



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
QUÍMICA**

**$\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  DOPADO COM TERRAS RARAS COMO POTENCIAL  
SISTEMA PARA MELHOR EFICIÊNCIA EM ENERGIA SOLAR**

Rebecca Dias do Nascimento  
Dissertação de mestrado

**Uberlândia-MG**

**2025**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**Instituto de Química Programa de Pós-Graduação em Química**

**Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> DOPADO COM TERRAS RARAS COMO POTENCIAL  
SISTEMA PARA MELHOR EFICIÊNCIA EM ENERGIA SOLAR**

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

**Aluna:** Rebecca Dias do Nascimento

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

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

**UBERLÂNDIA-MG**

**2025**

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

N244 2025	<p>Nascimento, Rebecca Dias do, 1991- Sr2CeO4 DOPADO COM TERRAS RARAS COMO POTENCIAL SISTEMA PARA MELHOR EFICIÊNCIA EM ENERGIA SOLAR [recurso eletrônico] / Rebecca Dias do Nascimento. - 2025.</p> <p>Orientadora: Jefferson Ferrari. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. DOI <a href="http://doi.org/10.14393/ufu.di.2025.541">http://doi.org/10.14393/ufu.di.2025.541</a> Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Química. I. Ferrari, Jefferson, 1980-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. III. Título.</p> <p>CDU: 54</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:  
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química  
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



### ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 412, PPGQUI				
Data:	Onze de agosto de dois mil e vinte e cinco	Hora de início:	13h30min	Hora de encerramento:	16h:15min
Matrícula do Discente:	12322QMI003				
Nome do Discente:	Rebecca Dias do Nascimento				
Título do Trabalho:	"Sr2CeO4 DOPADO COM TERRAS RARAS COMO POTENCIAL SISTEMA PARA MELHOR EFICIÊNCIA EM ENERGIA SOLAR"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Rede Mineira de nanotecnologia aplicada à conversão de energia e eficiência fotovoltaica" e "Materiais para Nanobiofotônica, conversores de energia, marcadores biológicos"				
<a href="#">ODS 7</a>	ODS 7 - Energia limpa e acessível: garantir acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos				

Reuniu-se, por webconferência, no link [meet.google.com/cif-wyvf-obd](https://meet.google.com/cif-wyvf-obd), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta pelos professores doutores: **Edson Nossol**, da Universidade Federal de Uberlândia - UFU/IQUFU; **Fábio Gorzoni Doro**, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM; e **Jefferson Luis Ferrari**, orientador(a) do candidato(a).

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr(a). **Jefferson Luis Ferrari**, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao(à) Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do(a) 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):

Aprovado.

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, Presidente**, em 11/08/2025, às 16:19, 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 11/08/2025, às 16:19, 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 **Fabio Gorzoni Doro, Usuário Externo**, em 11/08/2025, às 17:12, 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 **6548128** e o código CRC **9FF4FAC1**.

## AGRADECIMENTOS

*Primeiramente, agradeço a Deus por toda a força necessária para superar os desafios e alcançar este objetivo.*

***Salmos 46:1: "Deus é o nosso refúgio e fortaleza, socorro bem presente na angústia".***

*Agradeço a minha mãe por ser a melhor mãe que Deus poderia me dar, por fazer “das tripas um coração” por mim sempre que pode, por ser mãe, pai e o colo acolhedor pra qualquer momento e sempre dizer “Deus proverá” para as minhas angústias e por sempre estar certa sobre isso, Ele sempre provém! Te amo!*

*Agradeço a minha irmã, que juntas somos as torres gêmeas, e que do nosso jeito esquisito somos quase uma só. Obrigada pelo apoio de todos os jeitos possíveis e agora morando muito mais longe sei o quanto a saudade dói, te amo mil!*

*Ao meu namorado Vlad, que tem me apoiado em todos os momentos com tantos incentivos, broncas e por acreditar mais em mim do que eu mesma, não me deixando jogar tudo pro alto quando a saturação chega. Te amo!*

*Ao meu orientador Jefferson Ferrari pela imensa paciência e conhecimento compartilhado, além dedicação como orientador. Sou muito grata por acreditar em mim e me acolher no DeMITeR.*

*Ao Prof. Dr. Acácio Andrade, Jorge e Nilmar, do Instituto de Física – UFU pela colaboração e troca de conhecimento. Vocês fazem parte do meu crescimento durante essa fase.*

*A prima “Laude” por todo apoio das diversas formas, pelas orações e palavras de apoio. Só Deus sabe como foi importante na minha vida, porque eu não chego nem perto de conseguir expressar essa gratidão.*

*Aos colegas e amigos que conquistei desde que me mudei pra Uberlândia, em especial Michele, Thaís, Hellen, Pedro, Diêgo, João e Marcos. Com tantas conversas tortas, discussões profundas sobre diversos assuntos inúteis e risadas, vocês fizeram meus dias melhores. Thank You Michele por nossas conversas e reflexões, todas elas me trouxeram para mais perto de Deus. Tenho certeza, inclusive, que Ele te colocou na minha vida. Continue levando a palavra de Deus por onde for.*

*Ao Helliomar, Guilherme e Jordy (in memoriam - Que o senhor Deus tenha o recebido em Seus braços e lhe conceda paz, descanso e aconchego eterno). Vocês foram muito importantes para a conclusão desse trabalho. Agradeço pelas diversas correções, discussões e muito conhecimento compartilhado.*

*Andressa e Prof. Flash, sem a ajuda de vocês, sequer teria começado o mestrado. Meu muito obrigada a vocês também!*

*Aos amigos de jogatina: Vavá, Batão (o advogado inconfiável), Shield (“o insuportável voz de garota”), Rato (o melhor de nós) e Binho. Thanks por aliviar meus dias, vocês são insuportáveis s2.*

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

**"Nothing in life is to be feared, it is only to be understood. Now is the time to  
understand more, so that we may fear less."  
— Marie Curie**



## RESUMO

A crescente necessidade por pesquisas voltadas à conversão eficiente de energia solar impulsiona o desenvolvimento de novos materiais luminescentes que possam otimizar a captura e o aproveitamento do espectro solar. Nesse contexto, a matriz  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  dopada com íons terras raras, como  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , destaca-se por suas propriedades de *Upconversion* e *Downshifting*, importantes para aplicações em tecnologias fotovoltaicas. Para o desenvolvimento deste trabalho, empregou-se o método de Pechini para a obtenção da matriz  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  dopada com os íons érbio e itérbio. Após a secagem em estufa e o posterior tratamento térmico a 1200 °C, foram realizadas as caracterizações morfológicas e espectroscópicas, que confirmaram a formação da fase ortorrômbica do  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  como produto do tratamento. Por meio das análises de IV, identificou-se as bandas características do material de interesse, como deformações angulares das ligações entre Sr-O e Ce-O da fase  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ . O fenômeno de *upconversion* permite a conversão de fótons de baixa energia (como os do infravermelho próximo) em fótons de maior energia, ampliando a eficiência de células solares ao aproveitar radiação que normalmente seria dissipada. Paralelamente, o *Downshifting* minimiza perdas por recombinação térmica ao transformar fótons de alta energia em fótons com energia mais adequados para absorção operativa das células solares. Nesse processo, a codopagem com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  desempenha um papel essencial: o íon  $\text{Yb}^{3+}$  atua como sensibilizador, absorvendo luz em 980 nm e transferindo energia para o  $\text{Er}^{3+}$ , que emite na região do visível no espectro. Assim, a combinação dessas propriedades ópticas torna os materiais baseados em  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  dopados com terras raras promissores para melhorar a eficiência de dispositivos de energia renovável, contribuindo para o avanço sustentável na geração de energia limpa.

## ABSTRACT

The growing demand for research focused on efficient solar energy conversion has driven the development of new luminescent materials capable of optimizing the capture and utilization of the solar spectrum. In this context, the  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  matrix doped with rare-earth ions such as  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  stands out due to its Upconversion and Downshifting properties, which are crucial for photovoltaic applications. In the present work, the Pechini method was employed to synthesize the  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  matrix doped with erbium and ytterbium ions. Following oven drying and subsequent thermal treatment at  $1200^\circ\text{C}$ , morphological and spectroscopic characterizations were carried out, which confirmed the formation of the orthorhombic  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  phase as the product of the treatment. Through FTIR analyses, characteristic bands of the target material were identified, including angular deformations of Sr–O and Ce–O bonds associated with the  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  phase. The upconversion phenomenon enables the conversion of low-energy photons (such as those in the near-infrared range) into higher-energy photons, thereby enhancing the efficiency of solar cells by harnessing radiation that would otherwise be dissipated. Simultaneously, downshifting reduces thermal recombination losses by converting high-energy photons into photons with energy levels more suitable for operational absorption by solar cells. In this process, codoping with  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  plays a key role:  $\text{Yb}^{3+}$  acts as a sensitizer, absorbing light at 980 nm and transferring energy to  $\text{Er}^{3+}$ , which emits in the visible region of the spectrum. Thus, the combination of these optical properties makes  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ -based materials doped with rare-earth ions promising candidates for improving the efficiency of renewable energy devices, contributing to sustainable advancements in clean energy generation.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>1.1</b>	<b>OS ÍONS TERRAS RARAS .....</b>	<b>12</b>
<b>1.2</b>	<b>CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS TERRAS RARAS: ÉRBIO, ITÉRBIO E CÉRIO .....</b>	<b>14</b>
<b>1.3</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA DOS TERRAS RARAS .....</b>	<b>15</b>
<b>1.4</b>	<b>OS ÍONS <math>ER^{3+}</math> E <math>YB^{3+}</math> E SUAS PROPRIEDADES ÓPTICAS .....</b>	<b>17</b>
<b>1.5</b>	<b>MECANISMOS DE <i>UPCONVERSION</i> E <i>DOWNCONVERSION</i> .....</b>	<b>17</b>
<b>1.7</b>	<b>A MATRIZ HOSPEDEIRA: <math>SR_2CeO_4</math> .....</b>	<b>20</b>
<b>1.8</b>	<b>APLICAÇÕES EM CONVERSÃO DE ENERGIA .....</b>	<b>22</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>24</b>
	<b>CAPÍTULO II .....</b>	<b>24</b>
	<b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>24</b>
	<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>26</b>
	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>27</b>
	<b>CAPÍTULO IV .....</b>	<b>65</b>
	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>65</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>66</b>

## CAPÍTULO I

### 1 INTRODUÇÃO

#### 1.1 Os íons Terras Raras

As terras raras são um grupo de 17 elementos químicos da tabela periódica, compreendendo os 15 lantanídeos (do Lantânio (La) ( $Z = 57$ ) ao Lutécio (Lu) ( $Z = 71$ )), mais o Escândio (Sc) ( $Z = 21$ ) e o Ítrio (Y) ( $Z = 39$ )<sup>1</sup>.

