



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**Instituto de Química**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTÔNICAS DO MATERIAL  
FOTOLUMINESCENTE À BASE DE  $\text{SiO}_2$  E  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  TRIPLAMENTE-DOPADO COM  
 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  PARA CONVERSÃO DE ENERGIA**

**THAÍS KARINE DE LIMA REZENDE**

**Dissertação de Mestrado**

**UBERLÂNDIA-MG**

**2021**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**Instituto de Química**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTÔNICAS DO MATERIAL  
FOTOLUMINESCENTE À BASE DE  $\text{SiO}_2$  E  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  TRIPLAMENTE-DOPADO COM  
 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  PARA CONVERSÃO DE ENERGIA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

**Aluna:** Thaís Karine de Lima Rezende

**Orientador:** Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari

**Coorientadora:** Profa. Dra. Renata Cristina de Lima

**Área de Concentração:** Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

**UBERLÂNDIA-MG**

**2021**

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

R467 2021	<p>Rezende, Thaís Karine de Lima, 1995- Avaliação das propriedades fotônicas do material fotoluminescente à base de SiO<sub>2</sub> E Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> triplamente- dopado com Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> para conversão de energia [recurso eletrônico] / Thaís Karine de Lima Rezende. - 2021.</p> <p>Orientador: Jefferson Luis Ferrari. Coorientadora: Renata Cristina de Lima. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: <a href="http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.301">http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.301</a> Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Química. I. Ferrari, Jefferson Luis, 1980-, (Orient.). II. Lima, Renata Cristina de, 1976-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.</p>
--------------	--

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2081



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química  
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 51 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
Telefone: (34) 3239-4385 - [www.cpgquimica.iq.ufu.br](http://www.cpgquimica.iq.ufu.br) - [cpgquimica@ufu.br](mailto:cpgquimica@ufu.br)



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 323, PPGQUI				
Data:	nove de julho de dois mil e vinte e um	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:15
Matrícula do Discente:	11912QMI010				
Nome do Discente:	Thaís Karine de Lima Rezende				
Título do Trabalho:	Avaliação das propriedades fotônicas do material fotoluminescente a base de SiO <sub>2</sub> e Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> triplamente-dopado com Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> /Eu <sup>3+</sup> para conversão de energia				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Materiais contendo terras raras para aplicação em nanobiofotônica e/ou células solares.				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Google Meet, link <https://meet.google.com/hsi-zvyo-teq>, e devido ao limite de tempo disponibilizado pela plataforma, houve a necessidade de migração para o sistema RNP utilizando o link: [meet.google.com/pbv-kwnf-ngc](https://meet.google.com/pbv-kwnf-ngc) a banca designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Edson Nossol, da Universidade Federal de Uberlândia; Renata Danielle Adati, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná e Jefferson Luis Ferrari, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Jefferson Luis Ferrari, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação

interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Jefferson Luis Ferrari, Professor(a) do Magistério Superior**, em 09/07/2021, às 17:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edson Nossol, Professor(a) do Magistério Superior**, em 09/07/2021, às 17:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Danielle Adati, Usuário Externo**, em 09/07/2021, às 17:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2858248** e o código CRC **D9145B1E**.

**Referência:** Processo nº 23117.040574/2021-41

SEI nº 2858248

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço à Deus por ser quem Ele é e por me fazer ser quem eu sou. Agradeço infinitamente porque Seu amor é incondicional e Sua misericórdia dura para sempre.*

*Agradeço ao meu marido Bruno por tanto apoio, infinitos incentivos, por não me deixar desistir e principalmente por acreditar tanto em mim.*

*Aos meus pais Bil e Aurea, e toda a família por me apoiarem em tudo que eu tenho feito.*

*Ao meu orientador Jefferson Luis Ferrari pela paciência inesgotável e dedicação como orientador. Sou eternamente grata por acreditar em mim, por tantos ensinamentos e oportunidades. Você é uma grande inspiração e exemplo de profissional e ser humano.*

*Agradeço também aos professores e colaboradores Renata Cristina de Lima, Helliomar Pereira Barbosa, Karmel de Oliveira Lima, Márcio de Sousa Góes, José Carlos da Silva Filho, Acácio Aparecido de Castro Andrade, Rogéria Rocha Gonçalves e Anielle Christine Almeida Silva. Todos vocês colaboram para o meu crescimento profissional e pessoal.*

*Agradeço imensamente ao Laboratório de Materiais Fotoluminescentes, ao Grupo de Desenvolvimento de Materiais Inorgânicos com Terras Raras (DeMITeR) e Grupo de Química de Materiais Inorgânicos Nanoestruturados (GQMIN).*

*Agradeço aos amigos que fiz durante esse período, em especial Murillo, Samuel e Hellen por deixarem tudo mais leve. Sem vocês eu não saberia metade do que sei.*

*Por fim, agradeço à FAPEMIG, FAPESP, CNPq, Capes e FINEP por todo o suporte financeiro para a execução deste projeto.*

*Muito Obrigada!*

Todo aquele que se dedica ao estudo da ciência chega a convencer-se de que nas leis do Universo se manifesta um Espírito sumamente superior ao do homem, e perante o qual nós, com os nossos poderes limitados, devemos humilhar-nos. (ALBERT EINSTEIN)

## **FORMAÇÃO ACADÊMICA**

### **Graduação**

Bacharelado em Química Industrial pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

Conclusão: junho de 2018.

### **Pós-graduação**

Curso de Pós-graduação Lato sensu em Controle de Qualidade em Processos Alimentícios –

Instituto Federal do Triângulo Mineiro (IFTM), Uberlândia, Minas Gerais. Conclusão: 2020.



## TRABALHOS CIENTÍFICOS ACEITOS/ PUBLICADOS

**DE LIMA, Thaís Karine**; MUSSO, M.; MENEZES, D. Bertoldo. Using Raman spectroscopy and an exponential equation approach to detect adulteration of olive oil with rapeseed and corn oil. Food Chemistry, p. 127454, 2020.

BATISTA, ELISSON ANDRADE; SILVA, ANIELLE CHRISTINE ALMEIDA; **DE LIMA, THAÍS KARINE**; GUIMARÃES, EDER VINICIUS; DA SILVA, RICARDO SOUZA; DANTAS, NOELIO OLIVEIRA. Effect of the location of  $Mn^{2+}$  ions in the optical and magnetic properties of ZnO nanocrystals. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, v. 850, p. 156611, 2021.

FIRMINO, EDUARDA ; DA SILVA OLIVEIRA, LUANA ; BORGES MARTINS, FELIPE CABRAL ; FILHO, JOSÉ CARLOS S. ; BARBOSA, HELLIOMAR PEREIRA ; ANDRADE, ACÁCIO A. ; **KARINE DE LIMA REZENDE, THAÍS** ; DE LIMA, RENATA C. ; COUTO DOS SANTOS, MARCO A. ; GÓES, MÁRCIO SOUSA ; FERRARI, JEFFERSON LUIS . Eu<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing Sr<sup>2+</sup> for application as fingerprinting detector. OPTICAL MATERIALS, v. 114, p. 111018, 2021.

Batista, E.A., Silva, A.C.A., de L. **Rezende, T.K.** et al. Modulating the magnetic-optical properties of Zn<sub>1-x</sub>CoxO nanocrystals with x-content. Journal of Materials Research (2021).

**Rezende, Thaís Karine de Lima**, Soté, William Oliveira, Franca, Eduardo de Faria. Semiempirical study of doping effects in Ag<sup>+</sup> doped wurtzite zinc oxide (ZnO). Journal of Applied Pharmaceutical Sciences, 2021.

## CAPÍTULOS DE LIVROS

Anielle C.A. Silva, Amanda I.S. Barbosa, Alessandra S. Silva, Elisson A. Batista, **Thaís K. de Lima Rezende**, Éder V. Guimarães, Ricardo S. Silva and Noelio O. Dantas. “Diluted Magnetic Semiconductors Nanocrystals: Saturation and Modulation” em "Nanocrystals".

**TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO NA FORMA ORAL**

**Thaís Karine de Lima Rezende,** Marcelo de Assis, Jefferson Luis Ferrari, Renata Cristina de Lima. o trabalho “Síntese rápida de ZnO dopado com ferro e níquel e atividade fotocatalítica. Encontro Virtual de Materiais e Ciência (e Mat&Sci) promovido pelo Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) nos dias 24 e 25 de setembro de 2020.

**TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO NA FORMA DE PAINÉIS**

**LIMA, T. K.;** OLIVEIRA, G. S.; LIMA, R. C. Preparação de nanoestruturas de ZnO dopado com íons  $\text{Fe}^{3+}$ . XXIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - "Elementos Químicos das Minas Gerais". Uberaba, 2019.

**LIMA, Thaís K.;** silva, L.H.F; LOPES, E. M. C. Aplicação de cálculo vetorial na determinação do potencial eletrostático considerando o modelo contínuo do solvente. XIX Semana da Matemática e IX Semana da Estatística. Uberlândia, 2019.

**LIMA, T. K.;** FRANCA, E.F. Semi-empirical study of doping effects in silver (Ag)-doped Wurtzite Zinc Oxide (ZnO). I simpósio de pesquisa e inovação em materiais funcionais. São Carlos, 2019.

**Thaís Karine de Lima Rezende,** Helliomar Pereira Barbosa, Karmel de Oliveira Lima, Rogéria Rocha Gonçalves, Márcio Sousa Góes, Renata Cristina de Lima, Jefferson Luis Ferrari. O mecanismo de conversão de energia no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  triplamente dopado com Terras Raras. I congresso nacional de física, química e engenharia de materiais. São João del-Rei, 2021.

**PARTICIPAÇÃO EM ÓRGÃOS COLEGIADOS**

Membra discente titular do Colegiado do Curso de Especialização em Controle de Qualidade em Processos Alimentícios concomitante do Instituto Federal do Triângulo Mineiro – Campus Uberlândia. 2019 – 2020.

## PREMIAÇÕES

**Thaís Karine de Lima Rezende**, Helliomar Pereira Barbosa, Renata Cristina de Lima, Márcio Sousa Góes, Jefferson Luis Ferrari. A luminescência do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  para possível conversão de energia. Prêmio de excelência em pesquisa IQUFU 2020 durante a 5<sup>a</sup> Semana da Química e 7<sup>o</sup> Workshop da pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, evento realizado online no canal do Youtube PPGQUI UFU entre os dias 19 e 21 de outubro de 2020.

**PARTICIPAÇÃO EM BANCAS**

Avaliador(a) da Feira de Conhecimentos (FEICON), realizada durante a 12ª Semana Multidisciplinar, na data de 23 de outubro de 2019, no IFTM – Campus Uberlândia.

## **PALESTRAS E MINICURSOS MINISTRADOS**

Minicurso "Espectroscopia na Indústria de Alimentos". 17ª Semana Nacional de Ciência e Tecnologia - IFTM Multicampi. 19 a 23/10/2020, Uberaba/MG.

Palestra “Análises espectroscópicas aplicadas à indústria de alimentos”. Disciplina de Tópicos Especiais do Curso de Pós-graduação Lato Sensu em Controle de Qualidade em Processos Alimentícios – IFTM, 28/11/2020, Uberlândia/MG.

Seminário “Difração de Raios-X e o Método de Rietveld” na reunião realizada pelo Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais Inorgânicos com Terras Raras – DeMITeR do Laboratório de Materiais Fotoluminescentes do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. 05/04/2021, Uberlândia/MG.



## RESUMO

Neste trabalho foram realizadas a preparação, caracterização estrutural e espectroscópica dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}\text{/Yb}^{3+}\text{/Eu}^{3+}$ . Os materiais foram obtidos pelo método sol-gel sucedido de tratamento térmico a 900 °C/8 h. Os dados de DRX e refinamento de Rietveld indicaram a formação da estrutura cúbica do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  com grupo espacial Ia3 (206), sendo que o material não dopado apresentou também a formação de 8,24% da fase monoclinica (C2/m). Os resultados de espectroscopia de infravermelho confirmaram a formação do  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  bem como a presença dos dopantes na matriz. A análise de MEV indicou a morfologia em que partículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  são formadas dentro do  $\text{SiO}_2$ . Nos espectros de EDX foram observadas bandas atribuídas à Si, Gd, O, além de Er, Yb e Eu, confirmando a presença dos dopantes nos materiais. Os espectros de excitação apresentaram perfis semelhantes, com bandas relacionadas às transições  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$  e  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$  do íon  $\text{Gd}^{3+}$ , intraconfiguracionais  $4f-4f$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ , além da banda de transferência de carga  $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f^6)$ . No processo de *downconversion*, foram observadas bandas designadas às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  (J: 0 – 4) do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ . Foram obtidos os tempos de vida do estado excitado  $^5\text{D}_0$ . O maior valor de tempo de vida, 2,987 ms para o material SGEYE1, sugere que o material triplamente dopado com  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e 1,0 % em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  é a concentração ideal de  $\text{Eu}^{3+}$ . No processo de *upconversion*, em todos os espectros foram observadas bandas atribuídas às transições  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ . Com base nos melhores resultados de fotoluminescência, o material SGEYE1 foi submetido à espectroscopia de luminescência sob excitação simultânea em 247,50 e 980,00 nm. Observou-se os processos de *downconversion* e *upconversion* simultaneamente devido ao aparecimento de bandas de emissão relacionadas com as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  (J: 0 – 4) do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , e  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ .

**Palavras-Chave:** Fotoluminescência; Terras Raras; *Upconversion*; *Downconversion*; Excitação dupla UV/IV.

## ABSTRACT

This work reports the preparation, structural and spectroscopic characterization of the  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}\text{/Yb}^{3+}\text{/Eu}^{3+}$  materials. The materials were successfully obtained by the sol-gel method after heat treatment at  $900\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ h}$ . The XRD and Rietveld refinement data indicated the formation of the cubic structure of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  with spatial group Ia3 (206); the undoped sample also showed the formation of 8.24% of the monoclinic phase (C2/m). Infrared spectroscopy results confirmed the formation of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  as well as the presence of dopants in the matrix. SEM micrographs indicated a system in which  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  are dispersed in  $\text{SiO}_2$ . The EDS analysis showed peaks related to Si, Gd, O, in addition to Er, Yb and Eu, confirming the doping. The excitation spectra showed similar profiles, with bands assigned to transitions  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$  and  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$  of the  $\text{Gd}^{3+}$  ion, intraconfigurational  $4f - 4f$   $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  (J: 0 – 4) of  $\text{Eu}^{3+}$  transitions and  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$  of  $\text{Er}^{3+}$  ion, in addition to the  $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f^6)$  charge transfer band. In the downconversion process, bands related to the transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  (J: 0 – 4) of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion,  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  and  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) were observed. The  $^5\text{D}_0$  excited state lifetimes were calculated for all samples at different excitation wavelengths. The material SGEYE1 presented the highest lifetime value of 2.987 ms, suggesting that the tri-doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  and 1.0 mol% of  $\text{Eu}^{3+}$  sample is the best concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  for the  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  system. In the upconversion process, bands were observed in all spectra related to  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  and  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transitions of  $\text{Er}^{3+}$  ion. Based on the best results of downconversion and upconversion, the SGEYE1 material was subjected to luminescence spectroscopy under simultaneous excitation at 247.50 and 980.00 nm. Both DC and UC phenomena were noted simultaneously with the presence of emission bands related to  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  (J: 0 – 4) transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  ion, and  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  and  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transitions of  $\text{Er}^{3+}$  ion.

**Key-Words:** Photoluminescence; Rare Earths; Upconversion; Downconversion; Double UV/IR excitation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de níveis de energia dos íons Terras Raras (3+) baseado nos sistemas TROCl e TROBr.....	28
Figura 2 - Diagrama de níveis de energia do íon $\text{Er}^{3+}$ .....	30
Figura 3 - Diagrama de níveis de energia do íon $\text{Yb}^{3+}$ .....	31
Figura 4 - Diagrama de níveis de energia do íon $\text{Eu}^{3+}$ .....	32
Figura 5 - Diagrama de Jablonski. Processos radiativos e não-radiativos representados por linha sólida e linha tracejada, respectivamente. ....	39
Figura 6 - Mecanismos de downconversion envolvendo dois íons lantanídeos.....	42
Figura 7 – Mecanismos de upconversion envolvendo $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ . (A) Absorção de Estado Excitado (AEE) e (B) Transferência de energia (TE) do upconversion. ....	44
Figura 8 - Espectro da luz solar associada com os rendimentos de absorção de uma célula solar de Si.....	47
Figura 9- Fluxograma representativo da obtenção dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.....	51
Figura 10 - Difrátogramas dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.....	53
Os índices são únicos e variam de acordo com o perfil do material refinado, ainda assim, os valores dos índices deste trabalho estão de acordo com os encontrados na literatura para o $\text{Gd}_2\text{O}_3$ <sup>154-156</sup> .Figura 11 - Gráfico final de Rietveld para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	55
Figura 12 – Representação das estruturas cúbicas (Ia3) e monoclinica (C2/m) do óxido de gadolínio.....	59
Figura 13 - Espectros vibracionais de absorção na região no infravermelho dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	60
Figura 14 – Imagens de MEV dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	62
Figura 15 - Espectros de EDX dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	64

Figura 16 - Espectros de excitação materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, $\lambda_{em} = 537,00$ nm, registrados em temperatura ambiente. ....	66
Figura 17 - Espectros de excitação materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, $\lambda_{em} = 553,00$ nm, registrados em temperatura ambiente. ....	66
Figura 18 - Espectros de excitação materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, $\lambda_{em} = 562,00$ nm, registrados em temperatura ambiente. ....	67
Figura 19 – Espectros de excitação materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, $\lambda_{em} = 610,00$ nm, registrados em temperatura ambiente. ....	67
Figura 20 - Espectros de emissão materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, registrados em temperatura ambiente, sob excitação em 242,00; 247,25; 247,50 nm. ....	69
Figura 21 - Espectros de emissão materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, registrados em temperatura ambiente, sob excitação em 274,00 nm...	70
Figura 22 - Espectros de emissão materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, registrados em temperatura ambiente, sob excitação em 379,00; 394,00 nm. ....	71
Figura 23 - Espectros de emissão materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, registrados em temperatura ambiente, sob excitação em 521,00 nm...	72
Figura 24 - Diagramas de níveis de energia parcial para a matriz $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}$ , bem como mecanismos de transferência de energia.....	74
Figura 25 - Curva de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ do íon $\text{Eu}^{3+}$ para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 247,50 nm e emissão fixada em 610,00 nm. ....	77
Figura 26 - Curva de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ do íon $\text{Eu}^{3+}$ para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 274,50 nm e emissão fixada em 610,00 nm. ....	78
Figura 27 - Curva de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ do íon $\text{Eu}^{3+}$ para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 379,00; 394,00 nm e emissão fixada em 610,00 nm.....	80

Figura 28 - Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ do íon $\text{Eu}^{3+}$ para os Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ do íon $\text{Eu}^{3+}$ para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 521,00 nm e emissão fixada em 610,00 nm. ....	81
Figura 29 - Diagrama de cores dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 242,00; 247,50 nm. ....	84
Figura 30 - Diagrama de cores dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 274,50 nm. ....	84
Figura 31 - Diagrama de cores dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 379,00; 394,00 nm. ....	85
Figura 32 - Diagrama de cores dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 521,00 nm. ....	85
Figura 33 - Espectro de emissão no visível ( <i>upconversion</i> ) de SGEY obtido pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	87
Figura 34 - Espectro de emissão no visível ( <i>upconversion</i> ) do material SGEYE01, obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	88
Figura 35 - Espectro de emissão no visível ( <i>upconversion</i> ) do material SGEYE1, obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	89
Figura 36 - Espectro de emissão no visível ( <i>upconversion</i> ) do material SGEYE3, obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	90
Figura 37 - Espectro de emissão no visível ( <i>upconversion</i> ) do material SGEYE5, obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	91
Figura 38 - Espectro de emissão no visível ( <i>upconversion</i> ) do material SGEYE7, obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	92
Figura 39 - Fótons envolvidos no <i>upconversion</i> dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	94
Os mecanismos propostos estão apresentados no diagrama parcial de níveis de energia da Figura 40. Figura 40 - Representação do diagrama parcial de níveis de energia para o $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}$ .....	95

Figura 41 - Diagrama de cores do material SGEY obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	98
Figura 42 - Diagrama de cores do material SGEYE01 obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	98
Figura 43 - Diagrama de cores do material SGEYE1 obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	99
Figura 44 - Diagrama de cores do material SGEYE3 obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	99
Figura 45 - Diagrama de cores do material SGEYE5 obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	100
Figura 46 - Diagrama de cores do material SGEYE7 obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. ....	100
Figura 47 - Espectros de emissão no visível do material SGEYE1 obtido pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, com excitação dupla em 247,50 e 980,00 nm, com potência de 100 a 1400 mW. ....	102
Figura 48 – Diagrama de níveis de energia parcial para a matriz SiO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> e Eu <sup>3+</sup> , bem como mecanismos de transferência de energia. ....	104
Figura 49 - Espectros de emissão no visível do material SGEYE1 obtido pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, com excitação dupla em 247,50 e 980,00 nm, com potência de 100 a 1400 mW, apresentado com intensidade normalizada. ....	105
Figura 50 - Espectros de emissão no visível do material SGEYE1 obtido pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, com excitação dupla em 247,50 e 980,00 nm, com potência de 500 a 800 mW, apresentado com intensidade normalizada e relação entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . ....	106
Figura 51 - Espectro de emissão no visível do material SGEYE1 obtido pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, com excitação em 980,00 nm – 700 mW (A), 247,50 nm (B) e simultaneamente excitado em 247,50 e 980,00 nm – 700 mW (C). O <i>inset</i> apresenta o diagrama de cromaticidade dos espectros apresentados. ....	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Raios iônicos dos íons TR com diferentes números de coordenação (NC), e configuração eletrônica do nível fundamental.....	29
Tabela 2 – Concentrações de dopagens e código dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.....	49
Tabela 3 - Reagentes utilizados na preparação dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.....	50
Tabela 4 - Índices de qualidade e parâmetros de rede obtidos pelo Refinamento de Rietveld para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.....	57
Tabela 5 - Razão da intensidade das emissões relacionadas com as transições ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ )/( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) do íon $Eu^{3+}$ . ....	75
Tabela 6 - Tempo de vida do estado excitado $^5D_0$ para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 247,50 nm e emissão fixada em 610,00 nm.....	77
Tabela 7 - Tempo de vida do estado excitado $^5D_0$ para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 274,50 nm e emissão fixada em 610,00 nm, com decaimento exponencial de primeira ordem.....	78
Tabela 8 - Tempo de vida do estado excitado $^5D_0$ os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 379,00; 394,00 nm e emissão fixada em 610,00 nm.....	80
Tabela 9 - Tempo de vida do estado excitado $^5D_0$ para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 521,00 nm e emissão fixada em 610,00 nm, com decaimento exponencial de segunda ordem. ....	81
Tabela 10 - Coordenadas (x,y) de cromaticidade CIE para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em diferentes regiões.....	83
Tabela 11 - Valores de X e Y com base nos diagramas CIE para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.....	97

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AEE - Absorção de Estado Excitado

AEF – Absorção de Estado Fundamental

BTC – Banda de transferência de Carga

CIE - Commission internationale de l'éclairage (Comissão Internacional de L'Eclairage)

CW – Continuous Wave (Laser contínuo)

DC – *Downconversion*

DE – Dipolo elétrico

DM – Dipolo magnético

DRX – Difractometria de raios X

ECE – Eficiência de conversão de energia

FL – Espectroscopia de Fotoluminescência

GIMavFUN - Grupo Interdisciplinar em Materiais Avançados e Funcionais

GSAS - General Structure Analysis System

IV - Infravermelho

IVTF – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier

LED – Light Emitting Diode (Diodo emissor de luz)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MOS - Metal-Óxido-Semicondutor

NC - Número de coordenação

OA – Orbitais atômicos

OM - Orbitais moleculares

RC – Relaxação Cruzada

TE – Transferência de Energia

TEC - Transferência de Energia Cooperativa

TEOS – Tetraetil ortosilicato

TR – Terras raras

UC – *Upconversion*

UNILA - Universidade Federal da Integração Latino-Americana

UV – Ultra Violeta



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	27
1.1. Terras raras .....	27
1.2. Considerações sobre íons Terras raras .....	27
1.2.1. Íon $\text{Er}^{3+}$ .....	29
1.2.2. Íon $\text{Yb}^{3+}$ .....	30
1.2.3. Íon $\text{Eu}^{3+}$ .....	31
1.3. Métodos de síntese de materiais contendo Terras raras .....	32
1.4. Espectroscopia de Luminescência de íons Terras raras .....	34
1.4.1. Regras de Seleção .....	35
1.4.2. Transições de dipolo elétrico (DE) .....	35
1.4.3. Transições de dipolo magnético (DM).....	36
1.4.4. Transições da Banda de Transferência de Carga (BTC).....	37
1.5. Luminescência de íons terras raras .....	38
1.6. Downconversion e Upconversion .....	41
1.6.1. Sensibilização em compostos de Terras raras .....	45
1.7. Aplicação em célula solar.....	46
2. OBJETIVOS .....	48
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	49
3.1. Obtenção dos materiais .....	49
3.2. Técnicas de caracterização .....	51
3.2.1. Difratomia de raios X (DRX) e Método de Refinamento de Rietveld ...	51
3.2.2. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) .....	52
3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) .....	52
3.2.4. Espectroscopia de Fotoluminescência (FL) .....	52
4. CARACTERIZAÇÃO .....	53
4.1. Difratomia de raios X (DRX) e Método de Refinamento de Rietveld .....	53
4.2. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) .....	60

4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX).....	61
5. PROPRIEDADES LUMINESCENTES .....	65
5.1. Downconversion .....	65
5.1.1. Espectros de Excitação.....	65
5.1.2. Espectros de Emissão.....	68
5.1.3. Tempo de vida do estado excitado ( $\tau$ ).....	77
5.1.4. Diagramas de Cromaticidade .....	82
5.2. Upconversion.....	87
5.2.1. Espectros de emissão .....	87
5.2.2. Diagrama de Cromaticidade – upconversion .....	96
5.3. Excitação dupla.....	101
6. CONCLUSÕES .....	108
7. REFERÊNCIAS.....	109

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Terras raras

As Terras raras (TR), Sc, Y, La–Lu, formam um grupo distinto de elementos que incluem os lantanídeos, Ln (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) caracterizados por conter uma camada  $4f^N$  completa, parcialmente preenchida ou vazia e apresentam propriedades químicas muito semelhantes<sup>1,2</sup>.

Quanto ao termo “Terras raras”, é uma nomenclatura antiga em que “terras” era usado para se referir a elementos obtidos a partir de óxidos e “raras” deriva principalmente da dificuldade de separação, e não diz respeito a abundância em si. Os elementos TR menos abundantes na crosta terrestre Tm (0,5 ppm) e Lu (0,8 ppm) são mais abundantes que elementos como Ag (0,07 ppm) e Bi (0,008 ppm)<sup>3,4</sup>. Os elementos TR que compreendem do cério (Ce) ao gadolínio (Gd) são também conhecidos como “Terras raras leves”. E os elementos que estão localizados do térbio (Tb) ao lutécio (Lu) são conhecidos como “Terras raras pesadas”<sup>5</sup>.

Materiais contendo íons de terras raras têm um papel importante no desenvolvimento em diferentes campos de aplicações, como em telecomunicações<sup>6</sup>, áreas químicas<sup>7,8,9</sup>, biomédicas<sup>10,11</sup>, forense<sup>12,13,14</sup>, em dispositivos para conversão de energia<sup>15</sup>, e outros<sup>15,16</sup>.

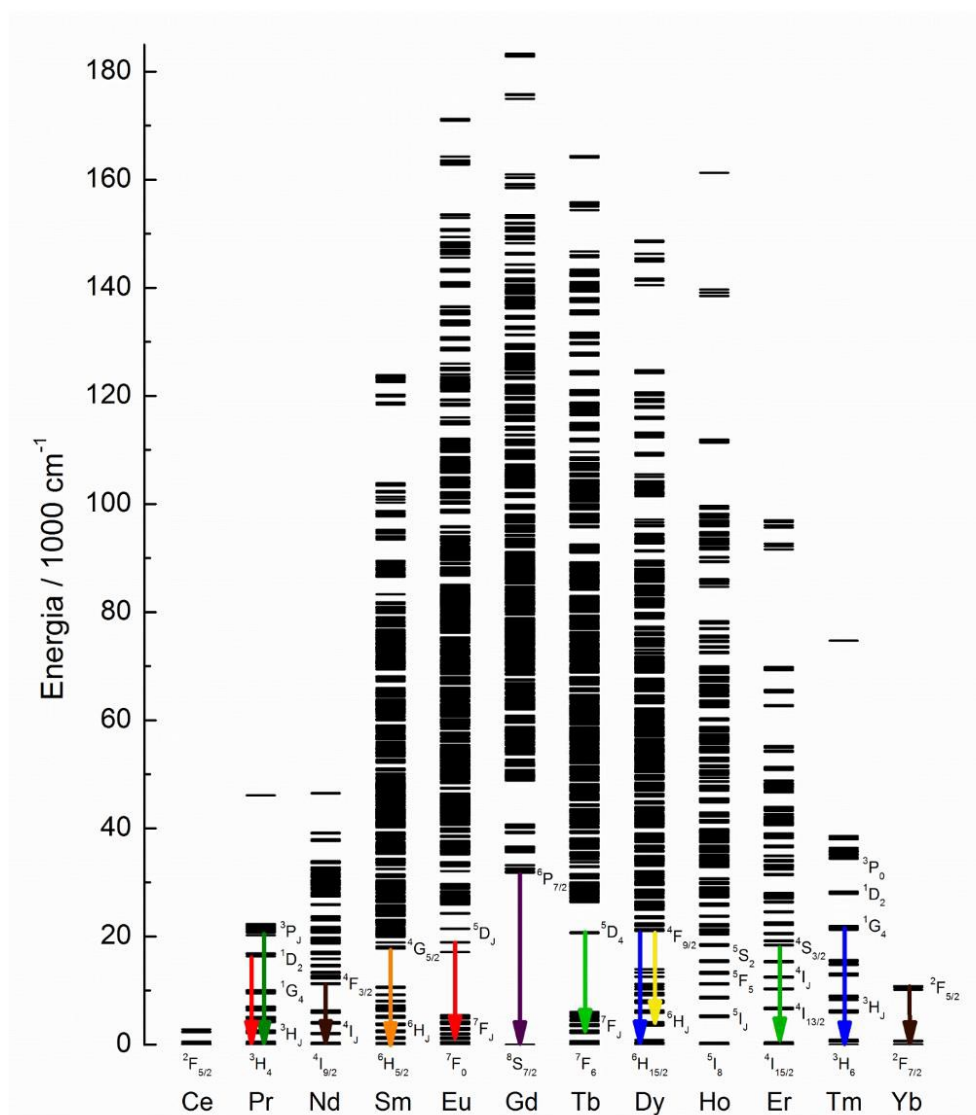
### 1.2. Considerações sobre íons Terras raras

As TR podem apresentar três estados de oxidação: 2+, 3+ e 4+, sendo o trivalente o mais estável devido aos seus baixos valores para os primeiros potenciais de ionização, com configuração eletrônica  $[Xe]4f^N$  (com N entre 1 e 14)<sup>17–19</sup>.

Os íons TR apresentam propriedades espectroscópicas muito peculiares, sendo a principal característica o orbital  $4f^N$  blindado do ambiente químico pelos orbitais mais externos  $5s^2$  e  $5p^6$ , leva ao comportamento das transições f-f advindas dos subníveis  $2S+1L_J$  Figura 1. Fazendo com que os elétrons  $4f^N$  sofram uma influência muito pequena do campo ligante<sup>20,21</sup>.

A blindagem imperfeita entre elétrons 4f provoca um aumento da carga nuclear efetiva ( $Z^*$ ) do  $La^{3+}$  ao  $Lu^{3+}$ <sup>17,18,22</sup>. Assim, observa-se nesses elementos a chamada contração lantanídica, como pode ser observado nos valores apresentados na Tabela 1<sup>23</sup>.

Figura 1 - Diagrama de níveis de energia dos íons Terras Raras (3+) baseado nos sistemas TROCl e TROBr.



Fonte: Adaptação de <sup>24</sup> apud <sup>25</sup>.

Tabela 1 - Raios iônicos dos íons TR com diferentes números de coordenação (NC), e configuração eletrônica do nível fundamental.

TR <sup>3+</sup>	Raio Iônico/Å (NC)				Nível Fundamental
	(6)	(7)	(8)	(9)	
La	1,032	1,10	1,160	1,216	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>
Ce	1,010	1,07	1,143	1,196	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>
Pr	0,990	-	1,126	1,179	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>
Nd	0,983	-	1,109	1,163	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>
Pm	0,970	-	1,093	1,144	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>
Sm	0,958	1,02	1,079	1,132	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>
Eu	0,947	1,01	1,066	1,120	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>
Gd	0,938	1,00	1,053	1,107	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>
Tb	0,923	0,98	1,040	1,095	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>
Dy	0,912	0,97	1,0270	1,083	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>
Ho	0,901	-	1,015	1,072	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>
Er	0,890	0,945	1,004	1,062	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
Tm	0,88	-	0,994	1,052	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>
Yb	0,868	0,925	0,985	1,042	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>
Lu	0,861	-	0,977	1,032	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>

Fonte: <sup>26</sup>

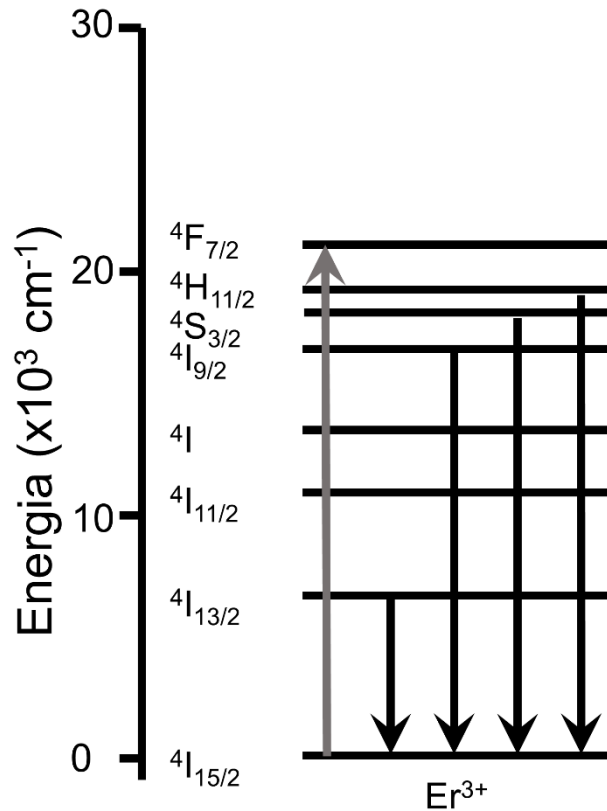
Alguns íons divalentes TR apresentam estado de oxidação 2+ como o Eu<sup>2+</sup> e Yb<sup>2+</sup>, ou ainda 4+ como o Ce<sup>IV</sup> e Tb<sup>IV</sup>. Compostos com esses íons podem ser encontrados com certa estabilidade por possuírem subníveis 4f<sup>0</sup> totalmente vazio (Ce<sup>IV</sup>), 4f<sup>7</sup> semipreenchido (Eu<sup>2+</sup> e Tb<sup>IV</sup>), ou ainda 4f<sup>14</sup> totalmente preenchido (Yb<sup>2+</sup>). Devido a estas características, estes íons possuem altas energias de ionização do estado 2+ para o 3+<sup>27,28</sup>. Os íons TR<sup>2+</sup> são sensíveis ao ambiente químico, apresentando bandas largas, devido às transições interconfiguracionais 4f-5d que envolvem subcamadas mais externas<sup>29</sup>.

