mudando o feixe de excitação do sistema.

5.1.5 Filmes Finos

De acordo com os resultados de emissão por CA obtidos para as nanopartículas (Figuras 5.16 e 5.19), a amostra em pó $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ 7% foi utilizada para a produção de filmes finos por *sputtering*. A partir do pó, foram também produzidos filmes finos de Mg_2SiO_4 para avaliação deste como filme antirreflexivo.

A análise de elipsometria indicou um índice de refração entre 1,53 e 1,62 na faixa do visível (300 a 800 nm) para ambas as amostras, dopada e não dopada. A

espessura do filme antirreflexivo foi escolhida de modo que o comprimento de onda no material dielétrico seja um quarto do comprimento da onda recebida (PV EDUCATION, 2017). Com base nesta faixa de índice de refração para as amostras, foram depositados quatro diferentes espessuras de filmes de $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ e Mg_2SiO_4 em *wafer* de silício [111], com o objetivo de definir a melhor espessura ótica, evitando interferências destrutivas dos recobrimentos.

O filme fino de Mg_2SiO_4 (Figura 5.22a) que apresentou a menor refletância (~2.5%) sobre o *wafer* de silício foi o produzido com 83,4 nm de espessura contra ~36% de refletância do *wafer* sem recobrimento. Esta amostra foi comparada com filmes de 47,1 nm, 93,9 nm e 125 nm, apresentando, com grande diferença, o melhor valor de refletância do grupo de amostras.

O filme dopado (Figura 5.22b) que apresentou a menor refletância (~5%) sobre o *wafer* de silício foi o produzido com 110 nm de espessura. Esta amostra foi comparada com filmes de 48 nm, 87,7 nm e 119,9 nm, sendo que o filme de 110 nm e o de 119,9 nm apresentaram resultados muito semelhantes. A diferença entre o comportamento dos filmes dopados e não dopados, apesar de apresentarem o mesmo índice de refração para os comprimentos de onda no visível, pode estar relacionada à atividade ótica do érbio presente na amostra, mediante a interação com a emissão da lâmpada utilizada para a análise.

Como já citado anteriormente, faixa de comprimentos de onda de 400 a 1000nm é de suma importância para a funcionalidade de células solares (SULEIMANOV *et al.*, 2010). Na Figura 5.23, os valores de transmitância do Mg_2SiO_4 e do $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 7% foram dispostos em comparação com os valores de transmitância do quartzo sem recobrimento e também com os valores de refletância do *wafer* de silício com e sem recobrimento.

De acordo com as análises de transmitância (Figura 5.23a), o filme de Mg_2SiO_4 depositado em quartzo (1) apresenta uma transmitância média de 97%, basicamente igual à transmitância do quartzo sem recobrimento (2). Este resultado indica que o recobrimento não interfere na transmissão de luz, não ocorrendo absorção pelo filme envolvido. Sendo assim, no substrato de silício recoberto (4), as ondas incidentes não refletidas serão absorvidas somente pelo substrato.

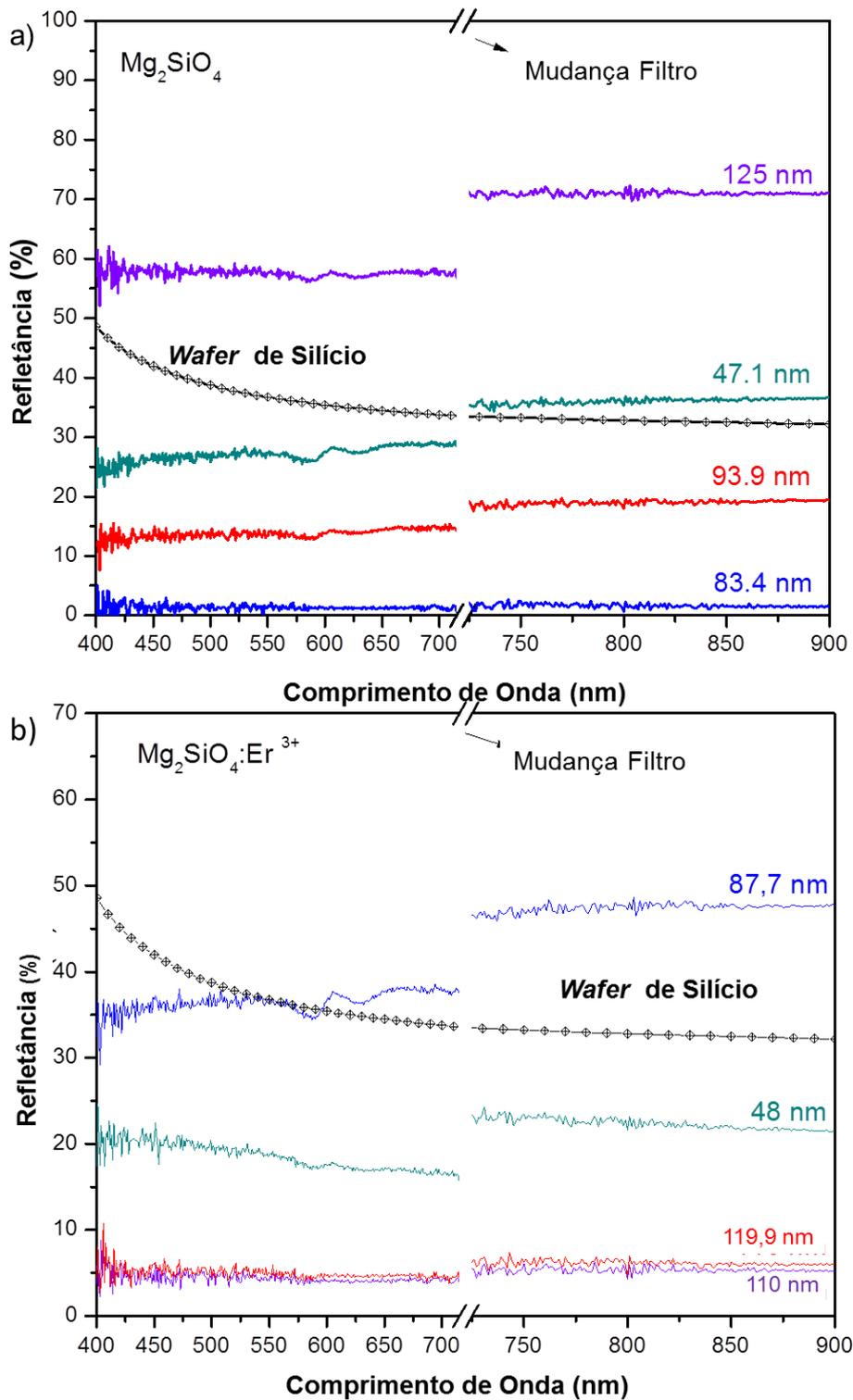


Figura 5.22: Refletância de diferentes espessuras de filmes finos de a) Mg_2SiO_4 e b) $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$, ambos sobre *wafer* de silício.

Não somente a porcentagem de refletância é importante na escolha da espessura do recobrimento, como também os resultados de transmitância, que são complementares. Com base nos melhores resultados de refletância, foram

depositados filmes de 83,4 nm para a composição Mg_2SiO_4 e de 110 nm para a composição $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ 7%, na superfície de quartzo. Os resultados das análises de transmitância para estes filmes podem ser observados na Figura 5.23 entre 400 e 1000 nm.