Embora o termo “terras raras” tenha origem histórica — “terra” referindo-se aos seus óxidos insolúveis e “raras” pela dificuldade de isolamento no século XVIII —, os lantanídeos não são geologicamente raros na crosta terrestre. O cério (Ce), o mais abundante, alcança entre 60 e 70 ppm (0,006 – 0,007 %), valor similar ao cobre, e bem superior aos 14 ppm do chumbo ou 2,3 ppm do estanho<sup>2</sup>. O lantânio (La) apresenta aproximadamente 32–39 ppm, o neodímio (Nd) 38–41,5 ppm e o praseodímio (Pr) cerca de 9–9,5 ppm<sup>3</sup>. Já os elementos mais pesados, como samário (Sm) (~7,05 ppm), gadolínio (Gd) (~6,2 ppm), disprósio (Dy) (~5,2 ppm), érbio (Er) (~3,5 ppm) e térbio (Tb) (~1,2 ppm) ainda se situam entre 1 e 8 ppm, e mesmo os menos abundantes — túlio (Tm) (~0,52 ppm) e lutécio (Lu) (~0,8 ppm) — mantêm níveis que são dezenas a centenas de vezes maiores que o ouro (~0,004 ppm). Além disso, os quatro lantanídeos mais leves (La, Ce, Pr e Nd) representam entre 80 % e 99 % dos TR em depósitos típicos<sup>4,5</sup>.

**Figura 1-** Distribuição global atual de projetos de terras raras, incluindo minas ativas e projetos avançados. Os tipos de depósitos são representados por cores variadas. As minas ativas são marcadas por estrelas; em contraste, os círculos indicam os projetos avançados.



Fonte: Adaptação de Liu *et al*<sup>6</sup>

Observa-se na Figura 1 uma concentração significativa de terras raras na China, que possui diversos depósitos de diferentes tipos. Outras regiões importantes com projetos de ETR (Elementos Terras Raras) incluem América do Norte (especialmente EUA e Canadá), Austrália, Brasil, África (com destaque para a África do Sul e Angola), Groenlândia e Sudeste Asiático. A variedade de cores e formas no mapa indica diferentes tipos de depósitos, como carbonatitos, granitos alcalinos, depósitos hidrotermais e de argila, refletindo a diversidade geológica das ocorrências de ETR em todo o mundo.

Apesar de sua abundância moderada, a dispersão na crosta terrestre e a semelhança em suas propriedades químicas dificultam a separação e purificação desses compostos. Assim, o termo “raras” refere-se à dificuldade de separar quimicamente os elementos TR a partir dos seus minerais e suas aplicações em diversas áreas, tornando-os comercialmente valiosos<sup>7,8</sup>. Esses elementos são cruciais em uma vasta gama de

tecnologias modernas, desde catalisadores e ímãs de alta performance até dispositivos eletrônicos e materiais luminescentes<sup>9</sup>.

## 1.2 Considerações gerais sobre as terras raras: Érbio, Itérbio e Cério

Dentre os terras raras, os íons de Érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) e Itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ), juntamente com o Cério ( $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ), são de particular interesse devido às suas propriedades ópticas distintivas, que os tornam fundamentais em aplicações de conversão de energia e emissores de luz, principalmente pela sua capacidade de emitir e absorver luz em comprimentos de onda específicos com alta eficiência e estabilidade, características cruciais para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos avançados e sistemas mais eficientes.<sup>10,11,12</sup> O íon Érbio trivalente ( $\text{Er}^{3+}$ ), com configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^1$ , apresenta um conjunto complexo de níveis de energia originados pelo acoplamento spin-órbita, permitindo transições ópticas intraconfiguracionais em diversas regiões do espectro eletromagnético, especialmente no visível e infravermelho próximo. Notavelmente, as transições intraconfiguracionais  $4f-4f$  do  $\text{Er}^{3+}$  são responsáveis por bandas de emissões características na região do infravermelho próximo (aproximadamente 1530 nm, transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) e na região do visível (verde ( $\sim 520$  nm e 550 nm, correspondentes às transições  $^4\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  respectivamente)) e vermelho ( $\sim 660$  nm, correspondente à transição  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) quando envolvido em processos de *Upconversion*<sup>13</sup>. Sua capacidade de emitir radiação em 1500 nm o torna essencial em telecomunicações, principalmente na amplificação de sinais atenuados e, em conjunto com outros íons, em diversas aplicações luminescentes.

O Itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ), com a configuração  $[\text{Xe}]4f^{13}$ , possui uma estrutura de níveis de energia muito mais simples em comparação com outros lantanídeos, apresentando apenas dois estados eletrônicos: o estado fundamental ( $^2\text{F}_{7/2}$ ) e um único estado excitado ( $^2\text{F}_{5/2}$ ). Essa simplicidade, combinada com uma alta seção transversal de absorção na região do infravermelho próximo (cerca de 980 nm) e um tempo de vida de estado excitado relativamente alto (da ordem de ms), faz do  $\text{Yb}^{3+}$  um excelente sensibilizador de energia para outros íons lantanídeos, como o  $\text{Er}^{3+}$ <sup>14</sup>. A energia absorvida pelo íon  $\text{Yb}^{3+}$  pode ser eficientemente transferida por ressonância para o  $\text{Er}^{3+}$ , que, por sua vez, emite em comprimentos de onda mais curtos por meio de processos de *Upconversion*. Essa eficiência na absorção e transferência de energia faz do  $\text{Yb}^{3+}$  um excelente sensibilizador, devido à sua alta capacidade de absorver radiação em 980 nm e à presença de um único nível excitado, o que favorece mecanismos de transferência de energia com baixa perda.<sup>15</sup>

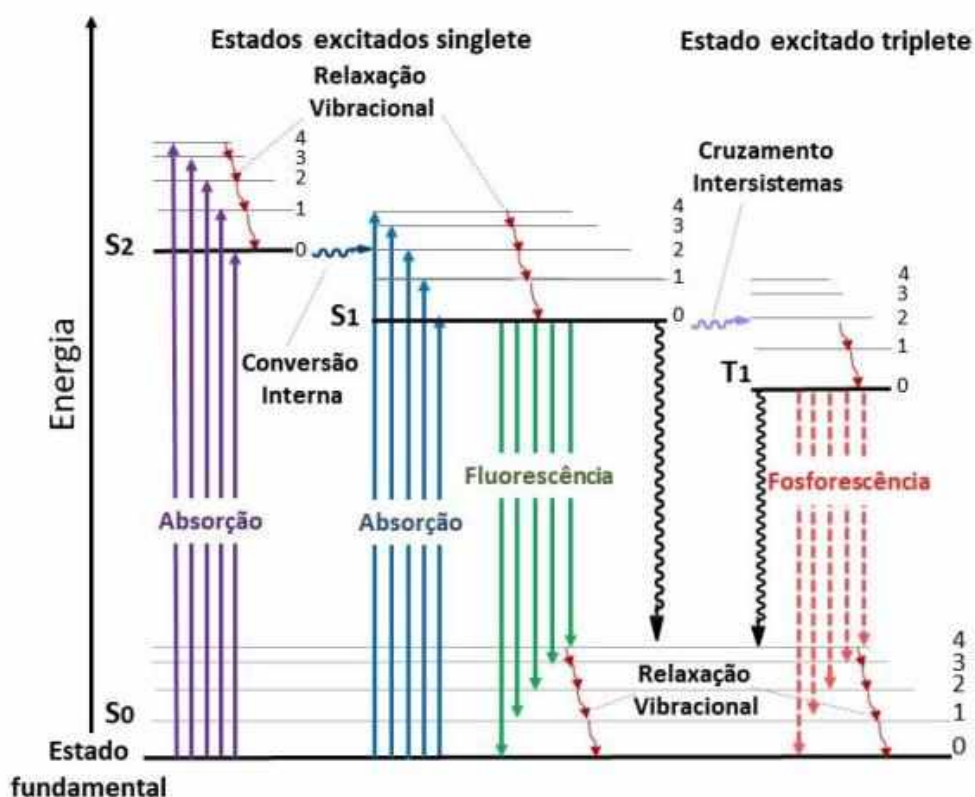
O Cério (Ce), elemento de número atômico 58, pode apresentar-se em dois estados de oxidação predominantes:  $\text{Ce}^{3+}$  ( $4f^1$ ) e  $\text{Ce}^{4+}$  ( $4f^0$ ). O íon  $\text{Ce}^{3+}$  é notável por suas transições  $4f-5d$ , que são permitidas pela regra de seleção De Laporte, resultando em bandas de absorção e emissão fortes e largas, geralmente na região do ultravioleta (UV) e visível. A posição dessas bandas é fortemente influenciada pelo ambiente cristalográfico da matriz hospedeira devido à alta sensibilidade dos orbitais  $5d$  ao campo ligante<sup>16</sup>. O  $\text{Ce}^{3+}$  pode atuar como um centro luminescente ativo ou como um sensibilizador de energia, transferindo parte da sua energia para outros lantanídeos presentes na matriz. Já o  $\text{Ce}^{4+}$  é uma espécie mais estável e paramagnética, frequentemente utilizada como dopante para alterar as propriedades eletrônicas e estruturais de óxidos<sup>17</sup>. No contexto do  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ , o cério é um componente intrínseco da matriz, e sua valência e ambiente químico podem ter implicações diretas na luminescência dos íons dopantes.

### 1.3 Espectroscopia de luminescência dos Terras Raras

A espectroscopia de luminescência é uma ferramenta analítica essencial para investigar as propriedades ópticas dos materiais, particularmente aqueles dopados com íons terras raras. A luminescência é o fenômeno de emissão de luz por um material após a absorção de energia. Dependendo da natureza da energia absorvida, a luminescência pode ser classificada em diferentes tipos: fotoluminescência (absorção de fótons), eletroluminescência (aplicação de campo elétrico), termoluminescência (aquecimento após irradiação), entre outras<sup>18</sup>.