### 1.2.1. Íon Er<sup>3+</sup>

O íon Er<sup>3+</sup>, de configuração eletrônica 4f<sup>11</sup>, possui camada 4f parcialmente preenchida e eletronicamente blindada pelas camadas 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>. No íon livre, as transições 4f são proibidas por paridade, mas assim como para outros íons TR, esta regra pode ser relaxada a depender da

vizinhança destes íons. Devido a acoplamentos spin-spin e spin-órbita em seus níveis parcialmente preenchidos 4f, são formados os níveis de energia do íon  $\text{Er}^{3+}$ <sup>30,31</sup>, como apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Diagrama de níveis de energia do íon  $\text{Er}^{3+}$ .



Fonte: a autora.

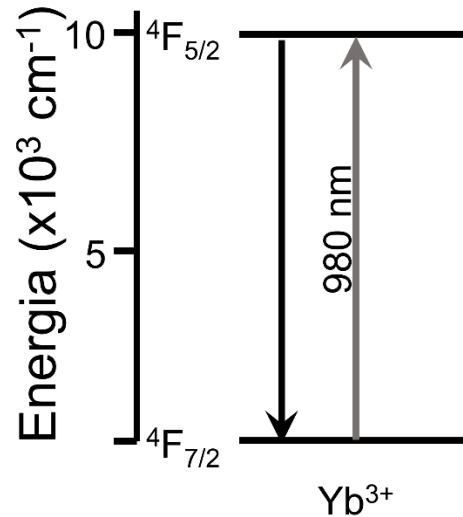
Dentre as transições permitidas para o íon  $\text{Er}^{3+}$ , destaca-se a  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  associada à emissão em 1550 nm, região na chamada terceira janela de telecomunicação, podendo ser aplicados estes íons em sistemas e dispositivos amplificadores ópticos. Outra característica importante desses íons é a sua participação no processo de *upconversion* quando excitados no IV próximo (terceira janela de transparência biológica), são observadas emissões na região visível, relacionadas com as transições  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  e  ${}^4\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . Os mecanismos envolvidos no *upconversion* serão explicados posteriormente.

### 1.2.2. Íon $\text{Yb}^{3+}$

O íon  $\text{Yb}^{3+}$ , de configuração eletrônica  $4f^{13}$ , possui dois níveis de energia: o estado fundamental  ${}^4\text{F}_{7/2}$  e o estado excitado  ${}^4\text{F}_{5/2}$ , como apresentado na Figura 3. Este íon possui

intensa excitação no IV, relacionada com a transição  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ , com o baricentro da banda em torno de 980 nm, a diferença de energia entre esses níveis é de  $\sim 10204 \text{ cm}^{-1}$ .

Figura 3 - Diagrama de níveis de energia do íon  $\text{Yb}^{3+}$ .



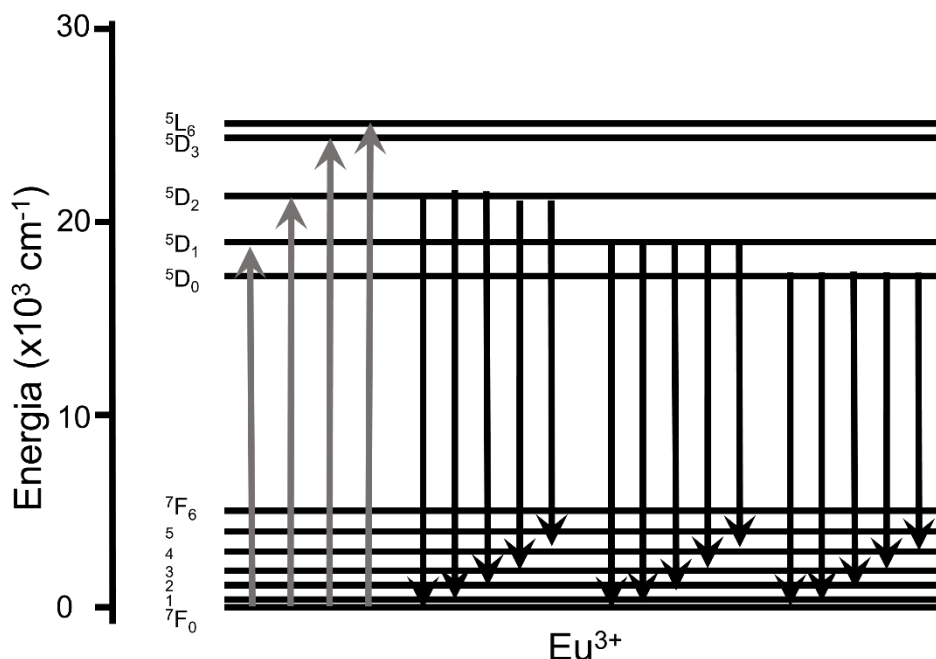
Fonte: a autora.

Materiais contendo  $\text{Yb}^{3+}$  são desenvolvidos para diversas aplicações como termômetros óticos<sup>32-34</sup>, fibras óticas<sup>35,36</sup> e, principalmente como sensibilizador no *upconversion*, devido a sua alta seção de choque e uma vez que a sua banda de absorção  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$  é ressonante com a transição  $^4H_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ , permitindo a eficiente transferência de energia entre estes íons<sup>37-39</sup>.

### 1.2.3. Íon $\text{Eu}^{3+}$

O íon  $\text{Eu}^{3+}$ , de configuração eletrônica  $4f^6$ , apresenta estados de oxidação +2 e +3, sendo mais estável o último. Em seus espectros de emissão são observadas bandas da região visível ao infravermelho próximo. A Figura 4 apresenta o diagrama de níveis de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e suas transições. Destacam-se as emissões relacionadas com as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J: 0 - 4$ ), observadas na região visível do espectro eletromagnético.

Figura 4 - Diagrama de níveis de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .



Fonte: a autora.

O íon  $\text{Eu}^{3+}$  pode ser empregado como sonda-espectroscópica, uma vez que o nível emissor  $^5\text{D}_0$  não é desdobrado, gerando transições eletrônicas bem específicas e conhecidas, permitindo a exploração do ambiente químico em que o íon se encontra.

### 1.3. Métodos de síntese de materiais contendo Terras raras

Devido a ampla aplicabilidade de materiais contendo TR, os pesquisadores também se concentram no desenvolvimento de uma matriz hospedeira eficiente, com propriedades como baixa energia de fônon, índice de refração adequado, absorção em comprimentos de onda de interesse, entre outros. Diversas rotas de sínteses têm sido reportadas na literatura para a obtenção de materiais dopados com íons TR.

O método de coprecipitação envolve reações de precipitação de um ou mais cátions a partir da dissolução dos materiais precursores em um solvente comum e um agente precipitante. Os produtos são espécies insolúveis formadas sob condições de supersaturação. A reação controlada de ânions e cátions auxilia na regulação da cinética de nucleação do crescimento de partículas, o que ajuda a sintetizar nanopartículas monodispersas. Alguns parâmetros cruciais determinam as características do material, como a concentração dos reagentes, o tempo e a ordem de adição, a temperatura do processo, a escolha da base, o pH da solução e uso de surfactantes. Esse processo apresenta como vantagem a obtenção direta de nanomateriais por



fácil manuseio de síntese. Pode ser realizado em temperatura ambiente, não necessita o uso de solventes orgânicos (porém podem ser utilizados a fim de diminuir a aglomeração das partículas), e produz materiais de alta cristalinidade. Por outro lado, o método é demorado, não há um controle efetivo do tamanho das partículas (especialmente quando se trata de óxidos mistos), impurezas residuais também podem ser precipitadas com o produto, os reagentes devem ter produto de solubilidade muito diferentes<sup>40-51</sup>.

O método Pechini usa a complexação de cátions em uma solução de ácido cítrico, juntamente com etilenoglicol para promover a esterificação. Os processos de quelação e aprisionamento dos cátions pelas cadeias poliméricas dão origem a pós cristalinos homogêneos e com pequenos tamanhos de partícula. Isso é explicado pelo fato de que a quelação reduz consideravelmente a mobilidade dos cátions, estabilizando-os contra a precipitação. Após a remoção da parte orgânica, o composto é formado. Além de possuir várias etapas, esse método pode gerar segregação indesejada de fases<sup>52-56</sup>.

O método hidro/solvothermal envolve o aquecimento em um recipiente selado, de soluções dos precursores em água ou solvente, à temperatura acima de seus pontos de ebulição, aumentando a pressão de vapor dentro do reator. Esse método não necessita de tratamento térmico posterior, podendo ser utilizadas baixas temperaturas, o que permite o controle do tamanho e forma das partículas. Há um baixo consumo de energia, baixo custo de matérias-primas, favorável para aplicação industrial em grande escala. Como uma melhoria ao método hidrotérmico convencional, tem-se o hidrotérmico assistido por micro-ondas. Nele, o aquecimento se dá pela incidência da radiação produzida por fornos micro-ondas. Além das vantagens do método convencional, o uso de micro-ondas leva ao aquecimento direto e homogêneo, gerando um crescimento uniforme das partículas, mesmo em curtos períodos como em minutos<sup>57-64</sup>.

A síntese de Reação química do estado sólido usa de precursores sólidos e altas temperaturas. Alguns fatores podem influenciar a síntese dos materiais, como propriedades químicas e morfológicas dos reagentes, sua reatividade e área de superfície, a temperatura, pressão e o ambiente da reação. A técnica apresenta vantagens como simplicidade e fácil manuseio, além da possibilidade de produção em larga escala. As altas temperaturas podem gerar defeitos como vacâncias e interstícios, e levar à formação de fases altamente cristalinas, porém pode levar à segregação de fases indesejadas<sup>65,66</sup>.

O método sonoquímico é reconhecido para a produção de materiais nanoestruturados, por meio do fornecimento de uma atmosfera de reação única sob irradiação ultrassônica (de 20 kHz a 500 MHz), podendo ser realizada em temperatura ambiente. A frequência e intensidade

da onda sonora, características do solvente, propriedades do gás, pressão externa e temperatura podem influenciar o processo. Uma das principais vantagens do método sonoquímico é a capacidade de misturar os íons constituintes na fase amorfa em nível atômico. O método sonoquímico tem sido adotado para sintetizar vários tipos de nanomateriais, como metais, ligas metálicas, óxidos, óxidos mistos, ferritas e nitretos<sup>67-69</sup>.

O método Stöber tem sido utilizado na síntese de nanomateriais, especialmente para aqueles compostos de sílica. Esse método compreende a hidrólise e condensação de um ou mais álcoois e ortosilicatos de tetra-alquilas na presença de amônia, sob agitação. Alguns parâmetros influenciam diretamente a distribuição do tamanho das partículas, como o meio alcalino, concentração de hidróxido de sódio/ amônia, tipo e concentração de surfactante, presença de co-solvente, temperatura de reação e o quantidade dos reagentes<sup>43,70,71</sup>.

O método sol-gel é uma das técnicas mais importantes devido às suas inúmeras vantagens em relação as técnicas convencionais. Por exemplo, baixa temperatura no processo de preparação, fácil cobertura de superfícies extensas, filmes na forma de óxidos, possível controle da estrutura e tamanho das partículas<sup>72-76</sup>, entre outras. É possível controlar as características e a estrutura do gel, bem como a cinética do processo de crescimento, fixando condições experimentais. O pH, a temperatura, natureza e concentração dos precursores, e a natureza do solvente tem sido reportados como influenciadores no processo de síntese<sup>77,78</sup>. Este método é baseado na polimerização e hidrólise dos precursores, em que as suas soluções são convertidas por meio de reação química em um sol e em seguida em gel. Na sequência, ao serem secos, o sólido chamado xerogel é formado. Por meio deste método, as nanoestruturas precursoras podem ser convertidas nas estruturas finais dos materiais de TR por meio de calcinação<sup>79</sup>.

Ferrari e colaboradores<sup>80</sup> reportaram a formação de materiais de  $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  por meio do processo sol-gel, mostrando a influência da temperatura no tratamento térmico e nas propriedades luminescentes dos íons  $\text{Er}^{3+}$ . Rocha e colaboradores<sup>81</sup> obtiveram eficientemente o material composto por  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  dopado com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  pelo processo sol-gel. Os autores ressaltam a facilidade da síntese dos materiais, que apresentaram alta performance luminescente além de serem adequadas matrizes hospedeiras para a incorporação dos dopantes.

#### 1.4. Espectroscopia de Luminescência de íons Terras raras

Cada íon dopante apresenta um perfil espectral único. A região, a forma e a intensidade das linhas dependem do tipo de transição eletrônica, que por sua vez, dependem de

características estruturais associadas à estrutura cristalina, tensão, composição, simetria, forma, tamanho médio, distribuição de partículas<sup>82</sup>.

Os espectros de absorção e emissão de compostos contendo íons TR apresentam transições intraconfiguracionais  $4f^N$  bastante finas, que facilitam a interpretação da estrutura dos seus níveis de energia<sup>29,83</sup>.

Um ponto importante sobre as transições eletrônicas é que para que elas aconteçam, não somente uma quantidade necessária de energia deve ser absorvida pelo material. As transições podem ser permitidas ou proibidas e acontecerão a depender das chamadas Regras de Seleção da mecânica quântica.

#### **1.4.1. Regras de Seleção**

São duas as principais regras de seleção para transições eletrônicas: Spin e Laporte. A regra de seleção por spin diz que um elétron não pode mudar seu spin durante uma transição - um estado de spin singleto deve permanecer singleto após a transição, por exemplo. Em teoria, uma transição singleto-triplete é, então, proibida. Transições dentro de um mesmo subnível também são proibidas (o elétron deve ser promovido para outra subcamada, com a mudança de paridade). Os elétrons não podem se rearranjar dentro de uma mesma subcamada, assim, transições d-d ou f-f são ditas proibidas pela regra de Laporte, enquanto que transições d-f, s-p, s-d, *a priori* são permitidas, por exemplo. Outra regra de seleção a ser considerada é a de simetria, em que a transição deve ocorrer de acordo com a simetria do composto, permanecendo a mesma no estado inicial e final da transição<sup>1</sup>.

A regra de seleção que dita a probabilidade, ou força, de uma transição pode ser resumida por essas regras de seleção, em adição à regra de seleção para transição roto-vibrônica – Princípio de Franck – Condon. Esse princípio explica que como o movimento eletrônico é muito mais rápido que o movimento vibracional dos núcleos, a transição deve ser vertical em relação às coordenadas (entre níveis de diferentes curvas de energia potencial eletrônico)<sup>84</sup>.

#### **1.4.2. Transições de dipolo elétrico (DE)**

Até este ponto, as transições descritas são transições de dipolo elétrico (DE), que envolvem momento de DE. Isso significa que elas são induzidas pela oscilação do campo elétrico da radiação eletromagnética interagindo com o DE da matéria.

Como já falado, embora proibido por Laporte, transições sem a mudança de paridade como d-d e f-f podem ocorrer na presença de um determinado campo ligante e podem ser vistas

quando um dipolo elétrico é forçado (teoria de Judd e Ofelt)<sup>85,86</sup>. As regras de seleção para um DE são:

- $\Delta\ell = \pm 1$ : a perturbação do f-f pode diferir em no máximo 1, como d-f ou f-g;
- $\Delta S = 0$ : pode ser relaxada pela interação spin-órbita;
- $\Delta L \leq 6$ : quando J representar um adequado número quântico;
- $\Delta J \leq 6$ : Se a transição for  $J = 0 \rightarrow J' = 0$ , é considerada proibida.

#### 1.4.3. Transições de dipolo magnético (DM)

Sabe-se que os elétrons nos orbitais atômicos (OA), assim como os dos orbitais moleculares (OM), também possuem momento de dipolo magnético (DM). Como exemplo, o acoplamento spin – órbita é a interação entre o campo magnético e o momento de DM do spin. Assim, quando uma oscilação de campo magnético de uma radiação eletromagnética interage com o momento de DM da matéria, transições de DM podem ser induzidas.

As regras de seleção para transições de DM são diferentes das de DE. Uma transição de DM está relacionada a um movimento de rotação do elétron sob o torque gerado pelo campo magnético. Como consequência, a regra de seleção de simetria (válida para movimento translacional do elétron sob a força gerada pelo campo elétrico) é alterada na transição DM. Uma transição de DM permite transições dos elétrons dentro de subcamadas, possibilitando transições f-f, d-d, entre outras.

As regras para que esse tipo de transição ocorra são:

- $\Delta\ell = 0$ ;
- $\Delta S = 0$ ;
- $\Delta L = 0$ ; e
- $\Delta J = 0, \pm 1$ ,

sendo que, assim como para DE, a transição se  $J = 0 \rightarrow J' = 0$  é proibida<sup>87</sup>.

Quando comparadas com as transições de DE forçado, as transições de DM possuem intensidades muito menores, uma vez que são permitidas por Laporte. Em íons de TR, transições parcialmente permitidas de DE podem ainda ser mais intensas que as de DM, exceto quando em sistemas com alta simetria, em que a geometria centrossimétrica do íon é pouco perturbada pelo campo de ligante e, portanto, as transições de DE são muito pouco relaxadas de seu caráter proibido.

Por ser permitida por DM, uma transição de f-f é bastante independente do ambiente químico, enquanto uma de DE, por ser induzida pela simetria do campo ligante, dependerá.

Na prática, essas regras de seleção não são tão estritas, podendo ser relaxadas em determinadas condições. Dentro da camada 4f existem transições eletrônicas que geram as propriedades luminescentes, tão relevantes quando se trata desses elementos. Essas transições intraconfiguracionais f-f são proibidas por Laporte. Porém a regra é relaxada quando o íon de TR está na presença de um campo ligante com simetria sem centro de inversão, provocando uma distorção da simetria esférica do íon livre, levando a uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas<sup>88</sup>. Essas misturas de orbitais ocorrem entre o metal TR e o ligante da matriz hospedeira, por exemplo.

Em um sistema, o íon metálico é influenciado pelo campo cristalino dos ligantes, quebrando a degenerescência dos níveis  $^{2S+1}L_J$  do íon livre. A energia envolvida nesse processo é da ordem de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  podendo originar níveis Stark (subníveis) no chamado efeito Stark<sup>89</sup>. O caráter mais interno dos orbitais f e a blindagem do ambiente químico pelo orbitais preenchidos 5s e 5p é comprovado pela pequena interação M-L, uma vez que a diferença entre  $4f^N$  e  $4f^{N-1}5d$  é da ordem de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  enquanto que para o desdobramento dos subníveis 4f é de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ <sup>190</sup>.

Tratando-se do íon livre, a maior interação é a repulsão Coulombica entre os elétrons 4f (no subnível), que dão origem aos termos  $^{2S+1}L$  com energia na ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . O acoplamento spin-órbita - interação entre momento angular de spin e momento angular orbital total (órbita do elétron em torno do núcleo) - dá origem aos níveis,  $^{2S+1}L_J$ <sup>91,92</sup>, observados na ordem de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Sabe-se que um orbital *f* acomoda no máximo 14 elétrons, e seus níveis de energia podem ser determinados pelos números quânticos *n* (*n*º quântico principal), *S* (momento angular de spin total, calculado pela somatória do momento de spin de cada elétron), *L* (momento angular orbital total, calculado pela somatória do momento angular dos elétrons), e *J* (momento angular total, determinado pelo acoplamento entre *L* e *S*, também chamado de Russell-Saunders ou acoplamento spin-órbita).

Vale ressaltar a ordem de magnitude dessas interações: Configuração eletrônica ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) > Repulsão entre elétrons ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) > Acoplamento spin-órbita ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) > Efeito de campo ligante ( $10^2 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### ***1.4.4. Transições da Banda de Transferência de Carga (BTC)***

Predominantemente observadas na região UV-Vis do espectro, as Bandas de Transferência de Carga (BTC) são oriundas da redistribuição de elétrons dos orbitais moleculares totalmente preenchidos do ligante e os OM do íon metálico, parcialmente

preenchidos e com alto caráter do íon TR<sup>93-96</sup>. Por serem permitidas por Laporte, são observadas bandas largas, podendo chegar até 400 nm, geralmente com o máximo de absorção em 290 nm. Nesses casos, a interação Metal-Oxigênio gera bandas de altas intensidades.

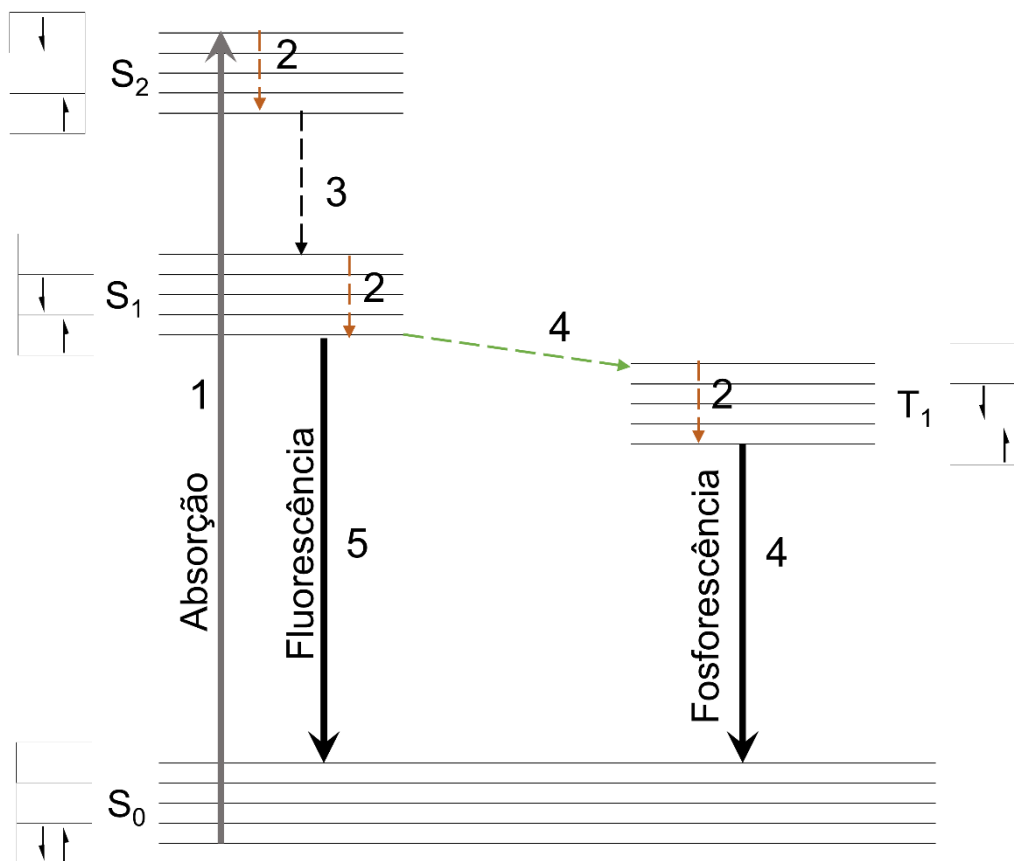
### 1.5. Luminescência de íons terras raras

Luminescência é um termo geral introduzido em 1888 pelo físico e historiador alemão Eilhard Wiedemann. Originada do Latim “lumen” (luz). Materiais luminescentes, também conhecidos como fósforos ou luminóforos, têm sido observados na natureza desde o século XVI, porém a investigação científica em torno do assunto foi iniciada apenas no século XIX com os físicos inglês Sir George Gabriel Stokes (1819–1903) e o francês Edmond Becquerel (1820–1891)<sup>97</sup>.

Esses materiais são caracterizados como sólidos que convertem radiação eletromagnética de uma região à outra - ultravioleta (UV), visível e infravermelho (IV)<sup>98</sup>. Estes materiais consistem na integração de uma matriz hospedeira inerte e estável e um ativador opticamente excitado, comumente trata-se de metais de transição do bloco “d” ou Terras raras do bloco “f”.

Nomeado em homenagem ao professor Alexander Jablonski (1898 – 1980) considerado o pai da espectroscopia de fluorescência, o diagrama de Jablonski (Figura 5) é uma ferramenta usada para descrever os eventos envolvidos na absorção e emissão de luz por um material.

Figura 5 - Diagrama de Jablonski. Processos radiativos e não-radiativos representados por linha sólida e linha tracejada, respectivamente.



Fonte: Adaptado de <sup>99</sup>.

No diagrama, uma absorção é representada por uma flecha do estado fundamental até o estado excitado (1). Após a interação entre radiação eletromagnética (fóton) e a matéria (nível eletrônico ou vibrônico), o excesso de energia advinda do fóton é perdida no sistema via processos não-radiativos. Muitos processos podem desativar o estado excitado, sendo via radiativo ou não-radiativo.

Dos processos não-radiativos, o termo relaxação vibracional (2) é comumente usado na desativação, quando o elétron perde energia para o meio devido as vibrações associadas às curvas de pontencial de uma ligação química no estado excitado ou do estado fundamental, podendo desencadear um leve aquecimento do meio.

A conversão interna (3) é caracterizado por uma transição entre um estado de maior energia para um de menor energia, sendo que ambos apresentam a mesma multiplicidade de spin<sup>2</sup>.

O cruzamento intersistema (4) acontece entre dois níveis com mesma energia e diferentes multiplicidades de spin. Quando a desativação acontece por meio de um segundo átomo ou molécula o processo é chamado de *quenching*, sendo o responsável pela desativação conhecido como *quencher*.

A consequência mais importante da ausência de níveis vibracionais entre os níveis espectroscópicos dos TR é que a desativação não pode ocorrer via conversão interna, mas via *quenching* de um estado excitado do ligante, via *quenching* por concentração devido a proximidade de um átomo vizinho, ou molécula externa ou por processos de desativação radiativos<sup>1</sup>.

Tratando-se dos decaimentos radiativos, o fenômeno luminescência se dá na emissão radiativa da luz (fótons), seguida da excitação, que pode vir de várias fontes diferentes<sup>100</sup>. O sistema pode voltar espontaneamente emitindo radiação o nível excitado. Devido a processos de relaxação, essa emissão possui energia menor do que a absorção. Considerando os maiores valores de comprimento de onda entre as bandas de absorção e emissão, nota-se uma diferença de energia, chamada de deslocamento Stokes<sup>1</sup>.

No caso da fotoluminescência, o material absorve luz em um comprimento de onda  $\lambda_1$ , decai para um estado eletrônico excitado de menor energia, emitindo luz em um comprimento de onda  $\lambda_2$ . O comprimento de onda da emissão ( $\lambda_2$ ), é maior que o de excitação ( $\lambda_1$ ), porém em ressonância são iguais ( $\lambda_1 = \lambda_2$ )<sup>99</sup>. Fosforescência (4) e fluorescência (5) (Figura 5) se dão pela emissão de luz decorrente da excitação por fótons, porém a primeira delas é resultado do processo de transição proibida por spin ( $\Delta S \neq 0$ ), enquanto a fluorescência provém de transições permitidas por spin ( $\Delta S = 0$ ). Por ser proibida e menos provável, a fosforescência apresenta um tempo de vida de emissão mais longo, na ordem de ms.

De acordo com a fonte de excitação, a luminescência pode ser classificada como fotoluminescência, eletroluminescência, quimioluminescência, triboluminescência, bioluminescência, entre outros. A eletroluminescência consiste na aplicação de um campo elétrico ao material, como os diodos emissores de luz (LED).

A triboluminescência consiste no efeito da ação mecânica. Alguns materiais como o diamante, ácido cítrico e açúcar apresentam esse fenômeno. Os cintiladores são materiais capazes de produzir luz quando a radiação ionizante dissipa energia em seu meio, bastante usado para dispositivos detectores de radiação, como o sulfeto de zinco.

A bioluminescência é um fenômeno de emissão de luz visível detectada em organismos vivos. A bioluminescência é gerada por reações químicas altamente exotérmicas, catalisadas enzimaticamente, nas quais a energia das ligações químicas de compostos orgânicos é



convertida preferencialmente em luz visível. Nestas reações, moléculas genericamente denominadas de luciferinas são oxidadas por oxigênio, produzindo moléculas eletronicamente excitadas que decaem emitindo luz. Ela ocorre em variados organismos bactérias, fungos, algas, insetos e outros<sup>1</sup>.

O tempo de vida do estado excitado é definido como a média de tempo em que os elétrons ficam no estado excitado antes de decaírem ao nível fundamental. Essa medida requer uma fonte de luz pulsada, com duração curta em relação ao tempo de vida da emissão. Nesta técnica, a intensidade luminescente é registrada em função do tempo.

O rendimento quântico é uma razão entre a quantidade de fótons emitidos para a quantidade de fótons absorvidos. Os íons ativadores (ou centros luminescentes) com os maiores rendimentos quânticos apresentam emissão mais intensa.

O tempo de vida e o rendimento quântico da luminescência podem ser influenciados de maneira a aumentar ou diminuir as perdas de energia. A intensidade da luminescência dos íons ativadores é um fator intrínseco que depende da concentração desses íons no material, da capacidade de absorção no comprimento de onda de excitação, e do rendimento quântico de emissão.

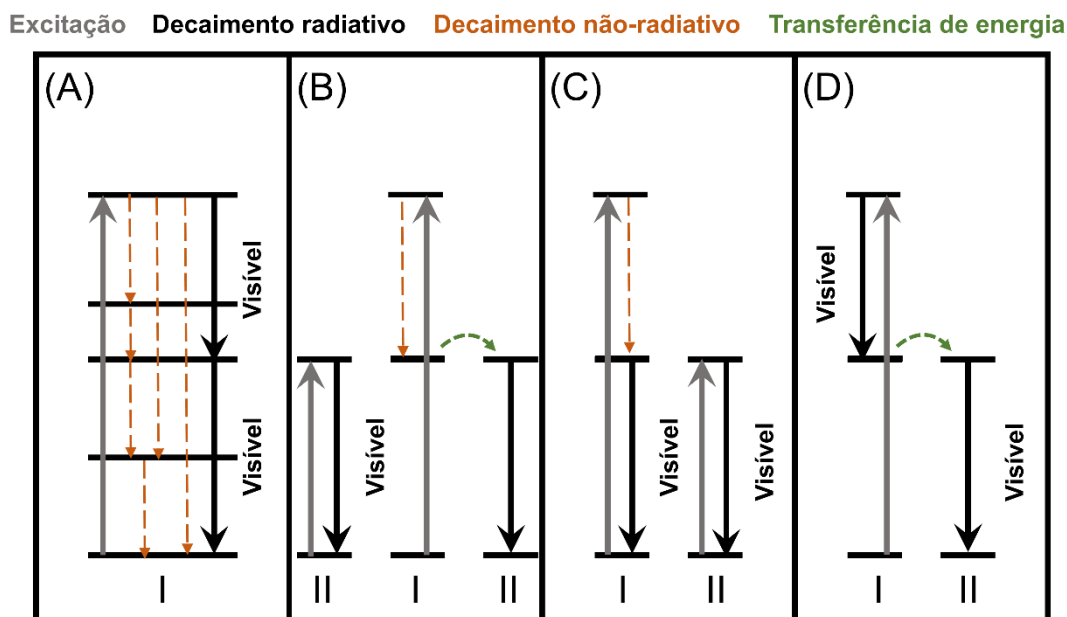
A eficiência da luminescência depende da cinética (ou dinâmica) da desativação. Quando os processos radiativos são muito mais rápidos que os não-radiativos, o composto apresenta uma boa eficiência. Por outro lado, se os processos não-radiativos são favorecidos, a luminescência do material é diminuída. Em suma, a eficiência da luminescência é uma competição entre processos radiativos e não-radiativos do estado excitado<sup>101</sup>.

## 1.6. Downconversion e Upconversion

Proposto por Dexter no final da década de 50<sup>102</sup>, o processo de *downconversion* (conversão descendente) é baseado no princípio do deslocamento Stokes, ou seja, a conversão de fótons de maior energia (excitação na região UV) e emissão de fótons de menor energia, na região visível<sup>1,103,104</sup>.

Os mecanismos do processo de *downconversion* podem ser baseados em um ou mais íons, podendo envolver Transferência de energia (TE)<sup>105</sup>. A Figura 6 ilustra esses mecanismos, envolvendo dois tipos hipotéticos de íons, I e II. O Íon do tipo II deve ser um íon capaz de absorver energia no IV e transferí-la ao tipo I, que deve ser capaz de emitir de um alto nível de energia<sup>106</sup>.

Figura 6 - Mecanismos de *downconversion* envolvendo dois íons lantanídeos.



Fonte: adaptado de <sup>105</sup>.

O mecanismo (A), corte quântico (*quantum cutting*), se dá pela excitação de um fóton por um único íon, seguido da emissão de dois fótons na região visível. O mecanismo (B) refere-se ao corte quântico em dois passos. No primeiro, parte da energia é transferida do íon I para o íon II por meio de relaxação cruzada. O íon II, ao retornar ao estado fundamental, emite um fóton na região visível. O íon I, ainda no estado excitado, transfere a energia remanescente a um segundo íon tipo II, que também emite na região visível, indicando uma eficiência de 200%. Os mecanismos (C) e (D) se dão pela excitação do íon I, que transfere energia para o íon II, seguido de emissão de fótons por ambos íons<sup>105</sup>.

Trupke e colaboradores previram teoricamente a possibilidade de uso de dopagem com TR para aumentar o *downconversion* e consequentemente a eficiência de células solares<sup>107</sup>. Íons TR<sup>3+</sup> são bons candidatos para a aplicação em downconversion devido as suas características intrínsecas, como a posição dos níveis de energia que permitem que alguns deles convertam fótons do UV para a região visível<sup>108</sup>. Dentre eles, o Eu<sup>3+</sup> é amplamente estudado devido as suas propriedades luminescentes e emissão no vermelho (~611 nm). O íon Eu<sup>3+</sup> pode ser excitado em diferentes comprimentos de onda nas regiões UV/Visível relacionados com as transições  $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$  (~364 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$  (~383 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  (~396 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$  (~416 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$  (~466 nm) e  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$  (~535 nm), sendo a  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  a mais intensa<sup>96,109,110</sup>. Pode ser incorporado em diferentes matrizes hospedeiras em que há uma eficiente transferência

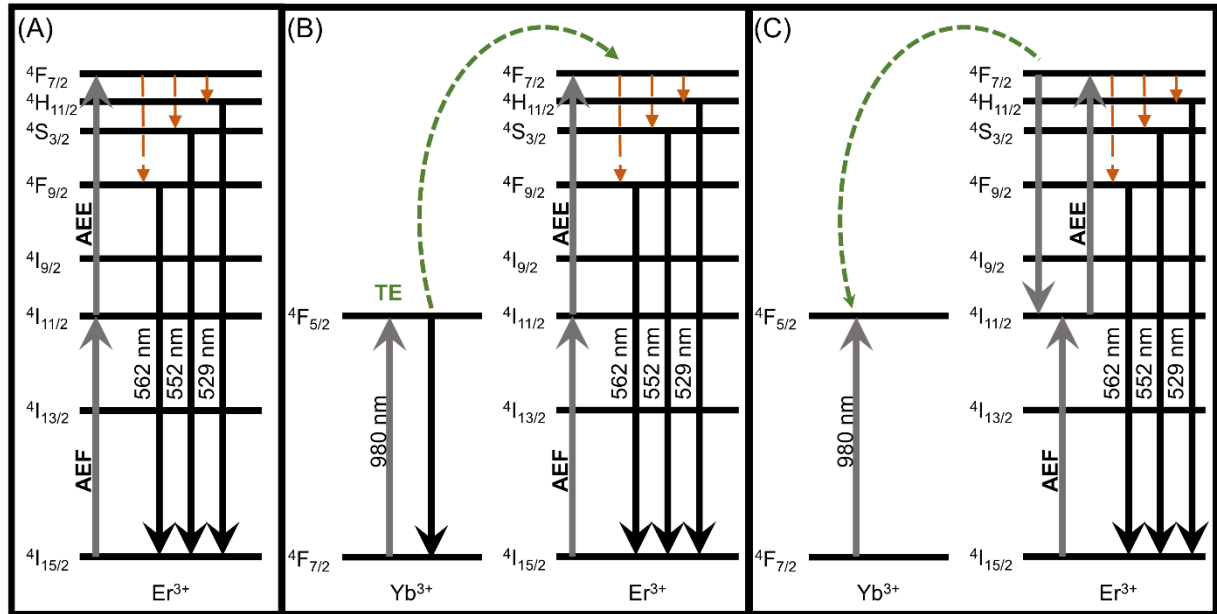
de energia entre a matriz e este íon<sup>111,112</sup>. Estudos mostram a dopagem de  $\text{Eu}^{3+}$  em matrizes como o  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>113–115</sup>,  $\text{NaGdF}_4$ <sup>116,117</sup>,  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ <sup>118</sup> e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ <sup>119–121</sup>.