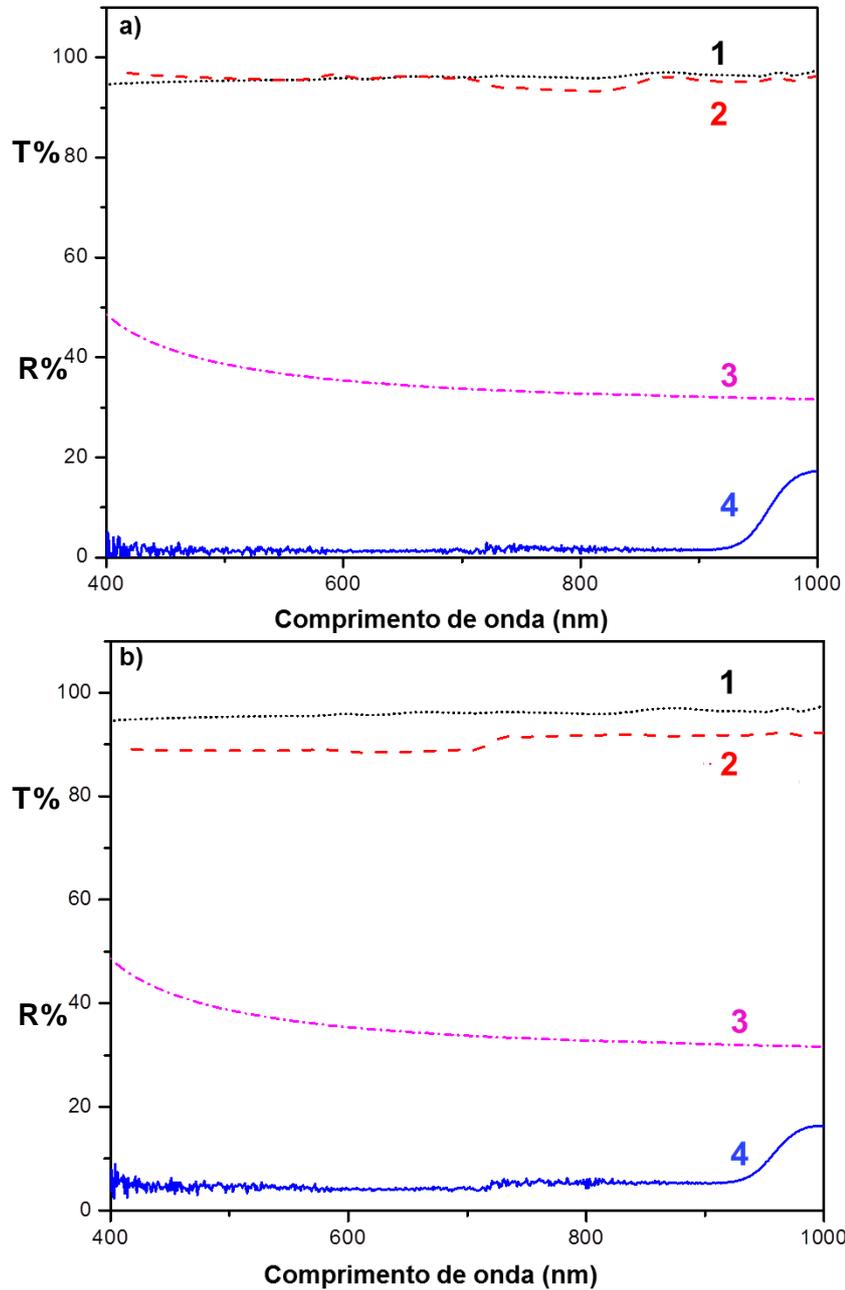


Figura 5.23: a) Transmitância (em %) do substrato de quartzo sem (1) e com (2) recobrimento, assim como a refletância (em %) do *wafer* de silício sem (3) e com (4) recobrimento para um filme fino de Mg_2SiO_4 – 83,4 nm de espessura; b) Transmitância (em %) do substrato de quartzo sem (1) e com (2) recobrimento, assim como a refletância (em %) do *wafer* de silício sem (3) e com (4) recobrimento para um filme fino de $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ 7% - 110 nm.

Já, para a análise do filme de $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 7%, observa-se que o quartzo recoberto (2) apresenta uma transmitância um pouco menor que o quartzo sem recobrimento (1): por volta de 97% para (1) e 92% para a (2). Portanto, fica evidenciada os íons Er^{3+} influenciam na atividade ótica do filme. Embora processos de absorção e reflexão possam estar ocorrendo, o filme dopado (4) diminuiu consideravelmente a porcentagem de reflexão do sistema, em torno de 31% em relação ao *wafer* sem recobrimento (3), sendo as perdas por absorção mínimas.

Neste sentido, é evidente que ambos os filmes, dopado e não dopado, podem ser utilizados como recobrimentos antirreflexivos. Observando a curva 4 de ambos os gráficos, percebe-se que o coeficiente de reflexão não excede os 10% na região do visível, cobrindo uma larga extensão entre 0,47 e 0,9 μm .

Por análises de absorção no NIR realizadas para os filmes depositados no quartzo (Figura 5.24), observou-se que a forsterita basicamente não apresenta atividade ótica destrutiva, enquanto a amostra dopada apresenta os picos característicos de absorção do íon Er^{3+} , quando em matriz cristalina (AB-RAHMAN, 2014; MORTIER *et al.*, 2001). São observados os picos $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$, relativos à emissão em ~ 800 nm, 980 nm e 1550 nm respectivamente. Com base no espectro de absorção, os níveis $^4I_{9/2}$ e $^4I_{11/2}$ das nanopartículas (Figura 5.14) apresentam as mesmas posições que no filme dopado.

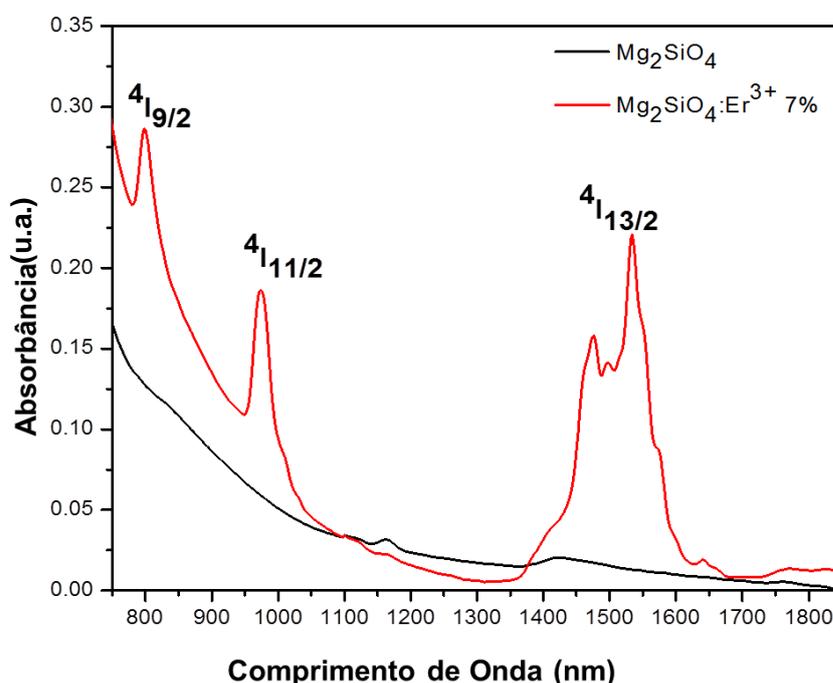


Figura 5.24: Espectro de absorção no NIR das amostras Mg_2SiO_4 e $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ 7%.

A atividade de conversão ascendente destas foi apresentada neste trabalho. Da mesma forma, a presença do pico $^4I_{13/2}$ com elevada intensidade indica que este filme pode ser utilizado na conversão ascendente do nível $^4I_{13/2}$ (~1550 nm) para o visível, como apresentado na literatura para outros hospedeiros (LIAN *et al.*, 2013; QIU *et al.*, 2016; VAN SARK *et al.*, 2013). O nível $^4I_{13/2}$ apresentou uma banda larga de absorção com extremos em 1400 nm e 1600 nm, ideal para aplicações que buscam utilizar da energia provinda de fontes térmicas.

5.1.6 Conclusão sobre os filmes finos

Os recobrimentos produzidos por *sputtering* a partir das nanopartículas de Mg_2SiO_4 e $Mg_2SiO_4:Er^{3+}7\%$ apresentaram elevada absorção na faixa do NIR, principalmente entre 1400 e 1600 nm ($^4I_{13/2}$). A comparação deste resultado com a literatura e com a presença dos níveis $^4I_{9/2}$ e $^4I_{11/2}$ neste mesmo espectro indica que há atividade de conversão ascendente do nível $^4I_{13/2}$ para o visível no sistema $Mg_2SiO_4:Er^{3+} 7\%$ (KERESTES *et al.*, 2013; QIU *et al.*, 2016). Embora as análises apresentadas aqui sejam ainda preliminares, a forsterita apresentou a produção de filmes finos estáveis e de elevada transparência na região do visível.

O uso de $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$ como um recobrimento em células solares poderia permitir a utilização da energia do NIR que seria absorvida pelo recobrimento e reemitida no visível, faixa onde a célula solar é capaz de absorver esta energia (células solares baseadas em silício absorvem entre 300 e 1100 nm). Além disso, outros íons TR podem ser adicionados a este sistema para maximizar a conversão de energia. A forsterita mostrou ser um eficiente hospedeiro para esta aplicação ótica. O recobrimento de $Mg_2SiO_4:Er^{3+}$, utilizando das suas propriedades de antireflexão e CA mostra ser uma possibilidade interessante para aumentar a eficiência de células solares comerciais.

5.1.7 Nanoestruturas Produzidas por CVD

O produto foi inicialmente caracterizado por espectroscopia Raman. O espectro (Figura 5.25) obtido para as nanoestruturas produzidas sem a utilização de catalisador, por CVD, é coerente com os estudos apresentados por McKeown

(2010). Os modos com número de onda acima de 500 cm^{-1} consistem primariamente de movimentos internos do SiO_4 tetraédrico, enquanto os abaixo de 500 cm^{-1} são determinados pelos deslocamentos do Mg_2 assim como as rotações e translações do SiO_4 (MCKEOWN; BELL; CARACAS, 2010).

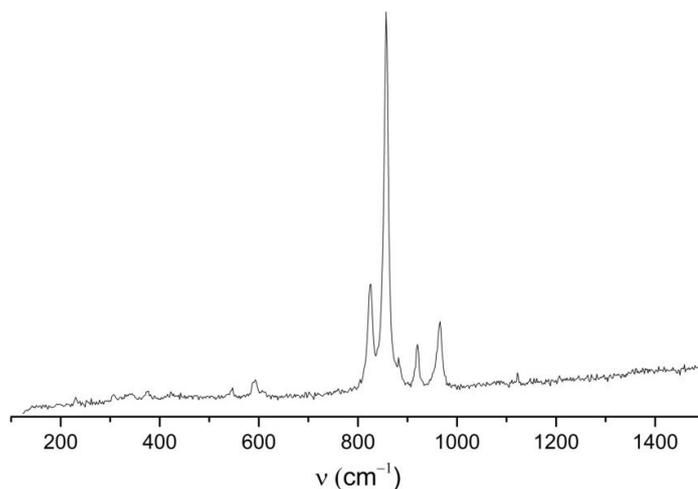


Figura 5.25: Espectro Raman das nanoestruturas de forsterita sintetizadas.

