UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física

PROJETO DE PESQUISA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS

COORDENADOR:

MOHAMMAD REZA DOUSTI

Dezembro de 2021

Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho - UACSA
Rua Cento e Sessenta e Três, 300 – Garapu
54518-430 Cabo de Santo Agostinho/PE
www.ppengfis.ufrpe.br

I- IDENTIFICAÇÃO DO PROJETO

1- Título	
Síntese e caracterização de materiais para aplicações ópticas	
2- Vigência	
Início previsto (mês/ano):	03/2022
Término previsto (mês/ano):	02/2026
3- Classificação da área do projeto (classificação definida pelo CNPq)	
Nome da área :	**Ciências Exatas e da Terra**
Número do código:	1.00.00.00-3
Nome da sub-área :	Física da Matéria Condensada
Número do código:	1.05.07.00-0
Nome da especialidade:	Prop. Óticas e Espectrosc. da Mat. Condens; Outras Inter. da Mat. Com Rad. e Part.
Número do código:	1.05.07.16-7
4- Linhas de pesquisa do PPENGFIS contempladas no projeto	
☐	Materiais Nanoestruturados
X	Materiais para aplicações ambientais, energéticas e industriais
☐	Metrologia e Instrumentação
☐	Espectroscopia coerente e óptica não linear
☐	Controle e dinâmica não linear
5- Palavras-chaves (máximo 5 palavras)	
• Materiais luminescentes	• Luminescência
• Espectroscopia	• Terras raras
• Óptica	

Cabo de Santo Agostinho,02 de fevereiro de 2022.

Mohammad Reza Dousti

Coordenador: **Mohammad Reza Dousti**

(SIAPE: **1317724**)

6- Participantes docentes:

Nome:	Mohammad Reza Dousti
CPF:	237.155.448-05
E-mail:	mohammad.rezadousti@ufrpe.br
Bolsista do CNPq:	○ NÃO ☒ SIM Se sim, qual nível?: **2**
Função:	Coordenador ☒ Colaborador ☐

Nome:	Rafael Alves de Oliveira
CPF:	060.534.824-39
E-mail:	rafael@ufrpe.br
Bolsista do CNPq:	☒ NÃO ○ SIM Se sim, qual nível?:
Função:	Coordenador ☐ Colaborador ☒

Nome:	Leandro Piaggi Ravaro
CPF:	302.019.318-42
E-mail:	leandroravaro@ufrpe.br
Bolsista do CNPq:	☒ NÃO ○ SIM Se sim, qual nível?:
Função:	Coordenador ☐ Colaborador ☒

II- DETALHAMENTO DO PROJETO

1. Resumo

Atualmente, os materiais funcionais têm atraído uma grande atenção para diversas aplicações. Entre as aplicações mais procuradas estão aquelas que envolvem a geração da luz, utilização da luz para manipular o estado do material ou até para compreender a estrutura e propriedades dos materiais. Os materiais dopados com íons de terras raras (TR) são candidatos importantes para o desenvolvimento de novos dispositivos ópticos. Neste estudo vamos focar na síntese e caracterização de dois tipos de materiais que são considerados como excelentes hospedagens para íons de TRs: vidros e nanopartículas. Esses materiais podem aceitar uma ampla quantidade de TRs e tem bastante aplicações na óptica, fotônica, biofotônica, optoeletrônica etc. Neste projeto, focaremos, principalmente, nas seguintes aplicações: geração de luz branca, células solares, termometria, fibras ópticas e amplificadores ópticos. Devido ao fato de que uma possível aplicação de um material depende da estrutura cristalina dele, iremos preparar várias composições de vidros e nanopartículas, tais como vidros a base de telúrio, fosfato, sílica, boro, e nanopartículas de tipo LaF_3, $NaYF_4$ e CaF_2. A metodologia se baseia em rotas bem conhecidas de preparação dos vidros/nanopartículas, técnicas de caracterizações de materiais convencionais, tais como: difratometria de raios-X (XRD), espectroscopia Raman e Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), luminescência e absorção na região UV-Vis-NIR. Além disso, será explorada a correlação das propriedades ópticas e da estrutura a partir de dados calculados por teoria de Judd-Ofelt. Uma fase desta proposta é montar uma base de dados de parâmetros de Judd-Ofelt e desenvolver um programa para facilitar os cálculos cuja versão final pode ser registrada como um software.

O projeto tem potencial suficiente para que o coordenador e os colaboradores integrem novos alunos (de iniciação científica e discentes de programas de pós-graduação) a cada semestre, com objetivo de contribuir com o andamento de parte deste projeto.