O processo de *upconversion* consiste na absorção de dois ou mais fótons de baixa energia na região IV e convertida em fótons de maior energia, na região visível. Este processo foi inicialmente investigado na década de 60 quando Auzel (1966) abordou os princípios do *upconversion* em sistemas co-dopados com íons TR, usando conceitos básicos de transferência de energia entre estes íons<sup>82,122</sup>.

São reportados na literatura alguns trabalhos sobre sistemas em que um único íon TR apresenta o fenômeno de *upconversion*. Porém, são inúmeras estudos reportando o uso do íon TR como codopante a fim de provocar o aparecimento deste fenômeno ou mesmo de aumentar a sua eficiência (Liu et al 2007). Gouveia-neto descreve emissões na região visível em sistemas dopados com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , e ainda, triplamente dopado com  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ <sup>123,124</sup>. Perrella e colaboradores reportaram o *upconversion* no sistema  $\text{CaTiO}:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  sob excitação em 980 nm e 1550 nm<sup>125</sup>. Ferrari e colaboradores reportam o *upconversion* do material  $\text{SiO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$  codopado com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ <sup>126</sup>, além de outros estudos realizados pelo grupo<sup>81,127</sup> Mayrinck e colaboradores reportam o fenômeno de *upconversion* com a dopagem do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  envolvendo processo de transferência de energia  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  sob excitação em 980 nm<sup>128</sup>.

O fenômeno de *upconversion* pode ser gerado por diferentes mecanismos: Absorção de Estado Excitado (AEE), TE do *upconversion* e Avalanche de Fótons, representados na por (A), (B) e (C) na Figura 7, respectivamente<sup>129</sup>.

Figura 7 – Mecanismos de *upconversion* envolvendo  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . (A) Absorção de Estado Excitado (AEE) e (B) Transferência de energia (TE) do *upconversion*.



Fonte: a autora (modificado de Rocha <sup>130</sup>).

O mecanismo AEE (A) envolve a absorção de dois fótons por um único íon, como exemplificado pelo  $\text{Er}^{3+}$  na Figura 7. Um elétron do nível fundamental  $4I_{15/2}$  ao excitado  $4I_{11/2}$  pelo chamado (Absorção de Estado Fundamental - AEF). Em seguida, um segundo fóton promove a excitação do íon  $\text{Er}^{3+}$  a níveis excitados de maior energia como o  $4F_7$ . Após decaimento não-radiativo aos níveis emissores, os elétrons decaem desses níveis até o estado fundamental, emitindo em diferentes comprimentos de onda na região visível.

O mecanismo por TE no *upconversion* envolve a absorção de íons vizinhos. O mecanismo envolve a excitação simultânea dos íons, como o  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  na Figura 7. O íon  $\text{Yb}^{3+}$  age como sensibilizador para originar o *upconversion*. O íon  $\text{Yb}^{3+}$  absorve eficientemente o fóton, excitando os elétrons do nível fundamental  $2F_{7/2}$  para o nível excitado  $2F_{5/2}$ , transferindo energia para o estado fundamental  $4I_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ . Como resultado, os íons  $\text{Er}^{3+}$  são promovidos ao  $4I_{11/2}$  (AEF). Ao mesmo tempo, o nível fundamental do  $\text{Er}^{3+}$  também pode absorver um fóton, promovendo-o ao  $4I_{11/2}$ , sendo, então, populado. O estado  $4I_{11/2}$ , por ser metaestável, reabsorve o fóton e o promove ao  $4F_{7/2}$  via AEE via Transferência de Energia (TE). Após decaimento não-radiativo aos níveis emissores, os elétrons decaem desses níveis até o estado fundamental, emitindo em diferentes comprimentos de onda na região visível.

Por Avalanche de Fótons (AF), considerado incomum para *upconversion*, se dá por mecanismos simultâneos, dependem da intensidade do laser e está diretamente ligado a

concentração dos íons TR e a matriz hospedeira. As condições necessárias para o processo são (1) a existência de um longo tempo de vida do estado intermediário de onde se origina a AEE; (2) a existência de alguns processos eficientes de relaxamento cruzado que podem preencher o estado intermediário.

Como representado por (C), o AF inicia com a população do nível  $^4I_{15/2}$  por AEF, seguida por uma promoção a esse nível por AEE. Após a ocupação deste nível metaestável, acontece o processo de TE entre os íons por meio de relaxação cruzada, fazendo com que o íon excitado e seu vizinho (a princípio no estado fundamental) ocupem os níveis  $^4I_{11/2}$ . Após os mecanismos de AEE voltam a popular estados mais energéticos, seguido de mais um processo de relaxação cruzada. Assim, o processo de AF resulta em forte *upconversion* no sistema<sup>131</sup>.

### 1.6.1. Sensibilização em compostos de Terras raras

Devido as baixas absorvidades molares dos TR, esses íons apresentam baixa intensidade da radiação emitida, quando excitados diretamente nos níveis 4f. Como excitar íons de Terra rara para que emitam luz? Sabe-se que a luminescência desses íons é gerada a partir de transições f-f proibidas entre dois níveis espectroscópicos. Para excitá-los, uma maneira é a adição de um outro composto ou elemento químico que absorva luz de maneira mais eficiente e que, por sua vez, transfere a energia para o íon TR emissor. Esse fenômeno é chamado de sensibilização, sendo o íon que absorve e posteriormente transfere energia chamado de sensibilizador.

Quando duas moléculas interagem e pelo menos uma delas está no estado excitado, vários mecanismos de transferência de energia podem ser observados. Esses mecanismos podem ser radiativos e não-radiativos. Dentre os não-radiativos são dois os que envolvem doador e aceptor, sendo que ambos dependem da distância e da sobreposição de níveis de energia dos participantes<sup>132</sup>.

O mecanismo coulombico, ou do tipo Förster é considerado de longa distância ( $\sim 10\text{nm}$ ) e, portanto, não requer contato físico entre o doador e aceptor. Porém, há a necessidade da sobreposição dos espectros de emissão do doador e absorção do receptor. Portanto, depende de interações coulombicas e acoplamento dipolo-dipolo a fim de promover um elétron no aceitador quando o elétron do doador excitado retorna ao estado fundamental (transição não-radiativa)<sup>133</sup>.

O mecanismo de Dexter envolve a troca de elétrons entre o doador e aceptor, sendo necessária a colisão entre as moléculas (distância de  $\sim 1\text{ nm}$ ). Vale ressaltar que há uma dupla troca de elétrons, obedecendo as regras de seleção de spin<sup>134</sup>.

O par  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  tem se destacado no uso do *upconversion* com o íon  $\text{Yb}^{3+}$  (devido a sua intensa excitação em 980 nm, relacionada com a transição  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ ) agindo como sensibilizador do íon  $\text{Er}^{3+}$ <sup>135</sup>. Leonardo e colaboradores observaram o fenômeno de *upconversion* do material  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  codopado com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , que apresentou emissões na região verde e vermelha, com o íon  $\text{Yb}^{3+}$  agindo como sensibilizador sob excitação em 980 nm<sup>81</sup>, assim como Mayrinck e colaboradores<sup>128</sup> e e Rai e colaboradores<sup>136</sup> observaram para sistemas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  triplamente dopado com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ .

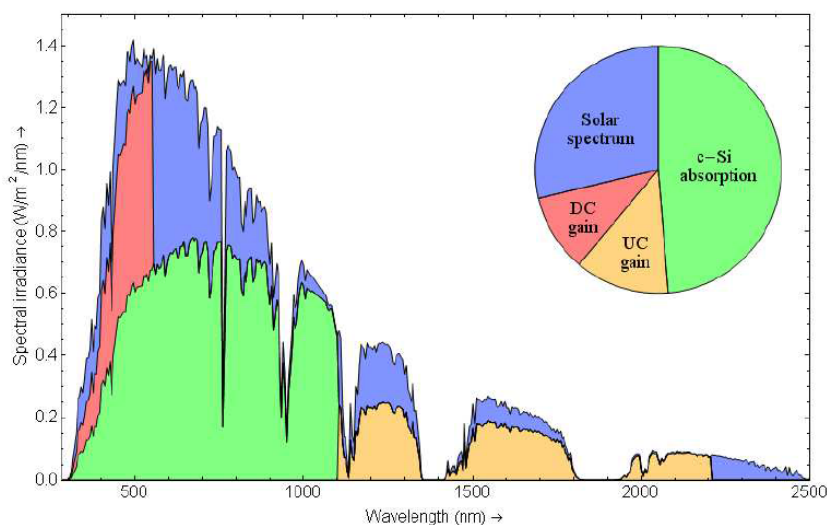
### 1.7. Aplicação em célula solar

O uso de energia renovável ou “limpa” como alternativa de geração de energia menos prejudicial ao meio ambiente vem crescendo com o aumento da demanda energética e preocupação ambiental. Dentre as fontes alternativas e renováveis de energia são destacadas a solar, eólica e de biomassa<sup>137</sup>. Por isso, há um avanço significativo nas pesquisas relacionadas com a redução de custos e aumento da Eficiência da Conversão de Energia (ECE)<sup>138</sup>.

Devido a capacidade dos íons TR absorverem energia nas regiões IV e UV e convertê-la em comprimentos de onda na região visível – *upconversion* e *downconversion*, materiais contendo estes íons são promissores para aplicação em conversão de energia como nas células solares.

A distribuição espectral da luz solar consiste em fótons com comprimentos de onda largos de 280 a 2500 nm nas regiões infravermelha e ultravioleta, como mostra a Figura 8. Em geral, os materiais fotoativos para aplicações em células solares são sensíveis à luz visível, na faixa espectral de 400 a 800 nm, na qual representa menos de 50% de resposta no espectro da luz solar - um desperdício de energia significativo<sup>139</sup>.

Figura 8 - Espectro da luz solar associada com os rendimentos de absorção de uma célula solar de Si.



Fonte: <sup>82</sup>

Sistemas fotovoltaicos convencionais são aqueles que convertem a energia solar em energia elétrica, estando expostos ao ambiente exterior. No entanto, células solares não convencionais são aquelas que apresentam resposta mesmo à energias luminosas menos intensas, e são capazes de converter energia para o visível a partir de outras regiões do espectro (IV e UV)<sup>140</sup>. Como apresentado na sessão 1.6, materiais compostos ou dopados com íons TR apresentam os fenômenos de *upconversion* e *downconversion*, podendo ser utilizados nestes sistemas de conversão de energia, em especial sistemas dopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  (UC) e  $\text{Eu}^{3+}$  (DC). Segundo Wild e colaboradores<sup>82</sup>, a eficiência gerada a partir da incorporação de sistemas que apresentam *upconversion* e *downconversion* em células de energia solar representam o futuro na busca de sistemas mais eficientes.

Mayrinck e colaboradores<sup>128</sup> reportam o fenômeno de *downconversion* e *upconversion* simultâneos para o material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  sob excitação em 394 e 980 nm. Buarque e colaboradores<sup>141</sup> mostraram que os materiais  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  dopado com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  podem ser utilizados como estratégia de aproveitamento de uma maior parcela da energia solar, melhorando a eficiência da célula solar.

Não somente os íons dopantes são alvo de pesquisa, como também as matrizes hospedeiras que os acomodam. Chawarambwa e colaboradores<sup>142</sup> observaram que o UC das células solares sensibilizadas por corantes incorporados ao  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  produziu uma eficiência de célula de 4,79%, que é 12,2% maior do que a da célula comum com  $\text{TiO}_2$  (4,27%). Zafar e colaboradores<sup>143</sup> observaram que células solares orgânicas com  $\text{La-ZnO}$  apresentou

ECE de 4,34% além da melhoria de outros parâmetros de desempenho, bem como Yue e colaboradores<sup>144</sup> observaram que o  $\text{SnO}_2/\text{Yb}: \text{F}_3:\text{Eu}^{3+}$  de camada compacta apresentou ECE total de 8,16%.

Uma matriz que tem se mostrado promissora é o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , que apresenta estabilidade química e térmica, permitindo o seu uso em altas temperaturas. Uma grande vantagem dessa matriz é que o  $\text{Gd}^{3+}$ , por ser um íon TR, possui características como carga, raio iônico e número de coordenação semelhante aos dopantes  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , facilitando a incorporação desses íons, aumentando a dopagem efetiva<sup>145</sup>. Materiais binários à base de  $\text{SiO}_2$  tem se mostrado muito promissores quando combinados com outros óxidos, como o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Um sistema binário possibilita o controle de propriedades como o índice de refração, solubilidade dos dopantes, rugosidade em filmes, entre outros. Rocha e colaboradores<sup>81</sup> mostram que a matriz  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  foi eficiente na incorporação dos íons  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , além das propriedades de *upconversion* apresentadas pelo material. Ferrari e colaboradores<sup>78</sup> avaliaram materiais de  $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  mostrando os efeitos da proporção entre os dois óxidos, assim como as propriedades luminescentes do material variam com a temperatura no processo de síntese.

Portanto, torna-se importante aumentar a ECE - alcançando também a resposta espectral nas regiões do UV e IV (*downconversion* e *upconversion*), bem como produzir materiais com adequadas matrizes para a incorporação destes íons.

## 2. OBJETIVOS

- Síntese dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $x_{\text{Er}}$ : 0,0; 0,3;  $x_{\text{Yb}}$ : 0,0; 1,2;  $x_{\text{Eu}}$ : 0,0 - 7,0 % em mol) pelo método sol-gel;
- Caracterização física com técnicas de Difratomia de raios X (DRX), espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), e espectroscopia de fotoluminescência;
- Avaliar as mudanças estruturais causadas pela dopagem;
- Propor os mecanismos de transferência de energia entre a matriz hospedeira e os íons Terras raras e as transferências de energia entre os próprios íons TR;
- Estudar as propriedades de *upconversion* e *downconversion* separado e simultaneamente.



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Obtenção dos materiais

Os materiais à base de  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  foram sintetizados pelo método sol-gel, variando-se as proporções entre os dopantes. A fim de facilitar a apresentação e discussão dos resultados, os materiais receberão códigos. Tanto a composição quanto os códigos dos materiais estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentrações de dopagens e código dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.

$\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	Código dos materiais
$\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$	SG
$x_{\text{Eu}}: 0,1 \text{ \% em mol}$	SGE01
$x_{\text{Er}}: 0,3; x_{\text{Yb}}: 1,2 \text{ \% em mol}$	SGEY
$x_{\text{Er}}: 0,3; x_{\text{Yb}}: 1,2; x_{\text{Eu}}: 0,1 \text{ \% em mol}$	SGEYE01
$x_{\text{Er}}: 0,3; x_{\text{Yb}}: 1,2; x_{\text{Eu}}: 1,0 \text{ \% em mol}$	SGEYE1
$x_{\text{Er}}: 0,3; x_{\text{Yb}}: 1,2; x_{\text{Eu}}: 3,0 \text{ \% em mol}$	SGEYE3
$x_{\text{Er}}: 0,3; x_{\text{Yb}}: 1,2; x_{\text{Eu}}: 5,0 \text{ \% em mol}$	SGEYE5
$x_{\text{Er}}: 0,3; x_{\text{Yb}}: 1,2; x_{\text{Eu}}: 7,0 \text{ \% em mol}$	SGEYE7

Fonte: a autora.

O procedimento experimental usado foi baseado nos trabalhos reportados anteriormente<sup>146,147</sup>. Como precursor de Si, foi usado o Tetraetil ortosilicato (TEOS), de fórmula  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ , massa molar = 208,33 g/mol, e  $d = 0,933 \text{ g mL}^{-1}$  a 20 °C. Inicialmente, foram dissolvidos  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich 99,99%) em uma solução de  $\text{HCl:H}_2\text{O}$  na proporção de 1:10 mL, respectivamente. Em seguida, fez a substituição da água presente na solução por etanol anidro (99,8 % - Synth), para obtenção de soluções etanólicas dos respectivos metais. Essas soluções foram devidamente padronizadas por titulação usando EDTA 0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  a pH = 5,9, utilizando uma solução tampão para o meio reacional. Foram preparadas soluções de  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  com uma relação estequiométrica de 30:70 entre esses elementos e com concentração de 0,445 mol  $\text{L}^{-1}$ . As soluções de TEOS e HCl em razão molar de 50:1 foram adicionadas a um béquer, onde também foi adicionado 10 mL de etanol anidro (solução 1). Em outro béquer, as soluções contendo os íons dopantes e  $\text{Gd}^{3+}$  foram adicionadas, e devidamente diluídas a 10 mL de etanol anidro (solução 2). As duas soluções foram mantidas sob agitação constante por 15 minutos e, então, adicionadas uma à outra e, agitadas por mais

30 minutos para a obtenção do sol. Em seguida, o sol foi mantido em estufa para secagem a 60 °C durante 24 h. Após este tempo, obteve-se o xerogel e este, por sua vez, foi macerado em almofariz de ágata, e em seguida submetido a tratamento térmico a 900 °C (com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>) durante 8 h para a obtenção do material. Todos os materiais após serem tratados termicamente foram novamente macerados em almofariz de ágata para a obtenção do material final. A Tabela 3 apresenta os reagentes utilizados na síntese, bem como seus fornecedores.

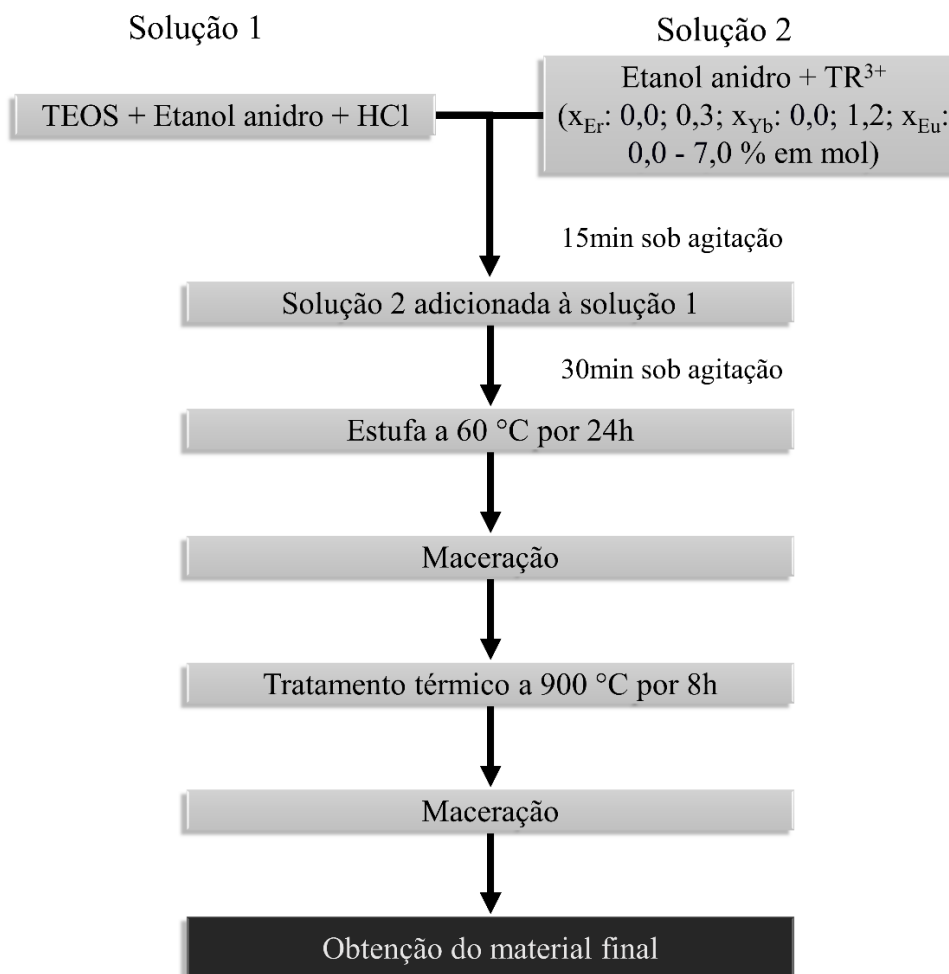
Tabela 3 - Reagentes utilizados na preparação dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.

<b>Reagente</b>	<b>Fornecedor</b>
TEOS 99,00% (GC)	Sigma-Aldrich
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99,99%	Sigma-Aldrich
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99,99%	Sigma-Aldrich
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99,99%	Sigma-Aldrich
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99,99%	Sigma-Aldrich
HCl 37% P.A. ACS	Química Moderna
Álcool etílico Anidro 99,8%	Synth
EDTA 0,01M	NEON

Fonte: a autora.

Para melhor visualização, na Figura 9, é apresentado o procedimento experimental da preparação dos materiais.

Figura 9- Fluxograma representativo da obtenção dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



Fonte: a autora.

Todos os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas apresentadas a seguir.

### 3.2. Técnicas de caracterização

#### 3.2.1. Difratometria de raios X (DRX) e Método de Refinamento de Rietveld

A fim de avaliar a estrutura, foi utilizada a Difratometria de raios X. Os materiais foram analisados usando o difratômetro PANalytical, modelo EMPYREAN (40 kV x 30 mA), com radiação de cobre (Cu K $\alpha$  ( $\lambda_{K\alpha1}$ =1,5405 Å,  $\lambda_{K\alpha2}$ =1,5444 Å,  $I_{K\alpha1}/I_{K\alpha2}$ =0,5), com varredura contínua, passo de varredura igual a ~0,0263° (2 $\theta$ ), aproximadamente 120 s por passo. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF) da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Foz do Iguaçu, Paraná, em

parceira com o GIMavFUN (Grupo Interdisciplinar em Materiais Avançados e Funcionais), sob coordenação do Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes.

O refinamento dos padrões de difração de todas os materiais foi feito pelo método de Rietveld<sup>148,149</sup> usando o programa General Structure Analysis System (GSAS)<sup>150</sup> e interface gráfica EXPGUI<sup>151</sup>. Para o ajuste do perfil dos picos de difração foi usada a função pseudo-Voigt de Thompson-Cox Hastings<sup>152</sup>. O modelo de Peter Stephens<sup>153</sup>.

### ***3.2.2. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)***

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF). Foram feitas pastilhas dos materiais dissolvidos em KBr em grau espectroscópico utilizando-se uma prensa a 40 kN durante 1 minuto. Os espectros entre 4000 e 325  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , foram adquiridos em um Espectrofotômetro de IV-TF Shimadzu, IR PRESTIGE-21 do Laboratório multiusuário da Universidade Federal de Uberlândia.

### ***3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX)***

Os materiais foram dispersos em álcool anidro usando um banho ultrassom EcoSonics por 15 minutos, aplicadas sobre um substrato de silício e secas em estufa Quimis a 70 °C por 1 hora. A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando a microscopia Vega 3 TESCAN, operando a 20 e 30 kV, utilizando um detector de elétrons secundário. As medidas por Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) foram realizadas utilizando um detector EDX OXFORD (Oxford Instruments, Bucks, Inglaterra), operado a 20 kV, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura VEGA 3 TESCAN. Os equipamentos utilizados estão localizados no Laboratório Multiusuário da Universidade Federal de Uberlândia.

### ***3.2.4. Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)***

Os espectros de excitação foram obtidos usando um espectrofluorímetro Fluorolog-3 Horiba Jobin Yvon (FL3-22) com monocromadores duplos, detector fotomultiplicadora R928P e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. As amostras na forma de pós foram compactadas em um porta amostra posicionado a 22,5° em relação ao detector. As

medidas foram registradas com fenda de excitação de 0,5 nm, passo de 0,5 nm por coleta, tempo de integração de 0,1 s e fendas de emissão entre 0,5 e 5,0 nm; de acordo com os comprimentos de onda de emissão fixados, foram usados alguns filtros de vidro banda longa (*longpass*) de 400, 515 e 550 nm.

Os espectros de emissão no visível foram obtidos usando o mesmo equipamento citado anteriormente, utilizando como fontes de excitação a lâmpada contínua de xenônio de 450W e o laser contínuo (CW) operando em 980 nm DMC) em potências variando entre 100 mW e 1400mW. As medidas foram registradas com fendas de excitação (da lâmpada) entre 0,5 e 4 nm e fenda de emissão de 0,5 nm. Passo de 0,5 nm e tempo de integração de 0,1 nm e filtros de banda longa de 400 e 495 nm, foram usados nestas medidas.

As medidas de decaimento de emissão do estado excitado na região do visível foram obtidas no mesmo equipamento e detector citados acima, usando lâmpada pulsada de xenônio de 450W, com pulsos de cerca de 40  $\mu$ s. Tais medidas de tempos de vida de estados excitados foram registradas com fendas de excitação e de emissão entre 2 e 7 nm, tempo entre pulsos (*time between flashes*) de 41 ms, contagem de pulsos (*flash counts*) de 60 atraso inicial de 50  $\mu$ s, tempo de coleta (*sample window*) de 1 ms, e passo de atraso (*delay increment*) de 20 e 50  $\mu$ s.

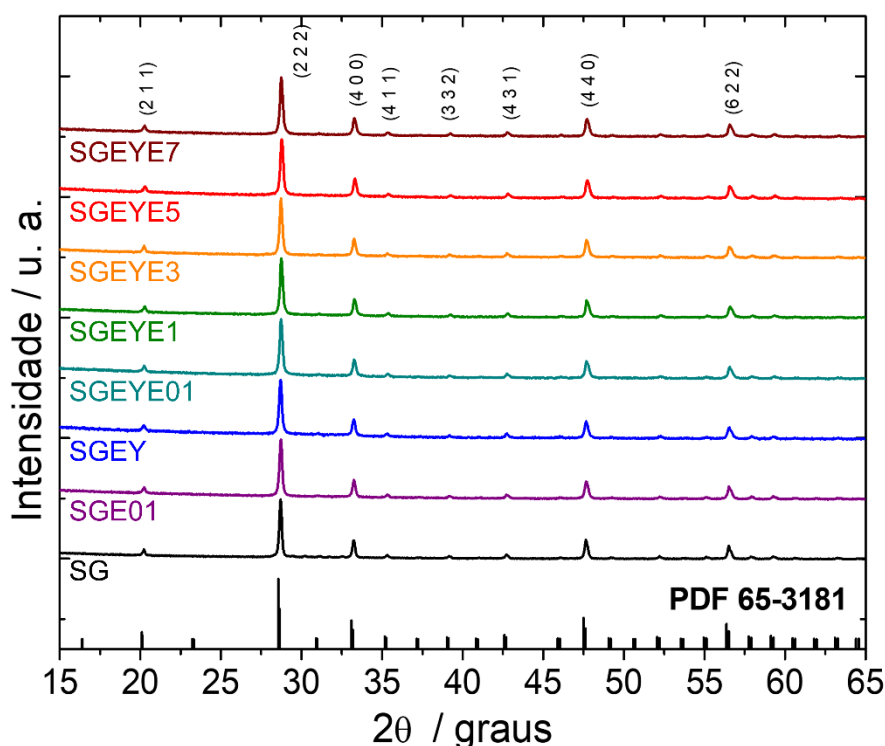
As medidas foram realizadas no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto- USP em colaboração com o Grupo de Pesquisa Mater Lumen sob a coordenação da Professora Dra. Rogéria Rocha Gonçalves.

## **4. CARACTERIZAÇÃO**

### **4.1. Difratometria de raios X (DRX) e Método de Refinamento de Rietveld**

Os difratogramas de DRX dos materiais (Figura 10) apresentaram picos atribuídos à estrutura cúbica do  $Gd_2O_3$ , correspondente a ficha PDF 65-3181, com grupo espacial Ia<sub>3</sub> (206).

Figura 10 - Difratomogramas dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



Fonte: a autora.

O método de refinamento de Rietveld é uma ferramenta para investigação da estrutura de compostos policristalinos a fim de obter a melhor aproximação entre os difratogramas calculado e observado experimentalmente. Muitas fases podem ser analisadas simultaneamente, sendo que parâmetros tanto da estrutura cristalina quanto os relacionados com características físicas e instrumentais são refinados até que o melhor ajuste seja obtido. Os gráficos finais de Rietveld dos materiais foram obtidos e estão apresentados na Figura 11.

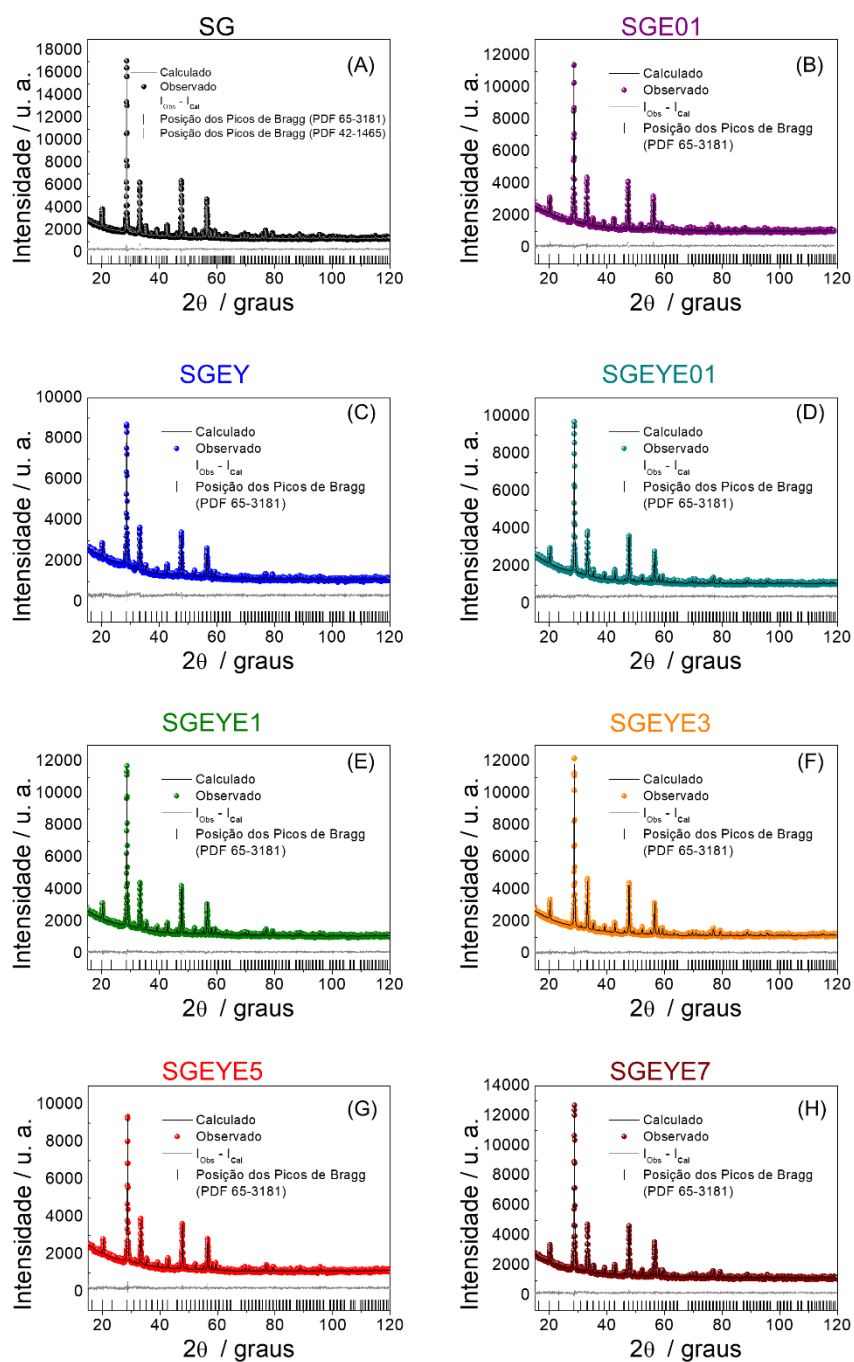
Nota-se qualitativamente pelos gráficos de Rietveld que o perfil experimental e o teórico calculado estão muito próximos. A diferença entre suas intensidades é representada pela linha cinza e é mínima, indicando um desempenho satisfatório do refinamento.

A qualidade do refinamento é avaliada por meio dos índices  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $R_F$ ,  $R_{Bragg}$  e  $c^2$  e estão apresentados na Tabela 4, obtidos no ciclo final para todos os materiais. O  $R_{wp}$  é o relacionado com a convergência do refinamento, sendo melhor quanto menor for o seu valor. O  $R_{exp}$  é o valor estatisticamente esperado para  $R_{wp}$ . O  $c^2$  também é um índice do andamento do refinamento e deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, indicando que nada mais pode ser melhorado, uma vez que o  $R_{wp}$  já atingiu o valor máximo de convergência.

Ainda que seja possível julgar a qualidade de um refinamento por meio desses índices, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina de fato, mas somente ao perfil dos difratogramas. Embora fundamentados no fator de estrutura ( $F_{hkl}$ ) e na intensidade ( $I_{hkl}$ ) os índices  $R_F$  e  $R_{Bragg}$  dão a confiabilidade da estrutura cristalina, podendo ser usados para acompanhar a melhoria no modelo estrutural.

Os índices são únicos e variam de acordo com o perfil do material refinado, ainda assim, os valores dos índices deste trabalho estão de acordo com os encontrados na literatura para o  $Gd_2O_3$ <sup>154–156</sup>.

Figura 11 - Gráfico final de Rietveld para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



Fonte: a autora.



Tabela 4 - Índices de qualidade e parâmetros de rede obtidos pelo Refinamento de Rietveld para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.

