



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
CURSO DE FÍSICA MÉDICA

ROGÉRIO BUSO DE ANDRADE

**ANÁLISE TÉRMICA E ÓPTICA DE ÍONS DE Nd E Yb EM MATRIZ PANK E
SEUS EFEITOS PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS INOVADORAS**

UBERLÂNDIA - MG

2026

ROGÉRIO BUSO DE ANDRADE

**ANÁLISE TÉRMICA E ÓPTICA DE ÍONS DE Nd E Yb EM MATRIZ PANK E
SEUS EFEITOS PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS INOVADORAS**

Trabalho de Conclusão de Curso, como
requisito obrigatório para a obtenção do
título de Bacharel em Física Médica pela
Universidade Federal de Uberlândia (UFU),
Uberlândia, MG.

Orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido de
Castro Andrade

UBERLÂNDIA - MG

2026

ROGÉRIO BUSO DE ANDRADE

**ANÁLISE TÉRMICA E ÓPTICA DE ÍONS DE Nd E Yb EM MATRIZ PANK E
SEUS EFEITOS PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS INOVADORAS**

Trabalho de Conclusão de Curso, como
requisito obrigatório para a obtenção do
título de Bacharel em Física Médica pela
Universidade Federal de Uberlândia (UFU),
Uberlândia, MG.

Orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido de
Castro Andrade

A banca examinadora, conforme assinaturas abaixo, certifica a adequação deste trabalho
de conclusão de curso para obtenção do grau de Bacharel em Física Médica.

Uberlândia - MG, 22 de maio de 2026

Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade
Orientador

Prof. Dr. John Carlos Mantilla Ochoa
Examinador

Dr. Nilmar Silva Camilo
Examinador

Uberlândia - MG
2026

*“A boa coisa sobre a ciência é que
ela é verdadeira, quer você acredite nela
ou não.”
- Neil deGrasse Tyson, 2012*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família, pelo apoio e incentivo durante minha trajetória acadêmica e na escolha da carreira profissional.

À Popins, pelo apoio e contribuição na construção deste trabalho.

Aos professores da Universidade Federal de Uberlândia, que contribuíram para minha formação acadêmica, por despertarem em mim o interesse pela ciência e pelo conhecimento científico.

Ao meu orientador, pela oportunidade de aprendizado proporcionada no grupo de pesquisa.

Ao Nilmar, pelos ensinamentos, pela orientação no laboratório, pela paciência e pelos inúmeros cafés compartilhados ao longo dessa trajetória.

Por fim, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo incentivo financeiro concedido.

RESUMO

O presente trabalho emprega metodologias termoluminescentes aplicadas a uma matriz vidro fosfato (PANK) dopada com íons terras-raras Nd^{3+} e Yb^{3+} , com o objetivo de determinar as propriedades termo-ópticas do sistema, cujas concentrações, em peso percentual, foram sistematicamente variadas segundo a proporção $x\text{Nd} (4-x)\text{Yb}$, com $x = 0, 1, 2, 3$ e 4 . As análises experimentais consistiram na investigação dos processos de excitação e desexcitação dos elétrons $4f$ dos íons dopantes, por meio da mensuração do pico de luminescência, da proporção de emissão de cada banda e do tempo de desexcitação. Os resultados obtidos possibilitaram a avaliação da dinâmica luminescente, dos processos de transferência de energia entre os íons, do favorecimento das bandas emissivas em função da variação da temperatura e da identificação de potenciais aplicações tecnológicas do material. Dentre as técnicas empregadas, destacam-se as medidas de absorbância, fotoluminescência (PL) e tempo médio de vida.

Palavras-chave: vidro fosfato; fotoluminescência; transferência de energia; aplicações.

ABSTRACT

The present work employs thermoluminescent methodologies applied to a phosphate glass (PANK) matrix doped with Nd^{3+} and Yb^{3+} rare-earth ions, aiming to determine the thermo-optical properties of the system, whose concentrations, in weight percentage, were systematically varied according to the $x\text{Nd} (4-x)\text{Yb}$ ratio, with $x = 0, 1, 2, 3$, and 4 . The experimental analyses consisted of investigating the excitation and de-excitation processes of the $4f$ electrons of the dopant ions through measurements of the luminescence peak, the emission ratio of each band, and the de-excitation lifetime. The obtained results enabled the evaluation of luminescence dynamics, energy transfer processes between the ions, the enhancement of emissive bands as a function of temperature variation, and the identification of potential technological applications of the material. Among the employed techniques, absorbance, photoluminescence (PL), and average lifetime measurements are highlighted.

Keywords: phosphate glass; photoluminescence; energy transfer; applications.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema ilustrativo que evidencia a disposição dos materiais utilizados.	15
Figura 2: Absorbância das amostras 4Nd0Yb e 0Nd4Yb realçando a banda próxima de 532nm.	17
Figura 3: (a) luminescência das amostras variando as concentrações. (b) curva de absorbância da amostra 0Nd4Yb e luminescência da amostra 4Nd0Yb mostrando o “overlap” entre ambas. ...	18
Figura 4: (a) fotoluminescência da amostra 1Nd3Yb de 300 K a 600 K, com intervalos de 50 K. (b) fotoluminescência da amostra 3Nd1Yb de 300 K a 600 K, com intervalos de 50 K. (c) fotoluminescência da amostra 2Nd2Yb de 300 K a 600 K, com intervalos de 50 K. (d) fotoluminescência da amostra 4Nd0Yb de 300 K a 600 K, com intervalos de 50 K.	19
Figura 5: Desconvolução da amostra 2Nd2Yb no intervalo de 800 nm a 1200 nm.	20
Figura 6: Áreas relativas das gaussianas variando a temperatura para cada concentração. (a) 1Nd3Yb (b) 3Nd1Yb (c) 2Nd2Yb (d) 4Nd0Yb	21
Figura 7: Área relativa das gaussianas variando a concentração dos íons	22
Figura 8: Deslocamento dos centros dos picos gaussianos variando a temperatura em diferentes concentrações	23
Figura 9: Deslocamento dos centros dos picos gaussianos variando a concentração a 300 K	24
Figura 10: Variação das larguras gaussianas com a variação da temperatura para as amostras (a) 4Nd0Yb, (b) 3Nd1Yb, (c) 2Nd2Yb e (d) 1Nd3Yb	25
Figura 11: Variação das larguras gaussianas com a mudança da concentração a 300 K	26
Figura 12: (a) tempo de vida médio para os íons analisados com comparação literária. (b) pontos experimentais na escala monologarítmica da amostra 2Nd2Yb	27

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
1.1.	MATRIZ PANK.....	11
1.2.	AS AMOSTRAS ESTUDADAS	112
2.	METODOLOGIA.....	14
2.1.	ABSORBÂNCIA	14
2.2.	FOTOLUMINESCÊNCIA.....	14
2.3.	TEMPO DE VIDA	16
3.	RESULTADOS.....	17
3.1.	ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA	17
3.2.	TEMPO DE VIDA MÉDIO.....	26
4.	CONCLUSÃO	29
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30

1. INTRODUÇÃO

O termo terras-raras (TRs) é utilizado para designar um grupo de elementos da tabela periódica composto pelos lantanídeos, além do escândio e do ítrio. Essa denominação está associada à forma como esses elementos são encontrados na natureza, predominantemente na forma de óxidos metálicos. A exploração desses compostos tornou-se mais expressiva entre os séculos XVIII e XIX, período em que os processos de separação e purificação eram considerados extremamente complexos. Dessa forma, a dificuldade de obtenção desses materiais não estava relacionada à baixa abundância na crosta terrestre, mas às limitações tecnológicas existentes para seu processamento e utilização [1, 3].

Atualmente, os elementos TRs apresentam ampla aplicação em dispositivos tecnológicos, sendo empregados na fabricação de diversos equipamentos de alta tecnologia. Seu uso se destaca tanto pela exploração de propriedades intrínsecas quanto pela capacidade de aprimorar o desempenho de dispositivos já existentes [2].

Neste contexto destacam-se aplicações como a produção de motores de veículos elétricos, cuja elevada eficiência está associada ao uso de ímãs à base de neodímio, praseodímio e disprósio. Esses elementos conferem maior estabilidade magnética, resistência a altas temperaturas e, conseqüentemente, aumento da eficiência energética dos motores [2].