Através da presente proposta, vimos consolidar as atividades de pesquisa na referida área na Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, Campus das Engenharias da UFRPE (UACSA-UFRPE). Essa proposta tem como objetivo desenvolver um estudo experimental com o interesse em unir aspectos de Física Básica e possíveis problemas de interesse em Engenharia, tais como aplicações nas áreas de espectroscopia, fotovoltaica, comunicação e termometria. Com isso, acreditamos que o projeto carrega um aspecto bastante inovador, pois o mesmo propicia a integração entre a pesquisa de conceitos básicos em Física de Estado Sólido, Óptica e aplicações em Engenharia.

2. Introdução

Sobre O Coordenador: Mohammad Reza Dosuti (Professor Adjunto-A, UACSA/UFRPE)

O pesquisador Mohammad Reza Dosuti é professor da UACSA-UFRPE atuando nos diversos cursos de Engenharia da nova Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da UFRPE. Ele é bolsista de produtividade em pesquisa pelo CNPq, atualmente no nível 2. O pesquisador possui experiência em temas de pesquisa em Física de Estado Sólido, Espectroscopia e áreas afins nas quais possui um total de 59 publicações, além de 4 capítulos de livros escritos (veja lattes http://lattes.cnpq.br/4499267719558750). Dentre essas publicações, o trabalho "*Surface enhanced Raman scattering and plasmon enhanced fluorescence in zinc-tellurite glass*" publicado na revista *Optics Express* foi citado mais do que 60 vezes por outros pesquisadores desde a data de publicação, seguindo informações de base de dados SCOPUS, mostrando com isso o alto nível da pesquisa desenvolvida por ele. Além disso, o prof. Mohammad Reza Dousti foi bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, no período 2014-2016). Outra importante característica da trajetória científica do coordenador do projeto foi a construção de diversas colaborações com vários grupos de pesquisa, tanto na Malásia, onde ele se formou como doutor, quando no Brasil, como bolsista de pós-doutorado no IFSC-USP e depois como professor visitante no Instituto de Física na Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Ele mantém colaborações internacionais com a Profa. Dra. Alessandra Toncelli da Universidade de Pisa (Itália) e com o Prof. Dr. Raja Junaid Amjad no COMSATS Institute of Information Technology (Paquistão), além das outras colaborações nacionais.

De acordo com o vocabulário, o termo "raro" significa "escasso" e "valioso", enquanto "terra" é o termo geral usado anteriormente para explicar "óxido". Os dezessete elementos químicos na tabela periódica, isto é, os quinze lantanídeos, bem como o escândio e o ítrio, são denominados elementos de terras raras. Embora fossem considerados raros, na realidade não são escassos e ocorrem em abundância na crosta terrestre. No entanto, todos esses elementos ocorrem juntos na natureza e frequentemente em forma dispersa e, portanto, frequentemente os tornam não-econômicos para seu isolamento e separação. O elemento mais escasso é o promécio radioativo, formado como produto filho durante a fissão de urânio, enquanto todos os outros possuem abundância suficiente e suficientemente superior aos metais nobres. O cério é um dos elementos mais abundantes nos elementos do grupo de terras raras (Ln) e é o 25º elemento mais abundante na crosta terrestre. Em todos esses elementos, o elétron entra no orbital 4f, exceto no La e Lu, têm orbitais f parcialmente preenchidas. As configurações eletrônicas externas de todos esses elementos, que são realmente responsáveis por sua

reatividade química, permanecem as mesmas. Portanto, a propriedade química de todos esses elementos permanece semelhante e, portanto, todos são agrupados. Assim, os lantanídeos encontram uma posição especial na tabela periódica. Também pode ser mencionado aqui que, embora os elementos de terras raras formam, principalmente, um estado de oxidação trivalente, os outros estados de oxidação possíveis também são conhecidos. As estabilidades dos diferentes estados de oxidação são a consequência de suas configurações eletrônicas. Muitas vezes, é necessário ter condições experimentais específicas para estabilizá-las em vários estados de oxidação incomuns. Todos os íons de terras raras são eletropositivos e o caráter eletropositivo diminui com o aumento do número atômico.

Íons de TRs tem aplicações versáteis na engenharia de materiais e no desenvolvimento de novos materiais funcionais. Além do mais, as propriedades ópticas desses íons são interessantes. Devido ao amplo número de estados eletrônicos que existe na camada 4f de íons de TRs, várias transições entre esses estados possibilitam a emissão da luz com comprimento de onda entre ultravioleta até infravermelho distante. Por exemplo, Nd^{3+} é mais conhecido pela emissão em torno de 1,06 μm que foi muito explorado como laser [1, 2], enquanto Er^{3+} tem uma emissão em torno de 1,5 μm que é útil para fabricação de fibras ópticas [1,2].