A Figura 5.26 apresenta o difratograma da amostra sintetizada. É possível observar a presença de duas fases, sendo uma fase de forsterita (PDF #34-189) e uma fase de óxido de silício (PDF#42-1401). A fase de óxido de silício é referente ao substrato onde foram crescidas as estruturas de forsterita. A difração confirma a presença da estrutura cristalina da forsterita ortorrômbica pertencente ao grupo espacial *Pbnm*.

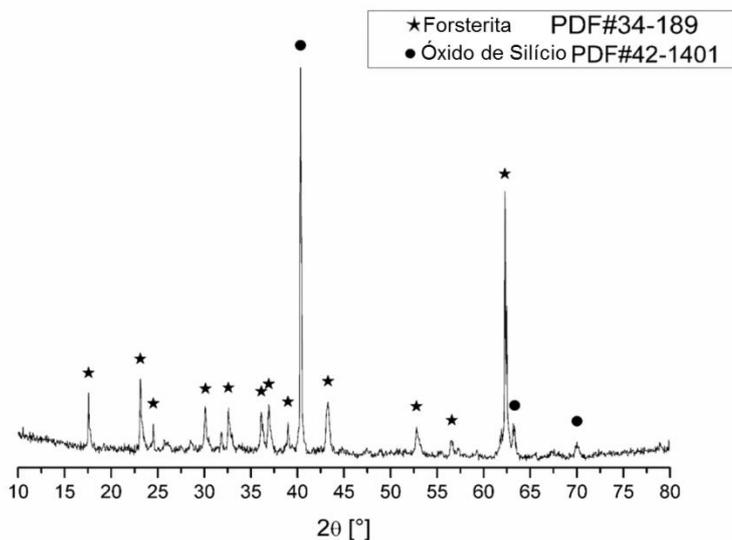


Figura 5.26. Padrão de difração de raios-X para a amostra sintetizada.

A Figura 5.27 apresenta as imagens de MEV das deposições cristalinas sobre o *wafer* de silício. Os fios (Figura 5.27a) têm em média 3,5 μm de diâmetro e cerca de 2 mm de comprimento. Cada um destes fios encontra-se recoberto por nanobastões, os quais provavelmente cresceram de nucleações na superfície dos fios.

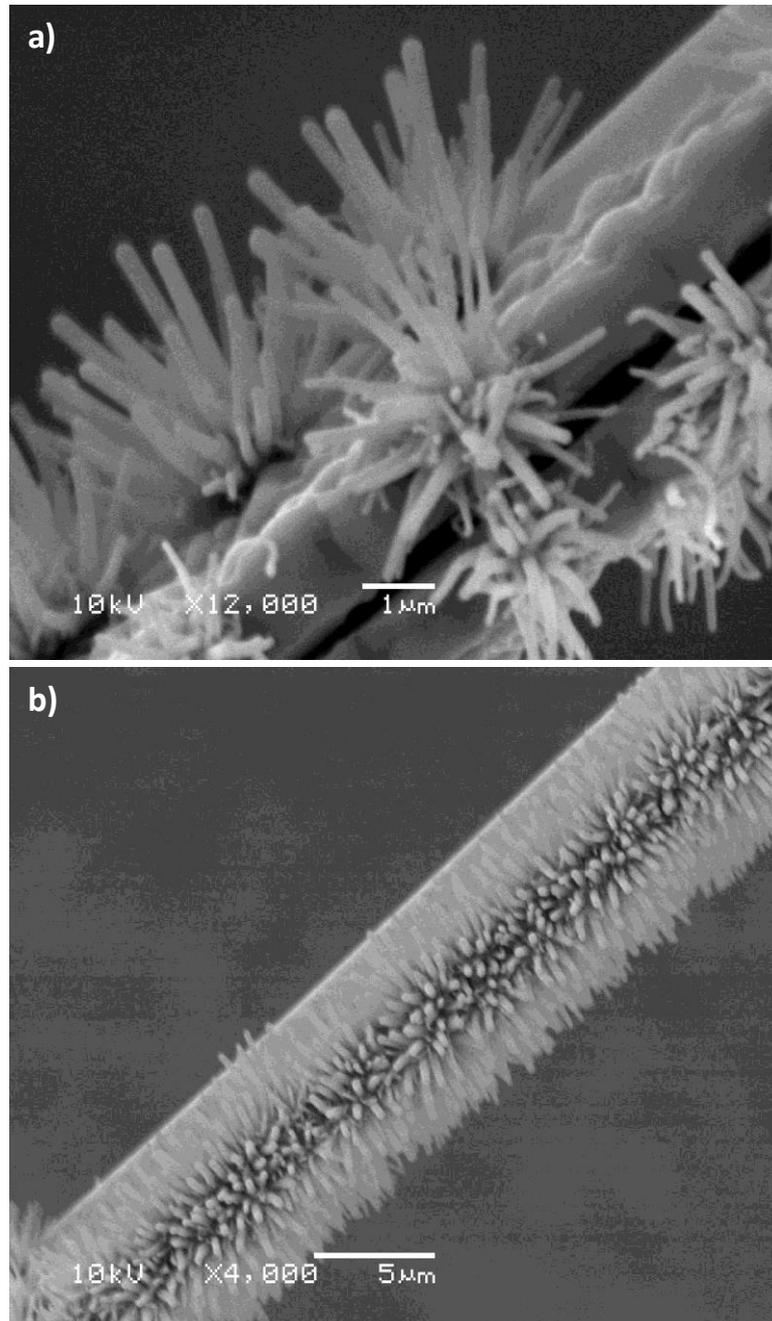


Figura 5.27: Imagens por MEV dos fios recobertos com nanobastões em diferentes magnificações: a) fio inicial e b) os nanobastões secundários.

O comprimento dos bastões foi calculado em menos de 200 nm a partir das imagens de MEV da Figura 5.27b. Entre os nanobastões, a espessura varia

consideravelmente, mas de modo geral eles mantêm uma espessura uniforme na estrutura de cada bastão.

A Figura 5.28a exibe a micrografia MET de um único nanobastão. O quadro resolvido apresenta espaços interplanares com aproximadamente 0,37 nm, valor que corresponde à distância entre os planos [101] na célula unitária da forsterita ortorrômbica pertencente ao grupo *Pbnm* (no. 62). As imagens de MET confirmam o levado grau de cristalinidade dos nanobastões.

A análise de EDS (Figura 5.28b) verifica a composição química da forsterita, apresentando claramente sinais de magnésio ($K\alpha \sim 1.25$ keV), silício ($K\alpha \sim 1.74$ keV) e oxigênio ($K\alpha \sim 0.53$ keV). A análise elementar resultou em uma proporção de 2 : 2 : 6 para Mg : Si : O a qual, embora aponte para a composição de um silicato de magnésio, não é consistente com a composição de Mg_2SiO_4 . Entretanto observações por MET mostraram que grandes partes do substrato foram removidas durante o processo de preparação da amostra para as análises de MET e EDS. Levando essa informação em conta, a análise elementar é então consistente com a presença de cristais de forsterita contaminados com o SiO_2 do substrato.

Embora boro metálico tenha sido utilizado como precursor na síntese das nanoestruturas, a espectroscopia Raman (Figura 5.25) e o EDS (Figura 5.27b) não indicaram a presença deste na estrutura dos fios. O pó precursor remanescente na barca, após o experimento, apresentou a formação de B_2O_3 . Sem a utilização de boro precursor, a reação primária para produção dos fios não ocorre. Como o boro metálico em pó é inserido na reação misturado com o pó de Mg precursor, este possivelmente atue retirando o oxigênio que se encontra na superfície dos precursores. Assim como para o boro, a influência do hidrogênio também foi analisada. A presença de fios ou bastões não foi observada no produto das sínteses realizadas sem hidrogênio, evidenciando assim que uma atmosfera redutora é essencial para a formação de tais estruturas.