	<b>*SG</b>	<b>SGE01</b>	<b>SGEY</b>	<b>SGEYE01</b>	<b>SGEYE1</b>	<b>SGEYE3</b>	<b>SGEYE5</b>	<b>SGEYE7</b>
a (Å)	10,813	10,900	10,813	10,808	10,810	10,810	10,815	10,813
V (Å <sup>3</sup> )	1264,278	1295,056	1264,453	1262,383	1263,199	1263,303	1264,910	1264,372
d (g/cm <sup>3</sup> )	7,618	7,437	7,617	7,629	7,624	7,624	7,614	7,617
R <sub>wp</sub> (%)	2,86	3,12	2,92	2,95	2,90	2,93	2,88	2,84
R <sub>exp</sub>	2,23	2,49	2,32	2,35	2,30	2,33	2,27	2,24
R <sub>F</sub> (%)	8,52	11,02	9,90	4,77	8,70	9,97	8,16	7,15
R <sub>Bragg</sub> (%)	5,26	8,83	8,67	3,70	7,15	7,45	6,20	6,19
c <sup>2</sup>	1,31	1,29	1,18	1,15	1,16	1,20	1,10	1,17

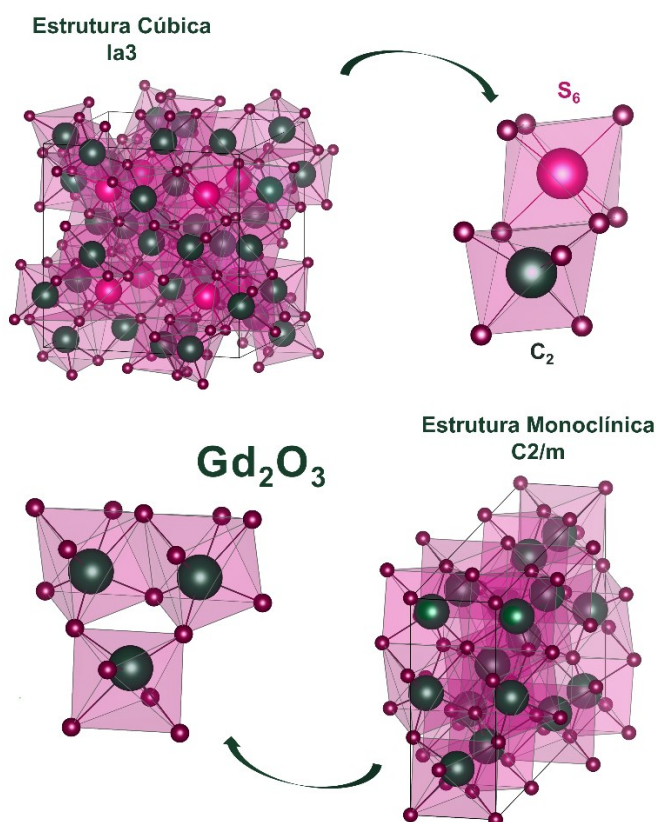
\* Fase cúbica

Fonte: a autora.

Pelo refinamento, para o material de SG, foi possível detectar 8,24% da fase monoclinica do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (C2/m – PDF 42-1465) além da estrutura cúbica Ia3 (Figura 12)<sup>157</sup>. Para os materiais dopados não foram observados picos atribuídos a quaisquer outras fases, indicando a inserção eficiente dos dopantes  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , e  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ <sup>158</sup>, mesmo nas mais altas concentrações, devido à grande semelhança dos raios iônicos dos elementos. Tal comportamento é coerente com a lei de *Vergard* que diz que para se obter uma completa solução sólida entre o íon dopante e o íon a ser substituído, deve-se ter um limite em torno de 15% de diferença entre os raios iônicos, valência semelhante, além de que os óxidos dos respectivos metais são formados com as mesmas estruturas cristalinas<sup>159,160</sup>. A baixa modificação nos parâmetros de rede do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  quando incorporados demais íons TR demonstra eficiente matriz na incorporação, como observado por Ferrari e colaboradores<sup>145</sup> e Liu e colaboradores<sup>161</sup>. Em sistemas binários de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  contendo  $\text{SiO}_2$  também são reportados resultados semelhantes<sup>162</sup>.

Estudos relatam que as transições de fases para o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  com o aumento da temperatura comumente segue a ordem cúbica (C)  $\rightarrow$  monoclinica (B)  $\rightarrow$  hexagonal (A)<sup>155,163,164</sup>. Um ponto que deve ser levado em consideração e que se verifica é que a presença dos íons dopantes pode atuar como estabilizadores da fase cristalina cúbica do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  impedindo a formação do sistema cristalino monoclinico observado para o material sem a presença de dopante (SG). Estes íons podem atuar na superfície do cristalito durante sua formação impedindo sua mudança para o sistema monoclinico ou então fazendo com que todo sistema de monoclinico se transforme em cúbico<sup>155</sup>.

Figura 12 – Representação das estruturas cúbicas (Ia3) e monoclinica (C2/m) do óxido de gadolínio.



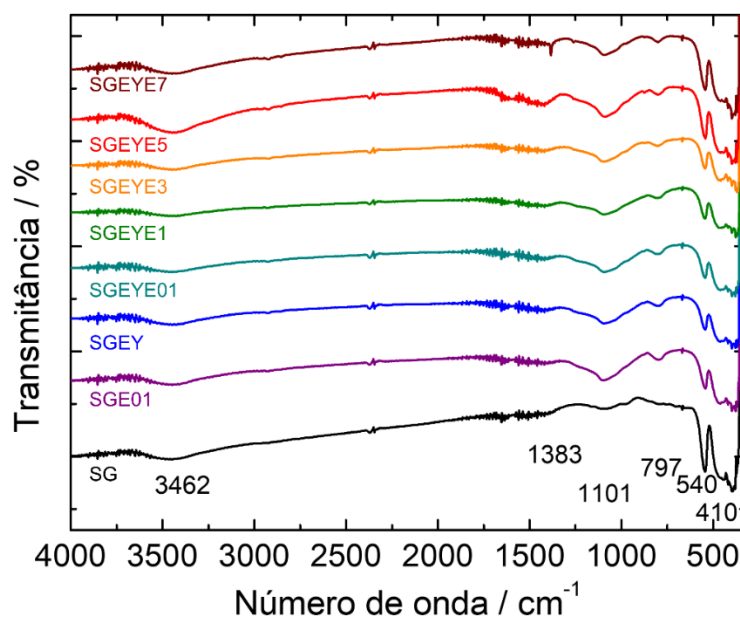
Fonte: a autora.

Conforme mostrado em outros estudos, os raios iônicos dos dopantes podem afetar os parâmetros de rede do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ <sup>165–167</sup>. Quando comparado ao SG, para o material SGE01, a inserção de  $\text{Eu}^{3+}$  provoca um aumento nos parâmetros de célula devido ao maior raio do  $\text{Eu}^{3+}$  (0,947 Å, NC = 6) em relação ao  $\text{Gd}^{3+}$  (0,938 Å, NC = 6). Do Contrário, a inserção dos dopantes  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  na amostra SGEY gera uma diminuição dos parâmetros, sendo 0,890 (NC = 6) e 0,868 Å (NC = 6) seus raios iônicos, respectivamente<sup>26,168,169</sup>. Tal comportamento pode ser efeito de passivação na superfície dos cristalitos, gerando uma pressão capaz de diminuir os parâmetros de rede à medida em que mais íons de TR são adicionados. Para as amostras triplamente dopadas observa-se a tendência de aumento dos parâmetros com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ .

## 4.2. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

Na Figura 13 estão apresentados os espectros obtidos por IVTF de todos os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C. Os ruídos de 1320 a 1960 e 3505 e 3900  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a ligação O-H relacionados com vapor de água. O tratamento térmico a 900 °C tende a eliminar possíveis moléculas de água ou grupamentos OH remanescente da reação química do processo sol-gel, o que explica a baixa intensidade observada<sup>147,170,171</sup>. A banda posicionada em 1383  $\text{cm}^{-1}$  refere-se a ligações C – O. Em 1101  $\text{cm}^{-1}$  e 797  $\text{cm}^{-1}$  são bandas atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação, nSi-O-Si, respectivamente<sup>172</sup>. A presença destas bandas é uma indicação da formação da rede de  $\text{SiO}_2$  após a realização do tratamento térmico. As bandas posicionadas em 410  $\text{cm}^{-1}$  e 540  $\text{cm}^{-1}$  são características dos modos vibracionais da ligação química Gd-O presente no  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Com o aumento da concentração de dopagem é observada uma diminuição da intensidade dessas bandas, uma vez que ligações  $\text{TR}^{3+}$ -O são formadas, substituindo algumas ligações Gd – O.

Figura 13 - Espectros vibracionais de absorção na região no infravermelho dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.

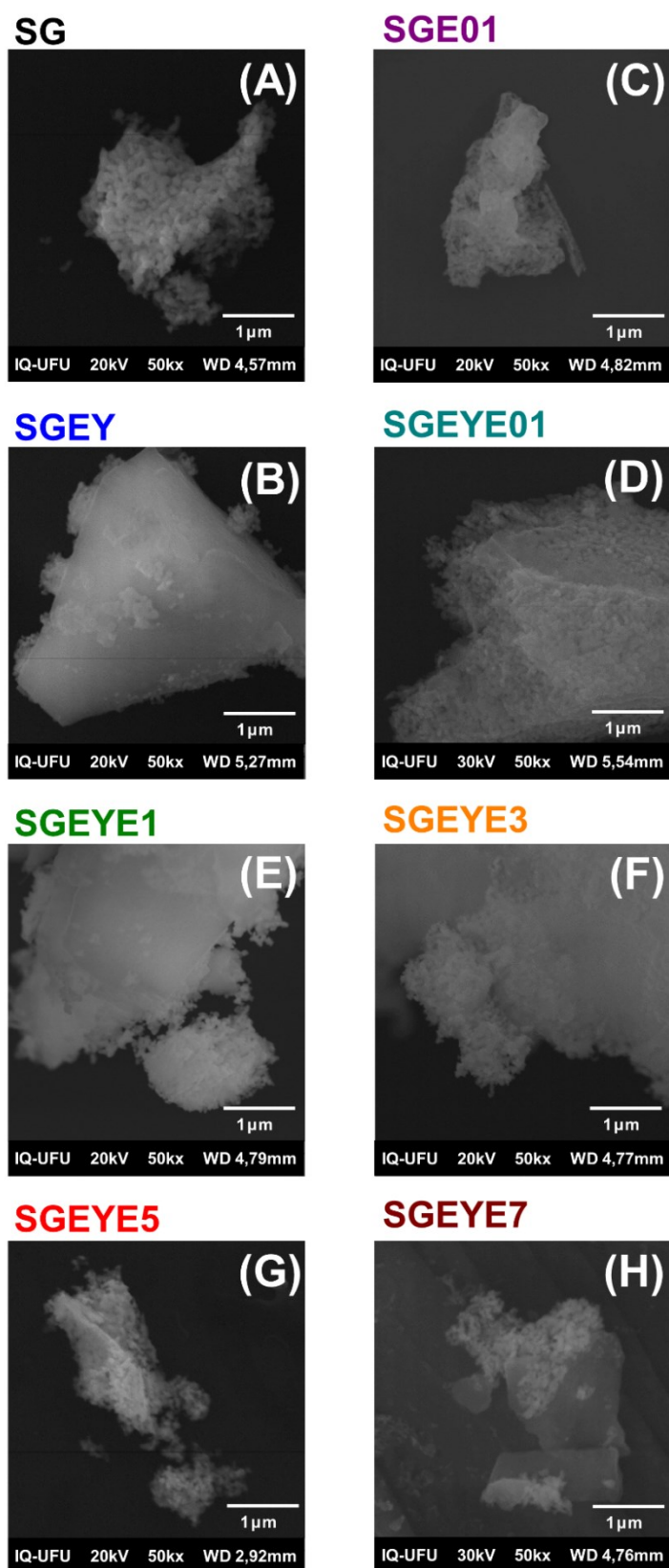


Fonte: a autora.

#### **4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX)**

A fim de avaliar a morfologia dos materiais obtidos, foram feitas análises de MEV, as imagens obtidas estão apresentadas na Figura 14.

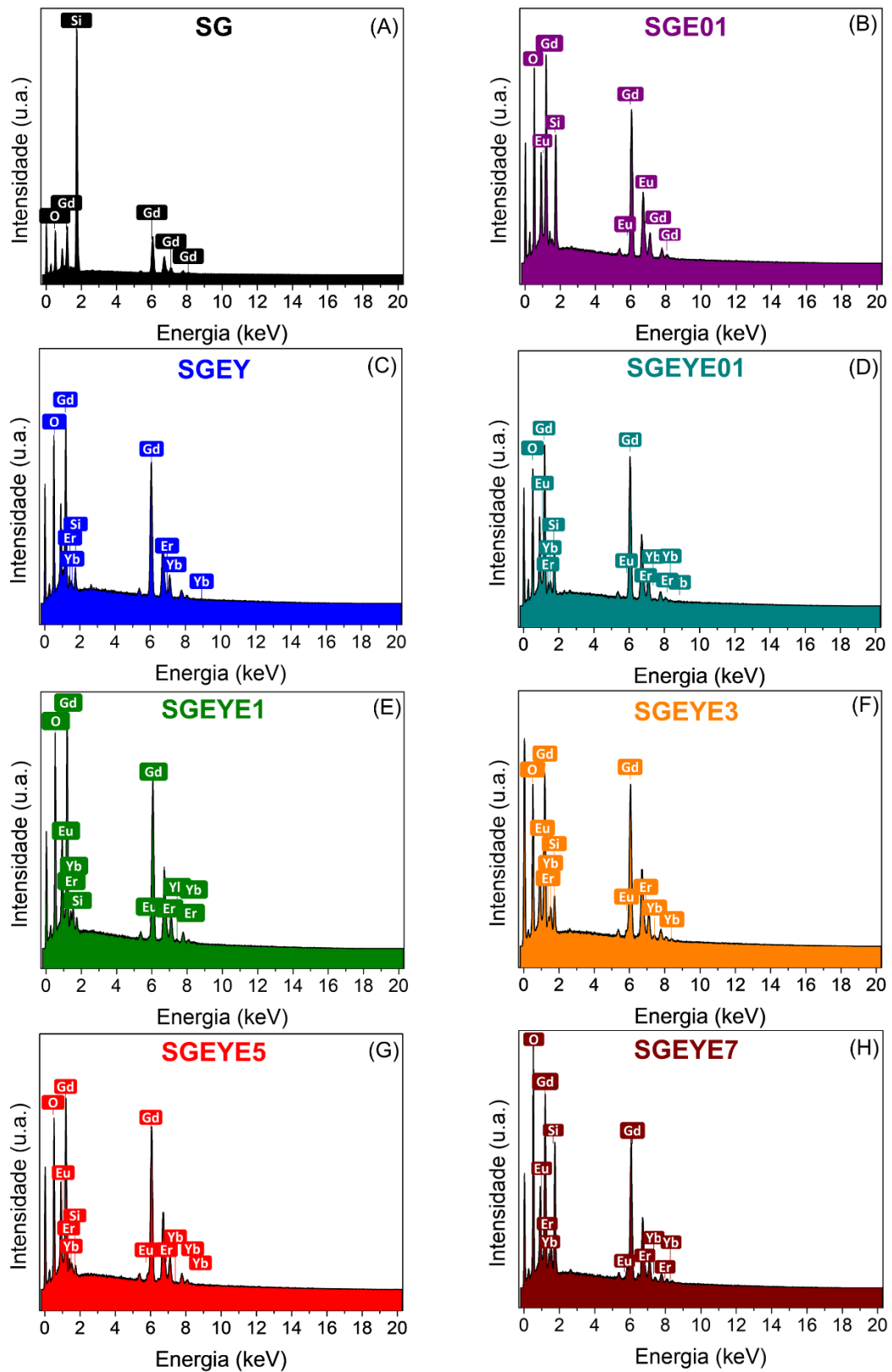
Figura 14 – Imagens de MEV dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



Fonte: a autora.

Nas imagens de MEV neste trabalho, para todos os materiais é possível observar o processo de sinterização entre as partículas devido ao aumento da temperatura, resultando na formação de placas dos materiais. Leonardo e colaboradores (2018)<sup>147</sup>, reportaram em seu trabalho, por meio de MEV e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), que o sistema  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  dopado com  $\text{TR}^{3+}$  sintetizado via sol-gel após tratamento térmico a 900 °C leva à formação de nanopartículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dentro de uma matriz amorfa de  $\text{SiO}_2$ . Utilizando a técnica de EDX foi possível obter espectros apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Espectros de EDX dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



Fonte: a autora.



Para todos os materiais são observadas bandas características dos elementos químicos que os compõe. Além disso, durante as análises tomou-se o devido cuidado de fazer uma varredura em diferentes pontos do material de modo a avaliar se a concentração de elementos químicos variava em diversos pontos do material. Os resultados mostraram que não houve variação da intensidade das bandas dos diferentes elementos.

## **5. PROPRIEDADES LUMINESCENTES**

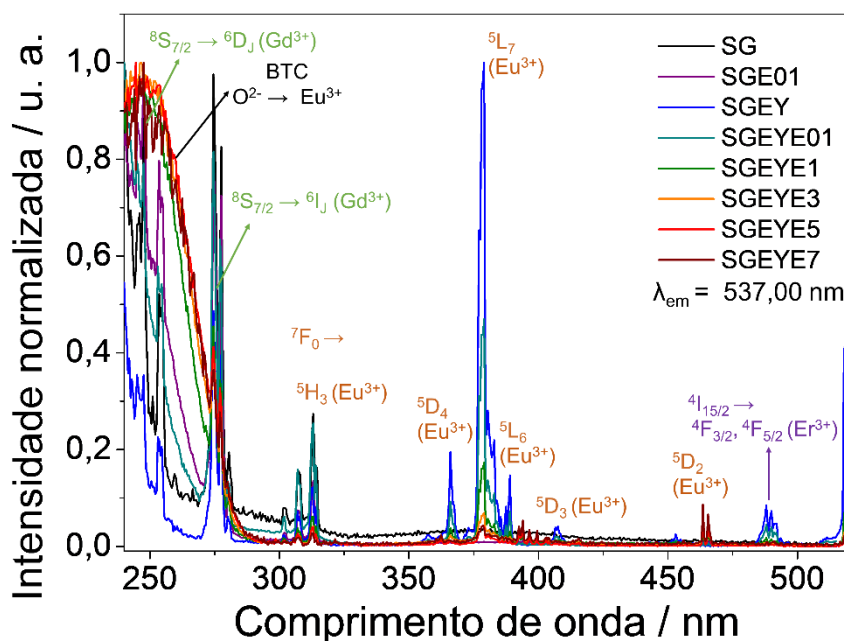
Nesta sessão serão investigadas as propriedades luminescentes dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h. Todos os espectros foram obtidos em temperatura ambiente.

### **5.1. Downconversion**

#### ***5.1.1. Espectros de Excitação***

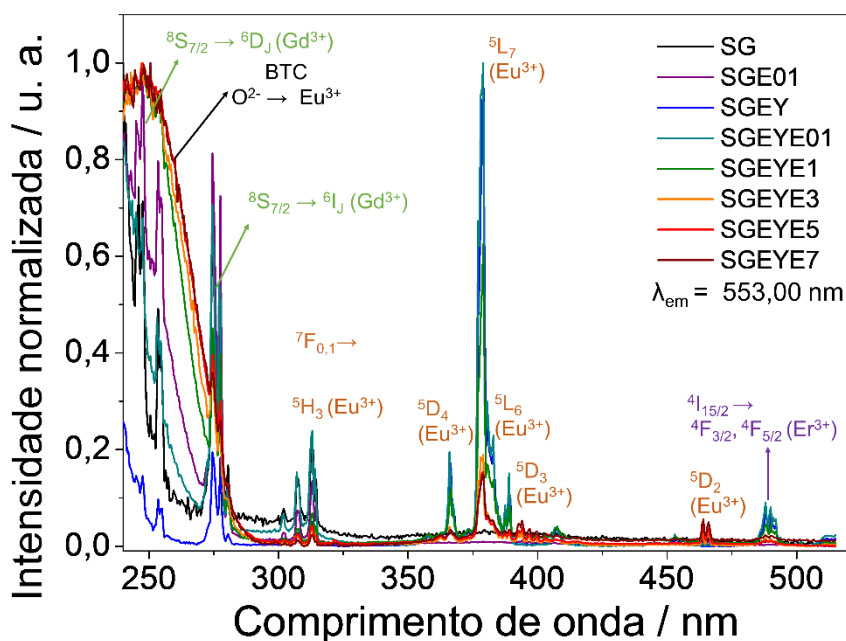
Estão apresentados da Figura 16 à Figura 19 os espectros de excitação dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, registrados em temperatura ambiente. Os espectros de excitação do material dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  foram monitorados com  $\lambda_{\text{em}} = 537,00; 553,00; 562,00$  e  $610,00$  nm.

Figura 16 - Espectros de excitação materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h,  $\lambda_{em} = 537,00$  nm, registrados em temperatura ambiente.



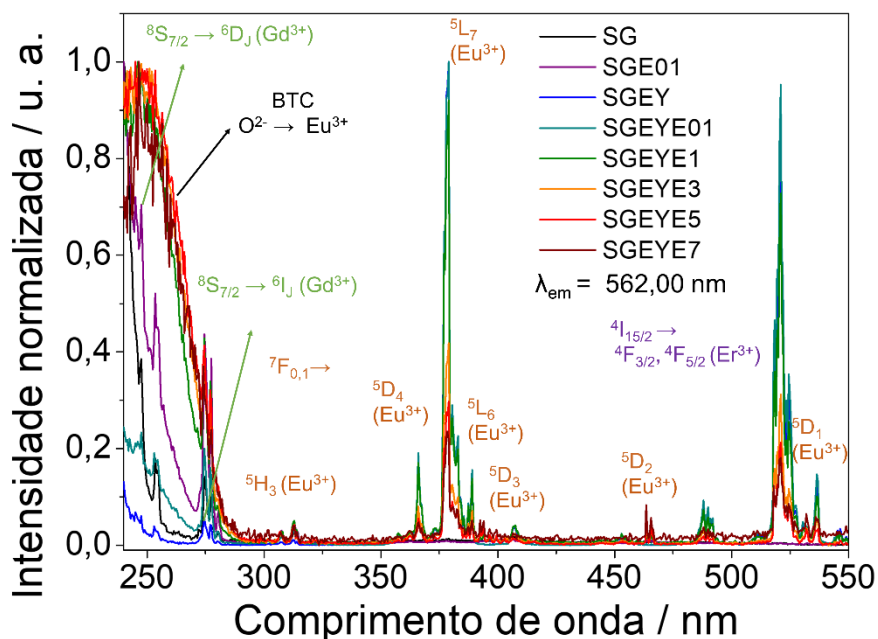
Fonte: a autora.

Figura 17 - Espectros de excitação materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h,  $\lambda_{em} = 553,00$  nm, registrados em temperatura ambiente.



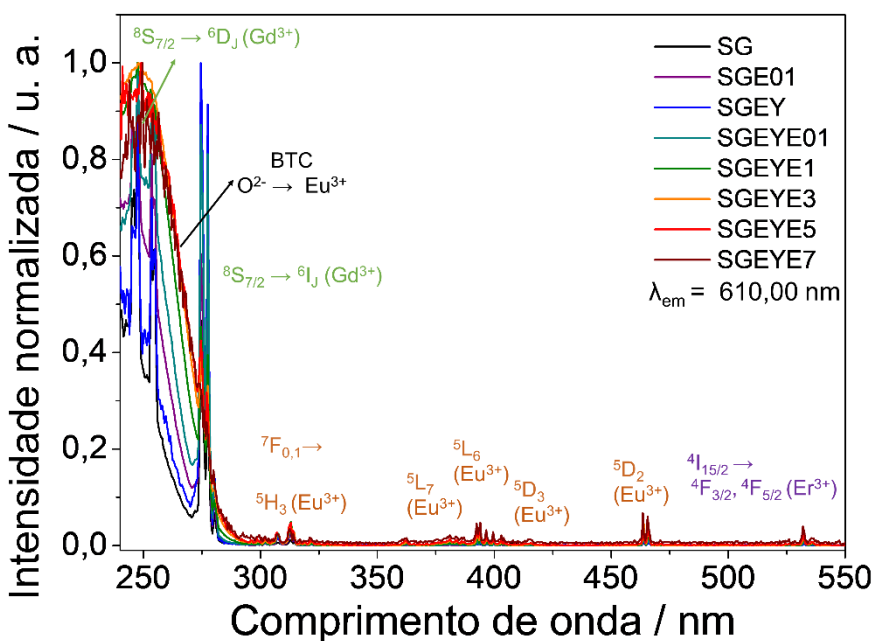
Fonte: a autora.

Figura 18 - Espectros de excitação materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h,  $\lambda_{em} = 562,00$  nm, registrados em temperatura ambiente.



Fonte: a autora.

Figura 19 – Espectros de excitação materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h,  $\lambda_{em} = 610,00$  nm, registrados em temperatura ambiente.



Fonte: a autora.

Nos espectros de excitação foram observadas bandas posicionadas em 247,50 e 274,50 nm atribuídas às transições  $8S_{7/2} \rightarrow 6D_J$  e  $8S_{7/2} \rightarrow 6I_J$ , respectivamente, provenientes dos íons

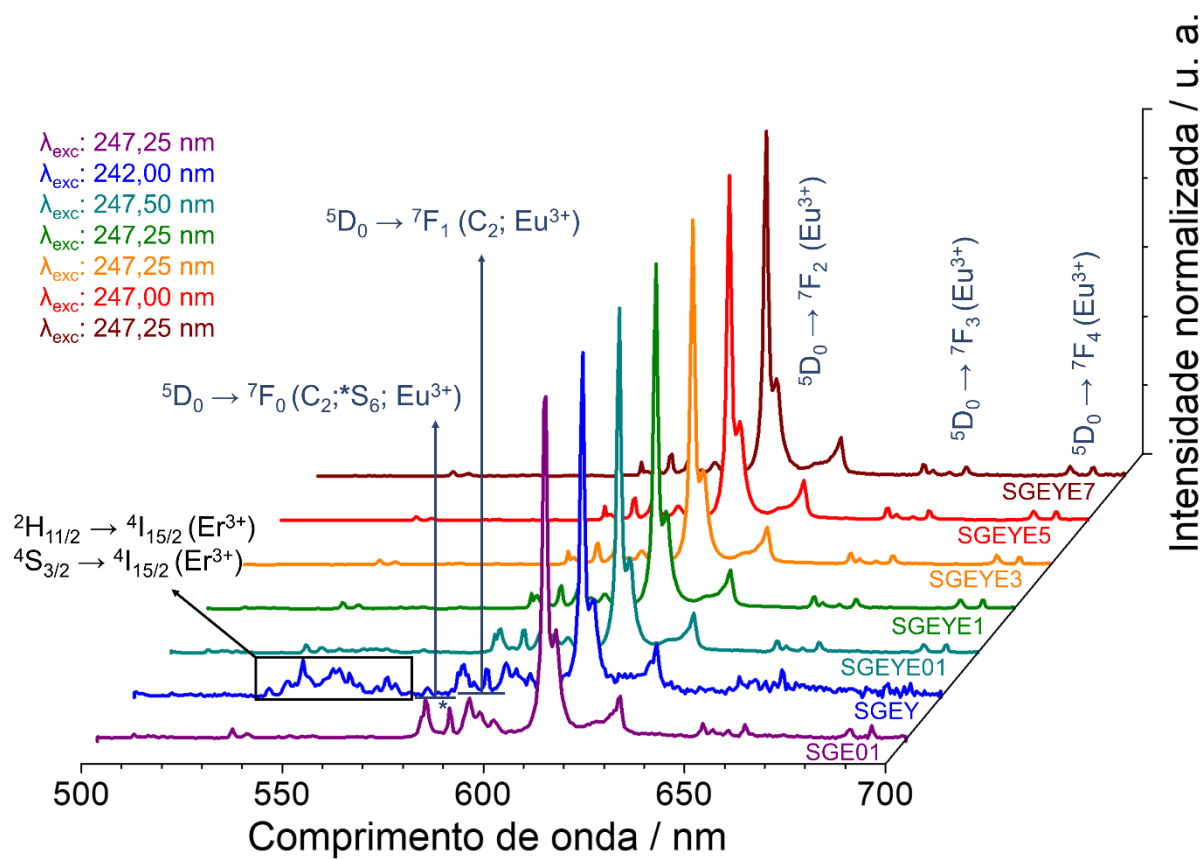
Gd<sup>3+</sup>. A banda larga de 240,00 a 295,00 nm é atribuída à banda de transferência de carga (BTC)  $O^{2-}(2p) \rightarrow Eu^{3+}(4f^6)$ , indicando transferência de energia entre a matriz e os íons TR presentes nela<sup>173</sup>.

As linhas de excitação finas localizadas entre 290,0 e 470,0 nm são atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f–4f do íon Eu<sup>3+</sup>. As bandas são geradas a partir do nível de energia <sup>7</sup>F<sub>0</sub> para os níveis excitados (em nm): <sup>5</sup>H<sub>3</sub> (313,00), <sup>5</sup>D<sub>4</sub> (366,00), <sup>5</sup>L<sub>7</sub> (379,00), <sup>5</sup>L<sub>6</sub> (389,00), <sup>5</sup>D<sub>3</sub> (406,00), <sup>5</sup>D<sub>2</sub> (463,00) e <sup>5</sup>D<sub>1</sub> (536,00). Em 521,00 nm encontram-se as bandas associadas às transições <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub> e <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> do íon Er<sup>3+</sup>, mostrando que este íon também é acionado durante a excitação do material.

### 5.1.2. Espectros de Emissão

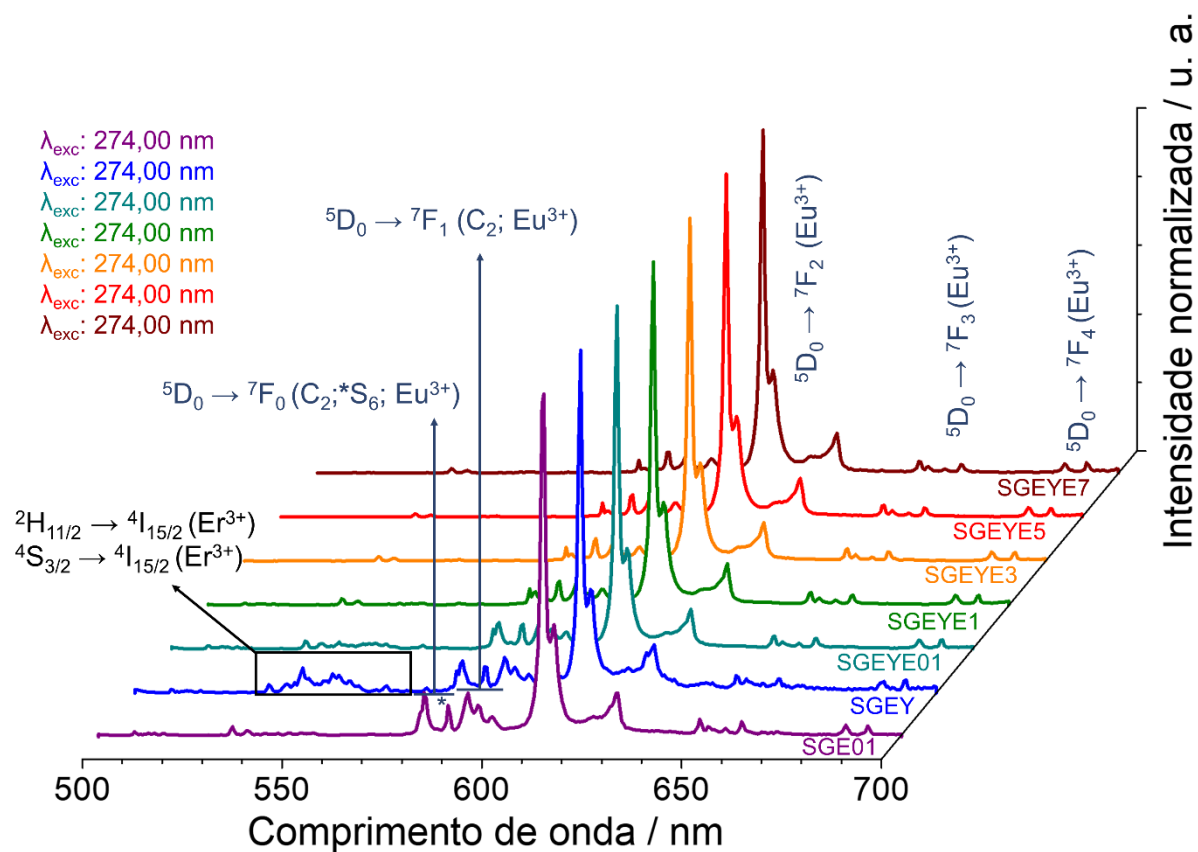
Estão apresentados da Figura 20 à Figura 23 os espectros de emissão materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, registrados em temperatura ambiente, sob diferentes comprimento de onda de excitação.

Figura 20 - Espectros de emissão materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, registrados em temperatura ambiente, sob excitação em 242,00; 247,25; 247,50 nm.



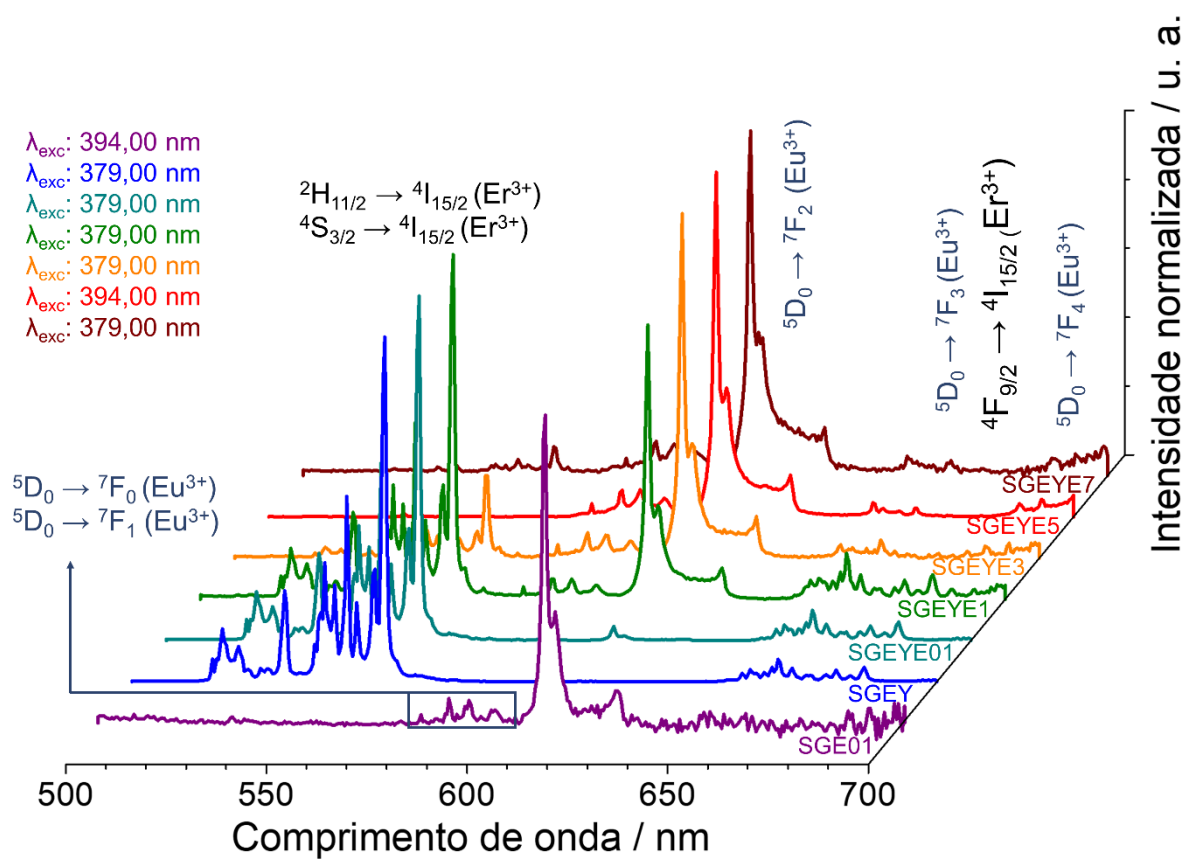
Fonte: a autora.

Figura 21 - Espectros de emissão materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, registrados em temperatura ambiente, sob excitação em 274,00 nm.