Sabe-se que alguns íons de terras raras podem converter o comprimento de onda da luz incidente para um menor valor através de um mecanismo de absorção de multi-fótons. Esse fenômeno é de grande interesse, pois pode ser usado para construir um novo sistema a laser, em particular uma amplificação de luz na região do visível ao ultravioleta. Esse é um processo anti-Stokes definido como upconversion. Nas últimas décadas, os materiais de conversão ascendente (UC) foram extensivamente pesquisados devido às suas aplicações potenciais em muitos campos, como exibição em cores, armazenamento óptico de dados, células solares de sensor e energia, etc. Todo o campo da UC em sistemas dopados por íons, remonta a uma ideia de Bloembergen em 1959 [3]. Muitos textos descrevem o fenômeno de emissão de UC em diferentes ambientes matriciais, como fósforos, vidros, cristais, nanopartículas, cristais fotônicos e assim por diante [4-9].

Uma descrição mais completa da mecânica quântica de luminescência dos lantanídeos foi proposta em 1961, de forma independente por Judd e Ofelt [10, 11]. A teoria de Judd-Ofelt é baseada na suposição de que a proibição de transições f-f pode ser parcialmente levantada devido à mistura das funções de onda 4fn do íon lantanídeo com as funções de onda $4f^{n-1}5d^{1}$ de paridade oposta. Embora essa teoria seja abrangente, sua complexidade matemática dificulta seu amplo uso. No entanto, em alguns casos, entre os quais o lugar mais importante é ocupado

por compostos de európio, a complexidade da análise pode ser dramaticamente simplificada. Por exemplo, para compostos de európio, os parâmetros luminescentes podem ser extraídos dos espectros de emissão, pois possuem uma transição dipolar puramente magnética $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ [12]. No caso geral, o coeficiente de Einstein pode ser representado como uma combinação de transições de dipolo elétrico e magnético [10, 11]:

$$A(\psi J, \psi' J') = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} D_{\mathrm{ED}} + n^3 D_{\mathrm{MD}} \right]$$

onde *v* é a energia de transição média, dada por:

$$\bar{\nu} = \frac{\int \nu \varepsilon(\nu) d\nu}{\int \varepsilon(\nu) d\nu}$$

com D_{ED} e D_{MD} dados pelas seguintes equações:

$$\mathrm{D}_{ED} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda < J \| U^\lambda \| J' >^2$$

$$\mathrm{D}_{MD} = \left(\frac{e \bullet h}{4\pi \bullet m_e \bullet c} \right)^2 < J \| \mathrm{L} + 2\mathrm{S} \| J >^2$$

Para alguns compostos de terras raras, a transição dipolo magnético não possui um componente dipolo elétrico, essa expressão é significativamente simplificada

$$A(\psi J, \psi' J') = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda < J \| U^\lambda \| J' >^2$$

Os elementos reduzidos da matriz não dependem do ambiente químico e são parâmetros intrínsecos de um íon lantanídeo específico [13].

Embora existam muitas metodologias estabelecidas para o uso da teoria de Judd-Ofelt, uma plataforma universal para todos os pesquisadores talvez seja um fato necessário.

Os íons de terras raras podem ser englobados nos vários tipos de hospedagens. Vidros e fósforos estão entre os mais importantes candidatos. Em seguida, vamos mencionar uma breve revisão dos trabalhos que foram publicados nesta linha de pesquisa.

Embora os vidros dopados com íons de TRs sofram por causa das baixas seções de absorção e emissão de íons TR, baixa resistência mecânica - em comparação com cerâmicas e cristais - e, em muitos casos, baixas solubilidades de TRs ou efeitos de extinção óptica em alta concentração (a frase não está terminada). Portanto, vários métodos foram propostos na literatura para superar essas desvantagens e melhorar a eficiência dos vidros. Recentemente, a preparação das vitrocerâmicas através dos tratamentos térmicos controlados em seu vidro precursor surgiu como uma das abordagens mais interessantes para facilitar a preparação de

vidros com alta resistência mecânica, boa qualidade óptica e baixo custo, embora possa se beneficiar das fases cristalinas existentes [14]. No entanto, não é fácil obter a composição de vidro e cerâmica desejada, uma vez que a quantidade otimizada de agente de nucleação, tempo e temperatura de tratamento térmico podem alterar as propriedades estruturais e ópticas do caso em estudo. Especialmente, para alcançar materiais ópticos com transparência na região ultravioleta (UV) até a visível do espectro, o controle do tamanho e morfologia das fases cristalinas é de extrema importância, o que poderia ser drasticamente determinante para as aplicações.