No contexto da física médica e nuclear, os terras-raras também desempenham papel relevante. Alguns desses elementos são empregados em barras de controle de usinas nucleares devido à elevada capacidade de absorção de nêutrons, contribuindo para o controle das reações de fissão. Além disso, os TRs são utilizados na fabricação de lasers e termômetros ópticos, aplicações viabilizadas, respectivamente, pela energia de transição bem definida que em geral é pouco sensível ao ambiente químico que está inserido e pela presença de bandas termicamente sensíveis [7, 8].

No que se refere especificamente aos lantanídeos, a presença da camada eletrônica $4f$ é particularmente relevante, pois está diretamente associada às propriedades luminescentes e magnéticas desses elementos, tornando-os opções interessantes para diversas aplicações tecnológicas. Ademais, as camadas eletrônicas mais externas, $5s$ e $5p$, atuam como mecanismos de blindagem da camada $4f$, preservando suas características mesmo quando os íons são inseridos em diferentes ambientes químicos, uma vez que essas camadas não participam diretamente das ligações químicas com o meio hospedeiro [4].

A camada $4f$ também exerce papel fundamental nas propriedades magnéticas dos lantanídeos devido ao elevado momento angular de spin associado à presença de elétrons desemparelhados. Como existem sete orbitais $4f$ disponíveis, esses elementos podem apresentar alta magnetização e elevada susceptibilidade magnética [6]. A Tabela 1 apresenta os valores do magneton de Bohr efetivo para os elementos terras-raras, cujo aumento contribui diretamente para suas propriedades magnéticas.

Tabela 1: Número do magneton de Bohr calculado e medido para os terras-raras.

CALCULATED AND MEASURED EFFECTIVE MAGNETON NUMBERS p FOR RARE EARTH IONS ^a				
ELEMENT (TRIPLY IONIZED)	BASIC ELECTRON CONFIGURATION	GROUND-STATE TERM	CALCULATED ^b p	MEASURED ^c p
La	$4f^0$	1S	0.00	diamagnetic
Ce	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	2.54	2.4
Pr	$4f^2$	3H_4	3.58	3.5
Nd	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	3.62	3.5
Pm	$4f^4$	5I_4	2.68	—
Sm	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	0.84	1.5
Eu	$4f^6$	7F_0	0.00	3.4
Gd	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	7.94	8.0
Tb	$4f^8$	7F_6	9.72	9.5
Dy	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	10.63	10.6
Ho	$4f^{10}$	5I_8	10.60	10.4
Er	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	9.59	9.5
Tm	$4f^{12}$	3H_6	7.57	7.3
Yb	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	4.54	4.5
Lu	$4f^{14}$	1S	0.00	diamagnetic

Fonte: Ashcroft, Solid State (1976, tabela 31.3).

1.1. MATRIZ PANK

A matriz utilizada neste trabalho consiste em um vidro fosfato, caracterizado pela estrutura amorfa na disposição de seus átomos. Essa matriz recebe a denominação PANK em função de sua composição química, formada por P_2O_5 , Al_2O_3 , Na_2O e K_2O . Sua utilização é justificada pelas propriedades favoráveis ao estudo de íons TRs, dentre as quais se destacam a elevada solubilidade dos lantanídeos sem perda da característica vítrea, a boa resistência química, a baixa temperatura de fusão e a alta transparência óptica na região do visível e do infravermelho próximo. Além disso, os vidros fosfatos apresentam propriedades térmicas interessantes como baixa variação do caminho óptico e da difusividade térmica em função da temperatura, fatores que favorecem medidas experimentais transmitivas [4, 5].

Considerando que parte das medições emprega a matriz como meio de propagação da radiação laser, torna-se essencial um material com boa qualidade óptica e alta transmitância. Nesse contexto, a matriz PANK mostra-se particularmente adequada, uma vez que não apresenta absorção significativa na região do visível e do infravermelho próximo [4, 5].

A produção das amostras foi realizada a partir de uma matriz vítrea com composição nominal $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}35\text{Na}_2\text{O-}5\text{K}_2\text{O}$ (mol%), co-dopada com íons Nd^{3+} e Yb^{3+} , empregando o método de fusão em cadinho de platina. Os reagentes utilizados foram adquiridos da Sigma-Aldrich, com pureza de 99,9% [12].

Foram preparadas cinco amostras, identificadas como $\text{PANK} + x\text{Nd}(4-x)\text{Yb}$, com $x = 0, 1, 2, 3$ e 4 (% em peso). O processo de síntese teve início com a fusão da matriz vítrea PANK em atmosfera ambiente, à temperatura de 1350°C por 30 minutos, seguida de resfriamento rápido até 0°C . Em seguida, o material obtido foi triturado até atingir granulometria média de aproximadamente $53\text{ }\mu\text{m}$ [12].

Os micropós da matriz PANK dopados com íons Nd^{3+} e co-dopados com Yb^{3+} foram então submetidos a uma segunda etapa de fusão em atmosfera de nitrogênio ultrapuro. Esse procedimento foi realizado em três etapas de aquecimento: 300°C durante 24 horas, 1000°C por 15 minutos e 1350°C também por 15 minutos. Após o tratamento térmico, as amostras passaram por resfriamento rápido até 250°C [12].

1.2. AS AMOSTRAS ESTUDADAS

As amostras estudadas foram sintetizadas e cedidas para estudo pelo Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) sob direção do professor Noelio Oliveira Dantas.

A produção das amostras foi realizada a partir de uma matriz vítrea com composição nominal $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}35\text{Na}_2\text{O-}5\text{K}_2\text{O}$ (mol%), co-dopada com íons Nd^{3+} e Yb^{3+} , empregando o método de fusão em cadinho de platina. Os reagentes utilizados foram adquiridos da Sigma-Aldrich, com pureza de 99,9% [9].

Foram preparadas cinco amostras, identificadas como $\text{PANK} + x\text{Nd}(4-x)\text{Yb}$, com $x = 0, 1, 2, 3$ e 4 (% em peso). O processo de síntese teve início com a fusão da matriz vítrea PANK em atmosfera ambiente, à temperatura de 1350°C por 30 minutos, seguida de resfriamento rápido até 0°C . Em seguida, o material obtido foi triturado até atingir granulometria média de aproximadamente $53\text{ }\mu\text{m}$ [9].

Os micropós da matriz PANK dopados com íons Nd^{3+} e co-dopados com Yb^{3+} foram então submetidos a uma segunda etapa de fusão em atmosfera de nitrogênio ultrapuro. Esse procedimento foi realizado em três etapas de aquecimento: 300°C durante 24 horas, 1000°C por 15 minutos e 1350°C também por 15 minutos. Após o tratamento térmico, as amostras passaram por resfriamento rápido até 250°C [9].

2. METODOLOGIA

Para a obtenção dos dados experimentais, foram realizadas três técnicas de caracterização: absorvância, fotoluminescência e tempo de vida. De modo geral, a medida de absorvância permite determinar os comprimentos de onda mais adequados para a o bombeio dos íons de TRs na realização das demais análises. A fotoluminescência, por sua vez, fornece informações sobre a intensidade luminosa emitida em função do comprimento de onda, possibilitando o estudo das emissões às respectivas transições eletrônicas oriundas do TR. Já as medidas de tempo de vida permitem avaliar o processo de desexcitação dos elétrons da camada 4f, fornecendo parâmetros relacionados a taxas de decaimentos radiativos (fótons) e não radiativos (fônons).

2.1. ABSORBÂNCIA

A obtenção do espectro de absorvância foi realizada utilizando uma esfera integradora SHIMADZU modelo ISR-2600 acoplada a um espectrofotômetro comercial SHIMADZU modelo UV-2600i. As medidas de absorvância foram realizadas na faixa espectral de 300 nm a 1400 nm, com intervalo de aquisição de 1 nm, sendo repetidas para todas as concentrações de neodímio e itérbio estudadas.

2.2. FOTOLUMINESCÊNCIA

Para a aquisição dos espectros de fotoluminescência, utilizou-se um laser de estado sólido com comprimento de onda de emissão em 532 nm. Espelhos da THORLABS foram empregados para o redirecionamento do feixe laser através de um *chopper*, dispositivo responsável pela modulação periódica do sinal luminoso, permitindo alternar entre os estados de claro e escuro para o correto funcionamento do *lock-in*.