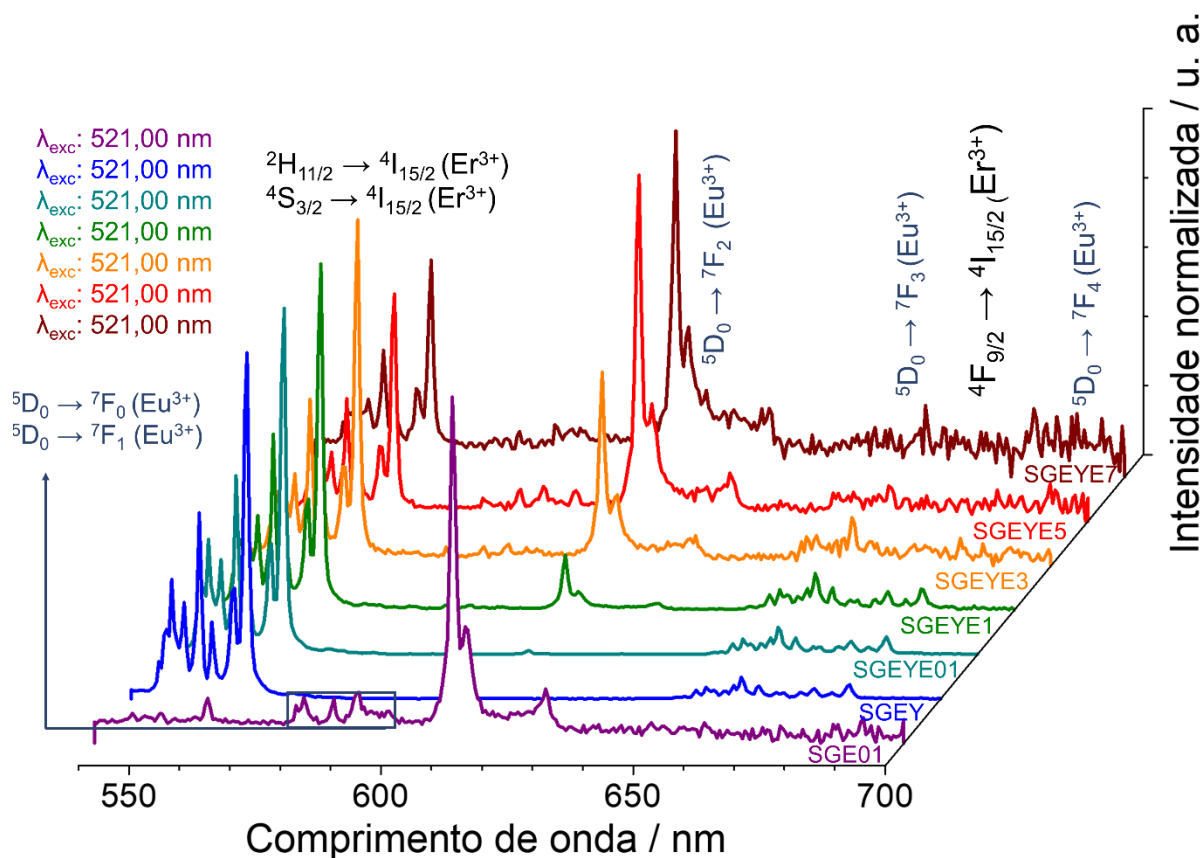
Fonte: a autora.

Figura 22 - Espectros de emissão materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, registrados em temperatura ambiente, sob excitação em 379,00; 394,00 nm.



Fonte: a autora.

Figura 23 - Espectros de emissão materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, registrados em temperatura ambiente, sob excitação em 521,00 nm.



Fonte: a autora.

Nos espectros de todas os materiais dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  são observadas bandas características de transições intraconfiguracionais f-f deste íon. As bandas em 578,00 a 589,00, de 589,00 a 600,00, em 610,00, 660,00, e ~690,00 nm, estão associadas às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ , respectivamente. Sabe-se que para sesquióxidos de TR cúbicos, cerca de 75% dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam sítios de simetria do tipo  $\text{C}_2$ , enquanto que 25% estão localizados no sítio  $\text{S}_6$ <sup>174</sup>. Nos espectros da Figura 20 e Figura 21 observa-se que a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  apresenta duas bandas, 581,00 e 587,00 originadas pela ocupação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nos sítios  $\text{C}_2$  e  $\text{S}_6$ , respectivamente. A alta intensidade da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  e o aparecimento das finas bandas entre 570,00 e 700,00 nm associadas às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J: 0 - 4$ ) observados nos espectros indicam que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  se encontra em um sítio de simetria sem centro de inversão e no mesmo ambiente químico para todas os materiais<sup>77,147,175</sup>.

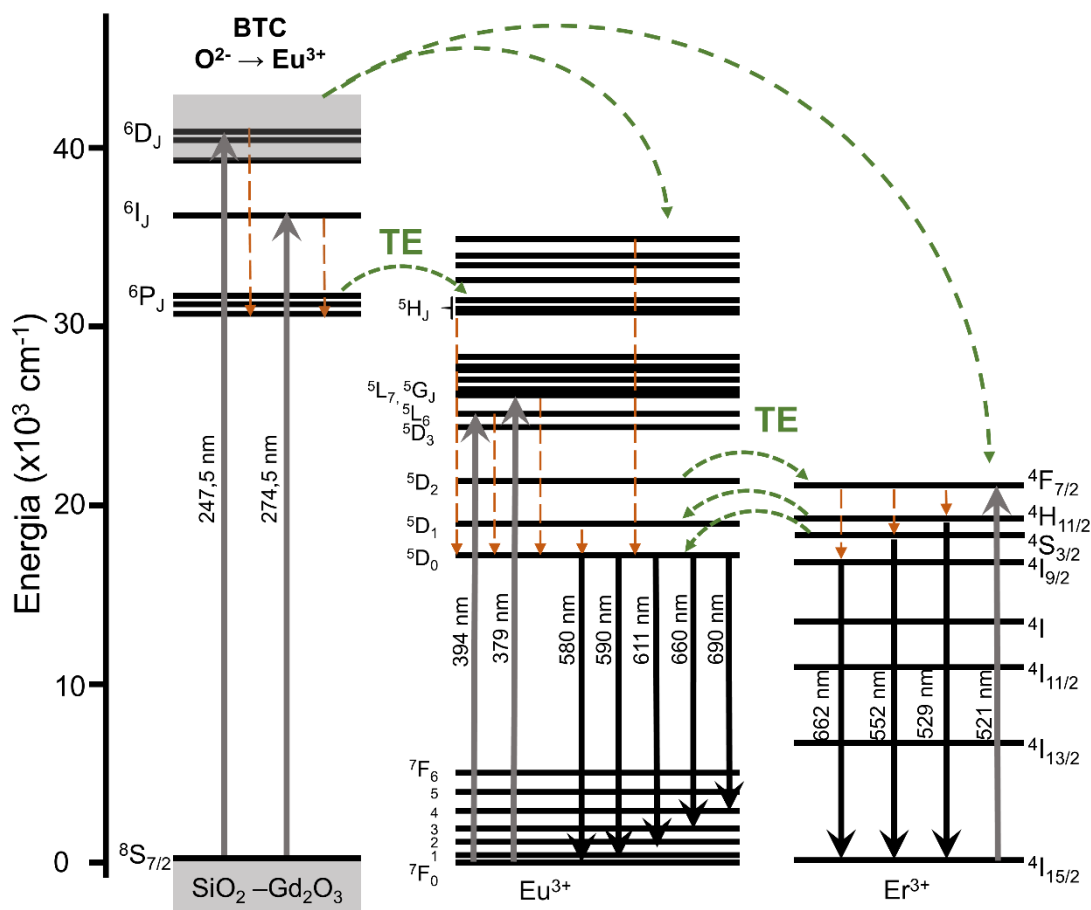
Em todos os materiais dopados com  $\text{Er}^{3+}$  são observadas bandas de emissões na região do verde do espectro eletromagnético, associadas às transições  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (~ 529,00 nm) e



$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $\sim 552,00$  nm) do íon  $Er^{3+}$ <sup>176</sup>. Realizando a excitação dos materiais diretamente na matriz ( $\lambda_{exc} = 242,00 - 247,50$  e  $274,50$  nm) observa-se que as bandas relacionadas às transições  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $Er^{3+}$ ) possuem baixa intensidade. Além disso, nos espectros do material SGEY foram observadas bandas referentes às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J: 0 - 4$ ) do  $Eu^{3+}$ , indicando uma possível contaminação desses íons no momento da síntese. Nos espectros sob excitação em  $379,00 - 394,00$  e  $520,00$  nm essas transições não são observadas (Figura 22 e Figura 23); ademais, há o aparecimento de bandas de baixa intensidade na região do vermelho relacionadas à transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2} Er^{3+}$  ( $\sim 670,00$  nm).

Para que haja a emissão é necessário que haja excitação eletrônica, por meio de alguma fonte de excitação, como por exemplo, fótons em comprimento de onda específicos. Em seguida, o processo de fotoluminescência ocorre, e isso pode ocorrer por meio de diversos mecanismos. Sendo assim a Figura 24 ilustra uma proposta do mecanismo envolvido no processo de luminescência que ocorre nesses materiais.

Figura 24 - Diagramas de níveis de energia parcial para a matriz  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , bem como mecanismos de transferência de energia.



Fonte: a autora.

Sob excitação em 242,00; 247,50 e 274,50 nm a população dos estados excitados ocorre via transições  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$  e  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$  do íon  $\text{Gd}^{3+}$ , seguida de perda de parte da energia por meio de relaxação multifônica até a população do nível  $^6\text{P}_J$  ( $\text{Gd}^{3+}$ ), que transfere energia para os níveis  $^5\text{H}_J$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ). Por meio de relaxação, o nível emissor  $^5\text{D}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) é populado, gerando as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J: 0 - 4$ ), as quais são observadas nos espectros de emissão. As bandas de baixa intensidade relacionadas com as transições do  $\text{Er}^{3+}$  ocorrem devido aos decaimentos radiativos dos níveis emissores  $^4\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{I}_{9/2}$  ao fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$ , alimentados pelo nível de energia  $^5\text{D}_J$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ).

Diferentemente, a excitação em 379,00 - 394,00 nm ocorre diretamente no íon  $\text{Eu}^{3+}$ , relacionadas com as transições  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  e  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ , respectivamente. Devido à proximidade que esses níveis de energia apresentam entre si, os níveis emissores do  $\text{Er}^{3+}$   $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  são populados a partir do nível  $^5\text{D}_J$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , seguida de decaimento não-radiativo. Ao decaírem aos

estados fundamentais, são observadas as bandas intensas localizadas em 529,00 e 552,00 nm relacionadas com as transições  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , respectivamente, além das emissões do  $^7F_J$  (J: 0 – 4)  $Eu^{3+}$  (Figura 22).

A excitação em 521,00 nm ocorre via transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  do íon  $Er^{3+}$ , que transfere parte dessa energia para o nível excitado  $^5D_0$  do  $Eu^{3+}$ . Os elétrons decaem ao estado fundamental emitindo radiação visível correspondente às transições  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do  $Er^{3+}$  e  $^7F_J$  (J: 0 – 4) do  $Eu^{3+}$  (Figura 23). Observa-se que ao aumentar o comprimento de onda de excitação, as transições dos íons  $Er^{3+}$  são favorecidas em detrimento das transições atribuídas às emissões dos íons  $Eu^{3+}$ .

A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  hipersensível, permitida por DE, apresenta variações na sua intensidade em função da microsimetria em torno do íon  $Eu^{3+}$ . Assim, sua intensidade será aumentada quando o íon  $Eu^{3+}$  estiver localizado em sítios de baixa simetria. Diferentemente, a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , permitida por DM não apresenta variações na sua intensidade devido ao ambiente químico, permanecendo praticamente constante. Portanto, a razão entre as intensidades dessas duas transições nos dá importantes informações sobre o sítio de simetria em que o íon  $Eu^{3+}$  está localizado, sendo quanto maior essa razão, maior formação de sítios de simetria. As razões  $(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  para os materiais foram calculadas e estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Razão da intensidade das emissões relacionadas com as transições  $(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  do íon  $Eu^{3+}$ .

<b>Materiais</b>	<b><math>\lambda_{exc}</math> / nm</b>	<b><math>(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)</math></b>
SGE01	247,25	4,09
	274,50	4,21
	394,00	3,00
	521,00	2,71
SGEYE01	242,00	5,06
	274,50	4,88
	379,00	5,19
	521,00	3,08
SGEYE1	247,50	6,10
	274,50	6,04
	379,00	6,36
	521,00	4,58
SGEYE3	247,25	7,02
	274,50	7,00
	379,00	6,76

	521,00	3,92
SGEYE5	247,25	7,15
	274,00	7,14
	394,00	6,32
	521,00	4,23
SGEYE7	247,25	7,46
	274,50	7,35
	379,00	5,42
	521,00	3,26

Fonte: a autora.

Ao analisar a Tabela 5 observa-se que a razão  $(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  varia entre 2,71 (SGE01) e 7,46 (SGEYE7). Sob excitação no íon  $Gd^{3+}$  (242,00 – 247,50 nm), observa-se uma tendência de aumento nos valores da razão  $(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  de acordo com o aumento da concentração de  $Eu^{3+}$ . Tal comportamento indica que a simetria da vizinhança de  $Eu^{3+}$  diminui, formando menos sítios de alta simetria, resultando na maior intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Tal perturbação do ambiente químico do  $Eu^{3+}$  na rede da matriz causada pela concentração de dopagem reforça a sensibilidade do íon ao ambiente químico.

Diferentemente, quando os materiais são excitados diretamente no íon  $Eu^{3+}$  (379,00 - 394,00 nm), o mesmo comportamento acontece até a concentração 3,0% em mol de  $Eu^{3+}$ , porém diminui e aumenta para 5,0 e 7,0%, respectivamente. Quando excitadas diretamente no íon  $Er^{3+}$  (521,00 nm), observa-se um aumento na razão  $(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  até o material SGEYE1, seguido de flutuações nos valores até SGEYE7.

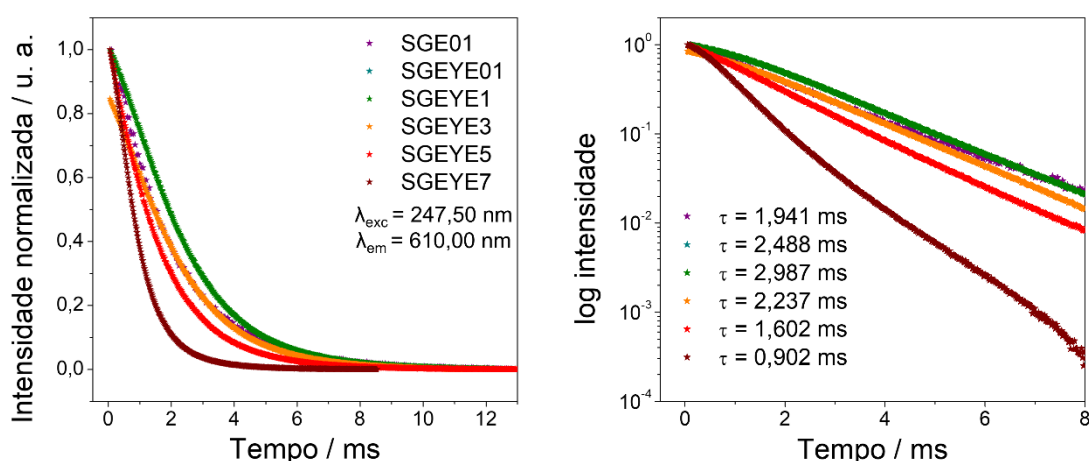
Assim como observado neste trabalho em que a concentração da dopagem com íons  $Eu^{3+}$  altera a intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e a razão  $(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ , estudos mostram como outros fatores também podem afetar essa razão. Rosa e colaboradores<sup>177</sup> reportam que não houve mudanças significantes na razão  $(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  do material  $Ba_{1-x}Eu_xMoO_4$  com o aumento da dopagem de  $Eu^{3+}$  de 0,01 para 0,075 mol, porém observaram uma diminuição para a amostra dopada com 0,145 mol, indicando aumento na simetria ao redor do íon  $Eu^{3+}$ . You e Nogami<sup>178</sup> reportaram o aumento da relação  $(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  dos vidros de  $TiO_2 - SiO_2$  com íons  $Eu^{3+}$ , devido ao maior grau de covalência Eu-O gerado pelo aumento da concentração de  $TiO_2$  no sistema. Firmino e colaboradores relatam aumento na relação  $(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  com o aumento da concentração de dopagem de 0,2 para 0,5 % de  $Sr^{2+}$  no material  $SiO_2-Y_2O_3:Eu^{3+}, Sr^{2+}$ , indicando que a dopagem com 0,5 % de  $Sr^{2+}$

provoca mudança no dipolo elétrico do sistema. A partir dessa concentração houve diminuição na relação quando o material é dopado com 1, 3, e 10 % de  $\text{Sr}^{2+114}$ .

### 5.1.3. Tempo de vida do estado excitado ( $\tau$ ).

O tempo de vida do estado excitado ( $\tau$ )  $^5\text{D}_0$  para os materiais dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$  foi determinado a partir do ajuste exponencial das curvas de decaimento da luminescência da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  com  $\lambda_{\text{em}}$ : 610,00 nm e  $\lambda_{\text{exc}}$ : 247,50 nm (Figura 25 e Tabela 6,  $\lambda_{\text{exc}}$ : 274,50 (Figura 26 e Tabela 7),  $\lambda_{\text{exc}}$ : 394,00 (Figura 27 e Tabela 8) e  $\lambda_{\text{exc}}$ : 521,00 (Figura 28 e Tabela 9).

Figura 25 - Curva de decaimento do estado excitado  $^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 247,50 nm e emissão fixada em 610,00 nm.



Fonte: a autora.

A Tabela 6 apresenta os valores calculados de  $\tau$ , bem como outras condições das análises.

Tabela 6 - Tempo de vida do estado excitado  $^5\text{D}_0$  para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 247,50 nm e emissão fixada em 610,00 nm.

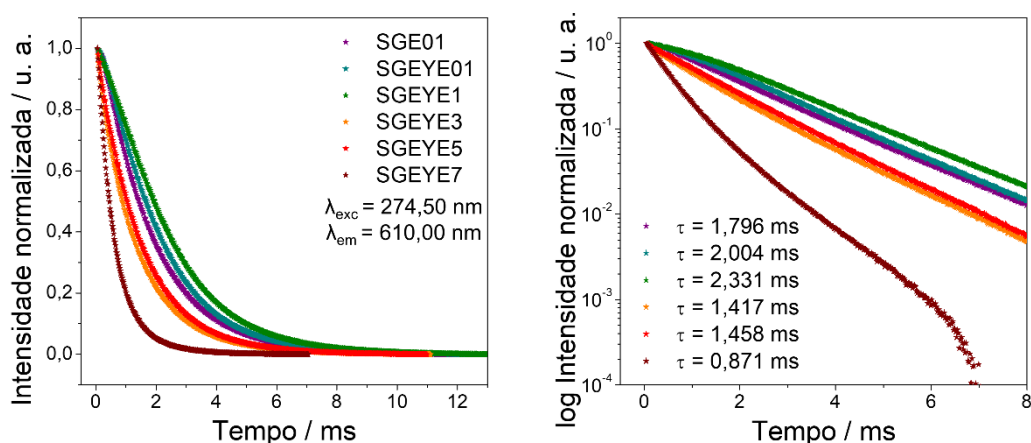
$\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	$\lambda_{\text{exc}}$ / nm	$\lambda_{\text{em}}$ / nm	$\tau$ / ms	$\text{R}^2$
SGE01	247,25	610,5	1,941	0,9993
SGEYE01	242,00	610,5	2,488	0,9947

SGEYE1	247,50	610,5	2,987	0,9913
SGEYE3	247,25	610,5	2,237	0,9972
SGEYE5	247,00	610,5	1,602	0,9998
SGEYE7	247,25	610,5	0,902	0,9973

Fonte: a autora.

Sob excitação em  $\lambda_{\text{em}} = 242,00 - 247,50$  nm é possível observar que o tempo de vida aumenta de 1,941 (SGE01) para 2,488 (SGEYE01), e para o maior valor 2,987 (SGEYE1). Os valores de tempo de vida diminuem a partir desta concentração, atingindo o valor mínimo de 0,902 para o material SGEYE7.

Figura 26 - Curva de decaimento do estado excitado  $^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a  $900^\circ\text{C}/8\text{ h}$ , sob excitação em  $274,50$  nm e emissão fixada em  $610,00$  nm.



Fonte: a autora.

A Tabela 7 apresenta os valores calculados de  $\tau$ , bem como outras condições das análises.

Tabela 7 - Tempo de vida do estado excitado  $^5D_0$  para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a  $900^\circ\text{C}/8\text{ h}$ , sob excitação em  $274,50$  nm e emissão fixada em  $610,00$  nm, com decaimento exponencial de primeira ordem.

$\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\tau / \text{ms}$	$R^2$
SGE01	274,50	610,5	1,796	0,9991
SGEYE01	274,50	610,5	2,004	0,9977

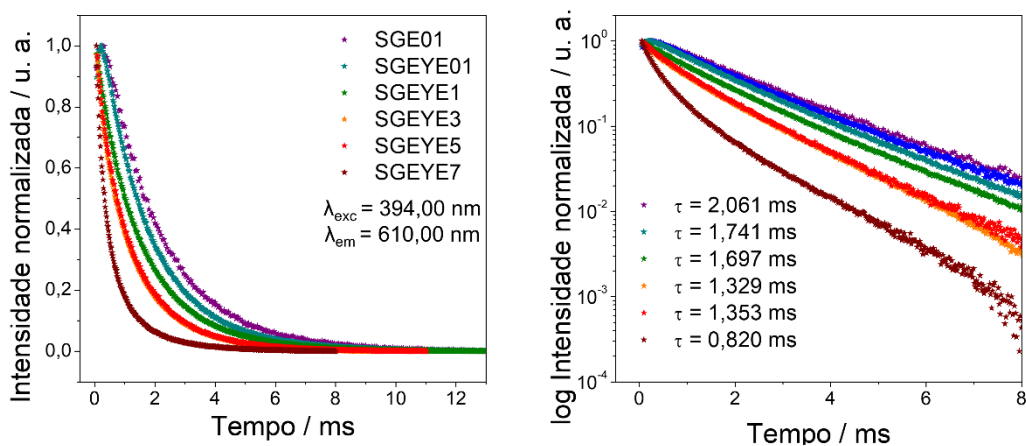
SGEYE1	274,50	610,5	2,331	0,9962
SGEYE3	274,50	610,5	1,417	0,9999
SGEYE5	274,50	610,5	1,458	0,9999
SGEYE7	274,50	610,5	0,871	0,9999

Fonte: a autora.

Por meio da Figura 26 e Tabela 7, sob excitação em  $\lambda_{em} = 274,50$  nm, é possível observar que o tempo de vida aumenta de 1,796 (SGE01) para 2,004 (SGEYE01), e para o maior valor 2,331 (SGEYE1). Os valores de tempo de vida diminuem a partir desta concentração, atingindo o valor mínimo de 1,417 para o material SGEYE7. Além disso, o ajuste exponencial de primeira ordem é o mais adequado apenas quando os materiais são excitados em 274,50 nm.

A diminuição do tempo de vida em função do aumento da dopagem de  $\text{Eu}^{3+}$  a partir de 1,0 % em mol indica que há uma supressão da luminescência do material. Tal comportamento pode ser provocado pelo *quenching* de concentração, que consiste na redistribuição não-radiativa de parte da energia do íon ativador para um íon vizinho por meio de relaxação cruzada (RC). O aumento da concentração favorece a diminuição das distâncias entre os íons e consequentemente mecanismos de relaxação cruzada são favorecidos em detrimento dos processos via mecanismos radiativos. Esse comportamento, observado quando a excitação é diretamente nos íons  $\text{Gd}^{3+}$ , é indício de que o material triplamente dopado com  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e 1,0 % em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  é a concentração ótima de  $\text{Eu}^{3+}$  para o sistema de  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ .

Figura 27 - Curva de decaimento do estado excitado  $^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a  $900\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ h}$ , sob excitação em 379,00; 394,00 nm e emissão fixada em 610,00 nm.



Fonte: a autora.

A Tabela 8 apresenta os valores calculados de  $\tau$ , bem como outras condições das análises.

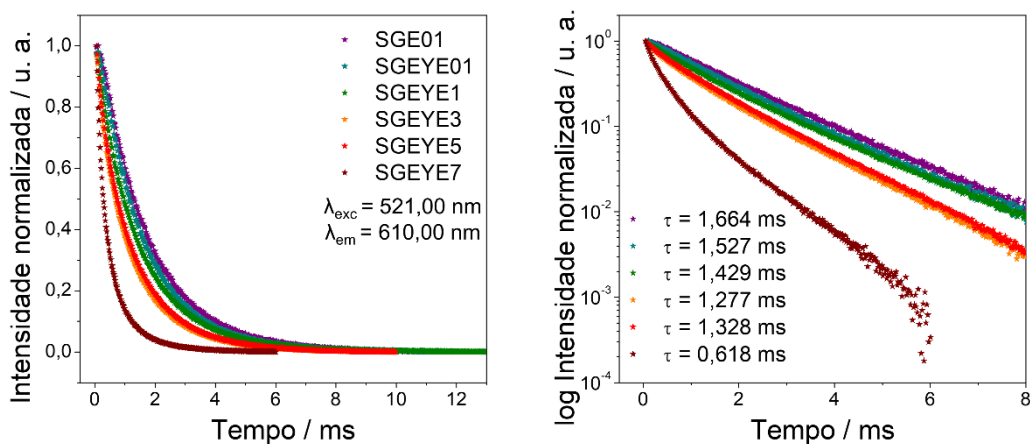
Tabela 8 - Tempo de vida do estado excitado  $^5D_0$  os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a  $900\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ h}$ , sob excitação em 379,00; 394,00 nm e emissão fixada em 610,00 nm.

$\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\tau / \text{ms}$	$R^2$
SGE01	394,00	610,5	2,061	0,9956
SGEYE01	379,00	610,5	1,741	0,9969
SGEYE1	379,00	610,5	1,697	0,9999
SGEYE3	379,00	610,5	1,329	0,9999
SGEYE5	394,00	610,5	1,353	0,9998
SGEYE7	379,00	610,5	0,820	0,9996

Fonte: a autora.



Figura 28 - Curva de decaimento do estado excitado  $^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para os Curva de decaimento do estado excitado  $^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 521,00 nm e emissão fixada em 610,00 nm.



Fonte: a autora.

A Tabela 9 apresenta os valores calculados de  $\tau$ , bem como outras condições das análises.

Tabela 9 - Tempo de vida do estado excitado  $^5D_0$  para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 521,00 nm e emissão fixada em 610,00 nm, com decaimento exponencial de segunda ordem.

$\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\tau / \text{ms}$	$R^2$
SGE01	521,00	610,5	1,664	0,9991
SGEYE01	521,00	610,5	1,527	0,9995
SGEYE1	521,00	610,5	1,429	0,9991
SGEYE3	521,00	610,5	1,277	0,9998
SGEYE5	521,00	610,5	1,328	0,9998
SGEYE7	521,00	610,5	0,618	0,9997

Fonte: a autora.

Ao analisar a Figura 27 e Tabela 8 observa-se que os tempos de vida diminuem com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  do maior valor 2,061 (SGE01) para o menor valor 0,820 (SGEYE7). De maneira similar, na Figura 28 e Tabela 9 observa-se que os tempos de vida

diminuem com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  do maior valor 1,664 (SGE01) para o menor valor 0,618 (SGEYE7).

De modo geral, os valores de tempos de vida diminuem com o aumento do comprimento de onda de excitação, sendo mais altos para a excitação nos íons  $\text{Gd}^{3+}$  e os mais baixos para excitação nos íons  $\text{Er}^{3+}$ . Esse comportamento é coerente com o aumento das bandas relacionadas às transições do  $\text{Er}^{3+}$  ( $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) e consequentemente a diminuição relativa das intensidades das bandas do  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^7\text{F}_J$  (J: 0 – 4)), observadas nos espectros de emissão da Figura 20 à Figura 23. Assim, o aumento do comprimento de onda de excitação favorece as emissões do  $\text{Er}^{3+}$  e desfavorece as do  $\text{Eu}^{3+}$ .

#### ***5.1.4. Diagramas de Cromaticidade***

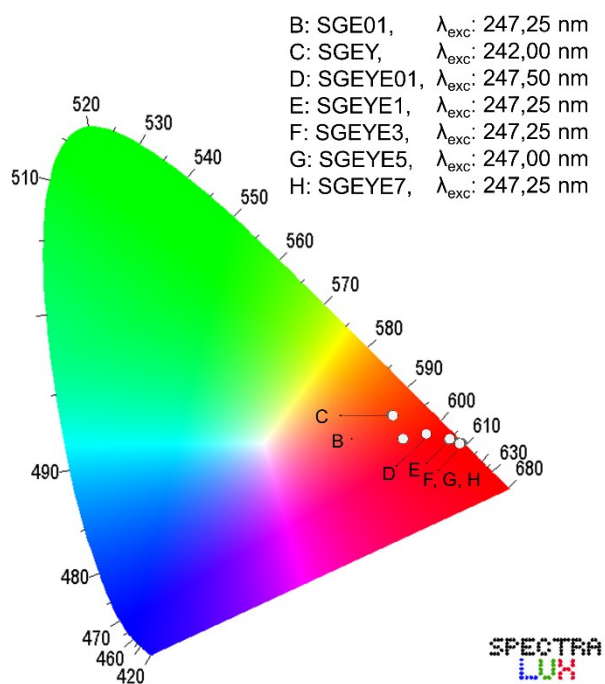
Da Figura 29 a Figura 32 estão apresentados os diagramas de cromaticidade CIE (Comissão Internationale de L'Eclairage) dos materiais sob excitação em diferentes comprimentos de onda, montados a partir dos valores de X e Y da Tabela 10. Os diagramas foram obtidos usando o Software Spectra Luz versão 1.0.

Tabela 10 - Coordenadas (x,y) de cromaticidade CIE para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em diferentes regiões.

<b>SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup></b>	<b>242,00 - 247,50 nm</b>		<b>274,50 nm</b>		<b>379,00 – 394,00 nm</b>		<b>521,00 nm</b>	
	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>
SGE01	0,5686	0,3409	0,5992	0,3403	0,4327	0,3205	0,5869	0,4102
SGEY	0,5474	0,3789	0,5829	0,3606	0,3374	0,6044	0,3749	0,6183
SGEYE01	0,6026	0,3487	0,5999	0,3497	0,3443	0,5493	0,3904	0,6031
SGEYE1	0,6376	0,3404	0,6399	0,3390	0,4363	0,4614	0,4286	0,5652
SGEYE3	0,6526	0,3376	0,6539	0,3367	0,5255	0,3559	0,5120	0,4835
SGEYE5	0,6592	0,3353	0,6601	0,3344	0,6609	0,3275	0,5597	0,4364
SGEYE7	0,6549	0,3361	0,6572	0,3341	0,5325	0,3251	0,5702	0,4260

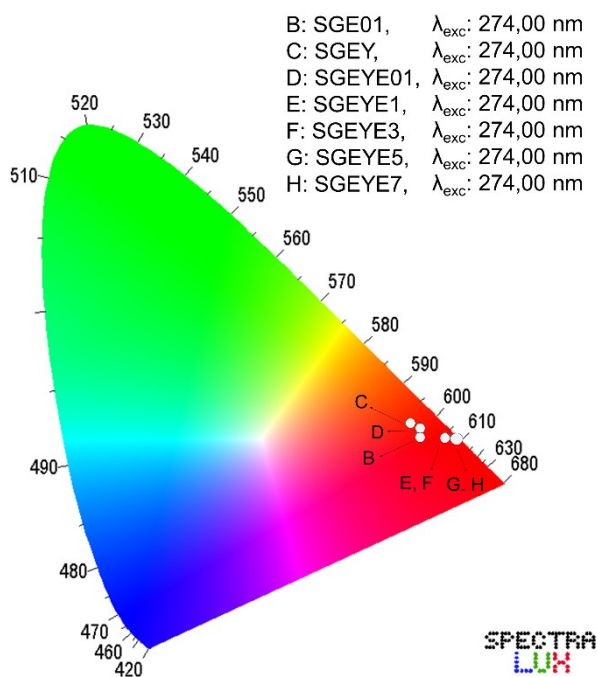
Fonte: a autora.

Figura 29 - Diagrama de cores dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 242,00; 247,50 nm.



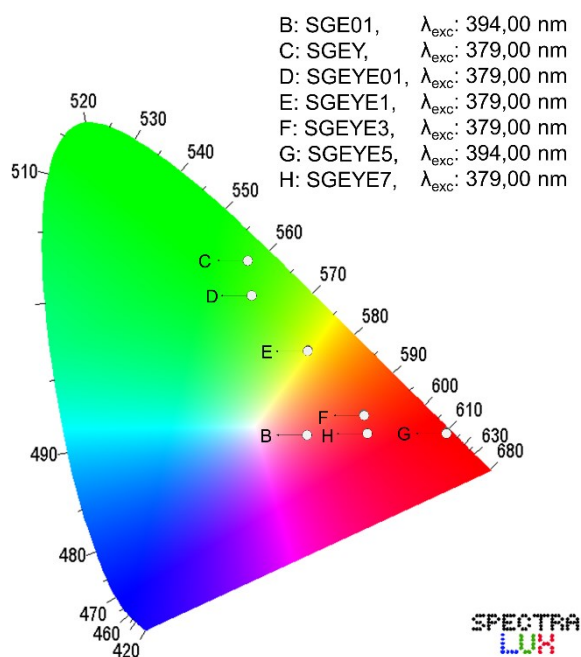
Fonte: a autora.

Figura 30 - Diagrama de cores dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 274,50 nm.



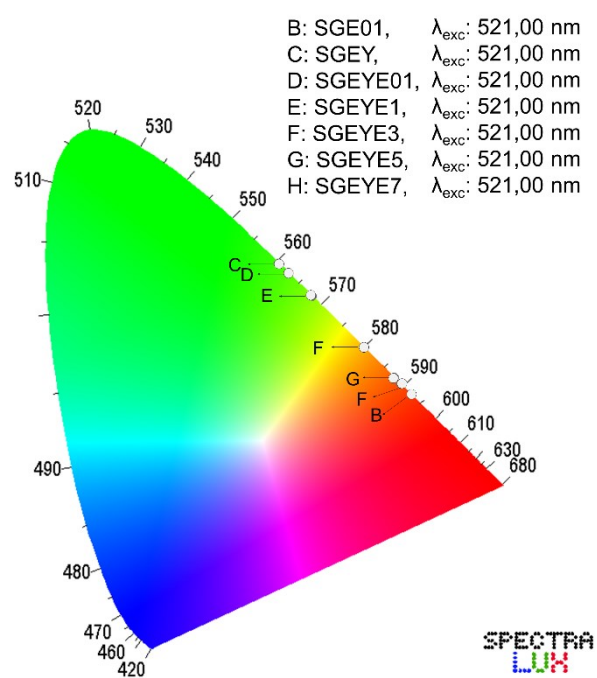
Fonte: a autora.

Figura 31 - Diagrama de cores dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 379,00; 394,00 nm.



Fonte: a autora.

Figura 32 - Diagrama de cores dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, sob excitação em 521,00 nm.



Fonte: a autora.

Nos diagramas de cromaticidade apresentados da Figura 29 a Figura 32 pode-se observar a predominância da cor vermelha quando a excitação ocorre no íon  $Gd^{3+}$  (em 242,00 - 247,50 nm e 274,50 nm), coerente com os espectros de emissão. É observado um deslocamento nas cores emitidas, do laranja para o vermelho mais próximo à borda a medida em que a concentração dos íons  $Eu^{3+}$  aumenta na matriz.