Entre vários sistemas ópticos, considera-se que os vidros de iodetos dopados com terras raras, como fluoreto [15], cloreto [16], brometo [17], iodeto [18] e vidros de calcogeneto [19] possuem consideravelmente mais potencialidade que os dispositivos ópticos. Algumas das razões são descritas a seguir: (1) íons de terras raras dopadas são confinadas em ambientes cristalinos de baixas energias de fônons. Consequentemente, a vida útil do estado excitado e as seções transversais de absorção óptica dos íons de terras raras dopadas se tornam grandes em comparação com as dos ambientes vítreos. (2) As matrizes de vidro do hospedeiro são baseadas em silicatos com características mecânicas e quimicamente descartáveis. No início de 1975, Auzel et al. [20] mostrou que as cerâmicas de vidro de oxifluoreto dopado com terras raras, nas quais os íons de terras raras dopadas são seletivamente concentrados, apresentam uma eficiência luminescente quase o dobro da LaF_3: Er^{3+}, Yb^{3+} fósforo [21, 22].

Outra classe de materiais que serão estudados nesta proposta são nanopartículas – às vezes chamadas como nanocristais ou fósforos. As aplicações de fosfatos de terras raras variam em ângulo mais amplo devido principalmente às suas propriedades físicas e químicas. Com base nas aplicações importantes dos fosfatos de terras raras, eles podem ser classificados como materiais ópticos, cerâmicas isolantes e condutores iônicos, bem como materiais para aplicações em cerâmica de alta temperatura e imobilização de resíduos nucleares. Além disso, eles também são atraídos para aplicações catalíticas e dielétricas. Nos últimos anos, um grande número de estudos foi dedicado às investigações de propriedades ópticas de fosfatos dopados com íons de terras raras de variedades de estrutura e composições. A perspectiva maior de fosfatos de terras raras como materiais ópticos decorre de suas propriedades físicas como folga de banda larga, natureza isolante e estável. Como tal, os íons de terras raras são os íons luminescentes mais adequados para a emissão simulada de transições f-f nítidas. Em particular, as nanopartículas inorgânicas dopadas com íons de terras raras possuem luminescência superior, bandas de emissão estreitas e baixas propriedades de fotodegradação, adequadas para lasing, material cintilante e luminescente para iluminação [23]. Também esses

fosfatos dopados com íons de terras raras são capazes de transformar radiações UV ou quase UV em radiações visíveis para aplicações de iluminação, bem como converter raios X de alta energia ou raios γ em radiações visíveis por cintilação para aplicações de detector de radiação de alta energia. Todas essas propriedades foram observadas em diferentes tipos de fosfatos de terras raras. Além disso, a baixa toxicidade e biocompatibilidade ampliam suas propriedades ópticas para várias aplicações biológicas, como detecção e geração de imagens de tumores, bem como aplicações terapêuticas [24].

Os nanocristais de óxido dopado com lantanídeo são considerados nanofósforos promissores. Atualmente, muitas pesquisas têm sido focadas em combinar diferentes nanofósforos como uma matriz adequada, como nanocompósitos ou revestimento do núcleo para cobrir todas as cores vermelho, azul e verde. De Sousa Filho et al. prepararam materiais de revestimento do núcleo coloidal com $LnPO_4$ (para RE = Y, Eu, Gd, Er, Tm ou Yb) cultivados no núcleo do $LnVO_4$ e indicaram uma transferência de energia eficiente dos íons VO_4^{3-} para Eu^{3+} sob excitação VUV, UV ou NIR [25] As emissões de vermelho, verde e branco amarelado devido às transições f-f de lantanídeos nas amostras co-dopadas com Sm, Tb, Eu, Dy e $K_2SrP_2O_7$ as indicam como materiais de iluminação promissores [26]. Fosforescência de alto rendimento quântico na região verde a partir de nanofios $CePO_4$:Tb/$LaPO_4$ do tipo núcleo/invólucro abre uma classe promissora de materiais para aplicações médicas [27]. Da mesma forma, os vidros de fosfatos codificados com íons de terras raras, como Yb^{3+} -Er^{3+}, encontram aplicações em guia de ondas para alto ganho e substratos para ótimas conversões de energia solar. Uma ótima concentração de dopante é desejada para a transferência de energia de um para outro íon. O vidro fosfato codificado por Tb^{3+} -Yb^{3+} coberto por um substrato de vidro aumenta a eficiência da conversão de energia pelo mecanismo de conversão descendente, isto é, transferido a energia de Tb^{3+} para Yb^{3+} [28]. Rivez-Lopez et al. [29] demonstraram ganho eficiente na região próxima do IR com meio de vidro fosfato dopado com Er^{3+} -Yb^{3+}. As fibras de vidro fosfato dopadas fortemente com íons de terras raras mostram alto ganho e alta potência por unidade de comprimento. A excitação do meio com um laser de 980 nm produz uma emissão intensa a 1,5 μm dos íons Er^{3+} ($^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) por um processo de transferência de energia de Yb^{3+} para Er^{3+} [30, 31]. Os cristais de $A_3RE\ (PO_4)_2$ (A = K, Rb ou Cs) dopados com Ce e Nd mostram um sinal de cintilação de alto rendimento na irradiação com raios-X ou raios γ [32]. Como mencionado anteriormente, a biocompatibilidade dos fosfatos de terras raras é uma característica importante que os torna potenciais para diversas aplicações biomédicas diagnósticas e terapêuticas. O uso de íons de terras raras fornece opções magnéticas e luminescentes para triagem e tratamento em oncologia [33]. Outra aplicação importante e promissora de fosfatos de terras raras permanece