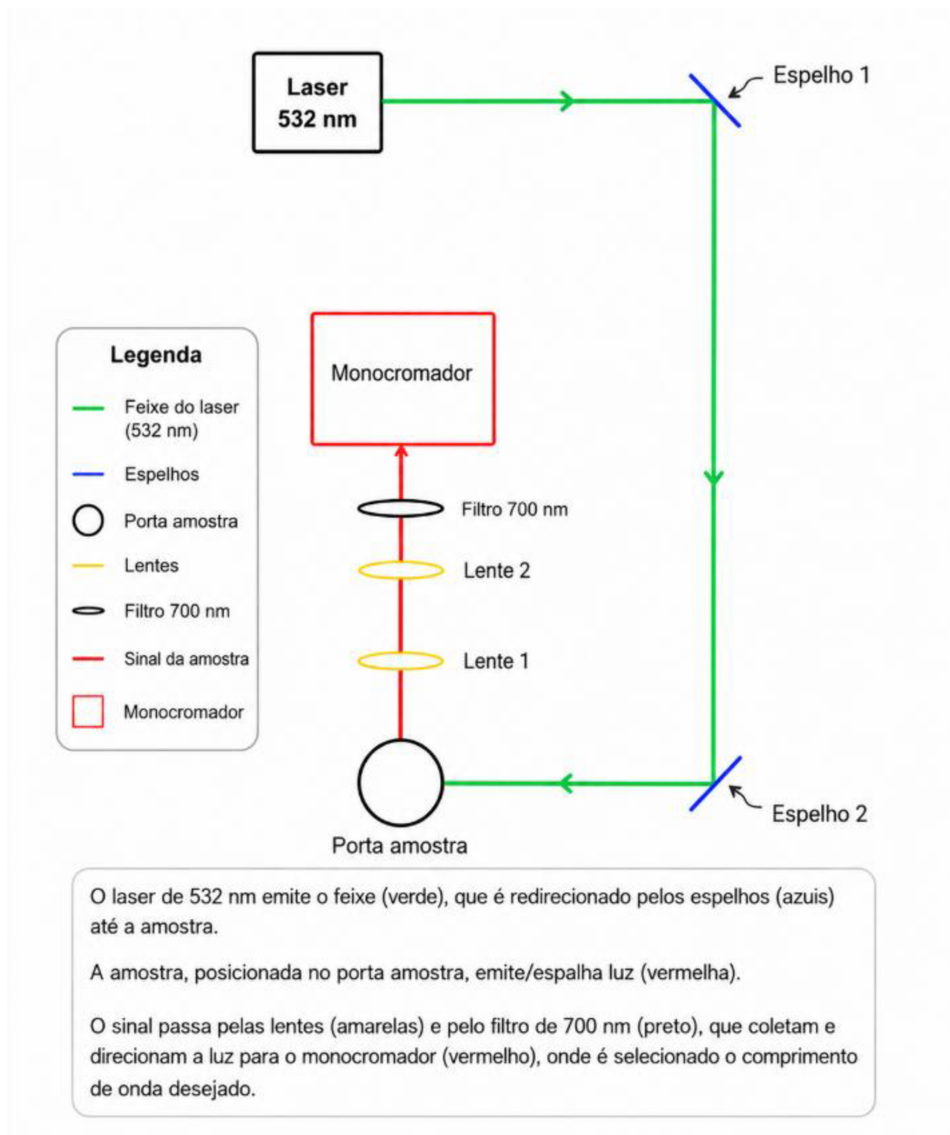
Após a incidência do feixe laser na amostra, duas lentes foram utilizadas para colimar e focalizar a fotoluminescência emitida pelo material na entrada do monocromador Newport.

Em seguida, o sinal luminoso correspondente a cada comprimento de onda selecionado pelo monocromador foi detectado por um detector InGaAs da marca THORLABS e modelo DET10N2. O sinal obtido foi então enviado a um amplificador *lock-in* (*lock-in amplifier*) da STANFORD RESEARCH SYSTEMS, modelo SR530, responsável pela amplificação do sinal por meio da diferença entre o sinal detectado

quando o *chopper* bloqueava o feixe laser (escuro) e quando permitia sua passagem (claro).

O esquema a seguir apresenta, de forma ilustrativa, a disposição experimental dos equipamentos utilizados.

Figura 1: Esquema ilustrativo que evidencia a disposição dos materiais utilizados.



Fonte: Imagem gerada por inteligência artificial.

A partir de um estudo teórico prévio, determinou-se que a faixa espectral mais adequada para a realização das medidas compreende os comprimentos de onda entre 700 nm e 1500 nm, permitindo a obtenção das bandas consideradas relevantes para este trabalho.

2.3. TEMPO DE VIDA

No estudo do tempo de desexcitação, foi utilizado o mesmo laser de 532 nm empregado nas medidas de fotoluminescência. O feixe atravessava um *chopper* e, posteriormente, é redirecionado por espelhos até atingir o suporte onde a amostra está posicionada. Nessa técnica, o *chopper* desempenha papel fundamental de interromper periodicamente o feixe laser, possibilitando a observação do processo de desexcitação da luminescência após a interrupção da excitação.

Após a incidência do feixe na amostra, duas lentes foram utilizadas para colimar e focalizar a luminescência emitida pela amostra no detector de Si da marca THORLABS e modelo DET36A/M, conectado a um osciloscópio KEYSIGHT modelo DSO1014A. O sinal registrado pelo osciloscópio permite a obtenção da intensidade luminosa em função do tempo.

Com o auxílio de um software de aquisição e análise que faz o ajuste dos dados experimentais com exponenciais de decaimento único e duplo. Cada medida é composta por 32 transientes e foi repetida três vezes para todas as concentrações estudadas, de modo a possibilitar a obtenção de valores médios para o tempo de vida experimental dos níveis eletrônicos estudados.

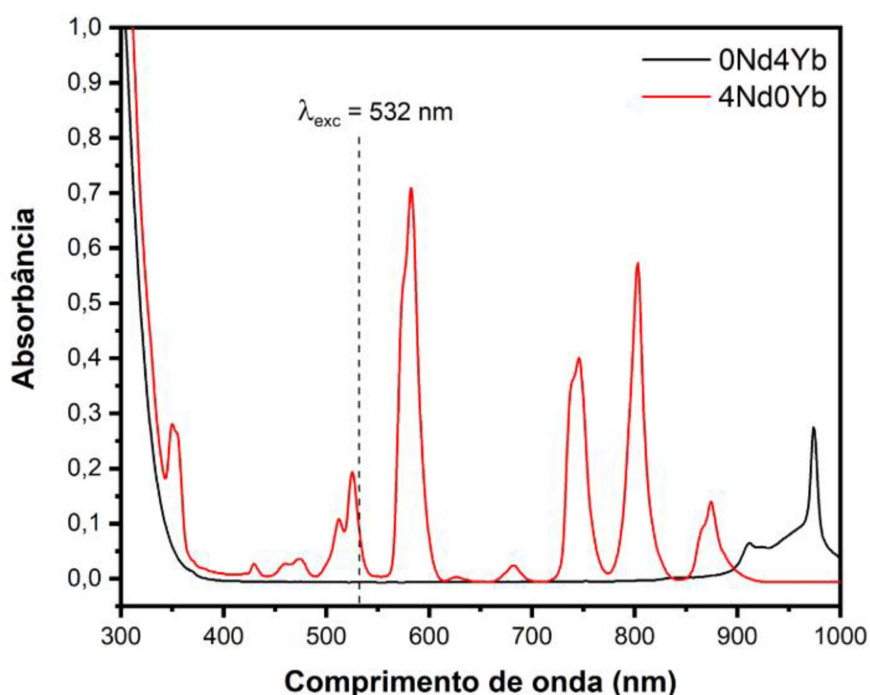
3. RESULTADOS

Com base nas medidas realizadas, foi possível realizar análises qualitativas e quantitativas acerca do comportamento termo-óptico dos íons de TRs na matriz estudada, bem como determinar o comprimento de onda mais adequado para a obtenção dos espectros de fotoluminescência do material. Além disso, os resultados permitiram investigar a ocorrência de processos de transferência de energia entre os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} .

3.1. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA

A partir da análise do espectro de absorbância da amostra 4Nd0Yb, mostrada na Figura 2, determinou-se que, dentre as linhas de luz disponíveis no laboratório, o comprimento de onda de 532 nm era o mais adequado para maximizar o sinal de fotoluminescência do íon de Nd^{3+} . Essa escolha se justifica pelo fato de esse comprimento de onda coincidir com uma das bandas de absorção da amostra e pertencer à região visível do espectro eletromagnético, o que também facilita o alinhamento e a manipulação experimental do feixe laser.

Figura 2: Absorbância das amostras 4Nd0Yb e 0Nd4Yb realçando a banda próxima de 532nm.