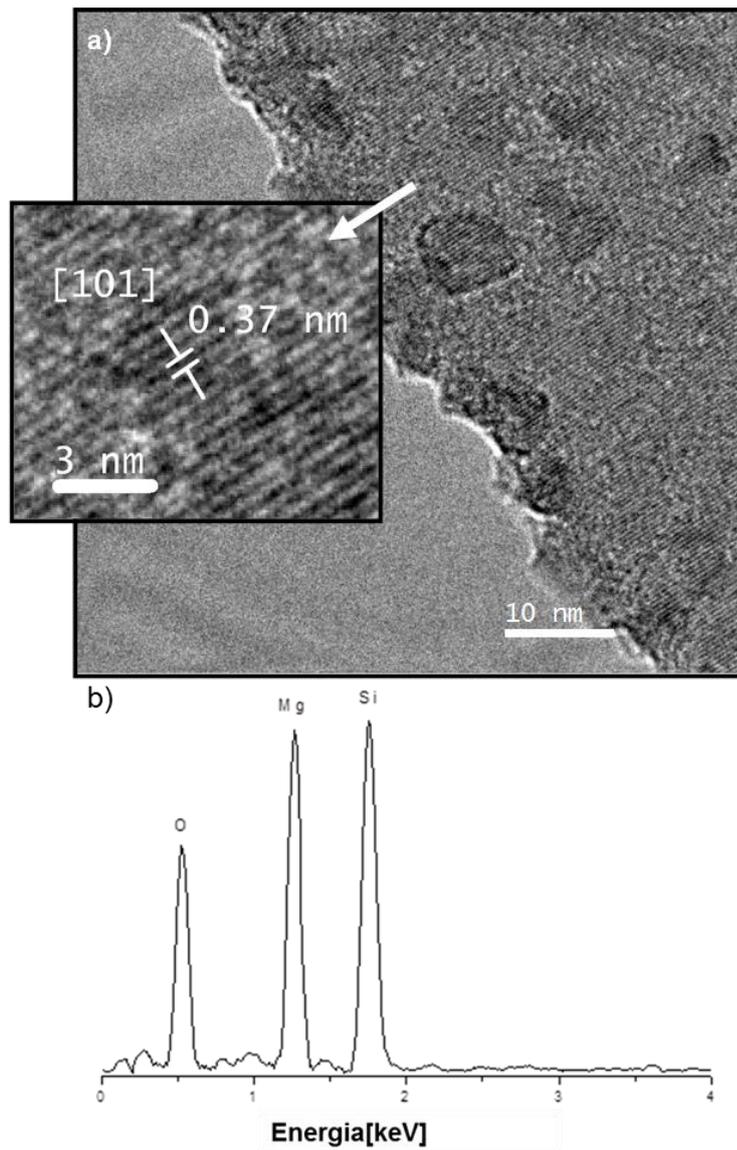


Figura 5.28: a) Imagem de MET referente à estrutura cristalina de um único nanobastão. O quadro em destaque apresenta a imagem resolvida da rede cristalina. b) análise de EDS dos fios.

5.1.8 Conclusões sobre Nanoestruturas Produzidas por CVD

Através da síntese por CVD, foram obtidos fios de Mg_2SiO_4 crescidos diretamente do *wafers* de silício sem a utilização de catalisadores. Este processo foi seguido pela formação de nanobastões, recobrimo os fios. A formação destas estruturas foi atribuída à presença de atmosfera redutora durante a síntese. Maiores investigações são necessárias a fim de elucidar o mecanismo de crescimento de tais estruturas.

Tanto os fios como os nanobastões apresentam elevada cristalinidade. Devido ao caráter de crescimento organizado do CVD para uma única estrutura, tudo indica que são formados fios e nanobastões monocristalinos durante o processo de síntese. Ambas as estruturas podem ser utilizadas na produção de *lasers* no estado sólido, passando por um tratamento de pós dopagem que pode ser realizado por diferentes técnicas, como descrito anteriormente na seção 4. O *laser* nanométrico é uma das principais ferramentas que podem permitir a integração em larga escala de circuitos ópticos no interior dos *chips* (NOZAKI; KITA; BABA, 2007).

6 CONCLUSÕES

A partir da realização deste trabalho experimental, é possível inferir as seguintes conclusões genéricas:

A síntese por SCR mostrou ser extremamente eficiente na produção de forsterita de elevada pureza e pequeno tamanho de grão. Os *pellets* produzidos utilizando deste pó alcançaram elevada densidade (>93%) e transparência devido aos grãos em escala nanométrica na sua composição. A SCR foi aplicada também com sucesso na produção de $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$, esta apresentou partículas de estrutura homogênea sem a formação de fases secundárias até o limite de 10mol% de érbio na estrutura da forsterita. Interessantes propriedades óticas foram observadas para este sistema, sendo apresentadas emissões em 530 e 660 nm com excitação em 985 nm e emissão em 530 com para excitação em 808 nm. Ambos os resultados são de extremo interesse para aplicações em diagnóstico e tratamento de doenças.

Os filmes finos produzidos por *sputtering* a partir das nanopartículas dopadas e não dopadas produzidas apresentou atividade antireflexiva e indicativo de conversão ascendente do NIR para o visível, sendo de grande interesse a aplicação destes filmes como recobrimento para aumentar a eficiência de células solares comerciais. Além disso, os fios e nanobastões produzidos por CVD apresentaram estruturas de elevada cristalinidade e ordenação. Estas estruturas, assim como Os *pellets (bulk)* após um tratamento de pós-dopagem podem ser aplicados como *lasers* de estado sólido em nano e macro escala.

De acordo com os resultados alcançados para todas as estruturas produzidas, conclui-se que a forsterita sintética é extremamente interessante para utilização como hospedeiro em aplicações óticas. Além de que o sistema $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ sintetizado pela primeira vez nesta tese, apresentou atividade ótica aplicável nas áreas de Biomedicina, energias limpas e *lasers* de estado sólido. As propriedades óticas do sistema, somadas as propriedades estruturais da forsterita e a facilidade de produção destas estruturas com elevada pureza a baixo custo, tornam o $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ plausível para aplicações comerciais.

7 TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para investigações futuras:

- Realização de testes biológicos para validar a aplicação das nanopartículas de $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ como plataforma para imageamento e TFD seguida da aplicação das mesmas;
- Aplicação dos filmes finos de $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ em dispositivos solares comerciais e caracterizar a eficiência dos mesmos; a Figura 7.1 apresenta um esquema da disposição do filme fino de $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ sobre a superfície da célula solar a base de silício. A energia do NIR é absorvida pelo filme e convertida em energia no UV-vis que pode então ser absorvida pela célula solar. Enquanto a luz emitida na região do UV-vis transpassa o filme antirreflexivo, sendo absorvida diretamente pela célula.

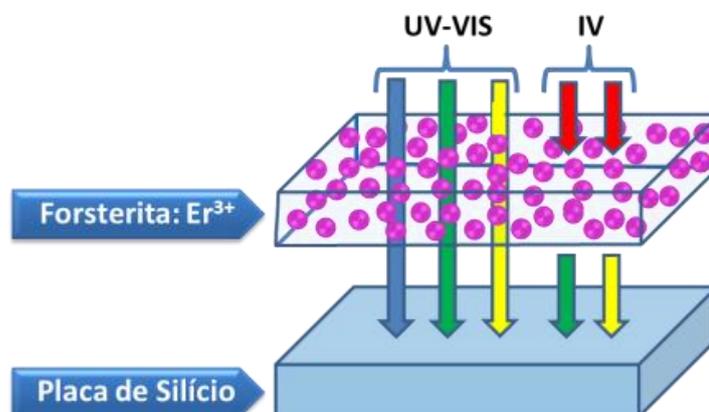


Figura 7.1: Esquema do posicionamento do filme dopado no dispositivo solar.

- Pós-dopagem dos fios, nanobastões e pellets produzidos e caracterização de eficiência de emissão como macro e nano/lasers de estado sólido;
- Co-dopagem de todas as estruturas produzidas com um sensibilizador (preferencialmente itérbio) a fim de aumentar a eficiência de conversão ascendente do érbio na estrutura da forsterita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AB-RAHMAN, M. S. A review of the configuration and performance limitation parameters in optical amplifiers. **Optica Applicata**, v. 44, n. 2, p. 251–266, 2014.

ABDI MAGHSOUDLOU, M. S. et al. Synthesis and sintering of nano-sized forsterite prepared by short mechanochemical activation process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 678, p. 290–296, 2016.

ABRAHAM, E. et al. Real-time two-dimensional imaging in scattering media by use of a femtosecond Cr(4+):forsterite laser. **Optics letters**, v. 25, n. 12, p. 929–31, 15 jun. 2000.

AHMAD, H. B.; MCKINNIE, I. T. Chromium doped forsterite ring laser. **Optics and Laser Technology**, v. 27, n. 6, p. 403–406, 1995.

AI, F. et al. A core-shell-shell nanoplatfrom upconverting near-infrared light at 808 nm for luminescence imaging and photodynamic therapy of cancer. **Scientific Reports**, v. 5, n. April, p. 10785, 2015.

ALBERT STWERTKA. **Guide to the Elements**. [s.l.] Oxford University Press, 1998.

ALI, K. et al. Co γ -irradiation Effects on Electrical Characteristics of Monocrystalline Silicon Solar Cell. v. 8, p. 7831–7841, 2013.

ALI, K.; KHAN, S. A.; MAT JAFRI, M. Z. Effect of double layer (SiO₂/TiO₂) anti-reflective coating on silicon solar cells. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, n. 12, p. 7865–7874, 2014.

ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.

ARIF, S. et al. Comparative analysis of stability and biological activities of violacein and starch capped silver nanoparticles. **RSC Adv.**, v. 7, n. 8, p. 4468–4478, 2017.

AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 139–173, 2004.

AVERUS, L. P. E. **Environmental Silicate Nano-Biocomposites**. London:

Springer London, 2012.

BAKAR, S. A.; BYZYNSKI, G.; RIBEIRO, C. Synergistic effect on the photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanorods synthesised by novel route with exposed (110) facet. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 666, n. May, p. 38–49, 2016.

BARZEGAR BAFROOEI, H.; EBADZADEH, T.; MAJIDIAN, H. Microwave synthesis and sintering of forsterite nanopowder produced by high energy ball milling. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 2869–2876, mar. 2014.

BASS, M.; KOECHNER, W. **Solid-State Lasers : A Graduate Text**. [s.l.: s.n.].

BENZLI, J.-C. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 12, p. 1048, 2005.

BERGMANN, C. P. **Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering**. New York: Springer international, 2015.

BIGOT, L.; LE COCQ, G.; QUIQUEMPOIS, Y. Few-mode erbium-doped fiber amplifiers: A review. **Journal of Lightwave Technology**, v. 33, n. 3, p. 588–596, 2015.