Quando os materiais são excitados em 379,00 - 394,00 nm os íons  $Eu^{3+}$  emitem na região do vermelho e transferem energia para os íons  $Er^{3+}$ , que por sua vez podem emitir no vermelho e verde. Observa-se que para o material SGE01, por apresentar baixa concentração de dopagem, há uma mistura na coloração de emissão roxa (característica da matriz de  $SiO_2-Gd_2O_3$ ) com a vermelha (emissão em 610,00 nm dos íons  $Eu^{3+}$ ). Para as outras composições, observa-se que o aumento da concentração dos íons  $Eu^{3+}$  na matriz diminui a intensidade da emissão verde dos íons  $Er^{3+}$  implicando no deslocamento das cores do verde para o vermelho. Esse comportamento está coerente com os resultados apresentados na Tabela 5 em que a razão entre as bandas razão  $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  aumenta até a dopagem com 5,0 % em mol de  $Eu^{3+}$ , indicando maior emissão em vermelho, representado pelo deslocamento homogêneo no diagrama de cromaticidade até a mesma concentração. Aumentando a concentração de  $Eu^{3+}$  de 5,0 para 7,0 % em mol observa-se uma diminuição na relação  $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ , assim como no diagrama é observado o *blue shift*.

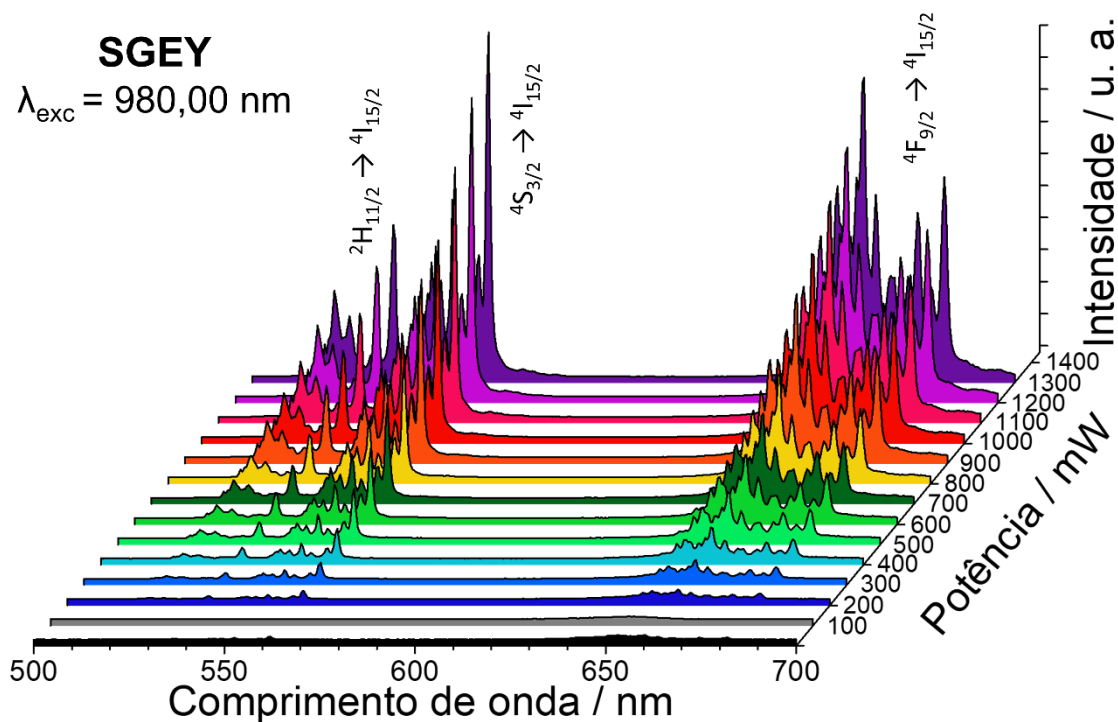
Quando a excitação é feita na região de 521,00 nm, observa-se um alto caráter monocromático das emissões, uma vez que os pontos correspondentes estão muito próximos ao vértice. De todas as regiões, essa é a que apresenta maior sintonia de cores da região verde para vermelha com o aumento da dopagem com  $Eu^{3+}$ . Ressalta-se que nessa região, os íons  $Er^{3+}$  são responsáveis pela absorção da energia, podendo emitir em verde e/ou vermelho. O material representado por B no diagrama da Figura 32 (SGE01) apresenta coloração vermelha, característica do íon dopante. Para o material SGEY, observa-se a predominância da emissão verde, referente às transições  $^4H_{11/12} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $Er^{3+}$ ). Conforme a concentração da dopagem com íons  $Eu^{3+}$  aumenta, há uma alimentação dos níveis de energia do  $Er^{3+}$  para o  $Eu^{3+}$  promovendo uma emissão no vermelho observada pela intensificação desta cor no diagrama de cromaticidade.

## 5.2. Upconversion

### 5.2.1. Espectros de emissão

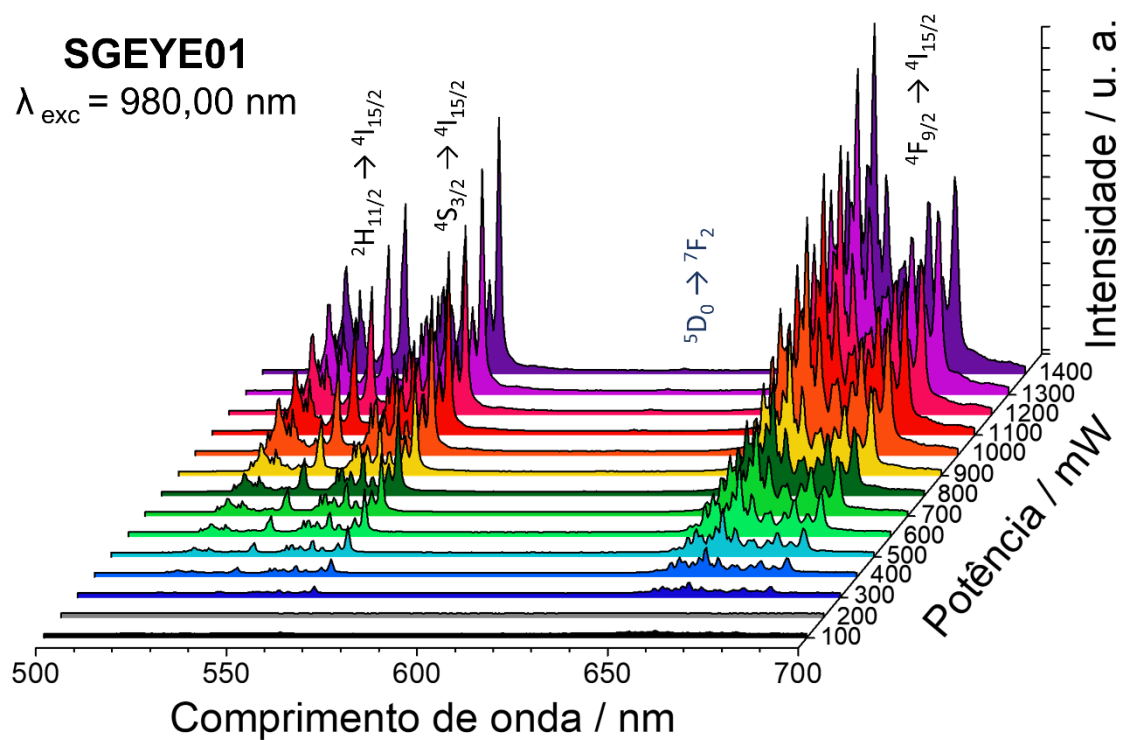
Os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h foram submetidos a análise de Espectroscopia de Fotoluminescência na região do visível utilizando um laser de diodo a 980,00 nm como fonte de excitação, variando-se a potência do laser de 100 a 1400 mW. Os espectros resultantes estão apresentados da Figura 33 à Figura 38.

Figura 33 - Espectro de emissão no visível (*upconversion*) de SGEY obtido pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



Fonte: a autora.

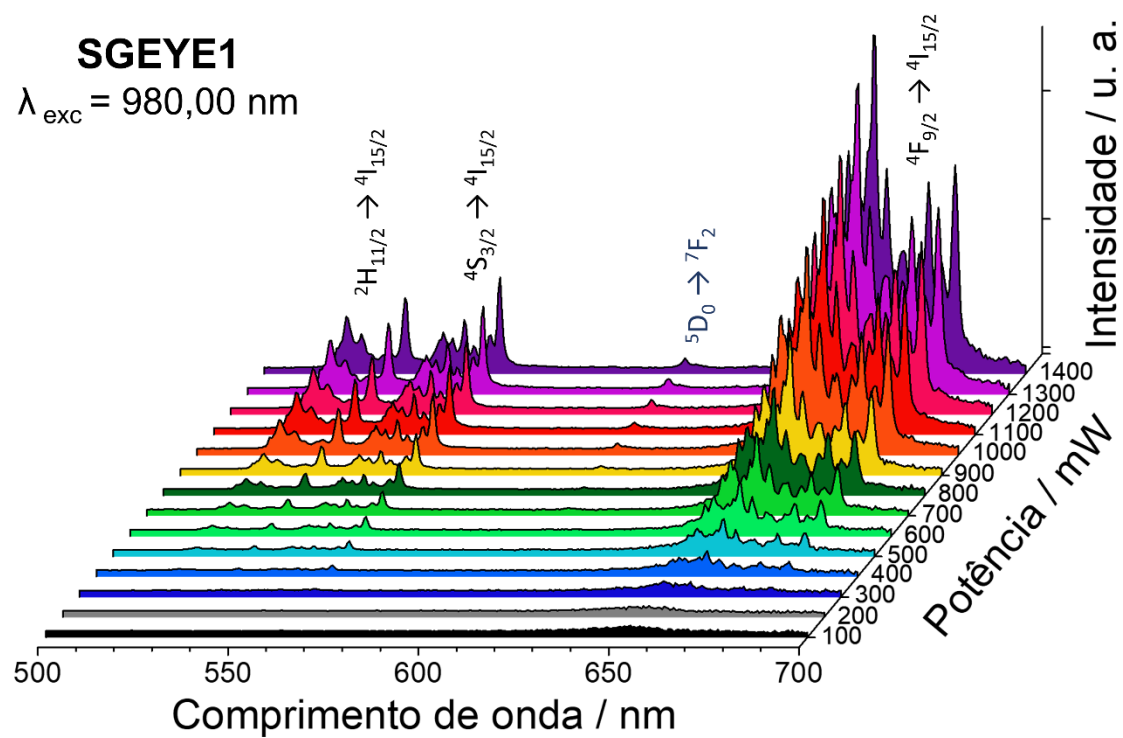
Figura 34 - Espectro de emissão no visível (*upconversion*) do material SGEYE01, obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



Fonte: a autora.

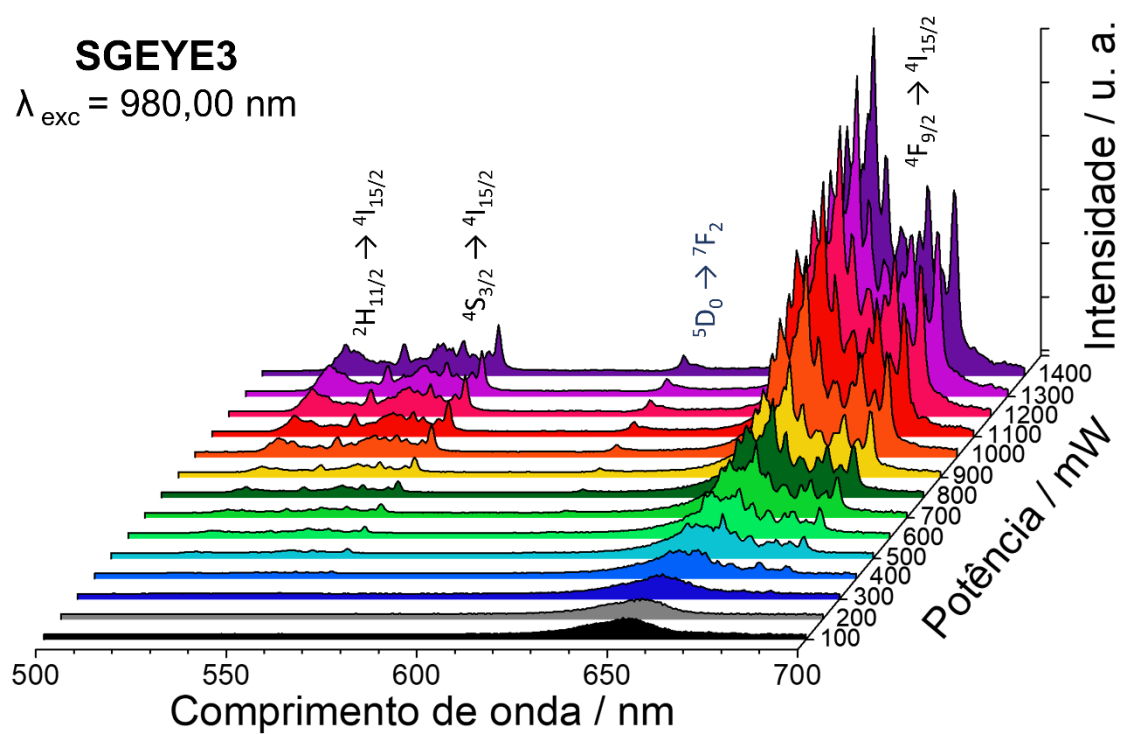


Figura 35 - Espectro de emissão no visível (*upconversion*) do material SGEYE1, obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



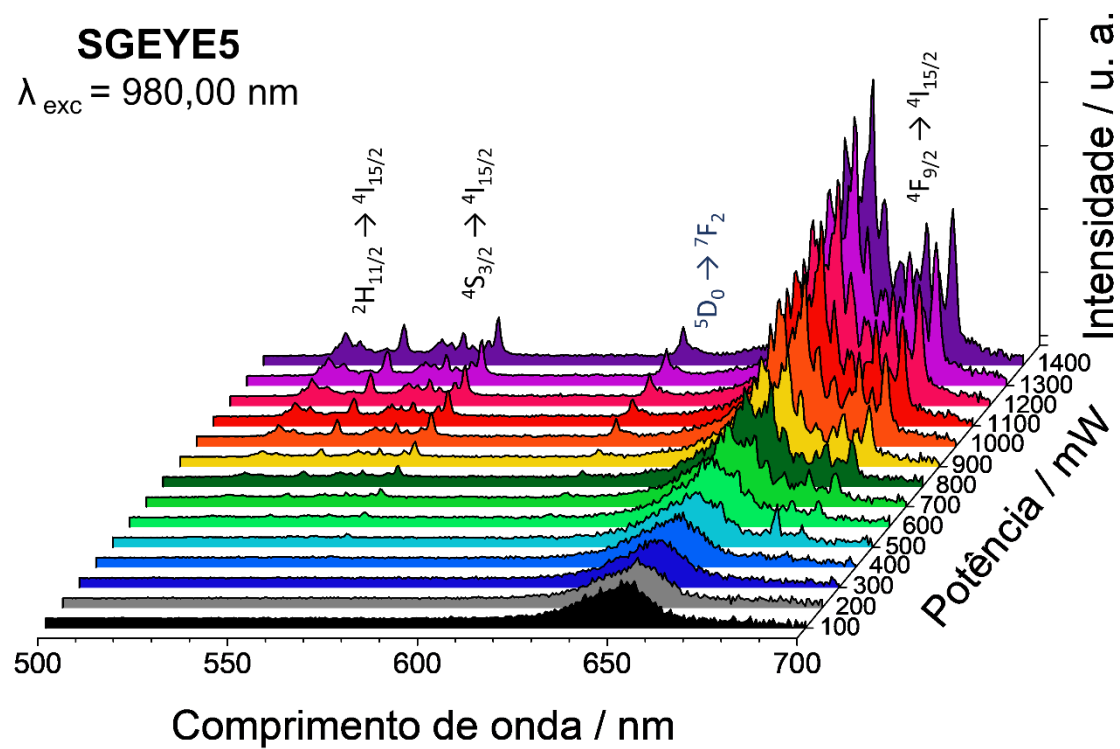
Fonte: a autora.

Figura 36 - Espectro de emissão no visível (*upconversion*) do material SGEYE3, obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



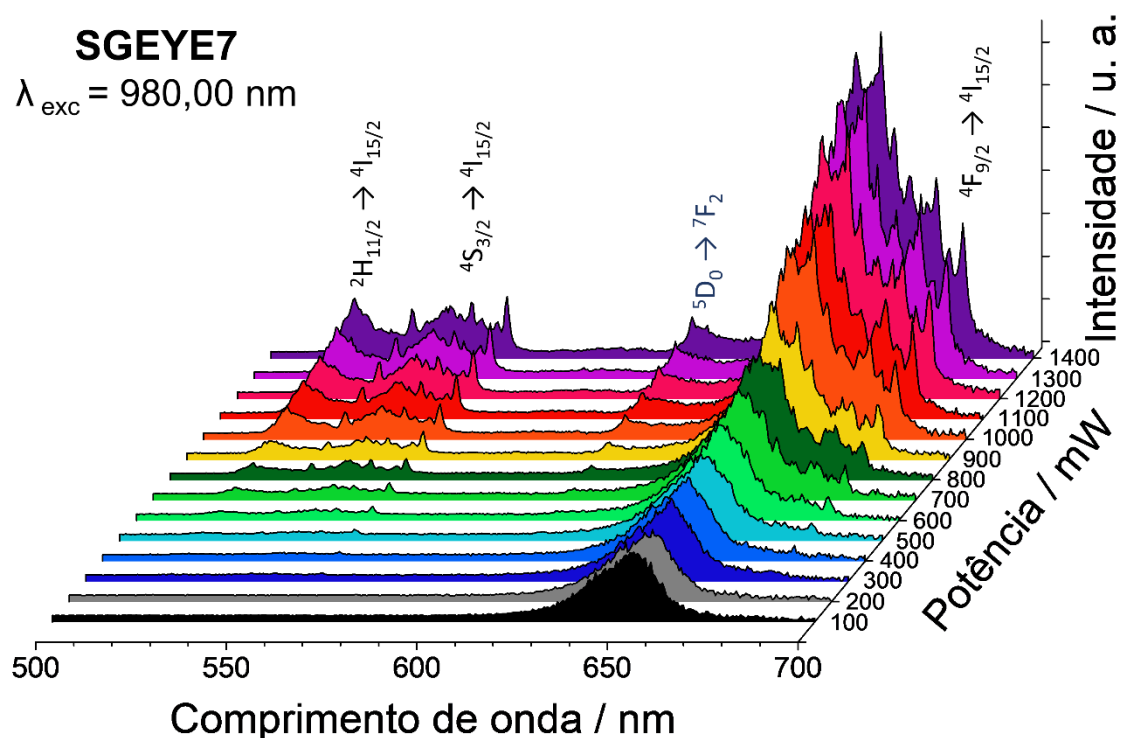
Fonte: a autora.

Figura 37 - Espectro de emissão no visível (*upconversion*) do material SGEYE5, obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



Fonte: a autora.

Figura 38 - Espectro de emissão no visível (*upconversion*) do material SGEYE7, obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



Fonte: a autora.

Em todos os espectros são observadas emissões na região do verde (500 a 575 nm), associadas às transições  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , e na região do vermelho (650 nm), associada à transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , do íon  $\text{Er}^{3+}$ <sup>176</sup>. Além disso, para os materiais dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , foi possível observar a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (610 nm) deste íon.

Com a finalidade de entender por meio de qual mecanismo o *upconversion* acontece é importante determinar a quantidade de fótons excitados envolvidos no processo. Para isso, foram analisadas a variação nas intensidades das emissões nas regiões do vermelho e verde.

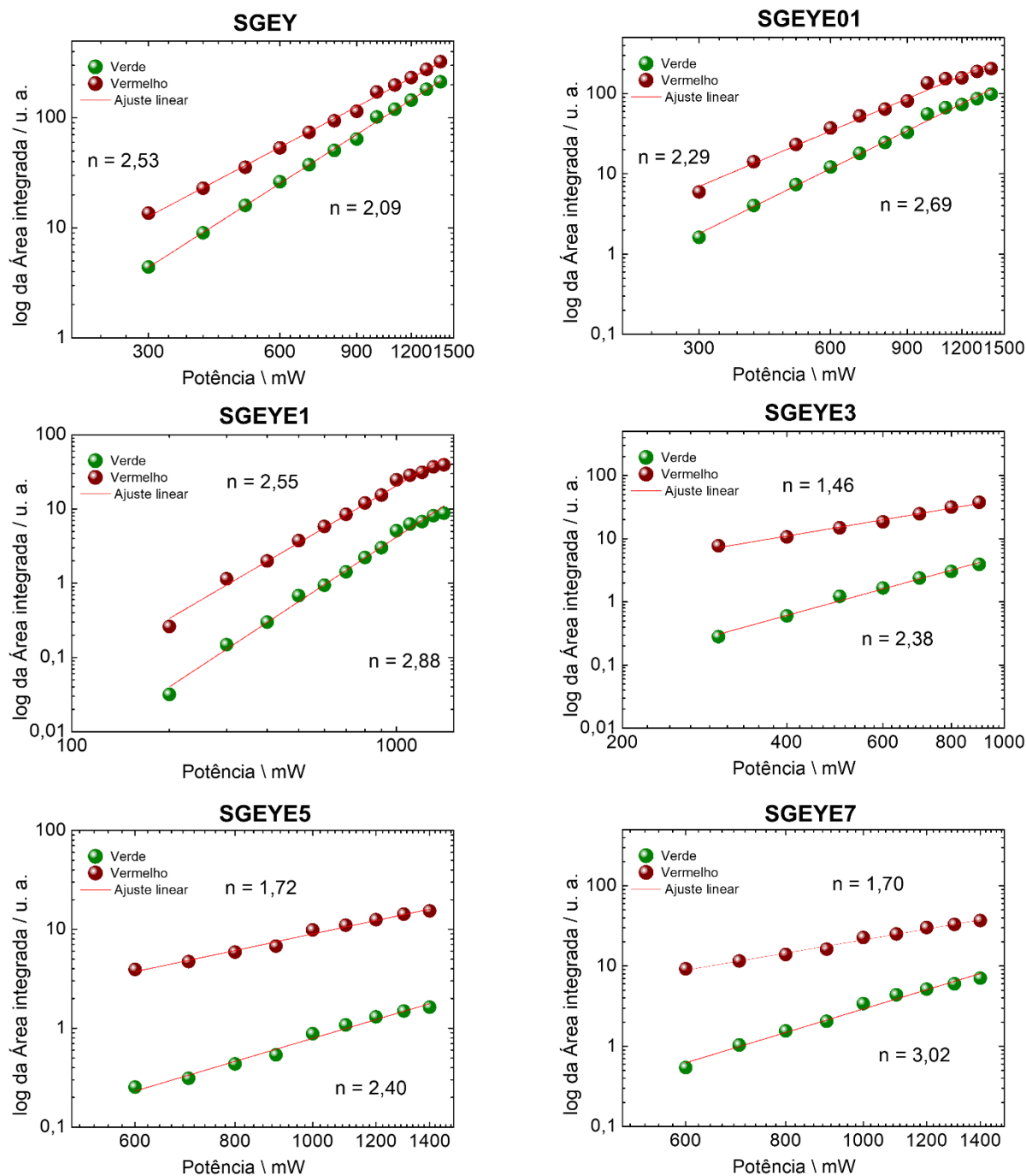
Bem como Liang e colaboradores<sup>179</sup> observaram, a intensidade da emissão *upconversion* ( $I_{\text{em}}$ ) é proporcional à potência do laser (P) elevado ao número de fótons excitados (n)<sup>180</sup>, conforme mostra a Equação 1.

$$I_{\text{em}} \propto P^n \quad (3) \text{ Equação 1}$$

A partir da linearização os valores de n foram determinados para todas os materiais e estão apresentados na Figura 39. O valor da inclinação (n) de aproximadamente 2,00 indica a

participação de dois fótons no processo. Da mesma forma, o valor de inclinação de aproximadamente 3,00 sugere que o mecanismo de *upconversion* do material é um processo de absorção de três fótons e, portanto, trata-se de processo multifotônico<sup>181</sup>.

Figura 39 - Fótons envolvidos no *upconversion* dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



Fonte: a autora.

Para a região vermelha, é observado que o número de fótons varia de 2,55 do material SGEYE1 para 1,46 do material SGEYE3, relacionada com a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$  e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ . Apesar de o número de fótons diminuir, o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta a intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em até 66 vezes, considerando as suas áreas

0,019, 0,138, 0,246, 0,787 e 1,258 para os materiais SGEYE01, SGEYE1, SGEYE3, SGEYE5 e SGEYE7, respectivamente. Também é observado uma sobreposição das bandas nessa região  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ), cada vez menos definidas a medida em que a concentração da dopagem aumenta.

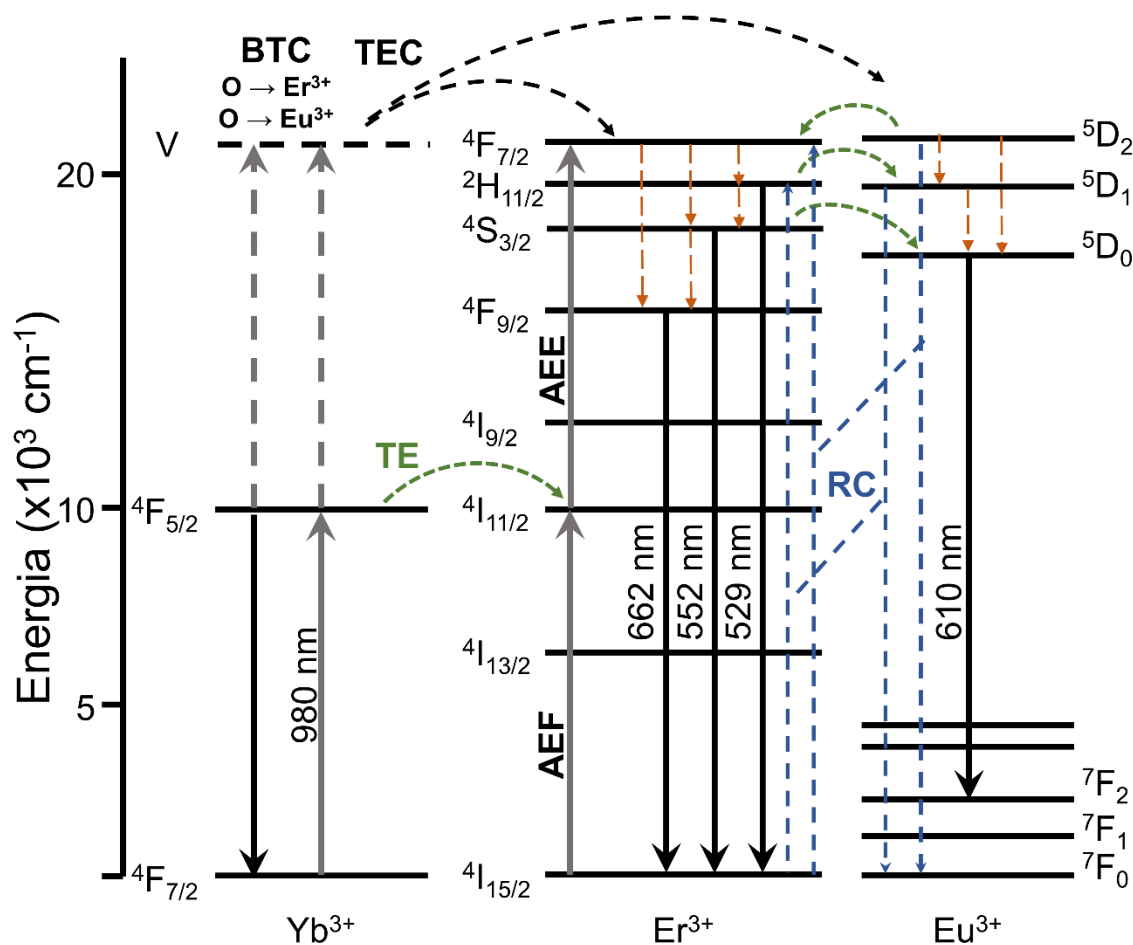
Para a região verde, relacionada com as transições  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , o número de fótons aumenta de 2,09 para 3,02 para os materiais SGEY e SGEYE7, respectivamente. Observa-se uma tendência de aumento com o aumento das concentrações de  $\text{Er}^{3+}$ . Ambas as variações nas intensidades podem ser observadas nos espectros da Figura 33 à Figura 38, assim como a variação no valor de  $n$  das emissões vermelhas e verdes pode ser vista na Figura 39.

Para que essas emissões aconteçam, é necessário que antes haja a excitação dos elétrons. Por TE do *upconversion*, ambos os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  absorvem um fóton emitido pelo laser de 980,00 nm, sendo que o íon  $\text{Yb}^{3+}$  age como sensibilizador para originar o *upconversion*. O íon  $\text{Yb}^{3+}$  absorve eficientemente o fóton emitido pelo laser de 980,00 nm, excitando os elétrons do nível fundamental  $^2F_{7/2}$  para o nível excitado  $^2F_{5/2}$ . Na desativação, esses íons transferem energia para o íon  $\text{Er}^{3+}$ . Como resultado, os íons  $\text{Er}^{3+}$  são promovidos ao  $^4I_{11/2}$  AEF. Ao mesmo tempo, o nível fundamental do  $\text{Er}^{3+}$  também pode absorver um fóton, promovendo-o ao  $^4I_{11/2}$ , que por ser metaestável, o reabsorve, promovendo-o ao  $^4F_{7/2}$  via AEE. Simultaneamente, dois íons  $\text{Yb}^{3+}$  se combinam no estado excitado e transferem virtualmente ao  $^4F_{7/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) pelo processo de Transferência de Energia Cooperativa (TEC). Após a excitação, os elétrons decaem não-radiativamente até os níveis emissores  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  ou  $^4F_{9/2}$ , e então decaindo radiativamente ao estado fundamental  $^4I_{15/2}$ , emitindo nas regiões 525, 545, e 657 nm, respectivamente<sup>182,183</sup>.

Outra parte da energia vinda da excitação do  $\text{Yb}^{3+}$  é transferida via TEC para os níveis de alta energia do  $\text{Eu}^{3+}$  e que por meio do processo de RC do  $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$  e  $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$  promove os elétrons do nível fundamental do  $\text{Er}^{3+}$   $^4I_{15/2}$  para o  $^4F_{7/2}$  e  $^2H_{11/2}$ , respectivamente. Ao retornarem aos níveis emissores do  $\text{Er}^{3+}$ , emitirão nas bandas observadas. Além disso, os elétrons podem decair para o nível emissor  $^5D_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  e ao decaírem ao estado fundamental, emitirão em 610 nm.

Os mecanismos propostos estão apresentados no diagrama parcial de níveis de energia da Figura 40.

Figura 40 - Representação do diagrama parcial de níveis de energia para o  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ .



Fonte: a autora.

Pode-se afirmar que as bandas observadas na região do visível sob excitação no IV (980,00 nm) resultam do processo eficiente de *upconversion*, em que o íon  $\text{Yb}^{3+}$  atua como sensibilizador para os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , resultando em emissões características desses dois íons<sup>184</sup>. Por fim, o mecanismo de transferência de energia no *upconversion* se dá pelo Avalanche de Fótons<sup>131</sup>, em que diversos mecanismos acontecem simultaneamente.

### 5.2.2. Diagrama de Cromaticidade – *upconversion*

Da Figura 41 à Figura 46 estão apresentados os diagramas de cromaticidade CIE dos materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/8 h, sob excitação em 980,00 nm. Os diagramas foram montados a partir dos valores de X e Y da Tabela 11. Os diagramas foram obtidos usando o Software Spectra Luz versão 1.0.

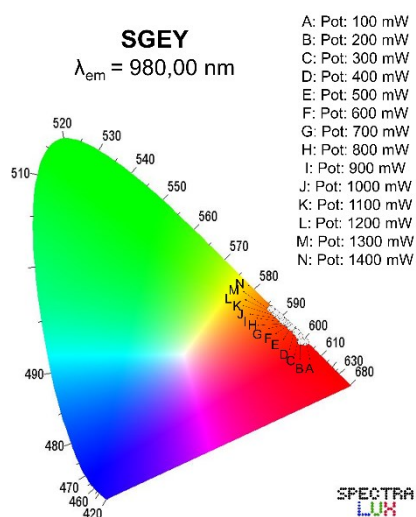


Tabela 11 - Valores de X e Y com base nos diagramas CIE para os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.

Potência (mW)	<b>SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup></b>											
	<b>SGEY</b>		<b>SGEYE01</b>		<b>SGEYE1</b>		<b>SGEYE3</b>		<b>SGEYE5</b>		<b>SGEYE7</b>	
	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>
100	0,6272	0,3643	0,5748	0,5748	0,5244	0,4471	0,6477	0,3410	0,5554	0,4201	0,6227	0,3624
200	0,6170	0,3672	0,5552	0,4202	0,5161	0,4542	0,6405	0,3469	0,5668	0,4104	0,6113	0,3722
300	0,6149	0,3788	0,4744	0,3377	0,5498	0,4260	0,6708	0,3218	0,5735	0,4048	0,6186	0,3662
400	0,6048	0,3895	0,6273	0,3670	0,5493	0,4268	0,6580	0,3335	0,5720	0,4062	0,6296	0,3569
500	0,5940	0,4001	0,3998	0,2746	0,5985	0,3862	0,6743	0,3204	0,5863	0,3940	0,6366	0,3514
600	0,5845	0,4089	0,6191	0,3752	0,6116	0,3752	0,6705	0,3239	0,6080	0,3758	0,6209	0,3651
700	0,5814	0,4120	0,4777	0,3090	0,6319	0,3587	0,6810	0,3151	0,6105	0,3738	0,6467	0,3440
800	0,5757	0,4174	0,4621	0,3080	0,6397	0,3527	0,6833	0,3132	0,6357	0,3526	0,6454	0,3456
900	0,5714	0,4215	0,5981	0,3950	0,6399	0,3529	0,6834	0,3134	0,6192	0,3668	0,6374	0,3528
1000	0,5649	0,4276	0,5936	0,3990	0,6431	0,3508	0,6689	0,3270	0,6333	0,3551	0,6424	0,3497
1100	0,5621	0,4302	0,5891	0,4032	0,6421	0,3520	0,6775	0,3190	0,6367	0,3524	0,6294	0,3611
1200	0,4302	0,4337	0,5803	0,4111	0,6417	0,3521	0,6685	0,3271	0,6439	0,3464	0,6541	0,3405
1300	0,5514	0,4403	0,5826	0,4091	0,6384	0,3551	0,6667	0,3288	0,6617	0,3314	0,6463	0,3474
1400	0,5514	0,5514	0,5773	0,4140	0,6396	0,3541	0,6727	0,3233	0,6570	0,3355	0,6386	0,3540

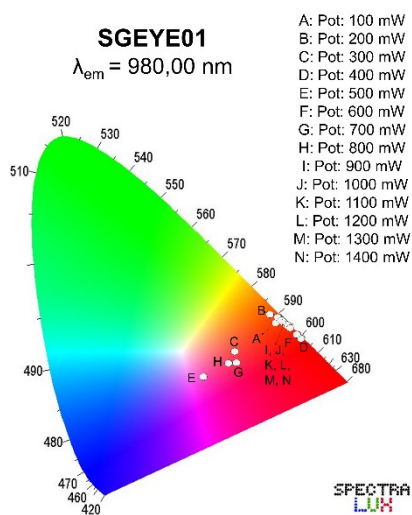
Fonte: a autora.