O processo fundamental da luminescência em materiais dopados com terras raras envolve a absorção de energia que eleva um elétron do estado fundamental para um estado excitado. Em seguida, o elétron relaxa para um estado de energia mais baixo, emitindo um fóton. Este processo pode ser compreendido através do Diagrama de Jablonski (Figura 2), que ilustra os estados eletrônicos (estado fundamental, estados singlete excitados, estados triplete excitados) e os diversos caminhos de desativação (relaxamento vibracional, conversão interna, fosforescência e fluorescência)<sup>19</sup>.

**Figura 2** - Representação esquemática do Diagrama de Jablonski adaptado de CUGNASKA, B.S. *et.al.*2021<sup>20</sup>.



Fonte: adaptado de CUGNASKA, B.S. *et.al.*2021<sup>21</sup>.

Para íons lantanídeos, as transições ocorrem predominantemente dentro da camada 4f protegida pelos orbitais 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>, o que resulta em linhas de emissão estreitas e bem definidas, majoritariamente independentes do ambiente da matriz em menor grau do que as transições d–d ou s - p.<sup>22,23,24</sup>

Materiais de interesse para aplicações luminescentes com terras raras incluem uma vasta gama de compostos inorgânicos que atuam como matrizes hospedeiras. Óxidos, fosfatos, aluminatos, silicatos e fluoretos são exemplos comuns. As características de uma matriz hospedeira ideal envolvem alta transparência óptica na região de interesse, boa estabilidade química e térmica, baixa energia máxima de fônon para minimizar o relaxamento não-radiativo dos íons dopantes, e uma estrutura cristalina que permita a incorporação eficiente dos íons lantanídeos sem distorções significativas que afetem adversamente suas propriedades luminescentes<sup>24</sup>. A escolha da matriz é crucial, pois ela determina o ambiente cristalino dos íons luminescentes, influenciando



seus níveis de energia e, conseqüentemente, as intensidades e posições das bandas de absorção e emissão.

#### 1.4 Os íons $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ e suas propriedades ópticas

No campo dos materiais luminescentes, a seleção de íons lantanídeos específicos é crucial para otimizar o desempenho em sistemas fotônicos e de conversão de energia. Nesse contexto, os íons de Érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) e Itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) destacam-se como escolhas estratégicas para este estudo, impulsionadas por sua relevância prática e papel fundamental em tecnologias avançadas.<sup>25</sup>

As propriedades ópticas desses íons justificam sua ampla aplicação em sistemas fotônicos. Para o Érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ), cuja configuração eletrônica é  $4f^{11}$ , os principais níveis de energia envolvidos nas emissões incluem o  $^4\text{S}_{3/2}$  (região do verde), o  $^4\text{F}_{9/2}$  (região do vermelho) e o  $^4\text{I}_{13/2}$ , sendo este último de particular interesse devido à sua emissão no infravermelho próximo (em torno de 1530 nm). Tal transição é essencial para aplicações em telecomunicações ópticas e em biossensores.<sup>25,26</sup>

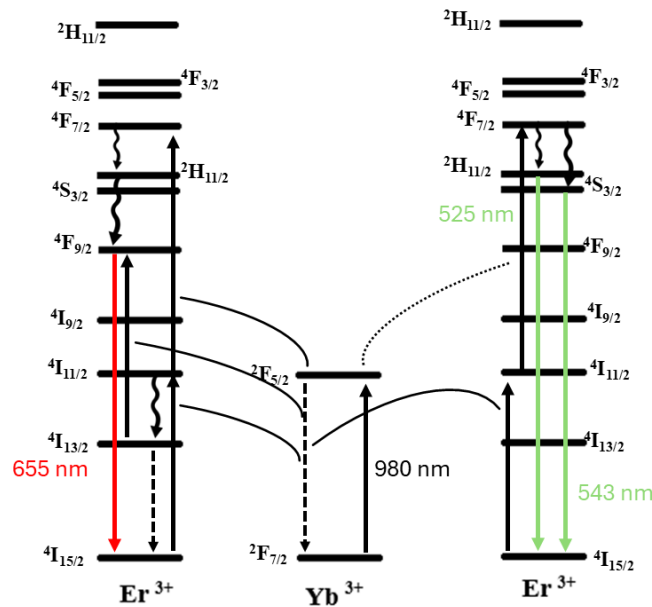
Por sua vez, o Itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ), com configuração eletrônica  $4f^{13}$ , apresenta uma estrutura mais simples, composta por apenas dois níveis de energia principais. Essa simplicidade estrutural faz do  $\text{Yb}^{3+}$  um excelente sensibilizador de energia. A ausência de níveis intermediários reduz significativamente os processos de relaxamento não radiativa, promovendo uma transferência de energia altamente eficiente para íons luminescentes como o  $\text{Er}^{3+}$ , favorecendo, assim, a emissão óptica. A sinergia entre  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  é, portanto, fundamental para o desenvolvimento de dispositivos de alta performance e com maior eficiência energética, onde a proximidade energética entre os níveis de energia envolvidos é determinante para o processo de transferência.<sup>25,27,28</sup>

#### 1.5 Mecanismos de *Upconversion* e *Downconversion*

A luminescência por conversão de energia, incluindo os processos de *Upconversion* e *Downshifting*, tem despertado crescente interesse em virtude de seu potencial para otimizar o aproveitamento espectral da radiação eletromagnética. Esses fenômenos são particularmente relevantes para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e no desenvolvimento de tecnologias para conversão de energia solar, onde contribuem para a melhoria da eficiência por meio da manipulação controlada da emissão e absorção de fótons.<sup>31,13</sup>

*Upconversion* (UC) refere-se à conversão de dois ou mais fótons de baixa energia (geralmente infravermelho) em um único fóton de maior energia (visível ou ultravioleta)<sup>32,33</sup>. Esse fenômeno é crucial para o aproveitamento da porção infravermelha do espectro solar, que normalmente não é utilizada por células fotovoltaicas convencionais. Os principais mecanismos de *Upconversion* são: excited-state absorption (ESA), energy transfer upconversion (ETU), photon avalanche (PA), e Energy Migration Upconversion (EMU). Na Figura 3 está representada a absorção de um fóton em 980 nm pelo íon  $\text{Yb}^{3+}$  é capaz de promover uma transição do estado fundamental  $^2\text{F}_{7/2}$  para um nível excitado  $^2\text{F}_{5/2}$ , que na sequência transfere energia para um íon  $\text{Er}^{3+}$  adjacente que tem seus elétrons promovidos ao nível  $^4\text{I}_{11/2}$ . Na sequência, um segundo fóton de comprimento de onda 980 nm promove o íon  $\text{Er}^{3+}$  a um nível mais excitado  $^4\text{F}_{7/2}$ . A partir desse nível podem ocorrer relaxações não radiativas até os níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  de onde partem as emissões na região do verde, ou ainda até o nível  $^4\text{F}_{9/2}$  de onde parte a emissão no vermelho.

**Figura 3** - Proposta de mecanismo de conversão de energia *Upconversion* para  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .



Fonte: adaptação de Hilário<sup>34</sup>

Na absorção Sequencial de Fótons (ESA - Excited State Absorption), um íon absorve um primeiro fóton e é promovido a um estado intermediário. Antes que ele relaxe, absorve um segundo fóton a partir desse estado intermediário, atingindo um nível de

energia mais alto do qual ocorre a emissão de um fóton de maior energia<sup>13,35</sup>. Na Transferência de Energia por *Upconversion* (ETU - Energy Transfer *Upconversion*), dois ou mais íons vizinhos (sensibilizador e ativador, ou dois ativadores) são excitados e, em um processo de transferência de energia não radiativa, um deles transfere sua energia para o outro, promovendo-o a um estado de energia mais elevado. O ativador então emite um fóton de maior energia. Este é o mecanismo mais comum em sistemas co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ <sup>13, 35</sup>.

*Downconversion* (DC): é o termo utilizado para o processo inverso do *Upconversion*, onde um fóton de alta energia (geralmente ultravioleta ou visível de alta energia) é absorvido por um material, e essa energia é convertida em dois ou mais fótons de menor energia (visível ou infravermelho)<sup>36</sup>. Este fenômeno é de grande interesse para melhorar a eficiência de lâmpadas fluorescentes e LEDs, pois pode converter a luz UV emitida pelo chip em luz visível de forma mais eficiente do que os materiais fotônicos tradicionais. Os mecanismos de *downconversion* geralmente envolvem transferência de energia entre pares de íons ou íons interagindo com a matriz. Por exemplo, um íon  $\text{Ce}^{3+}$  excitado por UV pode transferir energia para dois íons  $\text{Yb}^{3+}$ , levando à emissão de dois fótons de infravermelho<sup>37</sup>.

## 1.6 Sensibilização: O Papel do $\text{Yb}^{3+}$

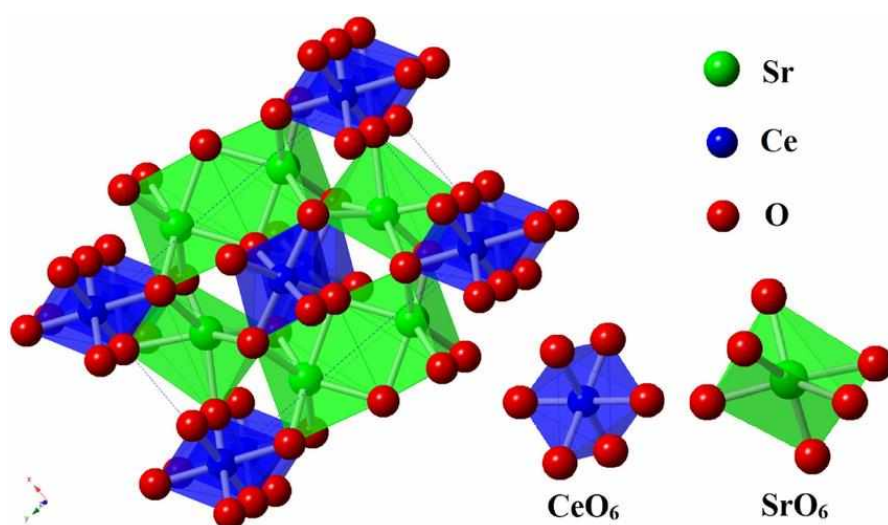
A sensibilização é um processo crucial em materiais luminescentes, onde um íon, o sensibilizador, absorve energia de forma eficiente e a transfere para outro íon, o ativador, que é o responsável pela emissão de luz. O  $\text{Yb}^{3+}$  é amplamente reconhecido como um excelente sensibilizador para vários íons lantanídeos<sup>38,39,40</sup>, incluindo o  $\text{Er}^{3+}$ , devido à sua forte e larga banda de absorção em torno de 980 nm (compatível com a emissão de diodos laser de baixo custo) e à sua estrutura de níveis de energia simplificada que minimiza perdas não-radiativas<sup>41</sup>.