BIO-RAD. **Ceramic hydroxideapatite application guide**. Disponível em: <http://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/lsr/literature/Bulletin_6086.pdf>. Acesso em: 21 jun. 2017.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994.

BLOEMBERGEN, N. Solid State Infrared Quantum Counters. **Physical Review Letters**, v. 2, n. 3, p. 84–85, 1 fev. 1959.

BUSBEE, B. D.; OBARE, S. O.; MURPHY, C. J. An Improved Synthesis of High-Aspect-Ratio Gold Nanorods. **Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 414–416, 4 mar. 2003.

CHEN, G. et al. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 10, p. 5161–5214, 28 maio 2014.

CHEN, L. et al. Influence of MgO precursors on mechanically activated forsterite synthesis. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 12651–12657, 2015a.

CHEN, L. et al. Low temperature synthesis of forsterite from hydromagnesite and fumed silica mixture. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2234–2239, mar. 2015b.

CHEN, S. et al. Synthesis of Yb:Lu₃Al₅O₁₂ nano powders with the reverse strike co-precipitation method: influence of decomposition of NH₄HCO₃. **Journal of Rare Earths**, v. 34, n. 9, p. 901–907, 2016a.

CHEN, X. et al. Highly Efficient LiYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ Upconversion Single Crystal under Solar Cell Spectrum Excitation and Photovoltaic Application. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 14, p. 9071–9079, 2016b.

CHIA, S. et al. A femtosecond Cr⁴⁺: forsterite laser generating 1.4W output power. v. 18, n. 23, p. 10–11, 2010.

CHOUDHARY, R. et al. Preparation of nanocrystalline forsterite by combustion of different fuels and their comparative in-vitro bioactivity, dissolution behaviour and antibacterial studies. **Materials Science and Engineering: C**, v. 77, p. 811–822, ago. 2017.

CIESIELCZYK, F.; KRYSZTAFKIEWICZ, A.; JESIONOWSKI, T. Physicochemical studies on precipitated magnesium silicates. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 11, p. 3831–3840, 2007.

CLÁUDIA, M.; ISSA, A.; MANELA-AZULAY, M. Photodynamic therapy: a review of the literature and image documentation. **An Bras Dermatol**, v. 85, n. 4, p. 501–11, 2010.

CONNELLY, N. G. R. M. H. A. T. H. T. D. **NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY- IUPAC Recommendations**. Disponível em: <http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf>.

CORNELIUS, C. Hybrid inorganic–organic materials based on a 6FDA–6FpDA–DABA polyimide and silica: physical characterization studies. **Polymer**, v. 43, n. 8, p. 2385–2400, 2002.

DAVIDOVICH, L. Os quanta de luz e a ótica quântica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 37, n. 4, p. 1–12, 2015.

DE SIO, A. et al. Physical vapor deposition synthesis of amorphous silicate layers and nanostructures as cosmic dust analogs. **Astronomy & Astrophysics**, v.

589, p. A4, 4 maio 2016.

DENG, D. et al. Spectroscopic study of Cr⁴⁺-doped transparent willemite nanocrystalline glass-ceramics. **Opt. Soc. Am. B** **1659**, v. 27, n. 8, p. 1659–1663, 2010.

DHAOUADI, H.; TOUATI, F. Mg(OH)₂ Nanorods Synthesized by A Facile Hydrothermal Method in the Presence of CTAB. **Nano-Micro Letters**, v. 3, n. 3, p. 153–159, 2011.

DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. **APPLIED OPTICS**, v. 2, n. 7, p. 675–686, 1963.

DVIR, T. et al. Photo-Targeted Nanoparticles. **NIH Public Access**, v. 10, n. 1, p. 250–254, 2011.

EL HADRI, M.; AHAMDANE, H.; EL IDRISSE RAGHNI, M. A. Sol gel synthesis of forsterite, M-doped forsterite (M=Ni, Co) solid solutions and their use as ceramic pigments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 2, p. 765–777, 2015.

FAIEZ, R.; REZAEI, Y. Rotationally-driven axisymmetric oscillatory convection in a semitransparent Czochralski melt model. **Journal of Crystal Growth**, v. 457, p. 72–79, 2017.

FATHI, M. H.; KHARAZIHA, M. Mechanically activated crystallization of phase pure nanocrystalline forsterite powders. **Materials Letters**, v. 62, n. 27, p. 4306–4309, out. 2008.

FELSHER, D. W. Opinion: Cancer revoked: oncogenes as therapeutic targets. **Nature Reviews Cancer**, v. 3, n. 5, p. 375–379, 2003.

FIGUEIREDO, B. R. et al. Photoluminescent porous and layered lanthanide silicates: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 234, p. 73–97, 2016.

FISCHER, S. et al. Material Characterization for Advanced Upconverter Systems a Potential Setup for an. **Solar Energy**, n. September, p. 4–7, 2008.

FORGHANI, A. et al. Novel Fluorapatite-Forsterite Nanocomposite Powder for Oral Bone Defects. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, n. October 2014, 2012.

FU, Y. et al. Strong Er emission from Er doped SiO₂/nc-Si multilayers. **IEEE**

International Conference on Group IV Photonics GFP, p. 305–307, 2010.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic ellipsometry: principles and applications**. Japan: John Wiley & Sons, 2007.

GALAXY COMPOUND SEMICONDUCTORS, I. **Czochralski Crystal Growth**. Disponível em: <<http://www.galaxywafer.com/galaxy/technology/crystal-growth/>>. Acesso em: 20 jun. 2017.

GARCIA-ADEVA, A. J. Infrared-to-visible upconversion of Er. **Transition**, v. 21, n. 4, p. 744–752, 2004.

GATAK, AJOY ; THYGARAJAN, K. **Introduction to fiber optics**. Manchester: Cambridge University Press, 1997.

GŁOWACKI, M. et al. Europium and potassium co-doped strontium metaborate single crystals grown by the Czochralski method. **Journal of Crystal Growth**, v. 457, p. 107–111, 2017.

GONÇALVES, I. M. C. **Fluorescência por upconversion de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopados com lantanídeos**. [s.l.] Coimbra, 2016.

GOURBILLEAU, F. et al. Er emission from Er-doped Si-rich silicon oxide layers synthesised by hydrogen reactive magnetron co-sputtering. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 16, n. 3–4, p. 341–346, 2003.

GROCHOWSKA, K. et al. Properties of plasmonic arrays produced by pulsed-laser nanostructuring of thin Au films. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, n. 1, p. 2102–2112, 2014.

HAN, C. S. et al. Sputter-deposited low loss Mg₂SiO₄ thin films for multilayer hybrids. **Thin Solid Films**, v. 527, p. 250–254, 2013.

HASSANZADEH-TABRIZI, S. A.; BIGHAM, A.; RAFIENIA, M. Surfactant-assisted sol–gel synthesis of forsterite nanoparticles as a novel drug delivery system. **Materials Science and Engineering: C**, v. 58, p. 737–741, 2016.

HILDERBRAND, S. A.; WEISSLEDER, R. Near-infrared fluorescence: application to in vivo molecular imaging. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 14, n. 1, p. 71–79, fev. 2010.

HSU, Y.-J.; LU, S.-Y. Vapor?Solid Growth of Sn Nanowires:? Growth

Mechanism and Superconductivity. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 10, p. 4398–4403, mar. 2005.

IGNATYEV, I. S. et al. Vibrational spectra of trimethylsilanol: The problem of the assignment of the SiOH group frequencies. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 5, p. 1169–1178, 2004.

JACKSON, S. D. Cross relaxation and energy transfer upconversion processes relevant to the functioning of 2 μm Tm³⁺-doped silica fibre lasers. **Optics Communications**, v. 230, n. 1–3, p. 197–203, 2004.

JEONG, B. et al. Epitaxial growth of anatase by reactive sputter deposition using water vapor as the oxidant. **Thin Solid Films**, v. 446, n. 1, p. 18–22, 2004.

JOSEPH, J.; SINGH, S. G.; VANJARI, S. R. K. Ultra-smooth e-beam evaporated amorphous silicon thin films ? A viable alternative for PECVD amorphous silicon thin films for MEMS applications. **Materials Letters**, v. 197, p. 52–55, jun. 2017.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.

KACZMAREK, F.; KAROLCZAK, J. Infrared-to-visible upconversion in erbium fluoride (ZBLAN: Er³⁺) optical fiber: competition between the parasitic 850-nm fluorescence and the green laser emission at 544 nm. **Opto-Electronics Review**, v. 12, n. 2, p. 247–248, 2004.

KAMADA, H. et al. Design of a pH-Sensitive Polymeric Carrier for Drug Release and Its Application in Cancer Therapy Design of a pH-Sensitive Polymeric Carrier for Drug Release and Its Application in Cancer Therapy. **Clinical Cancer Research**, v. 10, p. 2545–2550, 2004.

KARMAKAR, B.; DWIVEDI, R. N. FT-IRRS, UV–Vis–NIR absorption and green upconversion in Er³⁺ doped lead silicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 342, n. 1–3, p. 132–139, ago. 2004.

KASSAB, L. R. P. et al. Energy transfer and frequency upconversion in Yb³⁺-Er³⁺-doped PbO-GeO₂ glass containing silver nanoparticles. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 94, n. 2, p. 239–242, 2009.