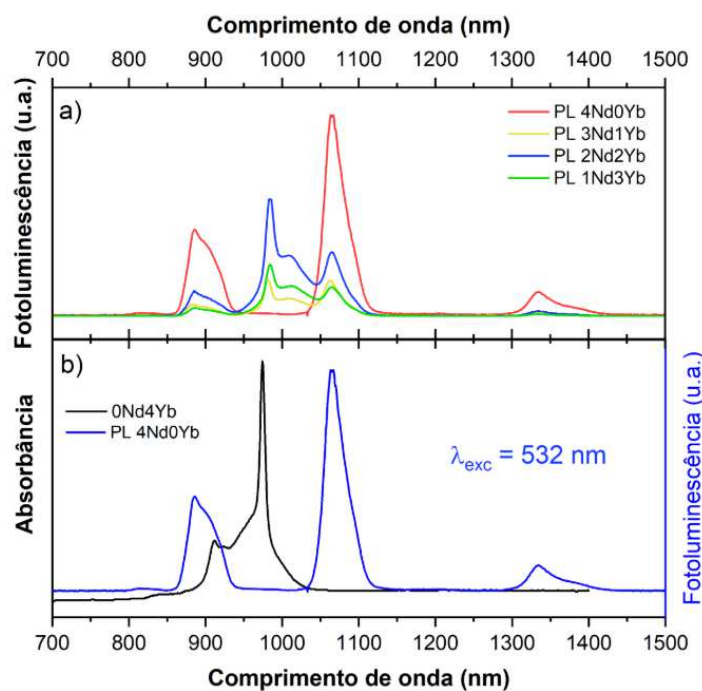
Fonte: Autoria própria.

Ao analisar os espectros de fotoluminescência para as diferentes concentrações da amostra, na Figura 3(a) observa-se a presença de três curvas com perfis semelhantes, diferenciando-se principalmente pela amplitude do sinal próximo do comprimento de onda de 980 nm. Em contrapartida, uma das amostras não apresentou duas bandas de luminescência localizadas entre 980 e 1000 nm devido à ausência de íons de Yb^{3+} .

O aparecimento da banda com pico em 980 nm sugere a ocorrência de transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} . Nesse processo, o laser em 532 nm promove a excitação dos íons de Nd^{3+} , que apresentam bandas de absorção nessa região espectral. Como a emissão luminescente do Nd^{3+} apresenta sobreposição espectral (*overlap*) com as bandas de absorção do Yb^{3+} , ocorre a excitação indireta dos íons de Yb^{3+} , conforme ilustrado na Figura 3(b). Outro aspecto importante observado é o aumento do sinal em 980 nm devido ao aumento da concentração de Yb^{3+} , mas quando a concentração vai para 3% de peso, o sinal diminui. Isso pode ser facilmente explicado devido a redução da população dos íons de Nd^{3+} que no processo de transferência de energia servem como doador.

Cabe destacar que a amostra 0Nd4Yb não apresentou emissão luminescente significativa, exibindo apenas um sinal composto por ruído com intensidade praticamente nula, característica de um sinal correspondente ao sinal de fundo (*background*) experimental.

Figura 3: (a) luminescência das amostras variando as concentrações. (b) curva de absorbância da amostra 0Nd4Yb e luminescência da amostra 4Nd0Yb mostrando o “overlap” entre ambas.

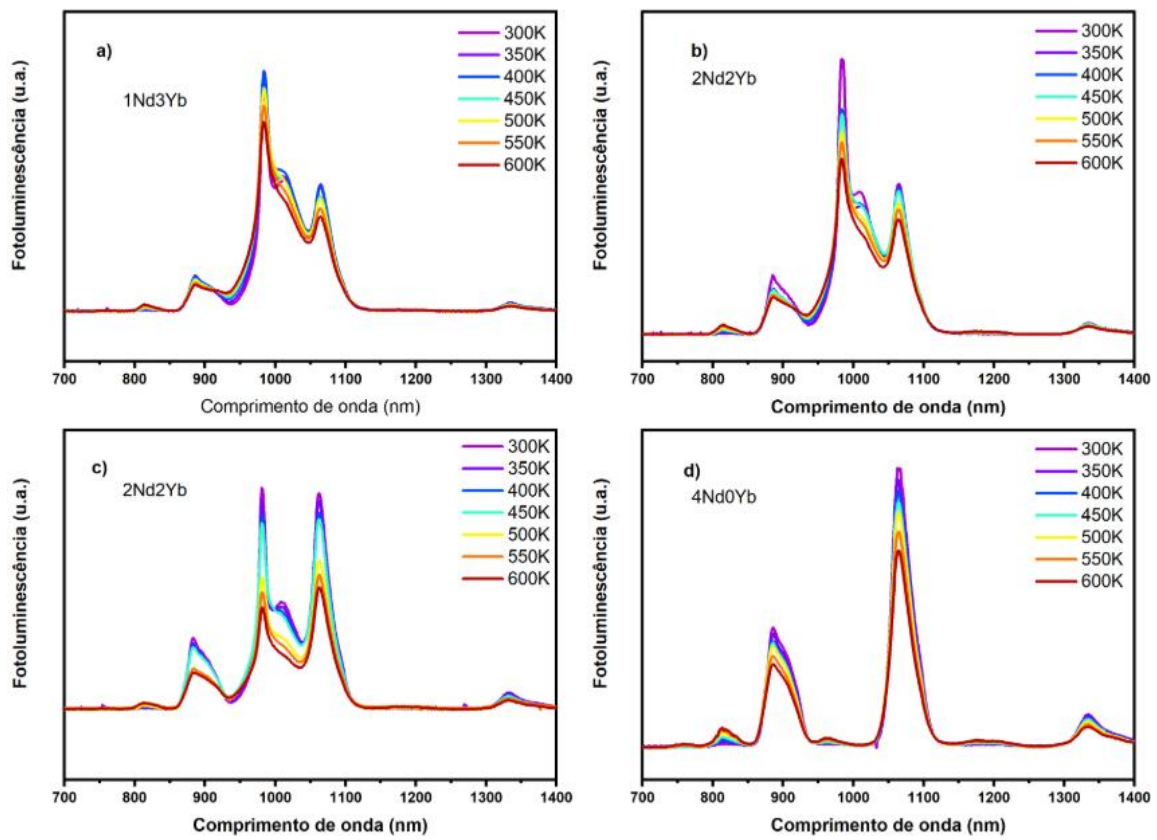


Fonte: Autoria própria.

Após a obtenção das intensidades de fotoluminescência das amostras, foi possível analisar o comportamento espectral em função da variação da temperatura, no intervalo de 300 K a 600 K, com incrementos de 50 K entre cada medida.

A partir desses resultados, tornou-se possível avaliar o comportamento das bandas termicamente ativas, observando as variações na intensidade de luminescência em função da temperatura, conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4: (a) fotoluminescência da amostra 1Nd3Yb de 300 K a 600 K, com intervalos de 50 K. (b) fotoluminescência da amostra 3Nd1Yb de 300 K a 600 K, com intervalos de 50 K. (c) fotoluminescência da amostra 2Nd2Yb de 300 K a 600 K, com intervalos de 50 K. (d) fotoluminescência da amostra 4Nd0Yb de 300 K a 600 K, com intervalos de 50 K.



Fonte: Autoria própria.