No sistema  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  (Figura 2), o  $\text{Yb}^{3+}$  absorve eficientemente fótons na região do infravermelho próximo e transfere essa energia para o  $\text{Er}^{3+}$  através de múltiplos canais de transferência de energia. Para a *Upconversion* de  $\text{Er}^{3+}$  no visível, por exemplo, dois ou mais íons  $\text{Yb}^{3+}$  excitados podem transferir energia sequencialmente para um único íon  $\text{Er}^{3+}$ , promovendo-o a estados de energia superiores a partir dos quais as emissões em verde ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) e vermelho ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) são observadas<sup>35</sup>.

## 1.7 A matriz hospedeira: Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>

A seleção da matriz hospedeira é um fator crítico para o desempenho luminescente de materiais dopados com terras raras, pois ela define o ambiente cristalográfico, o campo ligante e a relação fônon-energia que impactam diretamente as propriedades ópticas dos íons dopantes. O tetróxido de diestrôncio e cério (Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>) é um óxido misto com estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial *Pbcm* (Nº. 57)<sup>42</sup> (Figura 4).

**Figura 4** - Estrutura cristalina do Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>



Fonte: TALEWAR *et.al.*2023<sup>43</sup>.

Esta estrutura cristalina específica oferece sítios que podem acomodar a substituição de íons Sr<sup>2+</sup> (raio iônico ~ 1,18 Å) ou Ce<sup>4+</sup> (raio iônico ~ 0,97 Å) por íons lantanídeos (no caso deste trabalho, os íons Er<sup>3+</sup> (raio iônico ~ 0,88 Å), Yb<sup>3+</sup> (raio iônico ~ 0,86 Å)), embora a diferença de carga e raio iônico possa gerar distorções locais e defeitos na rede<sup>44</sup>. A importância da estrutura reside na coordenação dos íons luminescentes, que influencia a simetria do campo cristalino e, consequentemente, o desdobramento dos níveis de energia 4f, afetando a intensidade e a largura das bandas de emissão.

As propriedades ópticas intrínsecas do Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> são notáveis. O Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> é naturalmente luminescente, apresentando uma forte emissão azul-esverdeada característica, que se origina da transição 4f<sup>1</sup> → 5d<sup>1</sup> do íon Ce<sup>3+</sup> ou da localização de

excitons (elétron-buraco) associados ao  $\text{Ce}^{4+}$  na rede cristalina do  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ <sup>45</sup>. A natureza exata da emissão do cério na matriz  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  tem sido objeto de estudo, com algumas pesquisas atribuindo-a à redução de  $\text{Ce}^{4+}$  para  $\text{Ce}^{3+}$  em sítios específicos da rede, ou à formação de centros de vacâncias de oxigênios que agem como armadilhas de elétrons e buracos<sup>46</sup>. A interação da luminescência intrínseca do cério com os íons lantanídeos dopantes ( $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ) é de grande interesse, pois pode haver processos de transferência de energia que otimizam ou suprimem a emissão dos dopantes, dependendo da superposição espectral e da distância inter-iônica<sup>47</sup>.

A sinergia entre a matriz  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  e os íons  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  abre caminho para diversas aplicações avançadas. Materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  são promissores para sensores de temperatura óptica, aproveitando a dependência térmica das razões de intensidade entre níveis excitados termicamente acoplados do  $\text{Er}^{3+}$  (como  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ ).<sup>25</sup> Além disso, a capacidade de gerar emissão visível a partir de excitação no infravermelho próximo os torna ideais para biossensores e bioimagens em que a penetração em tecidos biológicos é fundamental, minimizando a autofluorescência de fundo. Eles também são relevantes para o desenvolvimento de dispositivos de iluminação de estado sólido e *displays*, permitindo a criação de sistemas compactos e eficientes de conversão de luz.<sup>48</sup>

Os métodos de síntese empregados para a obtenção de  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  e de materiais dopados são determinantes para suas propriedades morfológicas, estruturais e luminescentes. Técnicas de síntese de fase sólida, como a reação em estado sólido, são comuns, mas podem exigir altas temperaturas e resultar em partículas de tamanhos não uniformes<sup>42</sup>. Métodos baseados em síntese em solução, como o método Pechini (também conhecido como método do citrato-nitrato), a síntese por combustão e o sol-gel, são amplamente utilizados para obter pós com alta pureza, homogeneidade e controle sobre o tamanho e a morfologia das partículas<sup>49,50</sup>. O método Pechini<sup>68</sup>, por exemplo, baseia-se na formação de quelatos metálicos em uma solução polimérica, que são convertidos em um gel e, posteriormente, em um óxido nanocristalino após calcinação a temperaturas relativamente mais baixas. A síntese por combustão é um método rápido e energético que pode produzir pós nanoparticulados com alta cristalinidade. A escolha do método de síntese influencia diretamente a cristalinidade, o tamanho dos cristalitos, a distribuição de dopantes na rede e, conseqüentemente, a eficiência e o perfil espectral da luminescência.<sup>51</sup>

*Gupta et al.*,<sup>52</sup> investigaram nanopartículas de  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  e  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , otimizando condições de síntese para maximizar a emissão azul-branca e vermelha

ativada via  $\text{Eu}^{3+}$ , além de estudar a transferência de energia e a eficiência fotoluminescente em escala nanoestruturada.

*Zhai et al.*,<sup>53</sup> aplicaram síntese hidrotérmica para produzir  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  e variações metal-dopadas (Mg, Ca, Zn, Al), identificando que a estrutura ortorrômbica se mantinha e que a dopagem com  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  (~5 % e 4 %, respectivamente) potencializava significativamente a intensidade fotoluminescente (~466 nm), realçando o papel da modulação iônica no perfil espectral. Já *Monika et al.*,<sup>54</sup> recorreram à síntese por combustão assistida na matriz  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ , co-dopando com  $\text{Dy}^{3+}$  (0,5–9 mol %) e  $\text{Li}^+$  (0,5–3 mol %) e alcançaram um aumento de  $\sim 3\times$  na luminescência, com emissão em 484 nm (azul) e 575 nm (amarelo), ajustando o equilíbrio de cor para luz branca apenas com variação de concentração.

*Rao et al.*<sup>55</sup>, obtiveram  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$  via reação em estado sólido a 1200 °C, caracterizando a estrutura ortorrômbica, o tamanho médio de cristalitos de 11 nm e destacando emissão ampla (~467 nm), indicando potencial para aplicações em luz branca. Por fim, *Yang et al.*<sup>56</sup>, desenvolveram uma rota mecanicamente ativada a alta temperatura (HTMC) para  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , produzindo pós monofásicos com partículas de  $\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ , distribuição estreita e alta intensidade de emissão vermelha (~616 nm) sob excitação UV (298 nm); alcançaram desempenho semelhante ou superior comparado a rotas convencionais, como estado sólido e gel-citrato.

## 1.8 Aplicações em conversão de energia

A luminescência de materiais dopados com terras raras, particularmente via *Upconversion* e *Downconversion*, é fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias de conversão de energia, visando a otimização do uso do espectro eletromagnético.

Um dos campos de aplicação mais promissores é a otimização de células solares. As células fotovoltaicas convencionais possuem limitações na eficiência devido à incapacidade de absorver todo o espectro solar. A porção infravermelha do espectro, que compreende uma parcela significativa da energia solar, frequentemente passa despercebida. Materiais luminescentes com propriedades de *Upconversion* podem ser incorporados ou acoplados a células solares para converter fótons de baixa energia (infravermelho) em fótons de alta energia (visível ou ultravioleta) que estão dentro da faixa de absorção eficiente do semicondutor da célula<sup>57</sup>. Isso permite o aproveitamento de uma maior fração da luz solar, elevando a eficiência quântica total da célula. Da mesma

forma, materiais com *Downconversion* podem ser empregados para converter fótons de alta energia (UV ou azul) que podem causar superaquecimento ou serem absorvidos de forma ineficiente, em múltiplos fótons de menor energia (visível ou infravermelho próximo) que são mais adequados para a absorção pela célula<sup>58</sup>.

Além das células solares, esses materiais são vitais para o avanço da iluminação de estado sólido, especialmente em lâmpadas de LED (Light Emitting Diode)<sup>59</sup>. Materiais luminescentes com terras raras são utilizados para converter a luz azul ou UV emitida pelo chip do LED em luz branca de alta qualidade. Este trabalho visa desenvolver fósforos que sejam mais eficientes, estáveis e que proporcionem uma melhor reprodução de cor, utilizando, por exemplo, estratégias de *Downconversion* para gerar múltiplos fótons de luz visível a partir de um único fóton UV do LED<sup>60</sup>.

Outras aplicações da conversão de energia luminescente incluem: imagem biomédica e bioanálise, em que nanopartículas luminescentes por *Upconversion* podem ser excitadas por luz infravermelha, que penetra mais profundamente nos tecidos biológicos com menor absorção e autofluorescência (cuja melhor penetração nos tecidos se deve por cair em uma “janela óptica” onde a absorção por biomoléculas (como hemoglobina e água) é baixa, o espalhamento é menor devido ao maior comprimento de onda, e a autofluorescência natural dos tecidos quase não ocorre<sup>61,62</sup>), permitindo imagens de alta resolução e detecção de biomarcadores<sup>63</sup>; displays e telas, sendo empregados em telas de plasma e de cristal líquido para melhorar o brilho, a eficiência e a gama de cores<sup>64</sup>; sensores e detecção, onde são utilizados em sensores de temperatura, detectores de radiação e outros dispositivos de sensoriamento devido à sua sensibilidade a variações de ambiente<sup>50</sup>. Além dessas, destacam-se também aplicações em terapia fotodinâmica (PDT) e entrega de fármacos, nas quais nanopartículas *Upconversion* são utilizadas para converter luz de infravermelho próximo (NIR) em luz visível ou ultravioleta, ativando fotossensibilizadores para geração de oxigênio singlete e promovendo a destruição seletiva de células tumorais em tratamentos contra o câncer<sup>66</sup>. Outra aplicação relevante está nas tecnologias de segurança e antifalsificação, nas quais materiais luminescentes com conversão ascendente são incorporados em tintas e revestimentos especiais para documentos, códigos de autenticação e embalagens, permitindo a visualização de padrões ocultos apenas sob excitação NIR, aumentando a proteção contra fraudes<sup>67</sup>. A pesquisa em materiais luminescentes para conversão de energia, especificamente o  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  dopado com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , representa um esforço contínuo para desenvolver tecnologias mais sustentáveis e eficientes no aproveitamento da energia.