KERESTES, C. et al. Design, fabrication, and analysis of transparent silicon

solar cells for multi-junction assemblies. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 21, n. 4, p. 578–587, 2013.

KHARAZIHA, M.; FATHI, M. H. Synthesis and characterization of bioactive forsterite nanopowder. **Ceramics International**, v. 35, n. 6, p. 2449–2454, 2009.

KIM, H. W.; SHIM, S. H. Fabrication and structural characterization of Mg₂SiO₄ nanowires. **Applied Physics A**, v. 86, n. 3, p. 361–364, 8 jan. 2007.

KOSANOVIĆ, C. et al. Synthesis of a forsterite powder by combined ball milling and thermal treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 389, n. 1–2, p. 306–309, mar. 2005.

KRYSZTAFKIEWICZ, A. et al. Amorphous magnesium silicate — synthesis, physicochemical properties and surface morphology. **Advanced Powder Technology**, v. 15, n. 5, p. 549–565, 1 set. 2004.

LANG, J. K.; BAER, Y.; COX, P. A. Study of the 4f and valence band density of states in rare-earth metals. II. Experiment and results. **J. Phys. F: Metal Phys.**, v. 11, p. 121, 1981.

LEE, K. T. et al. Highly functional nano-scale stabilized bismuth oxides via reverse strike co-precipitation for solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 20, p. 6199, 2013.

LEE, S. K. Y. et al. Sintering behaviour of forsterite bioceramics. **2011 National Postgraduate Conference - Energy and Sustainability: Exploring the Innovative Minds, NPC 2011**, p. 7–9, 2011.

LI, J.-G. et al. Crystal Phase and Sinterability of Wet-Chemically Derived YAG Powders. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 108, n. 1257, p. 439–444, 2000.

LI, L. et al. Enhancement of single particle rare earth doped NaYF₄: Yb, Er emission with a gold shell. **Nanotechnology**, v. 26, n. 2, p. 25101, 2015.

LIAN, H. et al. Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells. **Energy**, v. 57, p. 270–283, 2013.

LIANG, P.; WANG, M.; LIU, Z. Synthesis and spectroscopic studies of Zn₄B₆O₁₃ and Eu/Tb single-doped Zn₄B₆O₁₃ phosphors. **Journal of Rare Earths**, v. 35, n. 5, p. 441–445, 2017.

LIEBER, C. M. Nanoscale Science and Technology: Building a Big Future from Small Things. **MRS Bulletin**, v. 28, n. 7, p. 486–491, 31 jul. 2003.

LIU, H. et al. A Fibrous Localized Drug Delivery Platform with NIR-Triggered and Optically Monitored Drug Release. **Langmuir**, v. 32, n. 35, p. 9083–9090, 6 set. 2016.

LOFGREEN, J. E.; OZIN, G. A. Controlling morphology and porosity to improve performance of molecularly imprinted sol–gel silica. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 3, p. 911–933, 2014.

MACKENZIE, K. J. D.; MEINHOLD, R. H. Thermal reactions of chrysotile revisited: A ^{29}Si and ^{25}Mg MAS NMR study. **American Mineralogist**, v. 79, n. 1977, p. 43–50, 1994.

MARKOM, A. M. et al. Performance comparison of enhanced Erbium–Zirconia–Yttria–Aluminum co-doped conventional erbium-doped fiber amplifiers. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 132, p. 75–79, mar. 2017.

MCCARTY, R. J. et al. Transition metal cation site preferences in forsterite (Mg_2SiO_4) determined from paramagnetically shifted NMR resonances. **American Mineralogist**, v. 100, n. 5–6, p. 1265–1276, 2015.

MCKEOWN, D. A.; BELL, M. I.; CARACAS, R. Theoretical determination of the Raman spectra of single-crystal forsterite (Mg_2MSiO_4). **American Mineralogist**, v. 95, n. 7, p. 980–986, 2010.

MCMILLAN, P.; JR, R. R. Hydroxyl sites in SiO_2 glass: A note on infrared and Raman spectra. **The American mineralogist**, v. 71, p. 772–778, 1986.

MICHEL, R. et al. Phase transformation characterization of olivine subjected to high temperature in air. **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p. 5287–5294, 2013.

MIRHADI, S. M.; FORGHANI, A.; TAVANGARIAN, F. A modified method to synthesize single-phase forsterite nanoparticles at low temperature. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 7974–7979, 2016.

MIRITELLO, M. et al. Energy transfer and enhanced $1.54\ \mu\text{m}$ emission in Erbium-Ytterbium disilicate thin films. **Optics express**, v. 19, n. 21, p. 20761–72, 2011.

MONDAL, K.; KUMARI, P.; MANAM, J. Influence of doping and annealing temperature on the structural and optical properties of Mg₂SiO₄:Eu³⁺ synthesized by combustion method. **Current Applied Physics**, v. 16, n. 7, p. 707–719, 2016.

MORTENSEN, J. L. et al. Up to 30 mW of broadly tunable CW green-to-orange light, based on sum-frequency mixing of Cr⁴⁺:forsterite and Nd:YVO₄ lasers. **Optics Communications**, v. 260, n. 2, p. 637–640, 2006.

MORTIER, M. et al. Erbium doped glass-ceramics: Concentration effect on crystal structure and energy transfer between active ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323–324, p. 245–249, 2001.

MOSTAFAVI, K. et al. Synthesis of Mg₂SiO₄:Eu³⁺ by combustion method and investigating its luminescence properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, p. 62–67, 2013.

NACZYNSKI, D. J. et al. Rare-earth-doped biological composites as in vivo shortwave infrared reporters. **Nature Communications**, v. 4, p. 1–10, 2013.

NAGHIU, M. A. et al. Forsterite nanopowder: Structural characterization and biocompatibility evaluation. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 29, n. 7, p. 628–632, 2013.

NAJI, A.; HAMIDA, B. Review of erbium-doped fiber amplifier. **International Journal of the Physical Sciences**, v. 6, n. 20, p. 4674–4689, 2011.

NARESH, V.; BUDDHUDU, S. Analysis of visible-NIR emission and photoluminescence quenching in Er³⁺:Bi₂O₃-AlF₃-TeO₂-B₂O₃ glasses. **Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B**, v. 56, n. 6, p. 255–262, 2015.

NAVEED HOSSEINI, S.; SALIMI JAZI, H.; FATHI, M. Novel electrophoretic deposited nanostructured forsterite coating on 316L stainless steel implants for biocompatibility improvement. **Materials Letters**, v. 143, p. 16–19, 2015.

NDUAGU, E. I. et al. Mechanisms of serpentine-ammonium sulfate reactions: towards higher efficiencies in flux recovery and Mg extraction for CO₂ mineral sequestration. **Rsc Advances**, v. 4, n. 110, p. 64494–64505, 2014.

NI, S.; CHOU, L.; CHANG, J. Preparation and characterization of forsterite (Mg₂SiO₄) bioceramics. **Ceramics International**, v. 33, n. 1, p. 83–88, jan. 2007.

NOZAKI, K.; KITA, S.; BABA, T. Room temperature continuous wave operation and controlled spontaneous emission in ultrasmall photonic crystal nanolaser. **Optics Express**, v. 15, n. 12, p. 7506, 2007.

OH, J. H. et al. The green upconversion emission mechanism investigation of GdVO₄:Yb³⁺, Er³⁺ via tuning of the sensitizer concentration. **Solid State Sciences**, v. 42, p. 1–5, 2015.

OHRING, M. **Materials Science of Thin Films 2nd Editione**. [s.l.] Academic Press, 2001.

OULTON, R. F. et al. Plasmon lasers at deep subwavelength scale. **Nature**, v. 461, n. 7264, p. 629–632, 2009.

PADMANABHAN, P. et al. Nanoparticles in practice for molecular-imaging applications: An overview. **Acta Biomaterialia**, v. 41, p. 1–16, 2016.

PAN, Q. et al. Regulating Mid-infrared to Visible Fluorescence in Monodispersed Er³⁺-doped La₂O₂S (La₂O₂SO₄) Nanocrystals by Phase Modulation. **Scientific Reports**, v. 6, n. September, p. 37141, 2016.

PAN, T.-M.; LU, C.-H. Forming-free resistive switching behavior in Nd₂O₃, Dy₂O₃, and Er₂O₃ films fabricated in full room temperature. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 11, p. 113509, 2011.

PAN, Y. et al. Efficient near-infrared quantum cutting in Tb³⁺,Yb³⁺ codoped LuPO₄ phosphors. **Journal of Rare Earths**, v. 35, n. 3, p. 235–240, 2017.

PAN, Z. et al. Infrared to visible upconversion in Er³⁺-doped-lead-germanate glass: Effects of Er³⁺ ion concentration. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 9, p. 4688–4692, 1995.

PAN, Z. et al. Upconversion luminescence in Er³⁺-doped germanate-oxyfluoride and tellurium-germanate-oxyfluoride transparent glass-ceramics. **Journal of Luminescence**, v. 126, n. 1, p. 251–256, 2007.

PARK, Y. IL et al. Upconverting nanoparticles: a versatile platform for wide-field two-photon microscopy and multi-modal in vivo imaging. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 6, p. 1302–1317, 2015.

PHILIPPS, J. F. et al. Energy transfer and upconversion in erbium-ytterbium-doped fluoride phosphate glasses. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 74, n.

3, p. 233–236, 2002.