na área de imobilização de resíduos nucleares radioativos. A alta estabilidade química e térmica, bem como os baixos danos à radiação, os tornam promissores para tais aplicações [34-36]. Como mencionado anteriormente, a baixa solubilidade dos fosfatos de terras raras e sua capacidade de incorporar actinídeos os tornam uma fonte mineral potencial para o actinídeo, como Th^{4+} e U^{4+} [37]. Vários estudos sobre a estabilidade de fosfatos de terras raras sob campo de radiação também foram relatados na literatura. O tipo monazita $NdPO_4$ mostra luminescência induzida por defeito na irradiação com raios gama, enquanto nenhuma alteração estrutural é observada até 150 kGy [38]. O principal dano na estrutura é causado apenas por radiações de partículas.

3. Objetivos

Geral:

- Integração entre docentes da UACSA com interesse nestas linhas de pesquisa,
- Síntese de vidros, cerâmicos e nanopartículas dopados com íons de terras raras,
- Estudar as propriedades ópticas e a estrutura dos materiais em função de várias concentrações de íons de terras raras, condição de síntese como temperatura, tratamento-térmicos, atmosfera entre outros,
- Investigar, através de experimento e modelagem teórica, as propriedades ópticas desses materiais,
- Examinar a aplicabilidade desses materiais na óptica e fotônica.

Específicos:

- Estudos fundamentais de propriedades ópticas de íons de terras raras nos diversos materiais,
- Síntese dos vidros, cerâmicos e nanopartículas dopados com íons de terras raras,
- Avaliar os parâmetros de síntese de cada material sobre suas propriedades fotofísicas, ópticas e estruturais,
- Determinar a morfologia e a estrutura usando difração por raios-x (DRX) e microscopia eletrônica por varredura (TEM e SEM).
- Estudar as propriedades ópticas dos materiais dopadas com íons de terras raras, tais como íons de Eu^{3+}, Tb^{3+}, Er^{3+} e Nd^{3+},

- Caracterizar as propriedades estruturais e térmica dos materiais para avaliar a aplicabilidade de cada um sistema usando técnicas de espectroscopia de FTIR, Raman, e análise térmica por DSC, etc.
- Examinar o efeito da temperatura na intensidade da luminescência e tempo de vida das transições eletrônicas dos íons de terras raras, e determinar a sensibilidade térmica desses materiais (termometria por FIR ou LIR),
- Aprofundar a teoria de Judd-Ofelt e escrever um código para automatizar os cálculos de parâmetros Judd-Ofelt e propriedades radiativas de terras raras,
- Preparar um software ou uma plataforma universal e internacional para calcular as propriedades ópticas usando a teoria de Judd-Ofelt,
- Estudar o aumento da eficiência das emissões de terras raras nas nanopartículas obtidas com o objetivo de utilizá-las em diversas aplicações,
- Examinar a aplicabilidade e biocompatibilidade desses novos materiais dopados com íons de terras raras para termometria, bioimageamento, telecomunicação, lasers de estado sólido e outras aplicações ópticas.

4. Metodologia

3.1 Síntese de vidros e vitrocerâmicos

Para estudar os aspectos descritos na seção anterior, objetivos e metas, iremos montar um laboratório de vidros e vitrocerâmicas, composto por dois fornos e algumas vidrarias. A síntese dos vidros será acompanhada com preparação de vidros, onde outros reagentes serão adicionados para estabilizar a composição, facilitar a formação do vidro e melhorar a estabilidade mecânica e térmica deles, sem perder a transparência. O coordenador de equipe tem bastante experiência em síntese dos vidros dopados com íons de terras raras. A rota de síntese é baseada na fusão dos materiais iniciais e em resfriar rapidamente o fundido. Por isso, precisamos de cadinhos em platina (preferencialmente, para reduzir a contaminação dos cadinhos em alumina e porcelana) ou cadinhos em porcelana. A temperatura de fusão e o tempo de fusão varia para cada uma composição de vidro [39].

Em ordem de síntese dos vitrocerâmicos, deveríamos obter o perfil térmico do vidro usando a técnica de DSC. Com isso, poderíamos definir temperatura de transição, cristalização e temperatura de fusão da amostra. Uma série de dados importantes podem ser extraídos repetindo o DSC com diferente taxa de aumento de temperatura do equipamento (por exemplo

10, 15 e 20 ºK.min^{-1}). Quando o perfil térmico das amostras for finalizado e entendido, poderemos relacionar a melhor temperatura para nucleação e crescimento das nanocristais. Além disso, precisaremos verificar o tempo que levará o tratamento térmico para formar os cristais com tamanhos de micro ou nanômetros. Isso pode ser verificado teoricamente e com diversos experimentos.