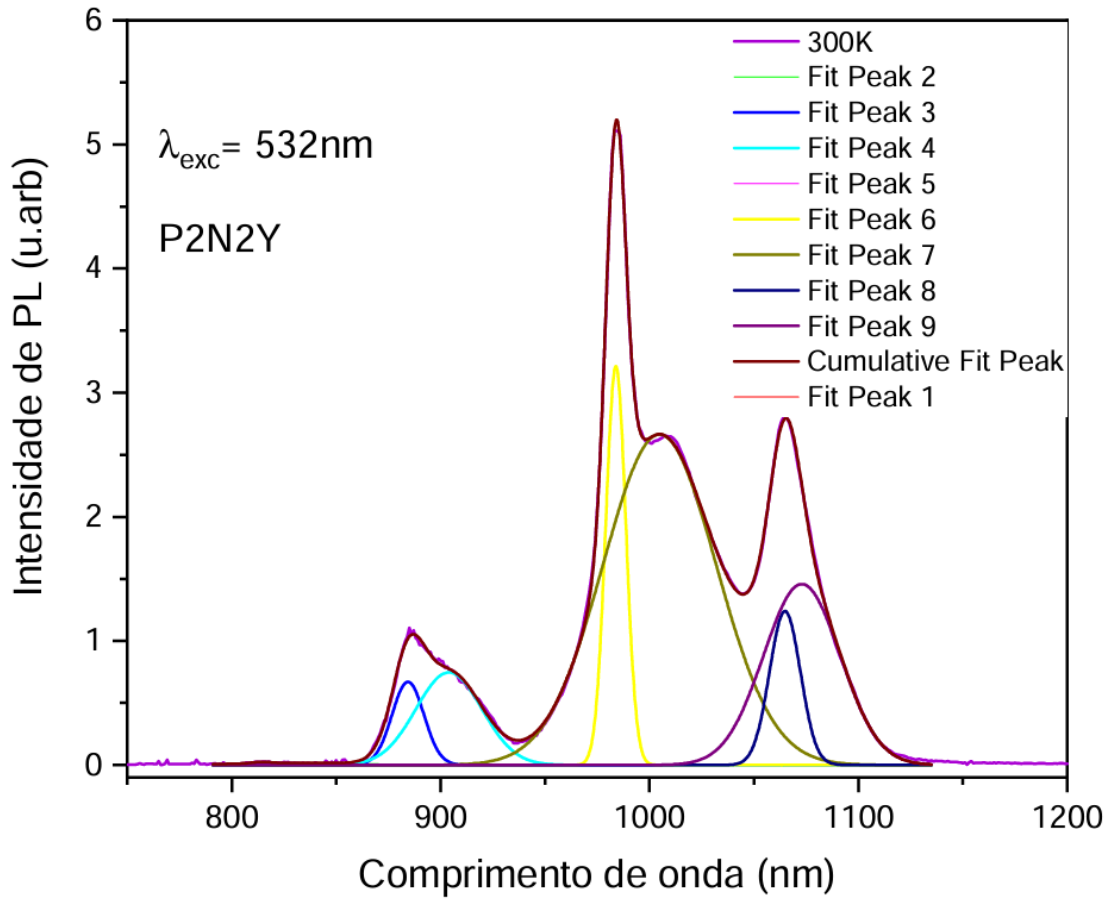
Nota-se em todas as amostras apresentadas na Figura 4 a intensificação da fotoluminescência na região de 810 nm. Isso se deve a um nível energético no íon de Nd^{3+} que pode ser ativado com o aumento da temperatura. É possível notar também uma supressão nos picos do íon de Nd^{3+} localizados em 890, 1064 e 1340 nm, o que é esperado e conhecido, pois com o aumento da temperatura decaimentos multifônon são mais prováveis o que reduz decaimento mediados por fótons que por sua vez reduz a intensidade da emissão do íon. O mesmo comportamento de supressão também é observado para o íon

de Yb^{3+} .

Utilizando o software Origin® para o tratamento dos dados experimentais, foi possível decompor as bandas de fotoluminescência em picos gaussianos por meio do método dos mínimos quadrados, como evidenciado na figura 5. Essa abordagem permitiu analisar a tendência de aumento ou diminuição da intensidade dos picos em função da temperatura e da variação das concentrações dos íons dopantes.

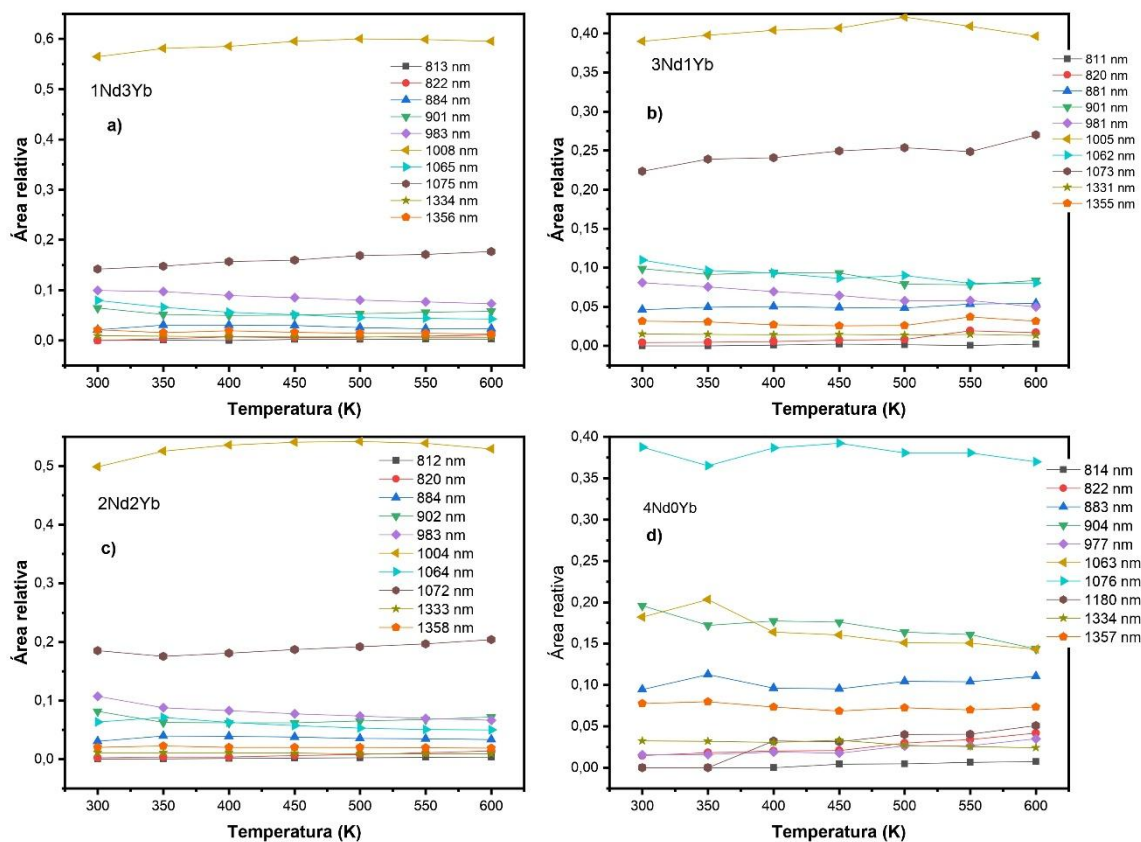
A Figura 6 apresenta a área relativa de cada gaussiana obtida de todos os picos associados à banda de luminescência.

Figura 5: Desconvolução da amostra 2Nd2Yb no intervalo de 800 nm a 1200 nm



Fonte: Autoria própria.

Figura 6: Áreas relativas das gaussianas variando a temperatura para cada concentração. (a) 1Nd3Yb (b) 3Nd1Yb (c) 2Nd2Yb (d) 4Nd0Yb

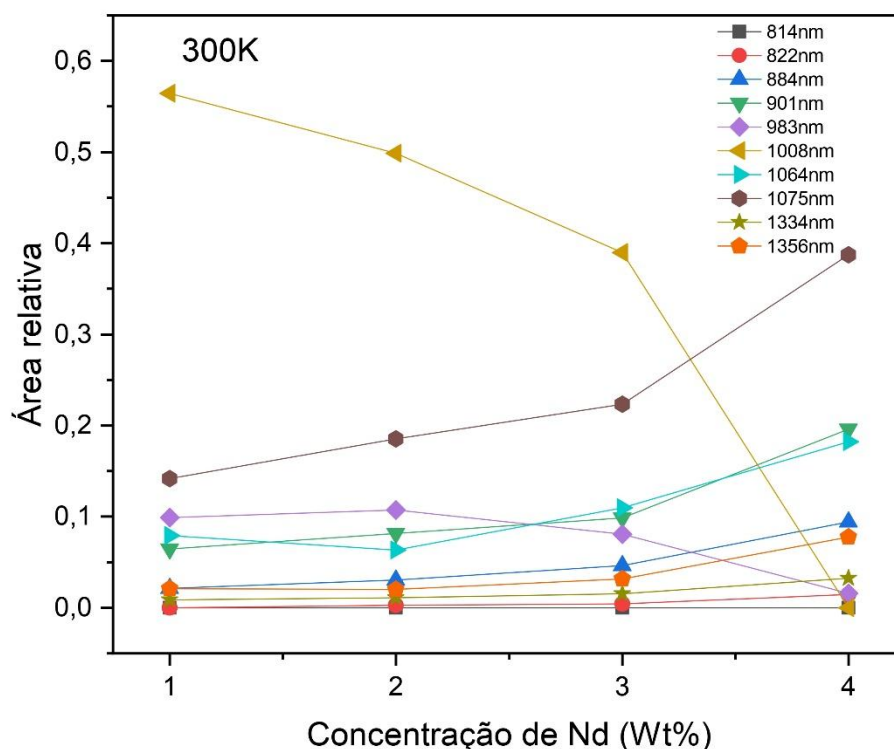


Fonte: Autoria própria.