Figura 41 - Diagrama de cores do material SGEY obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



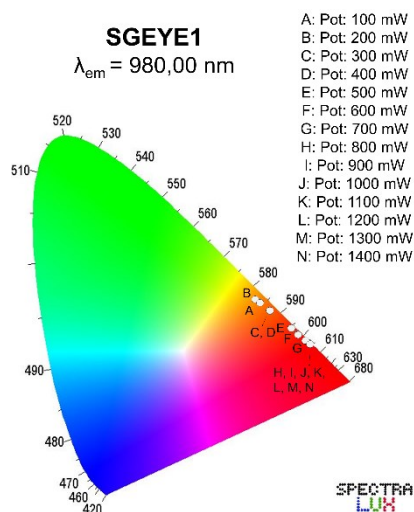
Fonte: a autora.

Figura 42 - Diagrama de cores do material SGEYE01 obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



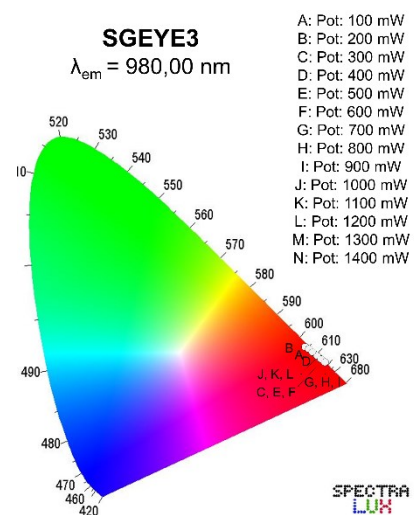
Fonte: a autora.

Figura 43 - Diagrama de cores do material SGEYE1 obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



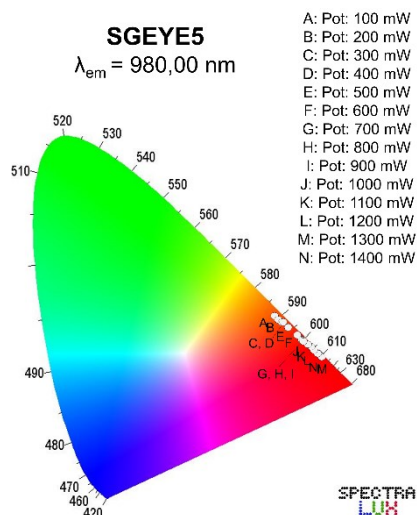
Fonte: a autora.

Figura 44 - Diagrama de cores do material SGEYE3 obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



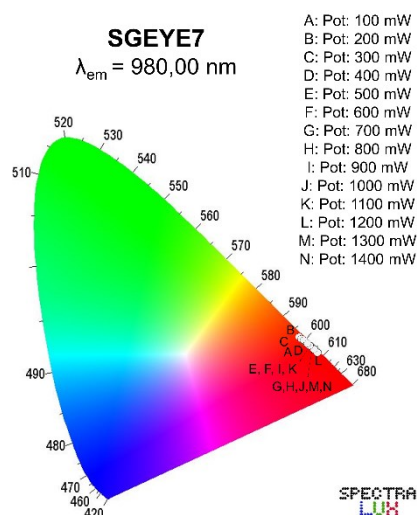
Fonte: a autora.

Figura 45 - Diagrama de cores do material SGEYE5 obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



Fonte: a autora.

Figura 46 - Diagrama de cores do material SGEYE7 obtida pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h.



Fonte: a autora.

Os diagramas de cromaticidade apresentam os pontos próximos às bordas, indicando cores puras. Nota-se também a predominância da cor vermelha, coerente com os espectros de emissão. Para o material SGEY, observa-se que o aumento da potência do laser implica no

deslocamento do vermelho para amarelo-alaranjado. Ao inserir o dopante  $\text{Eu}^{3+}$ , o deslocamento inverso é observado.

### 5.3. Excitação dupla

Como elucidado na introdução, em geral, os materiais fotoativos para aplicações em células solares são sensíveis somente de 400 a 800 nm (região do visível). Assim, materiais capazes de absorver energia nas regiões do UV e IV que emitam na região do visível representam uma alternativa para um maior aproveitamento da luz solar.

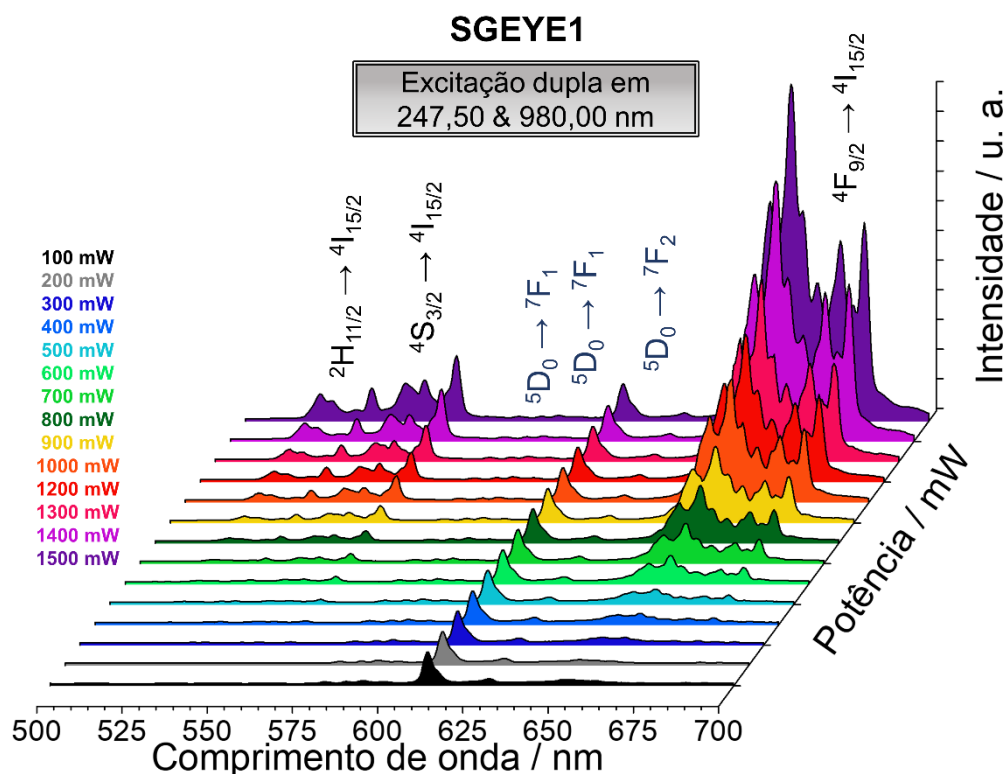
Ao analisar os resultados apresentados até aqui, é evidente que os materiais obtidos pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/8 h, apresentam ambos os fenômenos de *downconversion* e *upconversion*, o que já os torna potenciais de aplicação em conversão de energia.

Com excitação no UV, destaca-se o material SGEYE1 que apresentou bandas características das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e bandas de emissões na região do verde, associadas às transições  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ . Houve um aumento da intensidade das bandas de transições do  $\text{Er}^{3+}$  com o aumento do comprimento de onda de excitação. Os resultados mostraram uma efetiva transferência de energia entre a matriz e os dopantes  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Além disso, esse material apresentou o maior tempo de vida, de 2,987 ms ( $\lambda_{\text{exc}} = 247,50$  nm e  $\lambda_{\text{em}} = 610,00$  nm). A relação entre as transições  $^7\text{F}_2/^7\text{F}_1$  são de 4,58 a 6,10, indicando que essas concentrações de dopagem foram capazes de quebrar a simetria em torno do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , aumentando sua emissão em 610,00 nm.

Com excitação no IV, o material SGEYE1 apresentou bandas relacionadas às transições  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$  além da banda associada à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Esse material apresentou uma resposta linear de 200 a 1400 mW, com números de fótons envolvidos de 2,88 e 2,55 para as regiões vermelha e verde, respectivamente. Além disso, houve um acréscimo de 7,26% na intensidade da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  quando comparada com o material SGEYE01.

Assim, com base nos melhores resultados de *downconversion* e *upconversion*, o material SGEYE1 foi submetido à espectroscopia de luminescência sob excitação simultânea em 247,50 e 980,00 nm, em temperatura ambiente, variando-se a potência do laser de 100 a 1400 mW (Figura 47) e com a intensidade normalizada, conforme apresentado na Figura 49.

Figura 47 - Espectros de emissão no visível do material SGEYE1 obtido pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, com excitação dupla em 247,50 e 980,00 nm, com potência de 100 a 1400 mW.



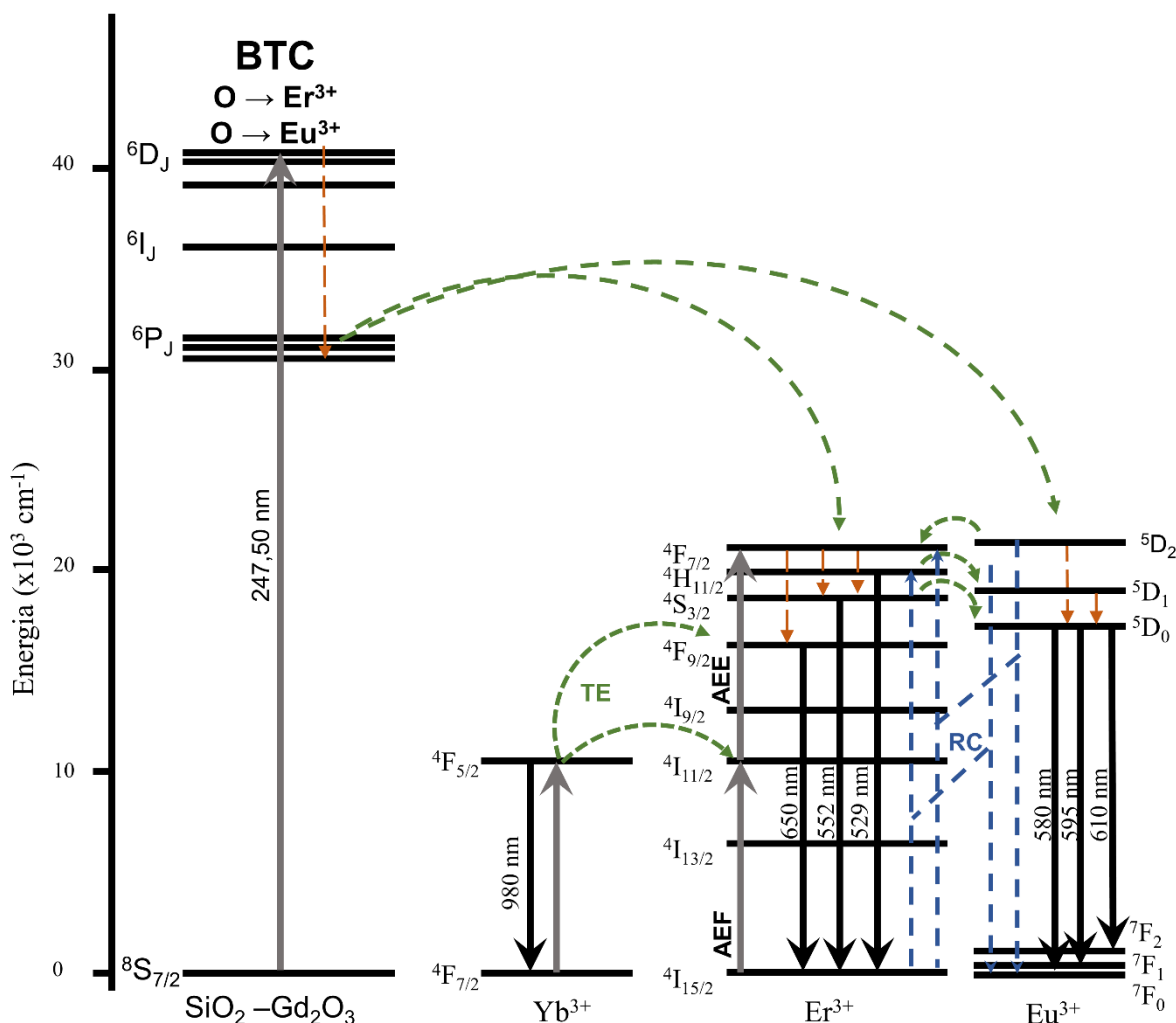
Fonte: a autora.

Nos espectros são observadas bandas de emissões relacionadas com as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  ( $J = 0, 1, 2$ ) do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , localizadas em 580,00, 591,00 e 610,50 nm, respectivamente; do íon  $\text{Er}^{3+}$  são observadas bandas de emissões associadas às transições  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Observa-se o estreitamento de várias bandas nessa região devido ao efeito do campo cristalino que quebra a degenerescência dos níveis em  $2J+1$  do nível fundamental dos íons  $\text{Er}^{3+}$ , resultando nessas emissões dos níveis Stark. É evidente que o aumento da potência do laser favorece o UC, quando comparado com o DC, observada pelo aumento da intensidade das bandas na região do vermelho. Diferentemente, a constância da banda relacionada à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  indica que não há significativa transferência de energia do  $\text{Er}^{3+}$  para o  $\text{Eu}^{3+}$  a ponto de ser influenciada pela variação da potência do laser. Ademais, na excitação em 247,50 nm a lâmpada utilizada possui potência constante.

Para originar o UC, o íon  $\text{Yb}^{3+}$  age como sensibilizador, absorvendo eficientemente o fóton emitido pelo laser de 980,00 nm, excitando os elétrons do nível fundamental  $^2F_{7/2}$  para o

nível excitado  $^2F_{5/2}$ . Na desativação, esses íons transferem energia para o estado fundamental do  $Er^{3+}$   $^4I_{15/2}$ . Como resultado, os íons  $Er^{3+}$  são promovidos ao  $^4I_{11/2}$  via AEF. Ao mesmo tempo, o nível fundamental do  $Er^{3+}$  também absorve um fóton, promovendo-o ao  $^4I_{11/2}$ . O estado  $^4I_{11/2}$  reabsorve o fóton e o promove ao  $^4F_{7/2}$  via AEE por TE. Simultaneamente, dois íons  $Yb^{3+}$  se combinam no estado excitado e transferem virtualmente ao  $^4F_{7/2}$  ( $Er^{3+}$ ) pelo processo de TEC. Após a excitação, os elétrons decaem não-radiativamente até os níveis emissores  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  ou  $^4F_{9/2}$ , e então decaindo radiativamente ao estado fundamental  $^4I_{15/2}$ , emitindo as bandas observadas<sup>182,183</sup>. Os mecanismos estão apresentados no diagrama parcial de níveis de energia da Figura 48.

Figura 48 – Diagrama de níveis de energia parcial para a matriz  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , bem como mecanismos de transferência de energia.



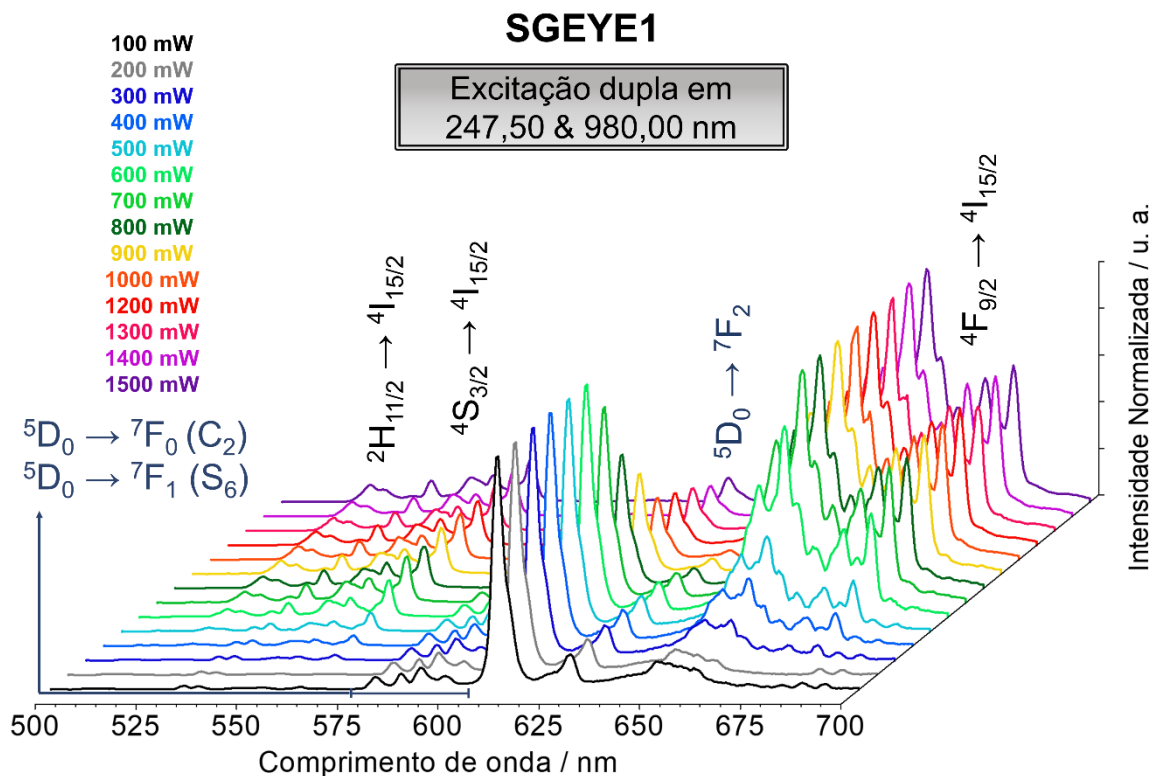
Fonte: a autora.

Sob excitação de 247,50 nm a excitação se dá pela transição  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$  do íon  $\text{Gd}^{3+}$ , decaindo por meio de relaxação multifônica ao nível  $^6\text{P}_J$  ( $\text{Gd}^{3+}$ ) que transfere energia para os níveis de maior energia do  $\text{Eu}^{3+}$  e  $^4\text{F}_{7/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ). Por meio de relaxação, o nível emissor  $^5\text{D}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) é populado, gerando as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J: 0 - 4$ ) observadas nos espectros. Outra parte da energia vinda da excitação do  $\text{Yb}^{3+}$  é transferida via TEC para os níveis  $^5\text{D}_0/^5\text{D}_1$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ), que também são populados por meio do processo de RC ( $^2\text{F}_{9/2} + ^7\text{F}_2 + ^4\text{I}_{15/2} + ^5\text{D}_0$ ).

Uma outra maneira de visualizar os resultados obtidos é por meio dos espectros de emissão com a intensidade normalizada, conforme apresentado na Figura 49.



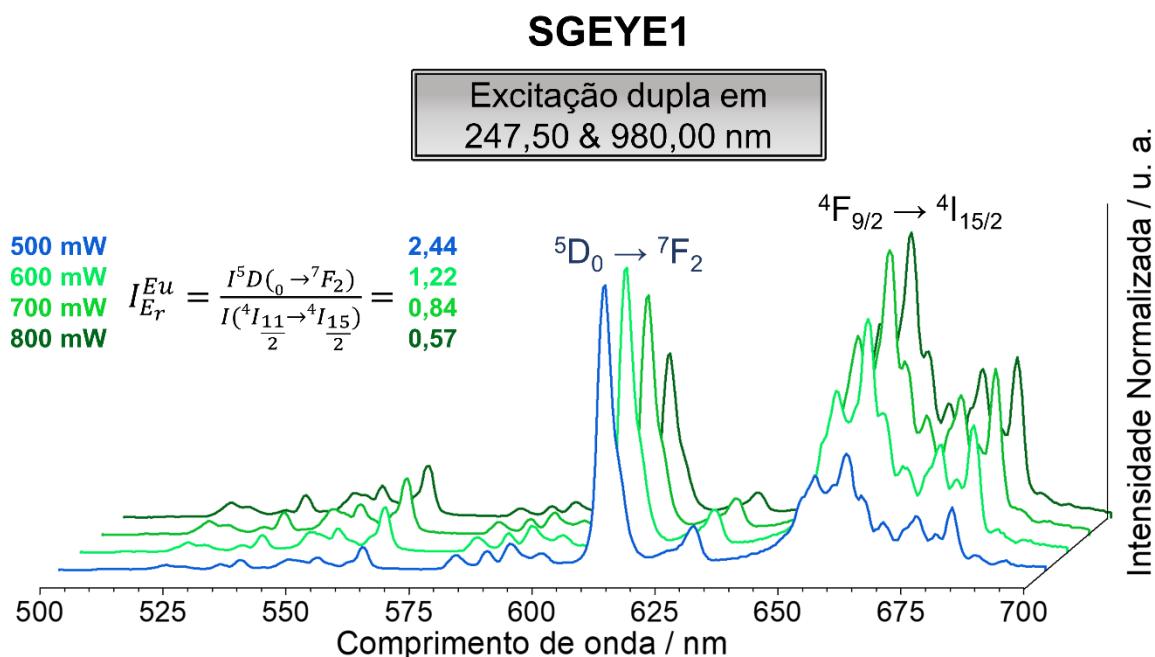
Figura 49 - Espectros de emissão no visível do material SGEYE1 obtido pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, com excitação dupla em 247,50 e 980,00 nm, com potência de 100 a 1400 mW, apresentado com intensidade normalizada.



Fonte: a autora.

Analisando os espectros observa-se que quando os materiais são excitados no UV as emissões do  $\text{Eu}^{3+}$  são favorecidas ao passo que a excitação no IV favorece as emissões do  $\text{Er}^{3+}$ , principalmente na região do vermelho. À medida em que a potência do laser aumenta, observa-se a inversão na relação entre as bandas das transições  $5D_0 \rightarrow 7F_2$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e  $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ), melhor observadas na Figura 50.

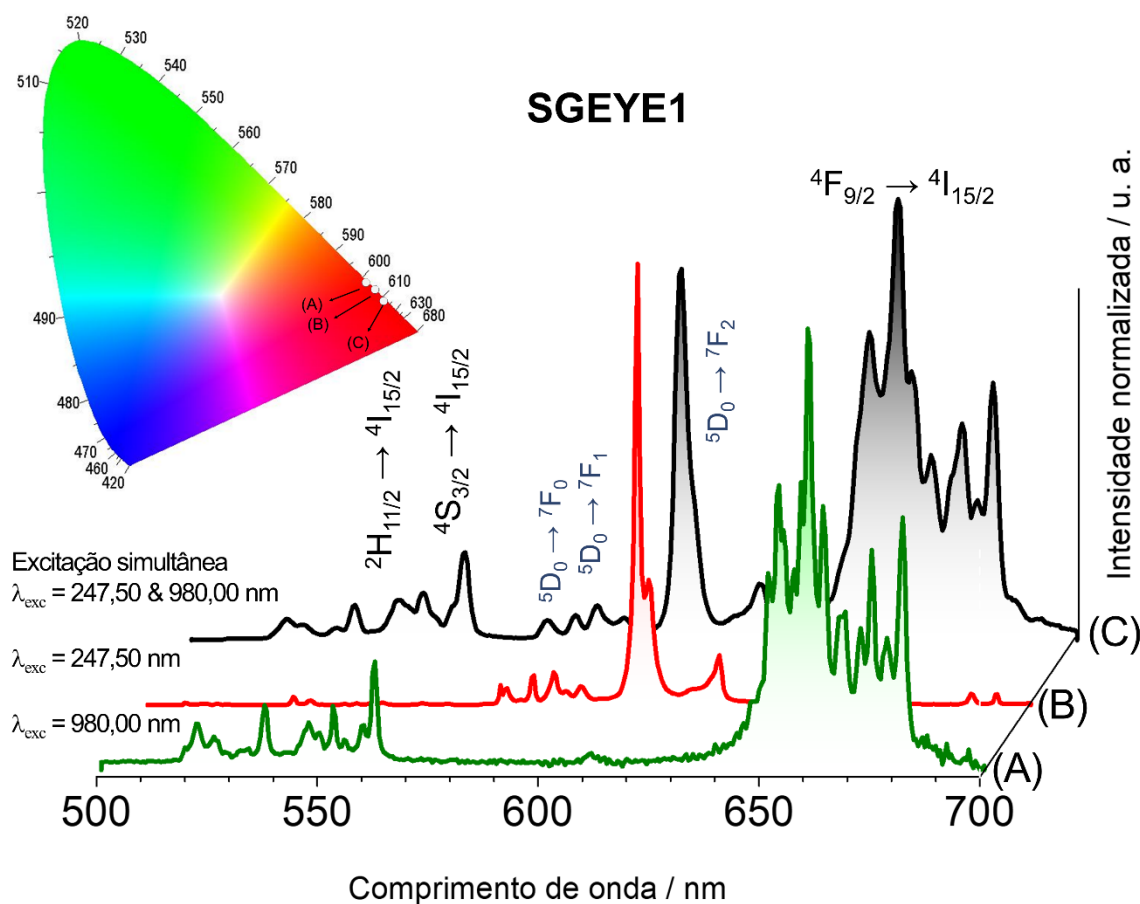
Figura 50 - Espectros de emissão no visível do material SGEYE1 obtido pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, com excitação dupla em 247,50 e 980,00 nm, com potência de 500 a 800 mW, apresentado com intensidade normalizada e relação entre as intensidades das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  /  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .



Fonte: a autora.

Foram determinadas as relações entre as intensidades das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) /  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ), sendo 2,44, 1,22, 0,84 e 0,57 para 500, 600, 700 e 800 mW, respectivamente. É evidente que em 700 mW a intensidade das bandas é a mais próxima, sendo o valor mais próximo de 1,00, indicando uma resposta similar para os dois processos de *downconversion* e *upconversion* simultaneamente. Assim, para fins de comparação dos processos individuais e simultâneo, foi adotado a potência de 700 mW. Os espectros do material SGEYE1, obtido pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, com excitação em 980,00 nm – 700 mW (A), 247,50 nm (B) e simultaneamente excitado em 247,50 e 980,00 nm – 700 mW (C) estão apresentados na Figura 51.

Figura 51 - Espectro de emissão no visível do material SGEYE1 obtido pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, com excitação em 980,00 nm – 700 mW (A), 247,50 nm (B) e simultaneamente excitado em 247,50 e 980,00 nm – 700 mW (C). O *inset* apresenta o diagrama de cromaticidade dos espectros apresentados.



Fonte: a autora.

No espectro (A) é possível analisar que as bandas são características de transições  $\text{Er}^{3+}$  sob excitação a 980,0 nm, referente ao processo de *upconversion*. No espectro (B) observa-se que o material SGEYE1 excitado em 247,50 nm apresenta bandas geradas apenas a partir do processo de *downconversion*, relacionadas às transições  $\text{Eu}^{3+}$ . Por fim, no espectro (C) fica evidente que o material SGEYE1 apresenta os dois fenômenos *upconversion* e *downconversion* simultaneamente, conforme esperado.

No *inset* da Figura 51 é apresentado o diagrama de cromaticidade desses espectros. Observa-se que há um deslocamento sutil das cores, porém ainda na região do vermelho. Devido aos mecanismos de transferências de energia principais envolvidos favorecerem as

emissões do vermelho (como a transferência dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  para o nível  $^4\text{S}_{3/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e a forte emissão do  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$ ). Assim, a coloração verde exerce pouca influência na cor final do material.

Analisando os resultados obtidos para a excitação dupla em 247,50 e 980,00 nm, pode-se afirmar que o material SGEYE1 obtido pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/ 8 h, responde, como esperado, na região do visível com ambos os processos de *downconversion* e *upconversion*. Tal característica o torna promissor para aplicação em dispositivos de conversão de energia e células solares, capaz de aumentar o aproveitamento da luz solar.

## 6. CONCLUSÕES

Os materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  foram obtidos com sucesso pelo método sol-gel, após tratamento térmico a 900 °C/8 h.

Os dados de DRX e refinamento de Rietveld indicaram a formação da estrutura cúbica do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  com grupo espacial Ia3 (206), sendo que o material SG apresentou também a formação de 8,24% da fase monoclinica (C2/m). Para os materiais triplamente dopados observou-se a tendência de aumento dos parâmetros de rede com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ . Os resultados de IVFT confirmaram a formação do  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  bem como a presença dos dopantes na matriz. As imagens de MEV indicaram a morfologia em que partículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  são formados dentro do  $\text{SiO}_2$  amorfo. A análise de EDX apresentou bandas dos dopantes  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , indicando sua presença nos materiais.

Os espectros de excitação apresentaram perfis semelhantes, com bandas relacionadas às transições  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$  e  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$  do íon  $\text{Gd}^{3+}$ , intraconfiguracionais 4f–4f do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ , além da banda de transferência de carga  $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f^6)$ .

No processo de *downconversion*, foram observadas bandas relacionadas às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  (J: 0 – 4) do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ . Foram observadas bandas características do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no material SGEY, indicando contaminação no momento da síntese. Foram observados diferentes mecanismos de transferências de energia sob excitação em diferentes comprimentos de onda. Sob excitação em 242,00 - 247,50 e 274,50 nm a excitação se dá diretamente no íon  $\text{Gd}^{3+}$ , em 379,00 - 394,00 nm é diretamente no íon  $\text{Eu}^{3+}$  e em 521,00 nm no íon  $\text{Er}^{3+}$ . Em todos os casos foi observado o fenômeno de *downconversion*, com efetivas transferências de energia entre matriz e íons dopantes. Ademais, o aumento do comprimento de onda de excitação desfavorece as emissões dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , ao passo que as

transições dos íons  $\text{Er}^{3+}$  são favorecidas. Notou-se uma tendência de aumento da razão das intensidades das bandas  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , indicando a quebra da simetria ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , que resultou no aumento da intensidade da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Sob excitação em 247,50 nm o material SGEYE1 apresentou o maior valor de tempo de vida de 2,987 ms, sugerindo que o material triplamente dopado com  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e 1,0 % em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  é a concentração ótima de  $\text{Eu}^{3+}$  para o sistema de  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  no processo de *downconversion*.

No processo de *upconversion*, em todos os espectros foram observadas bandas relacionadas às transições  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ , agindo o  $\text{Yb}^{3+}$  como sensibilizador e transferindo energia eficientemente para os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . Para os materiais dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , foi possível observar a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , sendo que o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta a intensidade da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  em até 66 vezes. Foram determinados os números de fótons envolvidos no processo em torno de 2,00 e 3,00 fótons, indicando um processo multifônico.

Com base nos melhores resultados de *downconversion* e *upconversion*, o material SGEYE1 foi submetido à espectroscopia de luminescência sob excitação simultânea em 247,50 e 980,00 nm. Foi possível observar os dois processos de UC e DC simultaneamente por meio de bandas de emissão relacionadas com as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J: 0 - 4$ ) do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , e  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ . Assim como no UC, os resultados indicaram que os processos envolvidos são multifônicos, com efetiva transferência de energia no UC do sensibilizador  $\text{Yb}^{3+}$  para os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  e da matriz para os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  no DC.