## 2 OBJETIVOS

- Síntese dos materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ( $X_{\text{Er}} = 0,5\%, 1,0\%, 3,0\%$  e  $5,0\%$ ;  $X_{\text{Yb}} = 1,2\%$ ) pelo método Pechini;
- Caracterização dos materiais com técnicas de Difractometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia de fotoluminescência;
- Investigar as propriedades de *Upconversion* e *Downconversion* individual e simultaneamente.

## CAPÍTULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 Preparo das soluções estoque alcoólicas dos íons Terras Raras a partir dos seus respectivos óxidos

Para preparar-se as soluções estoque contendo os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , pesou-se 1,0 g dos seus respectivos óxidos ( $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , respectivamente, de marca Sigma-Aldrich, 99,9%) em uma balança analítica em um béquer, separadamente para cada óxido de terra rara, adicionou-se o óxido juntamente com 1,0 mL de solução aquosa de  $\text{HCl}$   $0,27 \text{ mol L}^{-1}$  sob agitação magnética constante e aquecimento a  $100^\circ\text{C}$ . À medida que o volume da solução diminuiu, acrescentou-se 5 mL da solução de  $\text{HCl}$  até que todo o óxido fosse dissolvido. Em seguida, ressolubilizou-se o cloreto terra rara com água destilada, reduzindo-se o volume até 2 mL e acrescentou-se na sequência, 5 mL de etanol anidro, aguardando-se até que o volume total fosse 2 mL. Repetiu-se o procedimento de adição de 5 mL etanol por 5 vezes, até que toda a água fosse evaporada e a solução fosse completamente alcoólica. Por fim, a solução etanólica foi adicionada em um balão volumétrico de 50 mL e aferido o menisco utilizando o mesmo solvente. Padronizou-se a solução de íon  $\text{Er}^{3+}$  utilizando uma solução de EDTA  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  como titulante e do alaranjado de xilenol como indicador da titulação em meio de tampão acetato pH 5,6, cuja concentração de  $\text{Er}^{3+}$  encontrada foi  $0,03 \text{ mol/L}$ . O procedimento para a padronização da solução etanólica de  $\text{Yb}^{3+}$  ocorreu de modo similar ao do  $\text{Er}^{3+}$ , cuja concentração encontrada de  $\text{Yb}^{3+}$  foi de  $0,06 \text{ mol/L}$ .



## 2.2 Síntese da matriz $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ e dos materiais com matriz $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ dopados com Er e Yb

Os materiais a base de  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  foram sintetizados pelo método Pechini<sup>68</sup>, variando-se as porcentagens dos dopantes em 0,5% Er; 1,0% Er; 3,0% Er e 5,0%, cuja porcentagem (mol%) é sempre referida ao sítio que está sendo parcialmente substituído e mantendo-se a porcentagem de  $\text{Yb}^{3+}$  a 1,2%. A Tabela 1 apresenta a composição das amostras e os códigos atribuídos a cada uma delas, a fim de facilitar a discussão e apresentação dos dados.

**Tabela 1** – Nome dos materiais sintetizados e seus respectivos códigos

Amostra	Código
$\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\% \text{Yb} + 0,5\% \text{Er}$	<b>0,5 Er</b>
$\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\% \text{Yb} + 1,0\% \text{Er}$	<b>1,0 Er</b>
$\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\% \text{Yb} + 3,0\% \text{Er}$	<b>3,0 Er</b>
$\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\% \text{Yb} + 5,0\% \text{Er}$	<b>5,0 Er</b>

O procedimento experimental utilizado foi descrito por PERCÍLIA, G.G<sup>69</sup>. *et al.* Inicialmente, acrescentou-se em um béquer 66 mol % de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (massa molar = 158,53 g/mol) e 33 mol% de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (massa molar = 372,582 g/mol), acrescentando-se na sequência, aproximadamente 50 ml de água deionizada e a massa de ácido cítrico (massa molar = 192,124 g/mol), correspondente a 20 vezes a quantidade de mols dos metais  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ , sob constante agitação e aquecimento. As diferentes concentrações de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  acrescidas conforme a Tabela 1, e por último, 0,5 mol% de  $\text{Ag}^+$ . A mistura foi levada a temperatura de 100 °C para evaporação do solvente até um quarto do volume inicial e na sequência, levado para tratamento térmico na temperatura de 1200 °C por 8 horas para a obtenção material duplamente dopado  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . A utilização da prata na síntese do material é descrita por PERCÍLIA *et.al.*<sup>69</sup>, onde é observado que a presença de  $\text{Ag}^+$  leva a um aumento da formação de partículas bem como na ordem de crescimento e distribuição dessas partículas. Ainda, segundo PERCÍLIA *et.al.*<sup>69</sup> a  $\text{Ag}^+$  pode contribuir para a estabilização da fase cristalina desejada do  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ , uma vez que a introdução de  $\text{Ag}^+$  altera a energia total do sistema, favorecendo uma configuração mais estável da estrutura cristalina. Em certos casos, essa modificação pode inibir a formação de fases secundárias indesejáveis, como  $\text{SrCeO}_3$  ou  $\text{CeO}_2$ , durante o processo de síntese, assegurando, assim, a pureza da fase  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ .

## **2.3 Caracterização**

As amostras de  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  sintetizadas foram avaliadas por diferentes técnicas de caracterização com o objetivo de investigar as suas propriedades estruturais, superficiais, morfológicas e eletrônicas.

### **2.3.1 Difratometria de raios X**

A fim de avaliar a estrutura, utilizou-se da técnica de difratometria de raios X, utilizando-se um difratômetro de marca Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  com comprimento de onda de  $1,5406 \text{ \AA}$ , operado com uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. As medições foram realizadas na faixa angular de 10 a  $100 2\theta$  com velocidade de  $1^\circ/\text{min}$  na Rede de Laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia (RELAM - UFU).

### **2.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier**

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF). Preparou-se pastilhas dos materiais dissolvidos em KBr em grau espectroscópico utilizando-se uma prensa a 40 kN durante 1 minuto. Os espectros entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  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.

### **2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas por um microscópio Vega 3 da Tescan sob tensão de 20 kV utilizando um detector de elétrons secundários. O equipamento encontra-se no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Química, pertencente à Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia. O melhoramento das imagens foi realizado utilizando ferramentas do software ImageJ.

## **CAPÍTULO III**

A dopagem da matriz  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  com íons terras raras, em particular Érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) e Itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ), tem como objetivo a investigação de processos luminescentes

dependentes da densidade de potência da excitação, com ênfase em fenômenos de conversão ascendente (*Upconversion*). Nesse contexto, o íon  $\text{Yb}^{3+}$  atua como sensibilizador eficiente do  $\text{Er}^{3+}$ , absorvendo na região do infravermelho próximo (~980 nm), promovendo transferência de energia não-radiativa ao  $\text{Er}^{3+}$ , onde este, por sua vez, é responsável por emissões características na região do visível, resultantes de excitações sequenciais de múltiplos fótons.

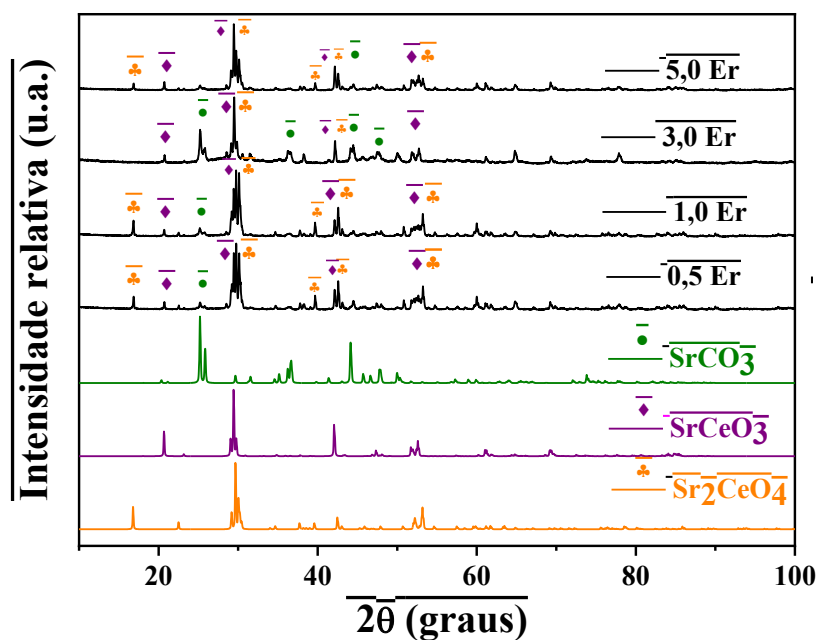
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Caracterização

#### 3.1.1. Difratometria de raios X

Os difratogramas de DRX apresentados na Figura 5 revelam picos atribuídos a estrutura ortorrômbica do  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  correspondente à ficha PDF 50-0115, com grupo espacial *Pban* n° 55, picos referentes a estrutura ortorrômbica do  $\text{SrCO}_3$  correspondente a ficha 84-1778 com grupo espacial *Pmcn* n° 62 e ainda picos atribuídos a estrutura ortorrômbica do  $\text{Sr}(\text{CeO}_3)$  com a ficha PDF 82-2370 e grupo espacial *Pbnm* n° 62. Ainda, analisando-se os dados da Figura 5, confirma-se a natureza cristalina no material, uma vez que apresenta picos bem definidos, indicando uma estrutura ordenada e periódica em nível atômico, mesmo contendo compostos indesejados, e ainda, pode-se confirmar que a presença dos dopantes utilizados não modifica a matriz, pois, quando comparados os dados das fichas cristalográficas com os dados obtidos nas amostras sintetizadas, observa-se que estes não sofrem deslocamentos. Ainda, aparentemente a amostra contendo 3 mol % de Er apresenta uma menor quantidade da fase luminescente  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ , informação corroborada pela ausência de alguns picos específicos da fase, como o localizado em  $17^\circ (2\theta)$ ,  $40^\circ (2\theta)$  e  $54^\circ (2\theta)$ . Tais picos que evidenciam a presença da fase luminescente  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  são observados por FERRARI *et.al* 2014<sup>70</sup>, ZHANG *et.al.* 2010<sup>41</sup> e por LU *et.al.* 2007<sup>71</sup> os quais obtiveram este mesmo material por rotas sintéticas diferentes.