3.2 Síntese de nanopartículas

Nanopartículas podem ser sintetizadas por diferentes métodos, como o método sol-gel [40], processo solvotérmico [41], método de micela reversa [42], diferentes métodos de precipitação [43] e síntese de chama [44]. Neste projeto, buscaremos as melhores rotas de preparação de nanopartículas de acordo com o tipo de materiais a serem sintetizados.

3.3 Caracterização óptica e estruturais

A espectroscopia envolvida neste estudo será realizada usando vários instrumentos, tais como: difração por raios-X (DRX), espectroscopia de fluorescência, absorção (UV-Vis-IR), espectroscopia Raman, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A sensibilidade térmica pode ser medida usando um conjunto de circuito elétrico para controlar a temperatura desejada na superfície da amostra. O circuito mencionado e o sistema de controle de temperatura serão desenvolvidos na UACSA com ajuda de Prof. Carlos Jacinto do grupo de pesquisa do IF da UFAL.

DRX será usada para verificar a fase de cristal (ou fases de cristais) acrescida no vidro. Microscopia eletrônica por transmissão (MET e/ou MEV) pode ser usada para verificar o tamanho e morfologia das nanocristais.

Além disso, as amostras resultantes (vitrocerâmicas) dopadas com íons de terras raras serão caracterizadas por uma série de técnicas espectroscópicas, tais como: absorção, fotoluminescência e tempo de vida, sensibilidade térmica, Raman e FTIR.

3.4 Teória de Judd-Ofelt

Na primeira parte, precisaremos aprofundar mais a teoria e tentar simplificar os cálculos de parâmetros de Judd-Ofelt para um único tipo de íon de TR e desenvolver um programa no MATLAB, FORTRAN ou C++. Posteriormente, pretende-se generalizar o programa para outros íons de TRs. Na fase final, pretende-se desenvolver um software que seja capaz de realizar todos os cálculos de um jeito mais simples e universal.

5. Resultados esperados

Os materiais luminescentes dopados com terra rara são bem conhecidos por apresentar luminescência eficiente em regiões visíveis e de infravermelho próximo, graças às excelentes propriedades ópticas em várias estruturas especiais tais como, cristais, vidros de metais pesados, cerâmicos e nanopartículas. As propriedades ópticas dos materiais podem ainda ser melhoradas pela adição de flúor que pode ser citada na proximidade dos íons das terras raras e diminui a quantidade de centros de extinção de luminescência, tais como grupos radicais de OH. Uma cristalização controlada nos vidros pode resultar na obtenção de vitrocerâmica transparentes. Espera-se que os íons das terras raras selecionem as coordenações em vizinhanças de flúor e entrem nas fases cristalinas e, como resultado, o aumento da duração do estado excitado dos íons TR^{3+} é esperado, enquanto a intensidade da luminescência pode ser intensificada até várias dobras. Por outro lado, os materiais nanocristalinos dopados com TR^{3+} podem ser uma boa escolha para termometria óptica e geração de luz branca, e tem bastante importância no futuro para fabricação de novos dispositivos ópticos e displays. Esperamos que as colaborações internacionais e nacionais possam aumentar a interação entre docentes da UACSA e os colegas no exterior. Um software desenvolvido por meio deste projeto pode beneficiar muitos pesquisadores no mundo, facilitando os cálculos de Judd-Ofelt e uniformizar a metodologia. Vários alunos de graduação na modalidade de iniciação científica e alunos de pós-graduação em Engenharia Física participarão deste projeto. Finalmente, espera-se que, formando nanocristais em vidros ou nanoestruturas conteúdo flúor, uma melhor resolução de bioimagem e um termômetro sensível para aplicação na primeira janela biológica é esperada. Como fruto deste projeto, espera-se publicações de pelo menos 10 artigos científicos com alto fator de impacto na área de física e/ou engenharia de materiais.