POELMA, S. O. et al. Controlled drug release to cancer cells from modular one-photon visible light-responsive micellar system. **Chem. Commun.**, v. 52, n. 69, p. 10525–10528, 2016.

PV EDUCATION. **Antireflection coatings**. Disponível em: <<http://www.pveducation.org/pvcdrom/anti-reflection-coatings>>. Acesso em: 22 jun. 2017.

QIU, J. et al. Recent progress on upconversion luminescence enhancement in rare-earth doped transparent glass-ceramics. **Journal of Rare Earths**, v. 34, n. 4, p. 341–367, 2016.

RAFFERTY, J. **Minerals**. New York: Britannica, 2012.

RAJAEIYAN, A.; BAGHERI-MOHAGHEGHI, M. M. Comparison of sol-gel and co-precipitation methods on the structural properties and phase transformation of ZrO_2 and ZrO_2 - Al_2O_3 nanoparticles. **Advances in Manufacturing**, v. 1, n. 2, p. 176–182, 11 jun. 2013.

RASTEGARI, S. et al. Non-hydrolytic sol-gel processing of chloride precursors loaded at forsterite stoichiometry. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, n. 3, p. 235–241, 2016.

RAVARO, L. et al. Visible emission from Er-doped SnO_2 thin films deposited by sol-gel. **Cerâmica**, v. 53, p. 187–191, 2007.

RINGWOOD, A. E. Significance of the terrestrial Mg/Si ratio. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 95, n. 1–2, p. 1–7, out. 1989.

SABERI, A. et al. A novel method to low temperature synthesis of nanocrystalline forsterite. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 4, p. 666–673, 2007.

SABERI, A. et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline forsterite through citrate/nitrate route. **Ceramics International**, v. 35, n. 4, p. 1705–1708, maio 2009.

SAEED, S. et al. Efficient optical extraction of hot-carrier energy. **Nature Communications**, v. 5, 13 ago. 2014.

SAMANTA, S. K. et al. Effect of post-oxidation annealing on the electrical

properties of deposited oxide and oxynitride films on. **Semicond. Sci. Technol.**, v. 16, p. 704–707, 2001.

SANOSH, K. P. et al. Sol-gel synthesis of forsterite nanopowders with narrow particle size distribution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, n. 1, p. 113–115, 2010.

SANTOS, W. Q. **Investigação de perdas por down-conversion e upconversion em materiais lasers dopados com Nd 3 + usando a técnica de lente térmica por Wesley Queiroz Santos**. [s.l.] Universidade Federal de Alagoas, 2011.

SARAKOVSKIS, A.; KRIEKE, G. Upconversion luminescence in erbium doped transparent oxyfluoride glass ceramics containing hexagonal NaYF₄ nanocrystals. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 13, p. 3665–3671, nov. 2015.

SATHI, Z. M. et al. Improving broadband emission within Bi/Er doped silicate fibres with Yb co-doping. **Optical Materials Express**, v. 5, n. 10, p. 2096, 1 out. 2015.

SCALESE, S.; MIRABELLA, S.; TERRASI, A. XPS and RBS investigations of Si-Er-O interactions on a Si(1 0 0) -2x1 surface. **Applied Surface Science**, v. 220, n. 1–4, p. 231–237, 2003.

SCHEIDT, G. **Caracterização ótica de filmes finos de NbOx obtidos por sputtering reativo**. [s.l.] AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2014.

SCHWEIZER, T. et al. Optical Measurement Of narrow band rare-earth 4f levels with energies greater than the bandgap of the host. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 17, p. 1537–1540, 1998.

SCIENCE, M.; ENGINEERING, M. Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials. **Acta metall mater.**, v. 43, n. 2, p. 519–528, 1995.

SEDHAIN, A. et al. Photoluminescence properties of erbium doped InGaN epilayers. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 4, p. 41113, 27 jul. 2009.

SELVASEKARAPANDIAN, S. et al. A comparative study on ionic conductivity of Sr and Mg stabilized zirconia by impedance spectroscopy. **Journal of the**

European Ceramic Society, v. 25, n. 12, p. 2573–2575, jan. 2005.

SHANG, Y. et al. Enhancing Solar Cell Efficiency Using Photon Upconversion Materials. **Nanomaterials**, v. 5, n. 4, p. 1782–1809, 2015.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.

SHANNON, R. D.; PREWITT, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 25, n. 5, p. 925–946, 1969.

SHINNO, I.; NAKAMURA, T.; SEKINE, T. Deformation-sensitive luminescence of forsterite (Mg_2SiO_4) shocked up to 82GPa. **Journal of Luminescence**, v. 87–89, p. 1292–1294, maio 2000.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 3, p. 510–519, mar. 1961.

SHUKSHIN, V. E.; VORONKO, Y. K.; SOBOL, A. A. Raman spectra and structure of silicon-oxygen groups in crystalline, molten, and glassy Mg_2SiO_4 . **AIP Conference Proceedings**, v. 1267, n. 9, p. 1172–1173, 2010.

SIFAT, R.; AKTER, M.; RASHID, A. K. M. B. Properties of micro-nano particle size admixtures of alumina at different sintering condition. **AIP Conference Proceedings**, v. 1754, 2016.

SIMPHOTEK. **Cross-Relaxation**. Disponível em: <<http://www.simphotek.com/bckg/bckg.cross-relx.html>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

SIOKOU, A.; KENNOU, S.; LADAS, S. An Xps and Wf Study of the Er/Si(100) Interface Formation. **Surface Science**, v. 333, n. 95, p. 580–584, 1995.

SMITS, K. et al. The role of Nb in intensity increase of Er ion upconversion luminescence in zirconia. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 21, p. 213520, 7 jun. 2014.

SOM, T.; KARMAKAR, B. Green and red fluorescence upconversion in neodymium-doped low phonon antimony glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, n. 1–2, p. 383–389, 2009a.

SOM, T.; KARMAKAR, B. Efficient green and red fluorescence upconversion in erbium doped new low phonon antimony glasses. **Optical Materials**, v. 31, n. 4, p. 609–618, fev. 2009b.

STOUWDAM, J. W.; VAN VEGGEL, F. C. J. M. Near-infrared Emission of Redispersible Er³⁺, Nd³⁺, and Ho³⁺ Doped LaF₃ Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 2, n. 7, p. 733–737, jul. 2002.

SULEIMANOV, S. K. et al. Antireflection coatings for solar cells based on an alloy of a mixture of MgO and SiO₂. **Applied Solar Energy**, v. 46, n. 4, p. 296–297, 2010.

SWAMI, G. T. K.; STAGEBERG, F. E.; GOLDMAN, A. M. XPS characterization of erbium sesquioxide and erbium hydroxide. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 2, n. 2, p. 767–770, 1984.

SWATOWSKA, B. et al. The role of antireflective coatings in silicon solar cells - The influence on their electrical parameters. **Optica Applicata**, v. 41, n. 2, p. 487–492, 2011.

TAN, C. Y. et al. Sinterability of forsterite prepared via solid-state reaction. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 12, n. 2, p. 437–442, 2015.

TER-MIKIRTYCHEV, V. Fundamentals of fiber lasers and fiber amplifiers. **Springer Series in Optical Sciences**, v. 181, p. 1–253, 2014.

THIART, J. .; HLAVACEK, V.; VILJOEN, H. . Chemical vapor deposition and morphology problems. **Thin Solid Films**, v. 365, n. 2, p. 275–293, abr. 2000.

THOLKAPPIYAN, R.; VISHISTA, K. Combustion synthesis of Mg-Er ferrite nanoparticles: Cation distribution and structural, optical, and magnetic properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, n. December 2015, p. 631–642, 2015.

THOMPSON, B. J. Solid -State Lasers and Applications. **New York**, 2007.

TIAN, Y. et al. Upconversion luminescence properties of Y₂O₃:Er³⁺@Y₂O₃:Yb³⁺,Tm³⁺ core-shell nanoparticles prepared via homogeneous co-precipitation. **Optical Materials**, v. 64, p. 58–63, 2017.

TIBA, C. Atlas Solarimétrico do Brasil: Banco de Dados Terrestres. **Atlas Solarimétrico do Brasil**, v. 1, p. 111, 2000.

TIETZE, R. et al. Magnetic nanoparticle-based drug delivery for cancer therapy. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 468, n. 3, p. 463–470, dez. 2015.

TONELLI, M. et al. Structural characterization of magnesium silicate hydrate: towards the design of eco-sustainable cements. **Dalton Trans.**, v. 45, n. 8, p. 3294–3304, 2016.

TSAI, M. . Preparation and crystallization of forsterite fibrous gels. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 8, p. 1283–1291, jul. 2003.

TSUNOOKA, T. et al. Effects of TiO₂ on sinterability and dielectric properties of high-Q forsterite ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 14, p. 2573–2578, jan. 2003.

TU, L. et al. Excitation energy migration dynamics in upconversion nanomaterials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 6, p. 1331–1345, 2015.

TUSCHEL, D. **Selecting an Excitation Wavelength for Raman Spectroscopy**. Disponível em: <<http://www.spectroscopyonline.com/selecting-excitation-wavelength-raman-spectroscopy>>. Acesso em: 22 jun. 2017.

UGOLINI, C. et al. Formation energy of optically active Er³⁺ centers in Er doped GaN. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 5, p. 51114, 30 jul. 2012.

VAN SARK, W. G. et al. Upconversion in solar cells. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 81, 2013.