**Figura 5** - Difratomogramas dos materiais obtidos pelo método Pechini dos materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\%\text{Yb}^{3+} \text{ xEr}^{3+}(0,5\%;1,0\%;3,0\% \text{ e } 5,0\%)$  após tratamento térmico  $1200^\circ\text{C}$  por 8h.

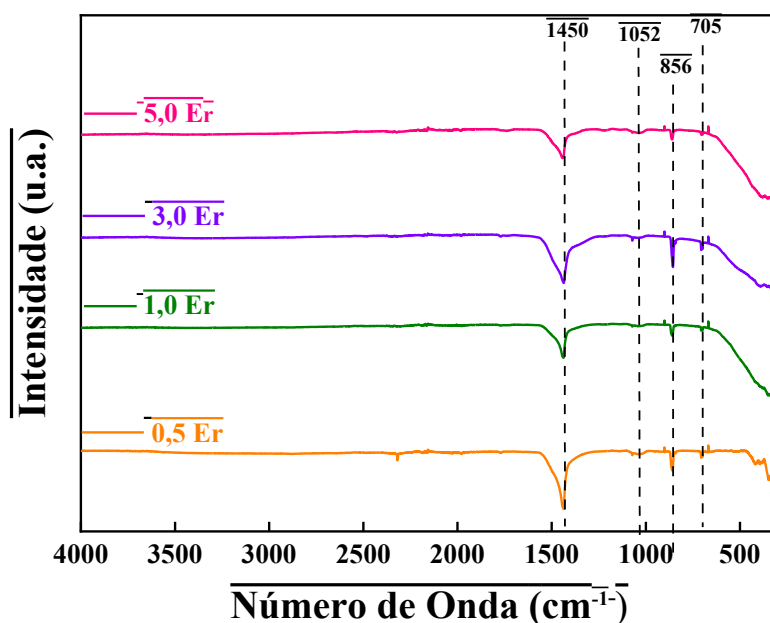


Fonte: a autora

### 3.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 6 são apresentados os espectros obtidos por IVTF de todos os materiais sintetizados após tratamento térmico a  $1200^\circ\text{C}$ , e na Tabela 2 estão discriminadas as bandas observadas, bem como as vibrações atribuídas a essas bandas.

**Figura 6** - Espectros vibracionais de absorção na região no infravermelho dos materiais obtidos pelo método Pechini dos materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\%\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  (0,5%;1,0%;3,0% e 5,0%) após tratamento térmico 1200 °C por 8h.



Fonte: a autora

**Tabela 2** - Posições das bandas observadas nos espectros IVTF dos materiais obtidos pelo método Pechini dos materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\%\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  (0,5%;1,0%;3,0% e 5,0%) após tratamento térmico 1200 °C por 8h, atribuições e referências.

Posição da banda neste trabalho ( $\text{cm}^{-1}$ )	Posição da banda na literatura ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
1450	1444 <sup>72</sup>	estiramento assimétrico ( $\nu$ ) C-O
1052	1072 <sup>72</sup>	estiramento assimétrico ( $\nu$ ) C-O
856	850 <sup>73</sup>	deformações angulares das ligações Sr-O e Ce-O
705	710 <sup>73</sup>	deformações angulares das ligações Sr-O e Ce-O

Fonte: a autora

A banda de absorção proeminente em  $1450\text{ cm}^{-1}$  é consistentemente atribuída ao estiramento assimétrico ( $\nu$ ) da ligação C-O, indicando a presença e, possivelmente, a formação de carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ) nas amostras. Barreto et al.<sup>72</sup>, em seu trabalho sobre as propriedades estruturais e ópticas de  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  dopado com samário observa bandas de absorção muito similares em  $1444\text{ cm}^{-1}$  e  $1072\text{ cm}^{-1}$  que foram explicitamente atribuídos a características de estiramento do  $\text{SrCO}_3$ . A estreita correspondência entre o valor de  $1450\text{ cm}^{-1}$  e o reportado na literatura de  $1444\text{ cm}^{-1}$  fortalece a confiabilidade de nossa atribuição e sugere a formação de carbonato como um composto secundário ou resíduo do processo de síntese, um fenômeno comum em materiais à base de estrôncio expostos ao ambiente ou durante sínteses que envolvem precursores carbonáticos.

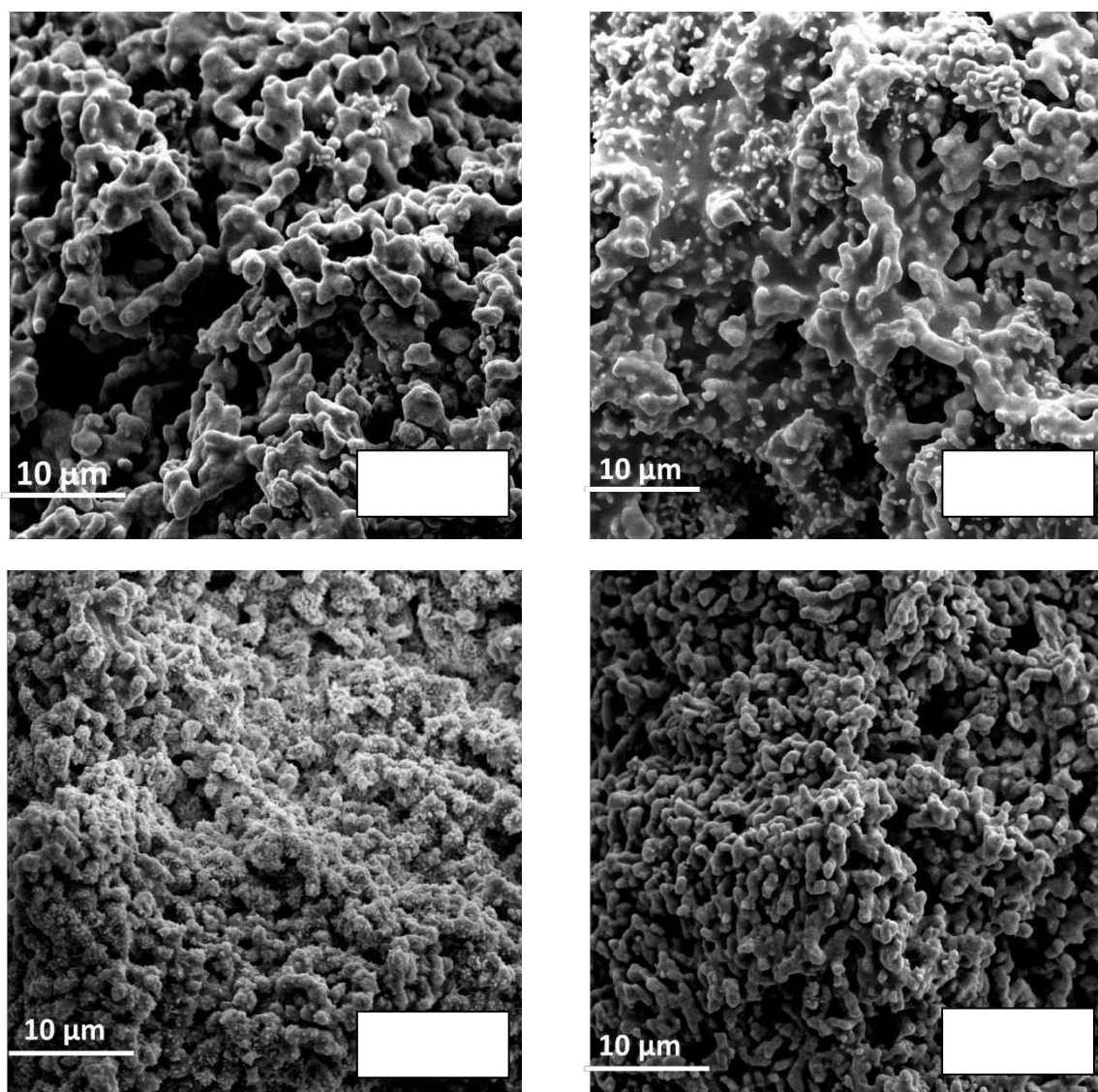
Adicionalmente, as bandas de absorção localizadas em  $705\text{ cm}^{-1}$  e  $856\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas às deformações angulares das ligações entre Sr-O e Ce-O, características das fases  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  e  $\text{SrCeO}_3$ . Trabalhos que investigam precursores de cério como o  $\text{Ce}(\text{O}i\text{Pr})_4$ ,<sup>73</sup> reportam estiramentos de Ce-O próximos a  $850\text{ cm}^{-1}$  e estiramentos de Ce-O-Ce em  $710\text{ cm}^{-1}$ . Similarmente, para o  $\text{CeO}_2$ ,<sup>74</sup> que compartilha ligações Ce-O, bandas de estiramento são observadas em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$ . Esses dados corroboram a presença de modos vibracionais relacionados às ligações Ce-O e Sr-O nas proximidades das bandas observadas em  $705\text{ cm}^{-1}$  e  $856\text{ cm}^{-1}$ , validando a presença e as características vibracionais dos compostos  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  e  $\text{SrCeO}_3$ .