6. Cronograma de atividades

Semestre / Atividade	1	2	3	4	5	6	7	8
I	X							
II	X							
III	X	X	X	X		X	X	
IV		X	X	X	X	X	X	X
V		X	X			X	X	
VI	X	X	X	X	X	X	X	X
VII	X	X	X	X	X	X	X	X
VIII				X	X	X		

VIIII			X		X		X	X
X					X	X		
XI		X		X		X		X
XII								X

Atividade I	Aquisição e instalação dos materiais de uso e um forno para montar um laboratório de síntese
Atividade II	Estudo preliminar / revisão de literatura
Atividade III	Montagem do laboratório e preparação dos vidros e/ou nanopartículas
Atividade IV	Estudar as amostra pelo DRX, DSC, Raman, absorção e fotoluminescência
Atividade V	Montagem do sistema de controle de temperatura na superfície das amostras e medidas de sensibilidade térmica e propriedades foto-térmicas
Atividade VI	Reunião de grupo a apresentação do trabalho na UACSA: tempo indeterminado
Atividade VII	Orientação de alunos
Atividade VIII	Preparação das vitrocerâmicas e/ou nanopartículas
Atividade VIIII	Publicação de artigos científicos nas revistas internacionais
Atividade X	Preparação de novas amostras para melhorar as séries que foram testadas nos dois anos anteriores
Atividade XI	Participação nos encontros nacionais e internacionais
Atividade XII	Escrever relatório final das atividades

7. Apoio financeiro e/ou institucional

O coordenador é bolsista de produtividade de pesquisa e já recebeu apoio financeiro pelo CNPq pelo edital Universal no período de 2018-2021 onde conseguiu adquirir um forno para síntese de materiais e alguns materiais reagentes. Além disso, o coordenador já conseguiu comprar os demais materiais pelo apoio de pesquisador concedido pelo PPEngFis.

Atualmente, o coordenador recebeu uma bolsa pelo edital de Pesquisador Jovem da Facepe e pretende comprar reagentes químicos e um fluorímetro portátil, onde a instalação dele pode ajudar bastante o andamento da pesquisa na UACSA.

8. Referências

1. Animesh Jha, Billy Richards, Gin Jose, Toney Teddy Fernandez, Purushottam Joshi, Xin Jiang, Joris Lousteau, Progress in Materials Science, Volume 57, Issue 8, November 2012, Pages 1426-1491.
2. Akio Ikesue & Yan Lin Aung, Nature Photonics volume 2, pages 721–727(2008).
3. Bloembergen N. Solid state infrared quantum counters. Phys. Rev. Lett., 1959, 2(3): 84.

4. Zhou T M, Zhang Y Q, Wu Z L, Chen B J. Concentration effect and temperature quenching of upconversion luminescence in BaGd2ZnO5:Er^{3+}/Yb^{3+} phosphor. J. Rare Earths, 2015, 33(7): 686.
5. Zhou D C, Song Z G, Chi G W, Qiu J B. NIR broadband luminescence and energy transfer in Er^{3+}-Tm^{3+}-co-doped tellurite glasses. J. Alloys Compd., 2009, 481(1): 881.
6. Xing M M, Ma Y B, Luo X X, Fu Y, Jiang T, Wang H, Duan X L. Design and achieving of multicolor upconversion emission based on rare-earth doped tellurite. J. Rare Earths, 2014, 32(5): 394.
7. Cao Z M, CHEN Y H , Zhou S S, Duan C K, Yin M. Optical properties of Er^{3+} doped KYbxF3x+1 (x=2, 3) upconverting nanoparticles. J. Rare Earths, 2015, 33(9): 911.
8. Yang Z W, Zhu K, Song Z G, Zhou D C, Yin Z Y, Yan L, Qiu J B. Significant reduction of upconversion emission in $CaTiO_3$:Yb,Er inverse opals. Thin Solid Films, 2011, 519(16): 5696.
9. Ye Y S, Jiang Z H, Wang Q Z, Zhu Z S, Wang X, Sui Z L, Dai R C, Wang Z P, Zhang Z M, Ding Z J. Upconversion luminescence of $NaYF_4$:Yb,Er nanocrystals with high uniformity. J. Rare Earths, 2014, 32(9): 802.
10. Judd, B. R. (1962). "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions". Phys. Rev. 127 (3): 750.
11. Ofelt, G. S. (1962). "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions". J. Chem. Phys. 37 (3): 511.
12. M. R. Dousti, G. Y. Poirier, A. S.S. de Camargo, Optical Materials 45 (2015) 185–190.
13. V.V. Utochnikova, Coordination Chemistry Reviews, Volume 398, 2019, 113006.
14. E.D. Zanotto. A bright future for glass-ceramics. American Ceramic Society Bulletin 89 (8) 2010, pp. 19-27.
15. Kawamoto Y, Kanno R, Yokota R, Takahashi M, Tanabe S, Hirao K. Compositional dependence of upconversion luminescence of Er^{3+} in ZrF4 based glasses III. anion substitution effect. J. Solid State Chem., 1993, 103(2): 334.
16. Shojiya M, Takahashi M, Kanno R, Kawamoto Y, Kadono K. Optical transitions of Er^{3+} ions in ZnCl2-based glass. J. Appl. Phys., 1997, 82(12): 6259.
17. Kawamoto Y, Kanno R, Shojiaya M, Kadono K. Structural study of ion-conducting MX-K (or Rb) X-CsX-BaX2 halide glasses (M=Li, Cu or Ag) with single X species (X=Cl, Br or I). J. Non-Cryst. Solids, 1995, 184: 155.
18. Shojiya M, Takahashi M, Kanno R, Kawamoto Y, Kadono K. Upconversion luminescence of Er3+ in CdX2 system glasses (X=Cl, Br, I). Appl. Phys. Lett., 1995, 67: 2453.
19. Kadono K. Takahashi M, Higuchi H, Shojiya M, Ohtsuki T, Kawamoto Y, Peyghambarian N. Frequency upconversion of Er^{3+} in Ga2S3-GeS2-La2S3 glasses. SPIE Proc., 1997, 2996: 25.
20. Auzel F, Pecile D, Morin D. Rare earth doped vitroceramics: new, efficient, blue and green emitting materials for infrared upconversion. J. Electrochem. Soc., 1975, 122(1): 101.
21. Auzel F, Lipinska-Kalita K E, Santa-Cruz P. A new Er^{3+}- doped vitreous fluoride amplification medium with crystal-like cross-sections and reduced inhomogeneous line width. Opt. Mater., 1996, 5(1): 75.
22. Wang Y, Ohwaki J. New transparent vitroceramics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion. Appl. Phys. Lett., 1993, 63(24): 3268.
23. M.H. Crawford, J.J. Wierer, A.J. Fischer, G.T. Wang, D.D. Koleske, G.S. Subramania, M.E. Coltrin, J.Y. Tsao, R.F. Karlicek, Jr. (Rensselaer Polytechnic Institute), in D. L. Andrews, Photonics, Volume 3, Photonics Technology and Instrumentation, John Wiley & Sons, 2015.