Analisando as áreas relativas, sutis diferenças são notadas entre a Figura 6(a), Figura 6(b) e Figura 6(c), pois o perfil de emissão é bastante similar, mas há domínio de certas emissões nos espectros observados. Observa-se, por exemplo que na amostra 1Nd3Yb uma contribuição menor da emissão dos picos associados a emissão do Yb^{3+} , o que é esperado, pois como discutido há menos íons doadores do que íons receptores.

Já na Figura 6(d) nota-se que o pico mais intenso está centrado em 1076 nm, pico principal de emissão do Nd^{3+} . Estes resultados complementam os dados apresentados na Figura 4.

Figura 7: Área relativa das gaussianas variando a concentração dos íons.



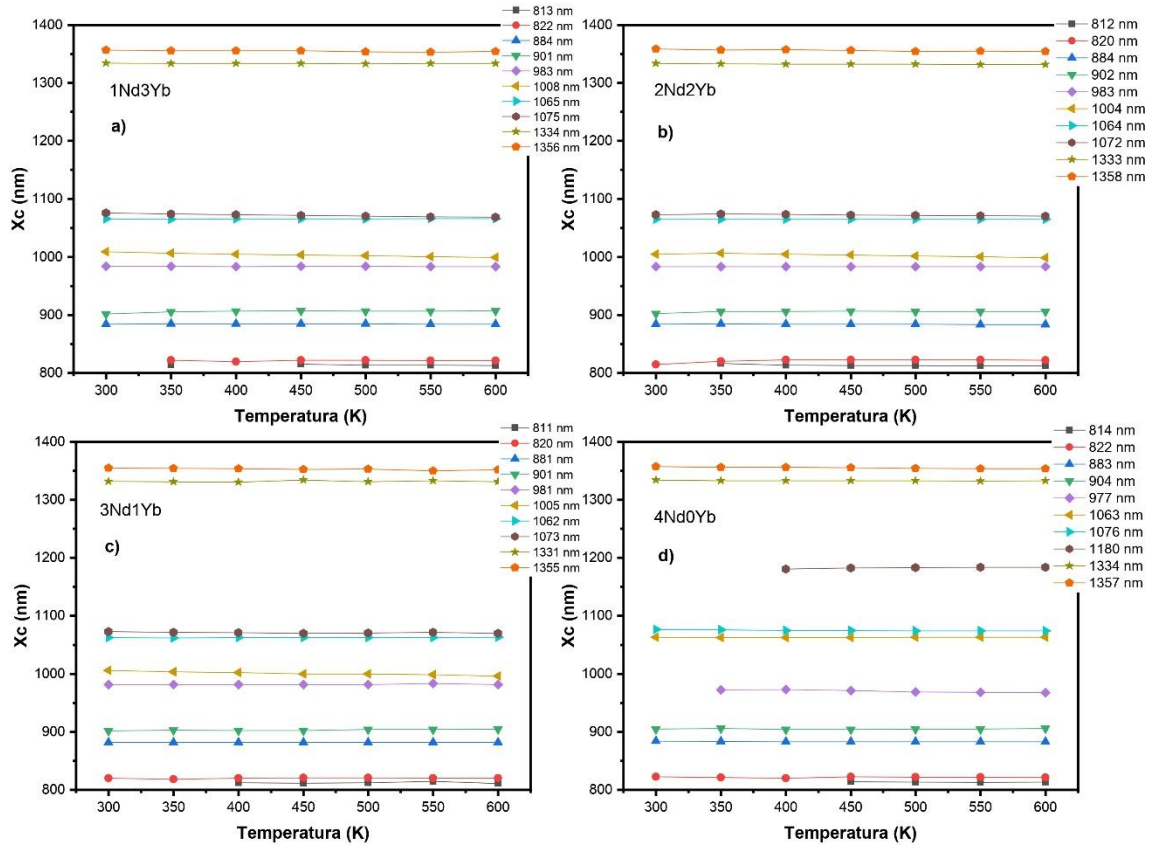
Fonte: Autoria própria.

A Figura 7 que apresenta a evolução das áreas relativas em função da variação das concentrações a temperatura de 300 K, observa-se que os picos localizados em 983 nm e 1008 nm, associados às emissões do itérbio ^[9], apresentam redução de intensidade à medida que a concentração de Yb³⁺ diminui. Como consequência, verifica-se um aumento mais pronunciado nas áreas das bandas associadas ao Nd³⁺ nas amostras com menor presença de Yb³⁺ especialmente na ausência desse íon.

Outros parâmetros relevantes para análise são a posição central dos picos e a largura à meia altura (*Full Width at Half Maximum* — FWHM), que estão relacionadas, respectivamente, a deslocamentos do centro das bandas associadas a alteração da energia de emissão e a simetria dos sítios ocupados pelos íons de TRs na matriz.

Ao avaliar inicialmente a posição central dos picos em função da temperatura e da variação das concentrações, observa-se que não ocorreram deslocamentos significativos das bandas de energia em nenhuma das condições analisadas com o apresentado nas Figura (a), Figura (b), Figura (c) e Figura (d).

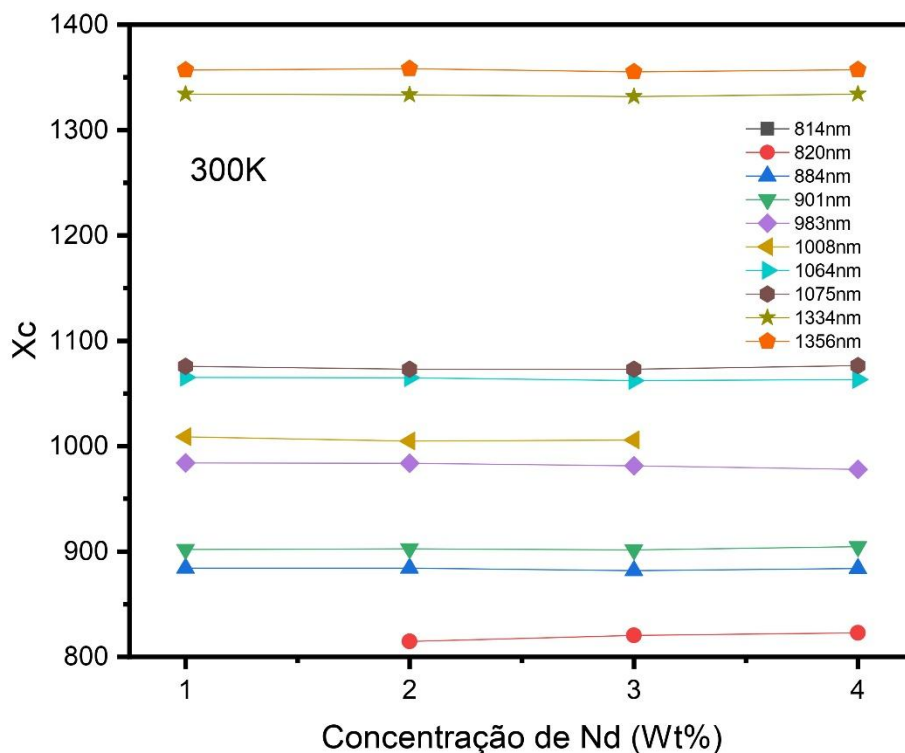
Figura 8: Deslocamento dos centros dos picos gaussianos variando a temperatura em diferentes concentrações.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 8 mostra a evolução da posição do centro das bandas em função da concentração para a temperatura de 300 K. Não há um deslocamento significativo nas bandas observadas, o que é razoável devido a blindagem sofrida pelos elétrons na camada 4f dos TRs.