Um aspecto relevante desta pesquisa é a observação da diminuição da intensidade da banda em  $705\text{ cm}^{-1}$  com o aumento da dopagem com os íons Érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) e Itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ), conforme ilustrado no espectro de infravermelho. Essa redução de intensidade está diretamente associada à substituição parcial dos íons  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  pelos íons dopantes  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  na estrutura da matriz. Essa substituição leva à diminuição do número de ligações originais Sr-O e Ce-O que contribuem para esse modo vibracional de rede, confirmando assim a incorporação efetiva dos dopantes. Embora existam diversos estudos sobre as propriedades fotoluminescentes de  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  e  $\text{SrCeO}_3$  dopados com terras raras,<sup>75,76,77</sup> são escassas as discussões sobre alterações específicas nas bandas do espectro de infravermelho atribuídas à dopagem com esses elementos. Nesse contexto, a variação observada na banda em  $705\text{ cm}^{-1}$  não apenas indica modificações no ambiente vibracional local da rede cristalina, mas também serve como uma evidência espectroscópica direta da entrada dos íons dopantes, que alteram a composição das

unidades vibracionais da matriz e, conseqüentemente, a absorção infravermelha nessas frequências.

### 3.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A fim de avaliar a morfologia dos materiais obtidos, as amostras foram dispersas em metanol e recolhidos para posterior análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os equipamentos utilizados estão localizados no Laboratório Multiusuário da Universidade Federal de Uberlândia. As imagens obtidas são apresentadas na Figura 7.



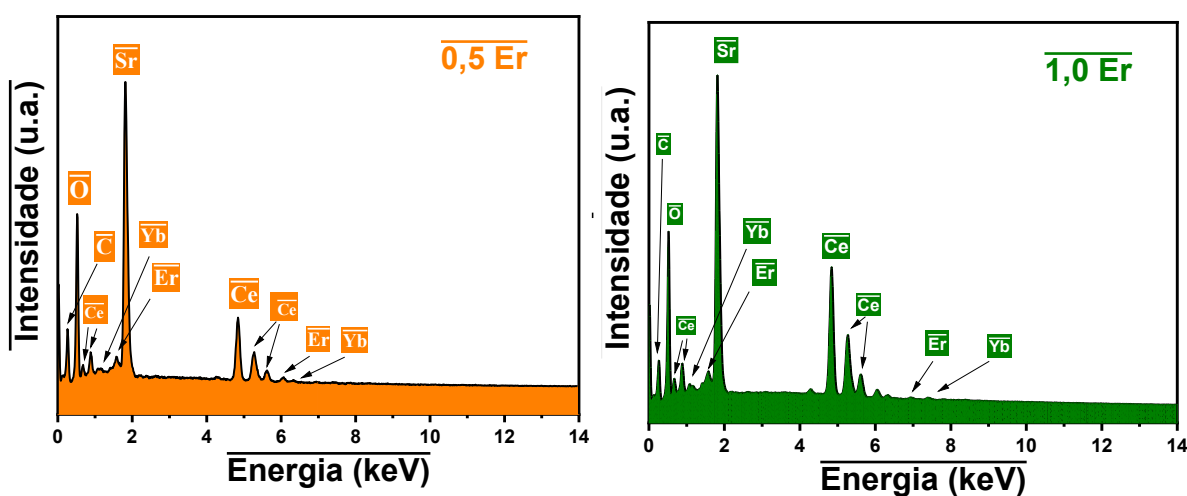
Fonte: a autora



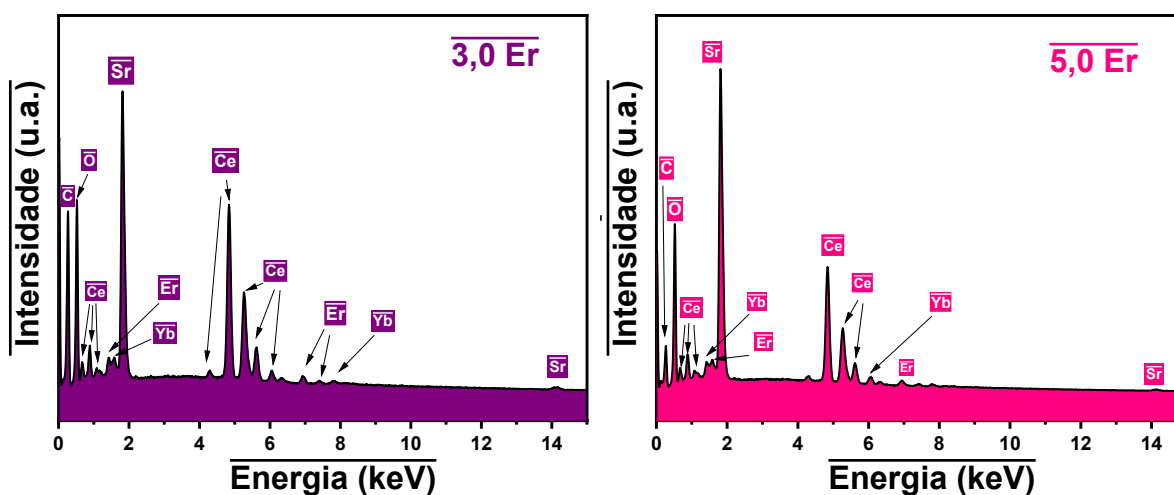
Pelas micrografas obtidas pelo MEV (Figura 7) observa-se que todos os materiais obtidos possuem grãos irregulares e de superfície rugosa, formando aglomerados de partículas sinterizadas. Nota-se ainda uma aparente diminuição do tamanho das partículas aglomeradas e isso pode estar associado ao aumento da concentração de dopantes inseridos na matriz, onde os íons  $\text{Er}^{3+}$  tendem a inibir o crescimento dos cristais, resultando em partículas menores, diminuindo a energia de superfície dos cristais durante o crescimento. GOMES *et.al.* 2004<sup>78</sup> reportam em seu trabalho, por meio de micrografias MEV que o material  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  sintetizado pelo método de combustão que as partículas têm formato esferoidais uniformes de tamanho bem definidos, enquanto as sintetizadas via reação de estado sólido resultam em partículas irregulares. Já Ferrari *et al.* 2011<sup>79</sup> reporta que após o tratamento térmico de 1100 °C e reação estequiométrica de oxalatos, este material apresenta partículas de formato irregular e aglomerados.

Utilizando a técnica de EDS, foi possível obter espectros, que são apresentados na Figura 8, onde foram observadas bandas características dos elementos químicos que os compõe, como por exemplo, a presença de Sr, Ce e O que compõem a matriz no material, juntamente com pico referente ao C, presente em forma de  $\text{CO}_3^{2-}$ , além dos picos referentes aos dopantes Yb e Er.

**Figura 7** - Espectros de energia dispersiva de raios x (EDS) dos materiais obtidos pelo método Pechini para os materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\%\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}(0,5\%;1,0\%;3,0\% \text{ e } 5,0\%)$  após tratamento térmico 1200 °C por 8h.

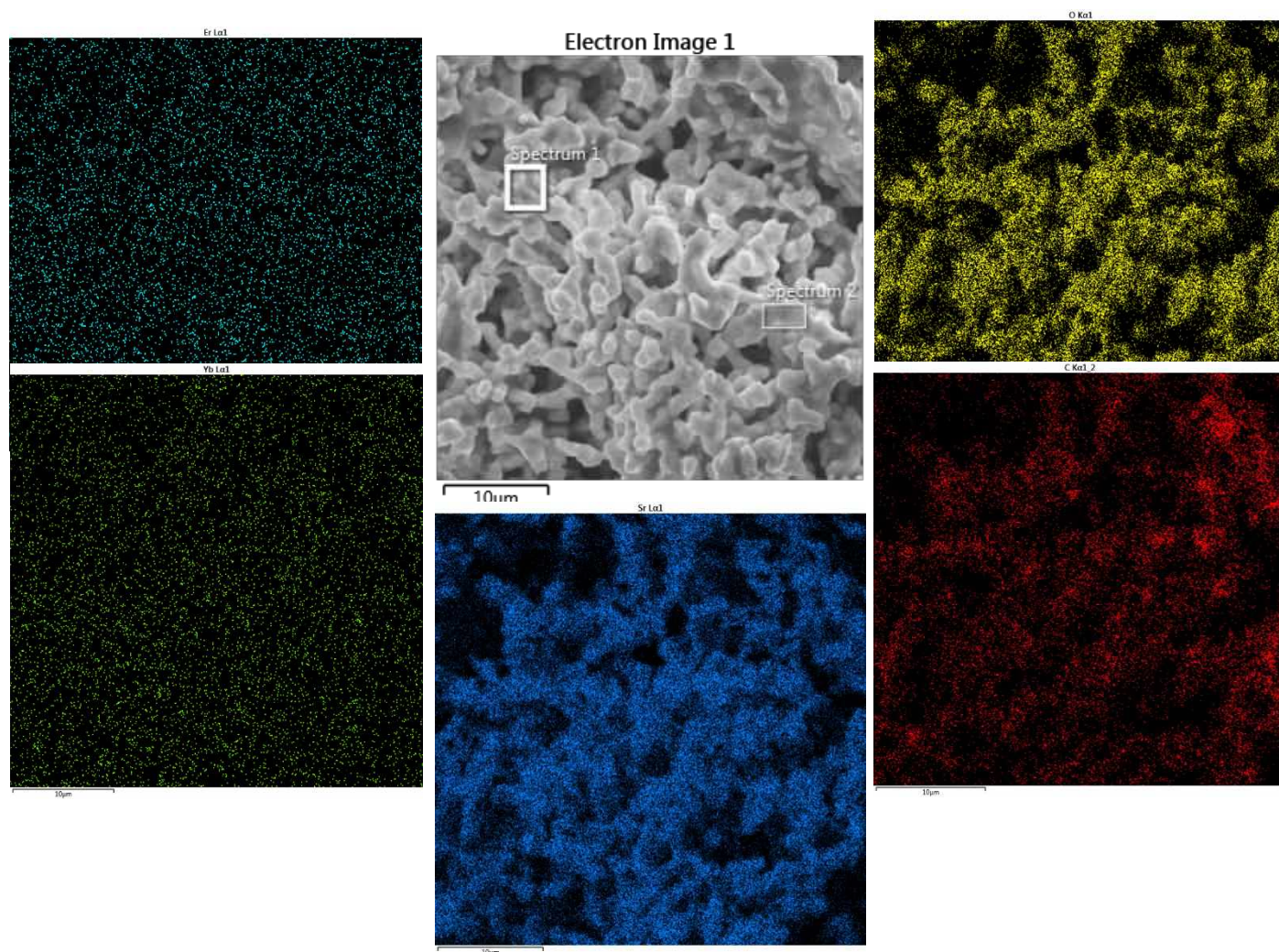






Fonte: a autora

Para todos os materiais obtidos fez-se a varredura em diferentes pontos do material afim de verificar se a concentração/disposição dos elementos químicos variavam nos diferentes pontos analisados e notou-se que os elementos estão homogeneamente distribuídos na superfície do material, indicando boa incorporação dos dopantes na matriz  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ , como demonstrado pelo mapa EDS na Figura 9.