VU, K.; FARAHANI, S.; MADDEN, S. 980nm pumped erbium doped tellurium oxide planar rib waveguide laser and amplifier with gain in S, C and L band. **Optics Express**, v. 23, n. 2, p. 747, 2015.

WANG, D. et al. Upconversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Sb₂O₃-WO₃-Li₂O Antimonate Glasses. **New Journal of Glass and Ceramics**, v. 1, n. 2, p. 34–39, 2011a.

WANG, H. et al. Design and Synthesis of Core–Shell–Shell Upconversion Nanoparticles for NIR-Induced Drug Release, Photodynamic Therapy, and Cell Imaging. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 7, p. 4416–4423, 24 fev.

2016.

WANG, H.; GAO, L.; NIIHARA, K. Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method. **Materials Science and Engineering: A**, v. 288, n. 1, p. 1–4, ago. 2000.

WANG, M. et al. One-step synthesis and characterization of water-soluble NaYF₄:Yb,Er/Polymer nanoparticles with efficient up-conversion fluorescence. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 485, n. 1–2, p. L24–L27, out. 2009.

WANG, M. et al. Upconversion Nanoparticles: Synthesis, Surface Modification, and Biological Applications. **NIH Public Access**, v. 7, n. 6, p. 710–729, 2011b.

WANG, Y. F. et al. Nd³⁺-Sensitized Upconversion Nanophosphors: Efficient In Vivo Bioimaging Probes with Minimized Heating Effect. **ACS Nano**, v. 7, n. 8, p. 7200–7206, 2013.

WARDLE, B. **Principles and Applications of Photochemistry**. Machester: Wiley, 2010.

WEISSLEDER, R.; NTZIACHRISTOS, V. Shedding light onto live molecular targets. **Nature Medicine**, v. 9, n. 1, p. 123–128, 2003.

WETTER, N. U. et al. Influence of Excited-State-Energy Upconversion on Pulse Shape in Quasi-Continuous-Wave Diode-Pumped Er:LiYF₄ Lasers. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 46, n. 1, p. 99–104, jan. 2010.

WHITBY, R. L. D. et al. Novel Mg₂SiO₄ structures. **Chemical Communications**, n. 21, p. 2396, 2004.

WHITLEY, T. J. et al. Upconversion pumped green lasing in erbium doped fluorozirconate fibre. **Electronics Letters**, v. 27, n. 20, p. 1785, 1991.

XIE, S.; ZHOU, W.; ZHU, Y. Formation Mechanism of Mg₂SiO₄ Fishbone-like Fractal Nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 31, p. 11561–11566, ago. 2004.

XU, Y. et al. Rare earth silicate environmental barrier coatings: Present status and prospective. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 5847–5855, 2017.

YANG, H. et al. Synthesis and photoluminescence of Eu³⁺- or Tb³⁺-doped Mg₂SiO₄ nanoparticles prepared by a combined novel approach. **Journal of**

Luminescence, v. 118, n. 2, p. 257–264, 2006.

YANG, H.; LI, S.; LIANG, Z. Anodized Oxidative Electrosynthesis of Magnesium Silicate Whiskers. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 8, p. 9332–9337, 2013.

YANG, Y. et al. Ion exchanged LaF₃:Tb³⁺ based inorganic/organic hybrid nanostructures and their strong luminescence. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, p. 513–517, fev. 2015.

YIN, C. et al. Optical addressing of an individual erbium ion in silicon. **Nature**, v. 497, n. 7447, p. 91–94, 1 maio 2013.

YU, W. et al. Up-conversion luminescence of NaY(WO₄)₂: Yb, Er under 1550 and 980 nm excitation. **Materials Research Bulletin**, v. 80, p. 223–229, 2016.

YUHAS, B. D. et al. Transition-metal doped zinc oxide nanowires. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 3, p. 420–423, 2006.

YUST, B. G. et al. Rare Earth Doped Nanoparticles in Organic and Inorganic Host. **Nanoscale Imaging, Sensing and Actuation for Biomedical Applications**, v. 8594, p. 1–9, 2013a.

YUST, B. G. et al. **Rare Earth doped nanoparticles in imaging and PDT**. (A. N. Cartwright, D. V. Nicolau, Eds.)¹⁹ fev. 2013bDisponível em: <<http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.2004939>>

ZAKAZNOVA-HERZOG, V. P. et al. High-resolution valence-band XPS spectra of the nonconductors quartz and olivine. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 20, p. 1–13, 2005.

ZAMPIVA, R. Y. S. et al. Novel forsterite nanostructures with high aspect ratio via catalyst-free route. **Materials Research Bulletin**, v. 60, p. 507–509, 2014.

ZAMPIVA, R. Y. S. et al. 3D CNT macrostructure synthesis catalyzed by MgFe₂O₄ nanoparticles-A study of surface area and spinel inversion influence. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 321–330, 2017.

ZAMPIVA, R. Y. S.; ALVES, A. K.; BERGMANN, C. P. Mg₂SiO₄:Er³⁺ Coating for Efficiency Increase of Silicon-Based Commercial Solar Cells. In: [s.l: s.n.]. p. 820–828.

ZHAN, Q. et al. Controlling the excitation of upconverting luminescence for biomedical theranostics: neodymium sensitizing. **Optical Materials Express**, v. 6, n.

4, p. 1011, 2016.

ZHANG, FAN. **Photon upconversion nanomaterials**. [s.l: s.n.]. v. 44

ZHANG, L.; FANG, X.; YE, C. **Controlled Growth of Nanomaterials**. [s.l.]
WORLD SCIENTIFIC, 2007.

ZHENG, K. et al. Power switched multiphoton upconversion emissions of Er³⁺ in Yb³⁺/Er³⁺ codoped beta-NaYF₄ microcrystals induced by 980 nm excitation. **Optics express**, v. 18, n. 3, p. 2934–2939, 2010.

ZHOU, B. et al. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications. **Nature Nanotechnology**, v. 10, n. 11, p. 924–936, 2015.

ZHUANG, Y. et al. A brief review on red to near-infrared persistent luminescence in transition-metal-activated phosphors. **Optical Materials**, v. 36, n. 11, p. 1907–1912, set. 2014.

ANEXO I

Imagiologia médica

Imagiologia médica é a técnica e o processo de criar representações visuais do interior de um corpo para análises clínicas e intervenções médicas, assim como para visualmente representar as funções de algum órgão ou tecido. A imagiologia médica busca revelar estruturas internas escondidas pela pele e ossos, assim como o diagnóstico e tratamento de doenças. A imagiologia também estabelece um banco de dados referentes à anatomia e fisiologia em sua normalidade, possibilitando a identificação de anormalidades (Al *et al.*, 2015; HILDERBRAND; WEISSLEDER, 2010).

O imageamento ótico não invasivo em tempo real de doenças é limitado pela disponibilidade de detectores óticos capazes de serem sensivelmente localizados e rapidamente resolvidos em tecidos vivos enquanto marcam o alvo de interesse clínico. A localização do detector é governada pela intensidade de emissão, comprimento do caminho ótico através do tecido e pela distribuição volumétrica de energia, a qual está relacionada com as propriedades de absorção e espalhamento do meio e dos tecidos biológicos (ABRAHAM *et al.*, 2000; PADMANABHAN *et al.*, 2016).

Água, hemoglobinas, melanina e lipídeos agem como os maiores absorventes de luz, enquanto que o tamanho, composição e a morfologia dos tecidos biológicos primariamente espalham luz (Al *et al.*, 2015). NIR (700-1,000 nm) é menos absorvido por componentes do tecido do que a luz visível, resultando em elevada penetração e assim, imageamento mais profundo (WANG *et al.*, 2016) na “faixa de tecido transparente”.

Terapia fotodinâmica (TFD)

A terapia fotodinâmica (TFD) é uma reação química ativada por luz usada para destruição seletiva de um tecido e requer um agente fotossensibilizante no tecido-alvo, uma fonte de luz e oxigênio (CLÁUDIA; ISSA; MANELA-AZULAY, 2010). Esta terapia tem se destacado como uma das mais importantes técnicas utilizadas

no combate de doenças neoplásicas, degeneração macular da retina, psoríase, arteriosclerose, doenças virais (herpes), doenças bacterianas, micoses, tratamentos odontológicos e dermatológicos.

Além destas aplicações, a TFD tem um longo histórico no tratamento de pacientes com câncer, sendo largamente explorada no uso clínico contra câncer de pele entre vários outros tipos de câncer. Esta técnica utiliza do oxigênio dos tecidos e de fotossensibilizadores que são excitados na região da luz visível gerando oxigênio singleto altamente citotóxico (1O_2) entre outras espécies de oxigênio reativo, os quais causam danos às células cancerígenas levando à morte (CLÁUDIA; ISSA; MANELA-AZULAY, 2010).

Comparado com as técnicas convencionais de quimioterapia, a TFD é capaz de erradicar um específico tumor controlando a localização de exposição à luz sem a necessidade de administrar o tratamento por todo o corpo. Entretanto, o comprimento de onda de ativação da maioria dos fotossensibilizadores utilizados clinicamente está na faixa de ~ 630-700 nm, na qual a profundidade de penetração no tecido é bastante limitada. Sendo assim, a TFD tem efeito terapêutico limitado no tratamento de grandes tumores internos (Al *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2014; FELSHER, 2003; PADMANABHAN *et al.*, 2016; TIETZE *et al.*, 2015).