24. Y. Liu, D. Tu, H. Zhuab, X. Chen, Chem. Soc. Rev., 42 (2013) 6924-6958.
25. P.C. De Sousa Filho, T. Gacoin, J.P. Boilot, R.I. Walton, O.A. Serra, J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 24062-24074.
26. K.S. Dhoble, J.A. Wani, S.J. Dhoble, Adv. Mater. Lett., 7 (2016) 765-769.
27. Y.P. Fang, A.W. Xu, W.F. Dong, Small, 1 (2005) 967-971.
28. G. Li, C. Zhang, P. Song, P. Zhu, K. Zhu, J. He, J Alloys Compd, 662 (2016) 89-93.
29. F. Rivera-López, P. Babu, L. Jyothi, U.R. Rodríguez-Mendoza, I.R. Martín, C.K. Jayasankar, V. Lavín, Opt Mater, 34 (2012) 1235-1240.
30. M. Lin, Y. Zhao, S. Q. Wang, M. Liu, Z. F. Duan, Y. M. Chen, F. Li, F. Xu, T. J. Lu, Biotechnology Advances 30 (2012) 1551–1561.
31. G. Li, C. Zhang, P. Song, P. Zhu, K. Zhu, J. He, J Alloys Compd, 662 (2016) 89-93.
32. L.A. Boatner, L.A. Keefer, J. Matt Farmer, D. Wisniewski, A. Wojtowicz, in: A. Burger, R.B. James, L.A. Franks (Eds.) Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics VI, Denver, CO, 2004, pp. 73-87.
33. H.E. Townley, Curr. Nanosci., 9 (2013) 686-691.
34. L.A. Boatner, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol 48, 2002.
35. G.R. Lumpkin, T. Geisler-Wierwille, Minerals and natural analogues, in: Comprehensive Nuclear Materials, Elsevier Ltd, 2012, pp. 563-600.
36. J. Allaz, B. Selleck, M.L. Williams, M.J. Jercinovic, American Mineralogist, 98 (2013) 1106-1119
37. M. L. Williams, M. L. Jercinovic, J Struct Geol 24 (2002) 1013–28
38. S. Sadhasivam, N.P. Rajesh, Mater Res Bull, 74 (2016) 117-123.
39. J.E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, RSC, New York, 2005.
40. Lebugle A, Pellé F, Charvillat C, Rousselot I, Chane-Ching J Y, Chem Commun. 2006:606–608.
41. Lim S F, Riehn R, Ryu W S, Khanarian N, Tung C-k, Tank D, Austin R H. Nano Lett. 2006;6:169–174.
42. Wang Z L, Quan Z W, Jia P Y, Lin C K, Luo Y, Chen Y, Fang J, Zhou W, O'Connor C J, Lin J. Chem Mater. 2006;18:2030–2037.
43. Chen Z, Liu Z, Liu Y, Zheng K, Qin W. J Fluorine Chem. 2012;144:157-164.
44. Zhi G, Song J, Mei B, Zhou W. J Alloys Compd. 2011;509:9133-9137.