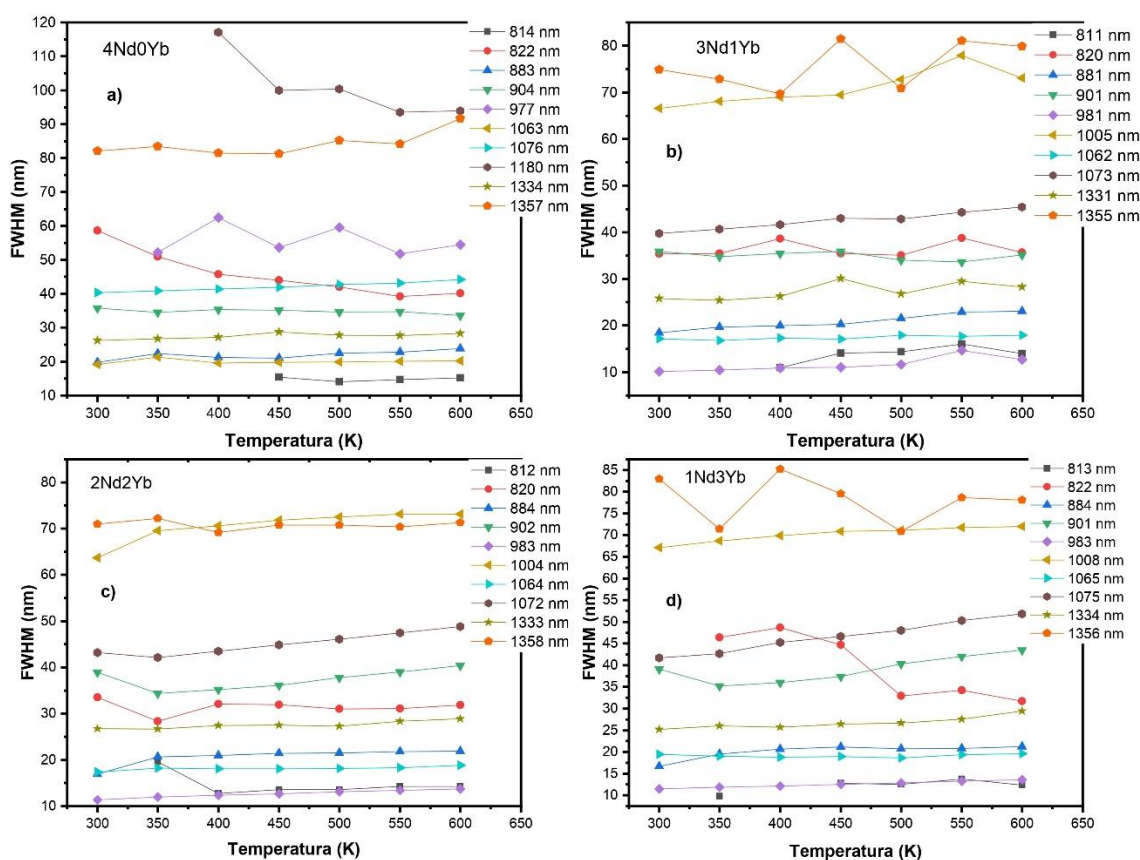
Figura 9: Deslocamento dos centros dos picos gaussianos variando a concentração a 300 K



Fonte: Autoria própria.

Figura 9, observa-se uma variação mais expressiva quando comparada aos parâmetros anteriormente discutidos. Entretanto, essas variações não se mostram significativamente relevantes, pois suas variações são, em geral menores que 10%, além da existência de flutuações dos valores nos próprios ajustes. Diferentemente dos materiais cristalinos, os vidros apresentam maior desordem estrutural e, conseqüentemente, maior assimetria nos sítios ocupados pelos íons dopantes, favorecendo alargamentos espectrais mais pronunciados.

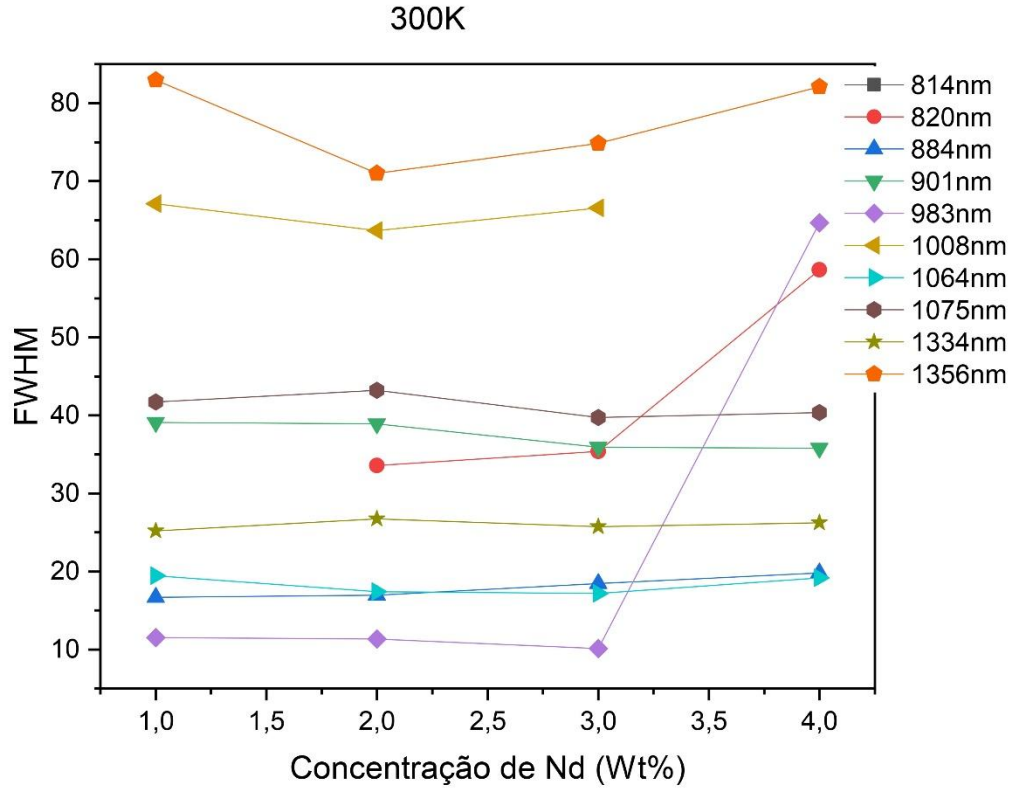
Figura 10: Variação das larguras gaussianas com a variação da temperatura para as amostras (a) 4Nd0Yb, (b) 3Nd1Yb, (c) 2Nd2Yb e (d) 1Nd3Yb.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 10 apresenta FWHM para a temperatura de 300 K com a evolução da concentração de Nd^{3+} . A evolução das larguras não evidencia nenhum aumento expressivo, resultado compatível com o fato de que o ambiente químico onde estão inseridos os íons de TRs não sofre uma mudança expressiva com a variação dos pesos percentuais.

Figura 11: Variação das larguras gaussianas com a mudança da concentração a 300 K.



Fonte: Autoria própria.

3.2. TEMPO DE VIDA MÉDIO

As medidas de tempo de vida fornecem um importante parâmetro relacionado taxas de decaimento radiativo e não-radiativo em materiais optoeletrônicos [10].

Como as amostras contendo itérbio são excitadas indiretamente pela transferência de energia proveniente do neodímio, torna-se necessária a utilização de um modelo de decaimento duplo exponencial para descrever adequadamente o comportamento temporal da luminescência.

Na análise da amostra contendo apenas neodímio, responsável pela transferência de energia para o Yb^{3+} quando presente, bem como pelas emissões em regiões espectrais próximas de 900 nm e 1064 nm [10], foi investigado o tempo de decaimento do nível excitado $^4\text{F}_{3/2}$, e ajustado com a exponencial de decaimento único dado por:

$$I = I_0 + Ae^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

onde I_0 é a intensidade de luminescência no início da medida, τ é o tempo de vida e A é um parâmetro ajustável.