Como esperado, os materiais apresentaram resposta de emissão na região do visível sob excitação no IV, UV e simultaneamente, adequada para diferentes aplicações.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] MCLENNAN, S.; TAYLOR, R.S. **The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, 2012. .
- [2] JOHN, E. **An A-Z Guide to The Elements**, Oxford University Press, 2001. .
- [3] BÜNZLI, J.C.G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions, **Accounts of Chemical Research**, v. 39, p. 53–61, 2006. DOI:10.1021/ar0400894.
- [4] BÜNZLI, J.C.G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions,

- Chemical Society Reviews**, v. 34, p. 1048–1077, 2005. DOI:10.1039/b406082m.
- [5] COTTON, S. **Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences theory and practice**, Elsevier, 1990. DOI:10.1016/0584-8539(90)80252-t.
- [6] FERRARI, J.L. *et al.* Structural and spectroscopic properties of luminescent Er 3+-doped SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposites, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 1230–1237, 2011. DOI:10.1111/j.1551-2916.2010.04191.x.
- [7] ZINATLOO-AJABSHIR, S.; SALAVATI-NIASARI, M.; HAMADANIAN, M. Praseodymium oxide nanostructures: Novel solvent-less preparation, characterization and investigation of their optical and photocatalytic properties, **RSC Advances**, v. 5, p. 33792–33800, 2015. DOI:10.1039/c5ra00817d.
- [8] ZINATLOO-AJABSHIR, S. *et al.* Rare earth zirconate nanostructures: Recent development on preparation and photocatalytic applications, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 767, p. 1164–1185, 2018. DOI:10.1016/j.jallcom.2018.07.198.
- [9] ZINATLOO-AJABSHIR, S.; MORASSAEI, M.S.; SALAVATI-NIASARI, M. Nd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanostructures as highly efficient visible light photocatalyst: Green synthesis using pomegranate juice and characterization, **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 11–18, 2018. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.07.031.
- [10] PEER, D. *et al.* Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy, in: *Nat. Nanotechnol.*, Nature Publishing Group, 2007. : pp. 751–760 DOI:10.1038/nnano.2007.387.
- [11] ESCUDERO, A. *et al.* Rare earth based nanostructured materials: Synthesis, functionalization, properties and bioimaging and biosensing applications, **Nanophotonics**, v. 6, p. 881–921, 2017. DOI:10.1515/nanoph-2017-0007.
- [12] NAVAMI, D. *et al.* Shape controllable ultrasound assisted fabrication of CaZrO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> hierarchical structures for display, dosimetry and advanced forensic applications, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 389, p. 112248, 2020. DOI:10.1016/j.jphotochem.2019.112248.
- [13] SHASHIKALA, B.S. *et al.* Rational design of bi-functional RE 3+ (RE = Tb, Ce) and

- alkali metals ( $M^{+} = \text{Li, Na, K}$ ) co-doped  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  nanophosphors for solid state lighting and advanced forensic applications, **Materials Research Bulletin**, v. 115, p. 88–97, 2019. DOI:10.1016/j.materresbull.2019.03.002.
- [14] YESHODAMMA, S. *et al.* Monovalent ions co-doped  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  nanostructures for the visualization of latent fingerprints and can be red component for solid state devices, **Journal of Luminescence**, v. 208, p. 371–387, 2019. DOI:10.1016/j.jlumin.2018.12.044.
- [15] GADKARI, A.B.; SHINDE, T.J.; VASAMBEKAR, P.N. Magnetic properties of rare earth ion ( $\text{Sm}^{3+}$ ) added nanocrystalline Mg-Cd ferrites, prepared by oxalate coprecipitation method, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 3823–3827, 2010. DOI:10.1016/j.jmmm.2010.06.021.
- [16] DHANANJAYA, N. *et al.* Spherical and rod-like  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors-Structural and luminescent properties, **Bulletin of Materials Science**, v. 35, p. 519–527, 2012. DOI:10.1007/s12034-012-0330-6.
- [17] ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**, CETEM, 1994. .
- [18] COTTON, S. Coordination Chemistry of the Lanthanides, in: *Lanthan. Actin. Chem.*, John Wiley & Sons: Chichester, 2006. : pp. 35–60 DOI:10.1002/0470010088.ch4.
- [19] HUANG, C. **Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, 2010. DOI:10.1002/9780470824870.
- [20] CROSBY, G.A.; WHAN, R.E.; FREEMAN, J.J. Spectroscopic studies of rare earth chelates, **Journal of Physical Chemistry**, v. 66, p. 2493–2499, 1962. DOI:10.1021/j100818a041.
- [21] LUCAS, J. *et al.* **Rare earths: science, technology, production and use**, Elsevier, 2014. .
- [22] GUPTA, G.K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths, in: *Int. Mater. Rev.*, 1992. : pp. 197–248 DOI:10.1179/imr.1992.37.1.197.
- [23] BÜNZLI, J.C.G.; ELISEEVA, S. V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence,

- Chemical Science**, v. 4, p. 1939–1949, 2013. DOI:10.1039/c3sc22126a.
- [24] BARBOSA, H.P. **Materiais luminescentes de tungstato e molibdato de cálcio dopados com íons terras raras preparados pelo método de coprecipitação**, Universidade de São Paulo, 2018. <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-07022019-112850/>.
- [25] CARNALL, W.T. *et al.* A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF<sub>3</sub>, **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, p. 3443–3457, 1989. DOI:10.1063/1.455853.
- [26] SHANNON, R.D.; PREWITT, C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides, **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 25, p. 925–946, 1969. DOI:10.1107/s0567740869003220.
- [27] COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**, John Wiley & Sons, 2006. DOI:10.1002/0470010088.
- [28] BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials, **Chemical Reviews**, v. 109, p. 4283–4374, 2009. DOI:10.1021/cr8003983.
- [29] WYBOURNE, B.G. The fascination of the rare earths - Then, now and in the future, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 380, p. 96–100, 2004. DOI:10.1016/j.jallcom.2004.03.034.
- [30] DIVERS; THESE **Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs**, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2003. .
- [31] DIEKE, G.H.; SATTEN, R.A. **Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals**, 1968, 1970. DOI:10.1119/1.1976350.
- [32] ZHENG, K. *et al.* A strategy for enhancing the sensitivity of optical thermometers in  $\beta$ -NaLuF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> nanocrystals, **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, p. 11589–11594, 2015. DOI:10.1039/c5tc02640g.
- [33] XIANG, G. *et al.* Multifunctional optical thermometry based on the stark sublevels of



- Er<sup>3+</sup> in CaO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, p. 2540–2547, 2020. DOI:10.1111/jace.16939.
- [34] JIANG, Y.C. *et al.* A three-mode self-referenced optical thermometry based on up-conversion luminescence of Ca<sub>2</sub>MgWO<sub>6</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> phosphors, **Chemical Engineering Journal**, v. 413, p. 127470, 2021. DOI:10.1016/j.cej.2020.127470.
- [35] TYMIŃSKI, A. *et al.* Ultraviolet- And Near-Infrared-Excitable LaPO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Ln<sup>3+</sup>(Ln = Eu, Tb) Nanoparticles for Luminescent Fibers and Optical Thermometers, **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, p. 6541–6551, 2020. DOI:10.1021/acsanm.0c01025.
- [36] BALLIU, E. *et al.* Single-frequency, pulsed Yb<sup>3+</sup>-doped multicomponent phosphate power fiber amplifier, **Journal of Optics (United Kingdom)**, v. 22, p. 115606, 2020. DOI:10.1088/2040-8986/abbb5f.
- [37] XIANG, G. *et al.* Deep-Tissue Temperature Sensing Realized in BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> with Ultrahigh Sensitivity and Extremely Intense Red Upconversion Luminescence, **Inorganic Chemistry**, v. 59, p. 11054–11060, 2020. DOI:10.1021/acs.inorgchem.0c01543.
- [38] LI, A. *et al.* Infrared-laser and upconversion luminescence in Ho<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped tellurite glass microsphere, **Journal of Luminescence**, v. 218, p. 116826, 2020. DOI:10.1016/j.jlumin.2019.116826.
- [39] CUNHA, C.D.S. *et al.* NIR luminescent Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanostructured planar and channel waveguides: Optical and structural properties, **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, p. 120–129, 2012. DOI:10.1016/j.matchemphys.2012.06.040.
- [40] BURDA, C.; CHEN, X.B.; NARAYANAN, R. **E1-Sayed, MA Chem**, 2005. .
- [41] LIU, S. *et al.* Magnetic nanocomposite adsorbents, in: *Compos. Nanoabsorbents*, Elsevier, 2018. : pp. 295–316 DOI:10.1016/B978-0-12-814132-8.00013-7.
- [42] BOIKO, V. *et al.* Effect of Ce<sup>3+</sup> concentration on persistent luminescence of YAGG:Ce<sup>3+</sup>,Cr<sup>3+</sup>,Nd<sup>3+</sup> nanophosphors obtained by the co-precipitation method,

- Optical Materials**, v. 107, p. 109956, 2020. DOI:10.1016/j.optmat.2020.109956.
- [43] ASHIK, U.P.M.; KUDO, S.; HAYASHI, J. An Overview of Metal Oxide Nanostructures, in: *Synth. Inorg. Nanomater.*, Elsevier, 2018. : pp. 19–57 DOI:10.1016/b978-0-08-101975-7.00002-6.
  - [44] RASHID, U. *et al.* Metal oxide catalysts for biodiesel production, in: *Met. Oxides Energy Technol.*, Elsevier, 2018. : pp. 303–319 DOI:10.1016/b978-0-12-811167-3.00011-0.
  - [45] ATHAR, T. Smart precursors for smart nanoparticles, in: *Emerg. Nanotechnologies Manuf.*, Elsevier, 2014. : pp. 444–538 DOI:10.1016/B978-0-323-28990-0.00017-8.
  - [46] MESSERSMITH, P.B.; STUPP, S.I. Synthesis of nanocomposites: Organoceramics, in: *J. Mater. Res.*, Elsevier, 1992. : pp. 2599–2611 DOI:10.1557/JMR.1992.2599.
  - [47] CLEMONS, T.D.; KERR, R.H.; JOOS, A. Multifunctional magnetic nanoparticles: Design, synthesis, and biomedical applications, in: *Compr. Nanosci. Nanotechnol.*, Elsevier BV, 2019. : pp. 193–210 DOI:10.1016/B978-0-12-803581-8.10462-X.
  - [48] RANE, A.V. *et al.* Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites, in: *Synth. Inorg. Nanomater.*, Elsevier, 2018. : pp. 121–139 DOI:10.1016/b978-0-08-101975-7.00005-1.
  - [49] YE, Z.G. **Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications**, Elsevier, 2008. DOI:10.1533/9781845694005.
  - [50] GAI, S. *et al.* Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: Soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications, **Chemical Reviews**, v. 114, p. 2343–2389, 2014. DOI:10.1021/cr4001594.
  - [51] BOOPATHI, G. *et al.* Co-precipitation Synthesis, Structural and Luminescent Behavior of Erbium Doped Gadolinium Oxide ( $\text{Er}^{3+}:\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) Nanorods, **Procedia Materials Science**, v. 6, p. 1436–1443, 2014. DOI:10.1016/j.mspro.2014.07.123.
  - [52] PECHINI, M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and

coating method using the same to form a capacitor, 1967. .

- [53] BABOORAM, K.; YE, Z.G. Novel solution routes to ferroelectrics and relaxors, in: *Handb. Adv. Dielectr. Piezoelectric Ferroelectr. Mater. Synth. Prop. Appl.*, Elsevier, 2008. : pp. 852–883 DOI:10.1533/9781845694005.7.852.
- [54] MP, P. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and, 1967.
- [55] CHOUDHARY, N. *et al.* Correlation between magnetic and transport properties of rare earth doped perovskite manganites  $\text{La}_{0.6}\text{R}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (R = La, Nd, Sm, Gd, and Dy) synthesized by Pechini process, **Materials Chemistry and Physics**, v. 242, p. 122482, 2020. DOI:10.1016/j.matchemphys.2019.122482.
- [56] PECHINI, M.P. Method of Preparing Lead and Alkaline Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor, **US Patent**, v. 3, p. 697, 1967. .
- [57] RAO, C.N.R. *et al.* Recent progress in the synthesis of inorganic nanoparticles, **Dalton Transactions**, v. 41, p. 5089–5120, 2012. DOI:10.1039/c2dt12266a.
- [58] SONG, Y. *et al.* Highly uniform and monodisperse  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu, Tb) submicrospheres: Solvothermal synthesis and luminescence properties, **Inorganic Chemistry**, v. 49, p. 11499–11504, 2010. DOI:10.1021/ic101608b.
- [59] WANG, Y. *et al.* Solvothermal synthesis and luminescence properties of monodisperse  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  nanospheres, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, p. 2779–2785, 2010. DOI:10.1016/j.jssc.2010.09.002.
- [60] XU, Z. *et al.* Rare earth fluorides nanowires/nanorods derived from hydroxides: Hydrothermal synthesis and luminescence properties, **Crystal Growth and Design**, v. 9, p. 4752–4758, 2009. DOI:10.1021/cg900604j.
- [61] JIA, G. *et al.* Uniform lanthanide orthoborates  $\text{LnBO}_3$  (Ln = Gd, Nd, Sm, Eu, Tb, and Dy) microplates: General synthesis and luminescence properties, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 16638–16644, 2009. DOI:10.1021/jp905540a.
- [62] XU, Z. *et al.* Monodisperse core-shell structured up-conversion  $\text{Yb}(\text{OH})\text{CO}_3@\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$  hollow spheres as drug carriers, **Biomaterials**, v. 32, p.

- 4161–4173, 2011. DOI:10.1016/j.biomaterials.2011.02.026.
- [63] MCMILLEN, C.D.; KOLIS, J.W. Hydrothermal synthesis as a route to mineralogically-inspired structures, **Dalton Transactions**, v. 45, p. 2772–2784, 2016. DOI:10.1039/c5dt03424h.
- [64] SMART, L.E.; MOORE, E.A. **Solid state chemistry: an introduction**, CRC press, 2006. DOI:10.5860/choice.43-3402.
- [65] ZHANG, X. *et al.* Synthesis and photoluminescent properties of Gd<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br:Er<sup>3+</sup> phosphors prepared by solid-state reaction method, **Optical Materials**, v. 32, p. 216–220, 2009. DOI:10.1016/j.optmat.2009.07.013.
- [66] CHO, S.J.; UDDIN, M.J.; ALABOINA, P. Review of Nanotechnology for Cathode Materials in Batteries, in: *Emerg. Nanotechnologies Recharg. Energy Storage Syst.*, Elsevier, 2017. : pp. 83–129 DOI:10.1016/B978-0-323-42977-1.00003-0.
- [67] GURGEL, G.M. *et al.* Photoluminescence properties of (Eu, Tb, Tm) co-doped PbMoO<sub>4</sub> obtained by sonochemical synthesis, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 700, p. 130–137, 2017. DOI:10.1016/j.jallcom.2016.12.409.
- [68] WANG, H. *et al.* Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation, **Journal of Crystal Growth**, v. 244, p. 88–94, 2002. DOI:10.1016/S0022-0248(02)01571-3.
- [69] VIJAYAKUMAR, R. *et al.* Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles, **Materials Science and Engineering A**, v. 286, p. 101–105, 2000. DOI:10.1016/S0921-5093(00)00647-X.
- [70] NIJALINGAPPA, T.B. *et al.* Surface adaptation prompted enhanced photo and thermoluminescence properties of Dy<sup>3+</sup> doped wollastonite nanophosphor, **Materials Chemistry and Physics**, v. 249, p. 123070, 2020. DOI:10.1016/j.matchemphys.2020.123070.
- [71] STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 26, p. 62–69, 1968. DOI:10.1016/0021-9797(68)90272-5.

- [72] CHEN, Q. *et al.* Upconversion luminescence of  $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2\text{:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  powder prepared by Pechini method, **Journal of Rare Earths**, v. 29, p. 843–848, 2011. DOI:10.1016/S1002-0721(10)60553-4.
- [73] LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides, **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, p. 259–341, 1988. DOI:10.1016/0079-6786(88)90005-2.
- [74] ZAMPEDRI, L. *et al.* Sol - Gel-derived Er-activated  $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$  planar waveguides for 1.5  $\mu\text{m}$  application, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 345–346, p. 580–584, 2004. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.088.
- [75] ZHA, J.; ROGGENDORF, H. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Ed. by C. J. Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, Boston 1990, xiv, 908 pp., bound?ISBN 0-12-134970-5, **Advanced Materials**, v. 3, p. 522–522, 1991. DOI:10.1002/adma.19910031025.
- [76] SAKKA, S. Editorial: Versatility of sol-gel science and technology, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, p. 5–5, 1996. DOI:10.1007/bf00402587.
- [77] ROCHA, L.A. *et al.*  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  prepared by the sol-gel process: structural and optical properties, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 76, p. 260–270, 2015. DOI:10.1007/s10971-015-3773-6.
- [78] FERRARI, J.L. *et al.* Broadband NIR emission in sol-gel Er<sup>3+</sup>-Activated  $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  glass ceramic planar and channel waveguides for optical application, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 2540–2544, 2011. DOI:10.1166/jnn.2011.3565.
- [79] XIAO, H. *et al.* General nonaqueous sol-gel synthesis of nanostructured  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  Phosphor, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 21034–21041, 2009. DOI:10.1021/jp905538k.
- [80] FERRARI, J.L. *et al.* Color tunability of intense upconversion emission from  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  glass ceramic planar waveguides, **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 9901–9908, 2012. DOI:10.1039/c2jm30456b.

- [81] ROCHA, L.A. *et al.* Upconversion and infrared emission of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained by sol-gel process, **Processing and Application of Ceramics**, v. 9, p. 23–31, 2015. DOI:10.2298/PAC1501023R.
- [82] DE WILD, J. *et al.* Upconverter solar cells: Materials and applications, **Energy and Environmental Science**, v. 4, p. 4835–4848, 2011. DOI:10.1039/c1ee01659h.
- [83] LUCAS, J. *et al.* Applications of Rare Earth Luminescent Materials, **Rare Earths**, p. 281–318, 2015. DOI:10.1016/b978-0-444-62735-3.00015-2.
- [84] FENILALANINA, T.T. Espectroscopia de Luminescência – TP1 Espectroscopia de Luminescência – TP1, **Revista Chemkeys**, p. 9–11, 2020. .
- [85] JUDD, B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions, **Physical Review**, v. 127, p. 750–761, 1962. DOI:10.1103/PhysRev.127.750.
- [86] OPELT, G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, p. 511–520, 1962. DOI:10.1063/1.1701366.
- [87] GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K. Chapter 167 Spectral intensities of f-f transitions, **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, v. 25, p. 101–264, 1998. DOI:10.1016/S0168-1273(98)25006-9.
- [88] JØRGENSEN, C.K.; JUDD, B.R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides, **Molecular Physics**, v. 8, p. 281–290, 1964. DOI:10.1080/00268976400100321.
- [89] FELINTO BRITO, H. *et al.* Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates, **PATAI'S Chemistry of Functional Groups**, 2010. DOI:10.1002/9780470682531.pat0419.
- [90] KRUPA, J.C. Spectroscopic properties of tetravalent actinide ions in solids, **Inorganica Chimica Acta**, v. 139, p. 223–241, 1987. DOI:10.1016/S0020-1693(00)84085-2.
- [91] MALTA, O.L.; CARLOS, L.D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials, **Quimica Nova**, v. 26, p. 889–895, 2003. DOI:10.1590/S0100-40422003000600018.
- [92] WYBOURNE, B.G.; MEGGERS, W.F. **Spectroscopic Properties of**

- Rare Earths**, Springer Science & Business Media, 1965. DOI:10.1063/1.3047727.
- [93] JØRGENSEN, C.K. Electron transfer spectra of hexahalide complexes, **Molecular Physics**, v. 2, p. 309–332, 1959. DOI:10.1080/00268975900100291.
- [94] GÉRARD, I. *et al.* Investigation of charge transfer  $O_2^- \rightarrow Ln^{3+}$  and  $F^- \rightarrow Ln^{3+}$  in  $LaF_3:(Ln^{3+}, O_2^-)$  and  $YF_3:(Ln^{3+}, O_2^-)$  systems, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 207–208, p. 120–127, 1994. DOI:10.1016/0925-8388(94)90191-0.
- [95] KRUPA, J.C. Optical excitations in lanthanide and actinide compounds, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 225, p. 1–10, 1995. DOI:10.1016/0925-8388(94)07000-8.
- [96] BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015. DOI:10.1016/j.ccr.2015.02.015.
- [97] VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M.N. A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory, **Journal of Chemical Education**, v. 88, p. 731–738, 2011. DOI:10.1021/ed100182h.
- [98] BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. A General Introduction to Luminescent Materials, in: *Lumin. Mater.*, Springer, 1994. : pp. 1–9 DOI:10.1007/978-3-642-79017-1\_1.
- [99] OMARY, M.A.; PATTERSON, H.H. Luminescence, theory, in: *En-Cyclopedia Spectrosc. Spectrom.* Vol. 2, Elsevier, 1999. : pp. 1186–1207.
- [100] BRASLAVSKY, S.E. Glossary of Terms Used in Photochemistry, **Chemistry International -- Newsmagazine for IUPAC**, v. 25, p. 293–465, 2014. DOI:10.1515/ci.2003.25.1.16c.
- [101] WAYCHUNAS, G.A. **Luminescence spectroscopy**, Academic Press, 2014. DOI:10.2138/rmg.2014.78.5.
- [102] DEXTER, D.L. Possibility of luminescent quantum yields greater than unity, **Physical Review**, v. 108, p. 630–633, 1957. DOI:10.1103/PhysRev.108.630.
- [103] HUANG, C.K. *et al.* Enhanced light harvesting of Si solar cells via luminescent down-shifting using  $YVO_4:Bi^{3+}, Eu^{3+}$  nanophosphors, **Progress in Photovoltaics: Research**

- and Applications**, v. 21, p. 1507–1513, 2013. DOI:10.1002/pip.2222.
- [104] XIA SHANG-DA; REID, M.F. Theoretical intensities of 4f-4f transitions between stark levels of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion in crystals, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 54, p. 777–778, 1993. DOI:10.1016/0022-3697(93)90141-D.
- [105] ZHOU, J. *et al.* Quantum Cutting in Luminescent Glasses and Glass Ceramics, **International Journal of Applied Glass Science**, v. 3, p. 299–308, 2012. DOI:10.1111/ijag.12000.
- [106] WEGH, R.T. *et al.* Visible quantum cutting in  $\text{LiGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$  through downconversion, **Science**, v. 283, p. 663–666, 1999. DOI:10.1126/science.283.5402.663.
- [107] TRUPKE, T.; GREEN, M.A.; WÜRFEL, P. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light, **Journal of Applied Physics**, v. 92, p. 4117–4122, 2002. DOI:10.1063/1.1505677.
- [108] WANG, F.; LIU, X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals, **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 976–989, 2009. DOI:10.1039/b809132n.
- [109] ZHONG, Y. *et al.* Synthesis and optical properties of new red-emitting  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9\text{:Eu}^{3+}$  phosphor application for w-LEDs commercially based on InGaN, **Journal of Luminescence**, v. 212, p. 45–51, 2019. DOI:10.1016/j.jlumin.2019.03.057.
- [110] HUANG, X. *et al.*  $\text{Eu}^{3+}$ -activated  $\text{Ca}_2\text{YTao}_6$  double-perovskite compound: A novel highly efficient red-emitting phosphor for near-UV-excited warm w-LEDs, **Journal of Luminescence**, v. 226, p. 117408, 2020. DOI:10.1016/j.jlumin.2020.117408.
- [111] OVENSTONE, J. *et al.* A study of the effects of europium doping and calcination on the luminescence of titania phosphor materials, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 7170–7177, 2001. DOI:10.1021/jp0041196.
- [112] PTACEK, P. *et al.* Crystal phase control of luminescing  $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$  nanocrystals, **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 3843–3848, 2007. DOI:10.1002/adfm.200600974.



- [113] WANG, J.W. *et al.* Local structure dependence of the charge transfer band in nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, **Chemical Physics Letters**, v. 405, p. 314–317, 2005. DOI:10.1016/j.cplett.2005.02.043.
- [114] FIRMINO, E. *et al.* Eu<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing Sr<sup>2+</sup> for application as fingerprinting detector, **Optical Materials**, v. 114, p. 111018, 2021. DOI:10.1016/j.optmat.2021.111018.
- [115] FERRARI, J.L.; PIRES, A.M.; DAVOLOS, M.R. The effect of Eu<sup>3+</sup> concentration on the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> host lattice obtained from citrate precursors, **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p. 587–590, 2009. DOI:10.1016/j.matchemphys.2008.08.002.
- [116] CHEROURA, Y. *et al.* Judd-Ofelt and quantum cutting analysis of Eu<sup>3+</sup> or Pr<sup>3+</sup> doped β-NaGdF<sub>4</sub> nanorods obtained by rapid coprecipitation method, **Materials Research Bulletin**, v. 125, p. 110809, 2020. DOI:10.1016/j.materresbull.2020.110809.
- [117] TASHI, L. *et al.* An efficient down conversion luminescent probe based on a NaGdF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> nanophosphor for chemical sensing of heavy metal ions (Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup>) in waste water, **New Journal of Chemistry**, v. 44, p. 1009–1020, 2020. DOI:10.1039/c9nj04889h.
- [118] GAO, N. *et al.* Ln<sup>3+</sup> (Ln = Eu, Dy) - doped Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> fine phosphor particles: Wet chemical preparation, energy transfer and tunable luminescence, **Journal of Rare Earths**, v. 38, p. 1273–1280, 2020. DOI:10.1016/j.jre.2019.09.014.
- [119] LIU, T. *et al.* Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>@mesoporous SiO<sub>2</sub> bifunctional core-shell composites: Fluorescence label and drug release, **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 2296–2303, 2011. DOI:10.1016/j.materresbull.2011.08.056.
- [120] GEO RAJAN; GOPCHANDRAN, K.G. Enhanced luminescence from spontaneously ordered Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> based nanostructures, **Applied Surface Science**, v. 255, p. 9112–9123, 2009. DOI:10.1016/j.apsusc.2009.06.128.
- [121] MURILLO, A.G. *et al.* F-127-assisted sol-gel synthesis of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> powders and films, **Materials Research**, v. 22, 2019. DOI:10.1590/1980-5373-MR-2018-0623.
- [122] AUZEL, F. History of upconversion discovery and its evolution, **Journal of**

- Luminescence**, v. 223, p. 116900, 2020. DOI:10.1016/j.jlumin.2019.116900.
- [123] GOUVEIA-NETO, A.S. *et al.* Generation of wide color gamut visible light in rare-earth triply doped tantalum oxide crystalline ceramic powders, in: J. Appl. Phys., International Society for Optics and Photonics, 2010. : p. 759806 DOI:10.1063/1.3430998.
- [124] GOUVEIA-NETO, A.S. *et al.* Generation of wide color gamut visible light in rare-earth triply doped tantalum oxide crystalline ceramic powders, **Journal of Applied Physics**, v. 107, p. 103539, 2010. DOI:10.1063/1.3430998.
- [125] PERRELLA, R. V. *et al.* CaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup> upconversion from 980 nm to 1550 nm excitation and its potential as cells luminescent probes, **Materials Chemistry and Physics**, v. 223, p. 391–397, 2019. DOI:10.1016/j.matchemphys.2018.11.018.
- [126] FERRARI, J.L. *et al.* Color tunability of intense upconversion emission from Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass ceramic planar waveguides, **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 9901–9908, 2012. DOI:10.1039/c2jm30456b.
- [127] AQUINO, F.T. *et al.* Near infrared emission and multicolor tunability of enhanced upconversion emission from Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocrystals embedded in silica-based nanocomposite and planar waveguides for photonics, **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 431–443, 2016. DOI:10.1016/j.jlumin.2015.08.077.
- [128] MAYRINCK, C. DE *et al.* Downconversion and upconversion observed from Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> tri-doped-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for application in energy conversion, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 816, p. 1–13, 2020. DOI:10.1016/j.jallcom.2019.152591.
- [129] SUN, J. *et al.* Effect of OH<sup>-</sup> content on mid-infrared emission properties in Er<sup>3+</sup>-doped Ge-Ga-S-CsI glasses, **Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials**, v. 26, p. 836–840, 2011. DOI:10.3724/SP.J.1077.2011.00836.
- [130] ROCHA, L.A. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SiO<sub>2</sub> CONTENDO DIFERENTES QUANTIDADES DE Gd<sup>3+</sup> DOPADOS COM ÍONS Eu<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> PARA APLICAÇÃO EM FOTÔNICA.**, 2014.
- [131] AUZEL, F.; CHEN, Y. Photon avalanche luminescence of Er<sup>3+</sup> ions in LiYF<sub>4</sub> crystal, **Journal of Luminescence**, v. 65, p. 45–56, 1995. DOI:10.1016/0022-2313(94)00071-

J.

- [132] EDGAR, A. **Luminescent Materials**, 2007. DOI:10.1007/978-0-387-29185-7\_40.
- [133] RABOUW, F.T. *et al.* Photonic effects on the Förster resonance energy transfer efficiency, **Nature Communications**, v. 5, p. 1–6, 2014. DOI:10.1038/ncomms4610.
- [134] DEXTER, D.L. A theory of sensitized luminescence in solids, **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, p. 836–850, 1953. DOI:10.1063/1.1699044.
- [135] DE CAMARGO, A.S.S. *et al.* Efficient green and red upconversion emissions in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor obtained by combustion reaction, **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 19, p. 246209, 2007. DOI:10.1088/0953-8984/19/24/246209.
- [136] RAI, V.K.; PANDEY, A.; DEY, R. Photoluminescence study of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> phosphor for lighting and sensing applications, **Journal of Applied Physics**, v. 113, p. 83104, 2013. DOI:10.1063/1.4793265.
- [137] SILVA, M.R.V. DA *et al.* Energia Eólica, Solar E De Biomassa: Uso, Perspectiva E Desafios, in: Biodiversidade, 2020. : pp. 137–144.
- [138] DHANDA, H.K.; KAUR, M.; SINGH, G. Conversion efficiency optimization of CdTe-CdS heterojunction based solar cell for different substrate materials, **Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics**, v. 12, p. 247–253, 2017. DOI:10.1166/jno.2017.2014.
- [139] LI, H. *et al.* Near-infrared and ultraviolet to visible photon conversion for full spectrum response perovskite solar cells, **Nano Energy**, v. 50, p. 699–709, 2018. DOI:10.1016/j.nanoen.2018.06.024.
- [140] CHEN, C.-H.; HONG, C.-C.; HWU, J.-G. Silicon Metal-Oxide-Semiconductor Solar Cells with Oxide Prepared by Room Temperature Anodization in Hydrofluosilicic Acid Solution, **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, p. G362, 2002. DOI:10.1149/1.1475695.
- [141] BUARQUE, J.M.M. *et al.* SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> doped with Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> photoluminescent

- material: A spectroscopy and structural study about potential application for improvement of the efficiency on solar cells, **Materials Research Bulletin**, v. 107, p. 295–307, 2018. DOI:10.1016/j.materresbull.2018.07.007.
- [142] CHAWARAMBWA, F.L. *et al.* Synthesis of Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and its application to dye sensitized solar cells, **Journal of Molecular Structure**, v. 1228, p. 129479, 2021. DOI:10.1016/j.molstruc.2020.129479.
- [143] ZAFAR, M.; KIM, B.S.; KIM, D.H. Improvement in performance of inverted organic solar cell by rare earth element lanthanum doped ZnO electron buffer layer, **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, p. 122076, 2020. DOI:10.1016/j.matchemphys.2019.122076.
- [144] YUE, J. *et al.* Enhanced photovoltaic performances of the dye-sensitized solar cell by utilizing rare-earth modified tin oxide compact layer, **Organic Electronics**, v. 43, p. 121–129, 2017. DOI:10.1016/j.orgel.2017.01.018.
- [145] FERRARI, J.L. *et al.* A route to obtain Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup> with different particle size, **Materials Chemistry and Physics**, v. 127, p. 40–44, 2011. DOI:10.1016/j.matchemphys.2010.11.055.
- [146] ROCHA, L.A. *et al.* Eu<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by the sol–gel process: structural and optical properties, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 76, p. 260–270, 2015. DOI:10.1007/s10971-015-3773-6.
- [147] ROCHA, L.A. *et al.* Biocompatibility and photoluminescence of Sm<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A promising non-toxic red phosphor to plasmonic membrane tracking, **Ceramics International**, v. 44, p. 3726–3733, 2018. DOI:10.1016/j.ceramint.2017.11.153.
- [148] SAKATA, M.; COOPER, M.J. An analysis of the Rietveld refinement method, **Journal of Applied Crystallography**, v. 12, p. 554–563, 1979. DOI:10.1107/s002188987901325x.
- [149] RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65–71, 1969. DOI:10.1107/s0021889869006558.

- [150] VINET, L.; ZHEDANOV, A. A “missing” family of classical orthogonal polynomials, Los Alamos National Laboratory Report LAUR: 86-748, 2011. DOI:10.1088/1751-8113/44/8/085201.
- [151] TOBY, B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210–213, 2001. DOI:10.1107/S0021889801002242.
- [152] FINGER, L.W.; COX, D.E.; JEPHCOAT, A.P. Correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence, **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 892–900, 1994. DOI:10.1107/S0021889894004218.
- [153] STEPHENS, P.W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction, **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 281–289, 1999. DOI:10.1107/S0021889898006001.
- [154] KENNEDY, B.J.; AVDEEV, M. The structure of B-type  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . A powder neutron diffraction study using enriched  $^{154}\text{Sm}$ , **Solid State Sciences**, v. 13, p. 1701–1703, 2011. DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2011.06.020.
- [155] ZHANG, F.X. *et al.* Structural phase transitions of cubic  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  at high pressures, **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 78, p. 64114, 2008. DOI:10.1103/PhysRevB.78.064114.
- [156] MACHADO, I.P. *et al.* X-ray scintillator  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$  materials obtained by a rapid and cost-effective microwave-assisted solid-state synthesis, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 777, p. 638–645, 2019. DOI:10.1016/j.jallcom.2018.10.348.
- [157] CUSICK, A.B. *et al.* Swift heavy ion-induced decomposition and phase transformation in nanocrystalline  $\text{SnO}_2$ , **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 1715, p. 121–125, 2014. DOI:10.1557/opl.2014.733.
- [158] MYERS, R.T. Hard and Soft Acids and Bases?, **Inorganic Chemistry**, v. 13, p. 2040–2041, 1974. DOI:10.1021/ic50138a053.
- [159] SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, p. 751–767, 1976. DOI:10.1107/S0567739476001551.

- [160] RODRIGUES, L.C.V. *et al.* Discovery of the persistent luminescence mechanism of CdSiO 3:Tb 3+, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 11232–11240, 2012. DOI:10.1021/jp212021k.
- [161] LIU, L. *et al.* Preparation, Characterization and Spectroscopy of Eu 3+ in Gd 2 O 3 Nanorods , **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, p. 1398–1403, 2020. DOI:10.1166/jnm.2008.18203.
- [162] LIU, G.; HONG, G.; SUN, D. Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu core-shell luminescent materials, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, p. 133–138, 2004. DOI:10.1016/j.jcis.2004.05.013.
- [163] HOEKSTRA, H.R.; GINGERICH, K.A. High-pressure B-type polymorphs of some rare-earth sesquioxides, **Science**, v. 146, p. 1163–1164, 1964. DOI:10.1126/science.146.3648.1163.
- [164] BARTOS, A. *et al.* Refinement of atomic positions in bixbyite oxides using perturbed angular correlation spectroscopy. Erratum, **Acta Crystallographica Section B**, v. 49, p. 783–784, 1993. DOI:10.1107/S0108768193005294.
- [165] DURANTE, L.P.B. *et al.* Synthesis, characterization and evaluation of scintillation properties of Eu<sup>3+</sup>-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained using PEG as precursor, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 467–473, 2015. DOI:10.1016/j.jallcom.2015.06.239.
- [166] ROCHA, L.A. *et al.* White-Light and Yellow/Blue Photoluminescence Emission Based on Dy<sup>3+</sup>-Doped SiO<sub>2</sub>–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, p. 3025–3032, 2016. DOI:10.1111/jace.14316.
- [167] YANG, H. *et al.* Preparation and properties of Nd<sup>3+</sup> doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> near-infrared phosphor, **Ceramics International**, v. 47, p. 8510–8517, 2021. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.11.218.
- [168] GIACOVAZZO, C. *et al.* Fundamentals of crystallography. IUCr Texts on Crystallography No. 2, **Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography**, v. 49, p. 373–374, 1993. . <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?by0021>.

- [169] YUAN, G. *et al.* In situ synthesis, enhanced luminescence and application in dye sensitized solar cells of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> nanocomposites by reduction of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, **Scientific Reports**, v. 6, p. 37133, 2016. DOI:10.1038/srep37133.
- [170] EHRLICH, S.H.; BETTELHEIM, F.A. Infrared spectroscopy of the water vapor sorption process of mucopolysaccharides, **Journal of Physical Chemistry**, v. 67, p. 1954–1960, 1963. DOI:10.1021/j100804a003.
- [171] XU, J.L.; GOWEN, A.A. Time series Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of water vapor sorption in hydrophilic and hydrophobic polymeric films, **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 250, p. 119371, 2021. DOI:10.1016/j.saa.2020.119371.
- [172] ANH, T.K. *et al.* Great enhancement of monodispersity and luminescent properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu@Silica nanospheres, **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 241, p. 1–8, 2019. DOI:10.1016/j.mseb.2019.01.020.
- [173] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C. Luminescence investigation of Eu<sup>3+</sup> ion in the RE<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> matrix (RE = La and Gd) produced using the Pechini method, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, p. 401–407, 2003. DOI:10.1016/S0022-4596(02)00221-9.
- [174] GOLDBY, E.M. *et al.* Optical characterization of Eu-doped and undoped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by the hydrogen flame pyrolysis method, **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 14498–14505, 2006. DOI:10.1021/ja0621602.
- [175] ROCHA, L.A. *et al.* Photoluminescence and thermal stability of Tb<sup>3+</sup>-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles embedded in SiO<sub>2</sub> host matrix, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 731, p. 889–897, 2018. DOI:10.1016/j.jallcom.2017.10.084.
- [176] LIU, L. *et al.* Power dependence of upconversion luminescence of Er<sup>3+</sup> doped Ytria nanocrystals and their bulk counterpart, **Journal of Luminescence**, v. 143, p. 423–431, 2013. DOI:10.1016/j.jlumin.2013.05.036.
- [177] ROSA, I.L.V. *et al.* Europium(III) concentration effect on the spectroscopic and photoluminescent properties of BaMoO<sub>4</sub>:Eu, **Journal of Fluorescence**, v. 19, p. 495–

- 500, 2009. DOI:10.1007/s10895-008-0438-7.
- [178] YOU, H.; NOGAMI, M. Optical properties and local structure of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in sol-gel  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  glasses, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 12003–12008, 2004. DOI:10.1021/jp0486245.
- [179] LIANG, H. *et al.* Effect of F/O ratio on up-conversion and down-conversion luminescence properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  glass, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 827, 2020. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.154274.
- [180] POLLNAU, M. *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems, **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 61, p. 3337–3346, 2000. DOI:10.1103/PhysRevB.61.3337.
- [181] DO NASCIMENTO, J.P.C. *et al.* Temperature-, power-, and concentration-dependent two and three photon upconversion in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped lanthanum: Ortho -niobate phosphors, **RSC Advances**, v. 6, p. 68160–68169, 2016. DOI:10.1039/c6ra12941b.
- [182] HALDAR, D. *et al.* Near infrared to visible upconversion photoluminescence from Er/Yb co-doped  $\text{MoS}_2$  nanosheets with tunable thickness, **Materials Research Bulletin**, v. 129, p. 110879, 2020. DOI:10.1016/j.materresbull.2020.110879.
- [183] YADAV, R.S.; DHOBLE, S.J.; RAI, S.B. Improved photon upconversion photoluminescence and intrinsic optical bistability from a rare earth co-doped lanthanum oxide phosphor: Via  $\text{Bi}^{3+}$  doping, **New Journal of Chemistry**, v. 42, p. 7272–7284, 2018. DOI:10.1039/c8nj01091a.
- [184] LIU, Z.; CHEN, D. Color tunable upconversion luminescence and optical thermometry properties of mixed  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  nanoparticles prepared via laser ablation in liquid, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, p. 9321–9327, 2020. DOI:10.1007/s10854-020-03471-y.