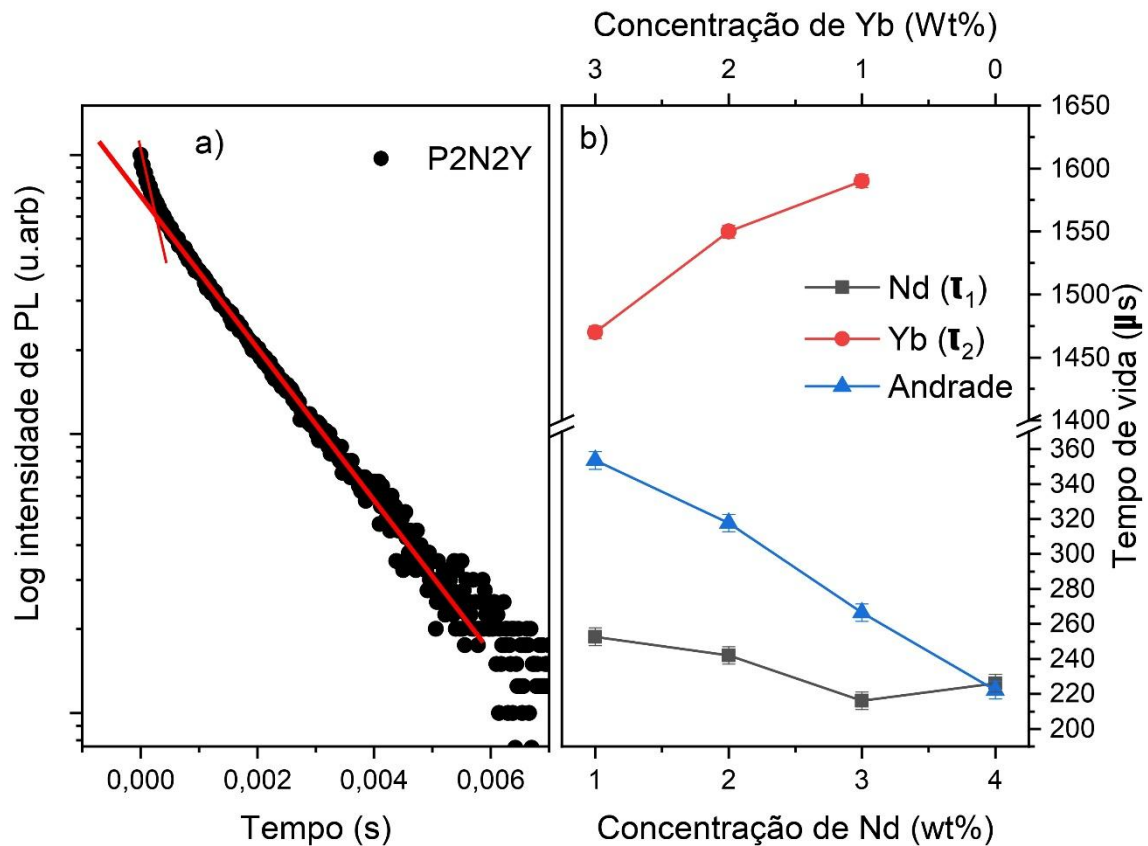
A partir do ajuste por decaimento exponencial único, Equação (1), foi possível determinar um tempo médio de decaimento de $238 \pm 5 \mu s$ para a amostra com concentração de 4 wt% de Nd^{3+} .

Para as amostras dopadas com os dois íons de TRs, foi utilizada uma exponencial de decaimento duplo que contempla decaimentos oriundos de dois níveis eletrônicos diferentes. A equação é expressa por:

$$I = I_0 + A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (2)$$

onde τ_1 e τ_2 correspondem aos tempos de decaimento do Nd^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente, enquanto A_1 e A_2 representam as contribuições relativas de cada emissor para o sinal total observado. Os resultados dos tempos de vida para as amostras estudadas a temperatura ambiente são sumarizados na Figura(a), que também contém os tempos de vida para os íons de Nd^{3+} nesta mesma matriz na ausência do Yb^{3+} extraídos da pesquisa de Andrade *et.al* [11].

Figura 12: (a) tempo de vida médio para os íons analisados com comparação literária. (b) pontos experimentais na escala monologarítmica da amostra 2Nd2Yb.



Fonte: Autoria própria.

Observando a Figura(a), que representa o transiente da intensidade do sinal de fotoluminescência na escala semi-logarítmica, nota-se a presença de duas regiões lineares nos dados experimentais, indicando a existência de dois processos de decaimento na amostra de concentração 2Nd2Yb. Esse comportamento justifica a utilização do ajuste por decaimento duplo exponencial descrito pela Equação (2) devido ao decaimento de níveis distintos originados nos dois diferentes TRs.

Por outro lado, a Figura(b) apresenta os tempos médios de decaimento dos dois íons analisados para as diferentes concentrações estudadas. Além disso, os resultados obtidos foram comparados com valores reportados na literatura para uma matriz de mesma composição dopada apenas com neodímio, sem a presença de itérbio ^[11]. Os resultados mostram uma diferença, nos valores indicando que a presença do Yb³⁺ afeta o ambiente fazendo com que os decaimentos não radiativos aumentem, e como consequência o tempo de vida médio do nível ⁴F_{3/2} do Nd³⁺ seja reduzido.

O íon de Yb³⁺ por sua vez sofre um aumento no tempo de vida médio com a redução proporcional da concentração deste íon. Tal comportamento é observado nos TRs, pois com a redução na concentração dos íons, a probabilidade de transferência entre eles é reduzida devido a maior distância média entre eles.

4. CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, foi possível verificar a transferência de energia dos íons de Nd^{3+} para os íons de Yb^{3+} . As bandas de emissão localizadas entre 800 nm e 850 nm apresentam comportamento termicamente ativo, uma vez que suas intensidades aumentam com o incremento da temperatura. Em contrapartida, as bandas situadas entre 850 nm e 1400 nm apresentaram redução de intensidade, evidenciando a preferência por mecanismos de decaimento não radiativos.

Além disso, foi observada uma diminuição do tempo de vida do Nd^{3+} na presença de Yb^{3+} , indicando que a incorporação do Yb^{3+} influencia os processos de transferência de energia e a dinâmica de desexcitação do sistema. Esse comportamento sugere redução na eficiência quântica da luminescência do íon de Nd^{3+} , quando comparado a outros trabalhos da literatura e isso mostra que a co-dopagem influencia nas propriedades ópticas da matriz PANK dopada com estes terras-raras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SOUSA FILHO, Paulo C. de; SERRA, Osvaldo Antonio. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova*, São Paulo, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140121. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>. Acesso em: 15 jan. 2026.
- [2] SANTOS, Celia Aparecida Lino dos; PANOSSIAN, Zehbour. Revisão bibliográfica sobre metais de terras raras. *Revista IPT: Tecnologia e Inovação*, São Paulo. Disponível em: https://revista.ipt.br/revistaIPT/pt_BR/article/view/34. Acesso em: 11 maio 2026.
- [3] SERRA, Osvaldo Antonio; LIMA, Juliana F. De; SOUSA FILHO, Paulo Cesar de. A luz e as terras raras. *Revista Virtual de Química*, Niterói, v. 7, n. 1, 2015. DOI: 10.5935/1984-6835.20150012. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/664>. Acesso em: 11 maio 2026.
- [4] CAMILO, Nilmar Silva. *Caracterização termo-óptica da matriz PANK dopada com CdS e Nd³⁺*. 2021. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021. DOI: 10.14393/ufu.di.2021.368. Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.368>. Acesso em: 11 maio 2026.
- [5] SILVA FILHO, José Carlos da. Estudo do comportamento atômico no sistema vítreo fosfato PANK em função da razão K₂O/Al₂O₃. 2021. 122 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021. DOI: 10.14393/ufu.te.2021.579. Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.579>. Acesso em: 11 maio 2026.
- [6] ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. *Solid State Physics*. New York: Cengage Learning, 1976.
- [7] MARTINS, Tereza da Silva; ISOLANI, Paulo Celso. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005. DOI: 10.1590/S0100-40422005000100020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100020>. Acesso em: 11 maio 2026.

[8] LOUREIRO, Francisco Eduardo Lapidio et al. *O Brasil e a reglobalização da indústria dos terras raras*. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. Disponível em: https://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1505/1/reglobalizacao_das_TR.pdf.

Acesso em: 11 maio 2026.

[9] ZHOU, Bin; SHI, Baofu; JIN, Dongyuan; LIU, Xudong. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications. *Nature Nanotechnology*, Londres, v. 10, n. 11, p. 924-936, 2015. DOI: 10.1038/nnano.2015.251. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nnano.2015.251>. Acesso em: 11 maio 2026.

[10] ANDRADE, Acácio A.; LOURENÇO, Sidney A.; PILLA, Viviane; SILVA, Anielle C. Almeida; DANTAS, Noelio O. Enhancement of upconversion luminescence in NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Cambridge, v. 16, p. 14216-14226, 2014. DOI: 10.1039/C3CP54206H. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2014/cp/c3cp54206h>. Acesso em: 11 maio 2026.

[11] ANDRADE, Acácio A.; PILLA, Viviane; LOURENÇO, Sidney A.; SILVA, Anielle C. Almeida; DANTAS, Noelio O. Fluorescence quantum efficiency dependent on the concentration of Nd³⁺ doped phosphate glass. *Chemical Physics Letters*, Amsterdã, v. 546, p. 114-118, 2012. DOI: 10.1016/j.cplett.2012.07.062. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.07.062>. Acesso em: 11 maio 2026.

[12] CAMILO, Nilmar S. et al. Study of the optical and structural properties of the phosphate glass doped with CdS nanocrystals and co-doped with Nd³⁺ ions. *Journal of Alloys and Compounds*, [S.I.], v. 864, p. 158126, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838820344893>. Acesso em: 25 maio 2026.