Fonte: a autora

### 3.2. Propriedades Luminescentes

Nesta sessão foram investigadas as propriedades luminescentes dos materiais obtidos pelo método de Pechini, após tratamento térmico a 1200 °C/ 8 h.

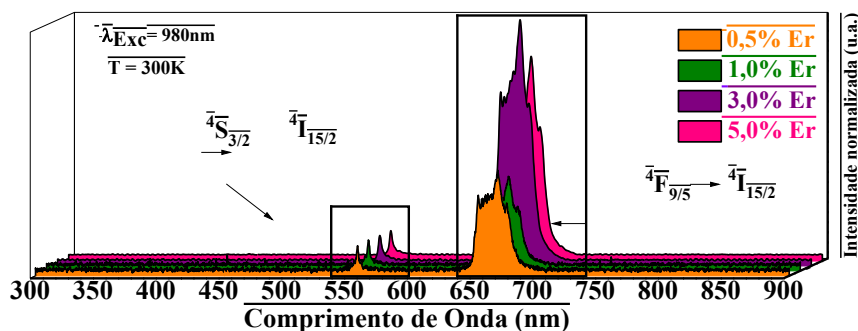
#### 3.2.1. *Upconversion*

##### 3.2.1.1. Espectro de emissão

Os materiais obtidos pelo método de Pechini após o tratamento térmico de 1200°C por 8h tiveram seus espectros registrados na região do visível através da técnica de

Espectroscopia de Fotoluminescência na região do visível utilizando-se um laser a 980 nm como fonte de excitação através de amostras sólidas compactadas (Figura 10).

**Figura 8** - Espectros de emissão dos materiais obtidos pelo método Pechini para os materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\%\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  (0,5%;1,0%;3,0% e 5,0%) após tratamento térmico 1200 °C por 8h excitadas em 980 nm e temperatura ambiente.



Fonte: a autora

**Tabela 3** - Valores da área integrada das bandas de emissão em função da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  e da potência de excitação em 980 nm à temperatura ambiente dos materiais obtidos pelo método Pechini para os materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\%\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  (0,5%;1,0%;3,0% e 5,0%) após tratamento térmico 1200 °C por 8h.

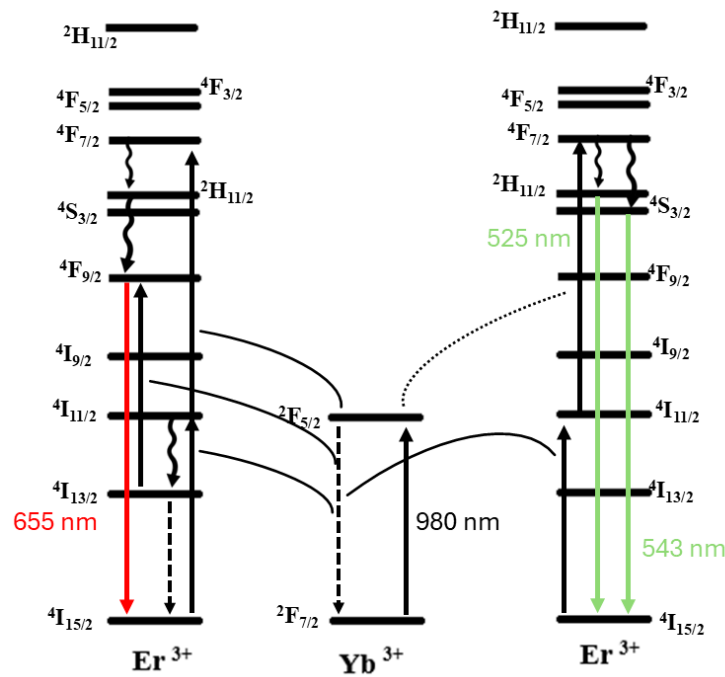
Amostra Transição	0,5 Er	1,0 Er	3,0 Er	5,0 Er
$A(^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})$	5,243	4,843	5,293	4,561
$A(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})$	94,935	86,570	236,434	195,702

Fonte: a autora

No espectro apresentado na Figura 9, observa-se as bandas características de transições do íon  $\text{Er}^{3+}$ , onde a banda em 548 nm é associada à transição  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , e a banda localizada em 668 nm é referente à transição  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (Figura 3 repetida abaixo). A banda favorecida é a de 648 nm (vermelho) com o aumento da concentração dos dopantes. Isso ocorre porque a diminuição da distância inter-iônica entre os íons terras raras intensifica os processos de transferência de energia, incluindo mecanismos de relaxação cruzada (RC) entre os íons  $\text{Er}^{3+}$ .<sup>14,80</sup>

Nota-se, através integração da área das bandas (Tabela 3), que a intensidade máxima de emissão é consistentemente alcançada na concentração de 3,0 mol% de  $\text{Er}^{3+}$ , onde a área integrada para a emissão verde foi de 5,293 u.a. e para a emissão vermelha foi de 236,434 u.a. para a amostra de 3,0 mol%  $\text{Er}^{3+}$ . Com o aumento da concentração para 5,0 mol% de  $\text{Er}^{3+}$ , observa-se uma diminuição da intensidade de emissão para ambas as bandas, atingindo 4,561 u.a. (verde) e 195,702 u.a. (vermelho).

**Figura 3** - Proposta de mecanismo de conversão de energia *Upconversion* para  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .



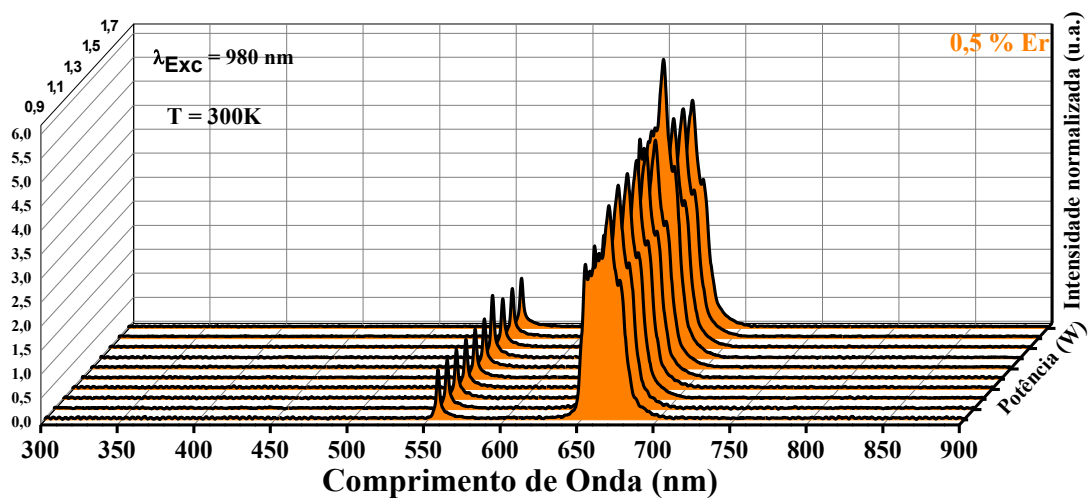
Fonte: adaptação de Hilário *et.al*<sup>34</sup>

Especificamente, processos como  $(^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}) + (^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2})$  ou  $(^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}) + (^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2})$  tendem a despovoar os níveis que geram a emissão verde e, indiretamente, popular os níveis intermediários que levam à emissão na região do vermelho<sup>80</sup>, evidenciando a eficiência da transferência de energia do íon  $\text{Yb}^{3+}$  para o íon  $\text{Er}^{3+}$  no processo de *Upconversion* e a influência da concentração nas vias de relaxamento não-radiativo no processo de *Upconversion*.

A caracterização da resposta luminescente como função da potência de excitação permite elucidar aspectos fundamentais da dinâmica de transferência de energia entre os dopantes, tais como o número de fótons envolvidos no processo de excitação, a saturação de níveis eletrônicos intermediários e ainda possíveis perdas não-radiativas. Nesse

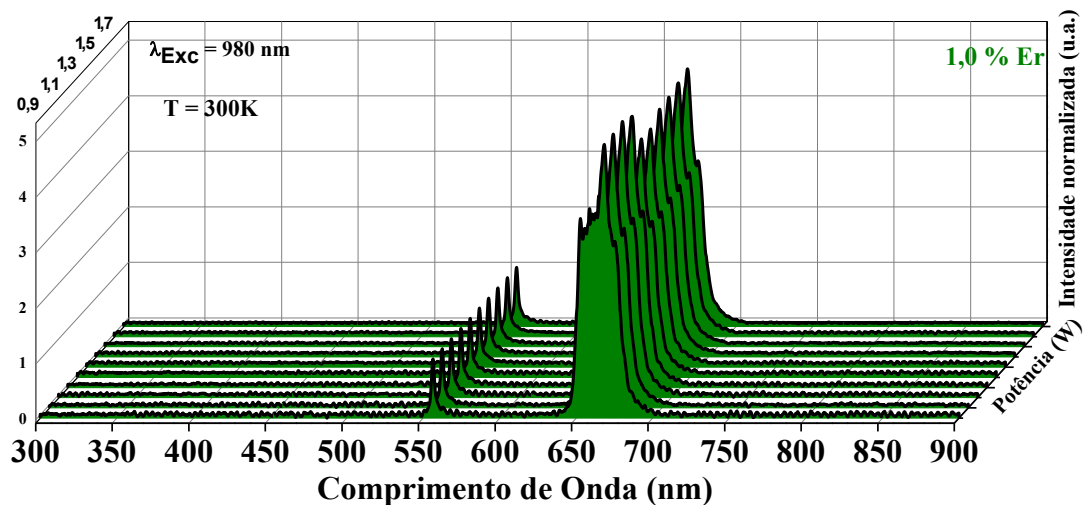
sentido, mediu-se a luminescência dos materiais de  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  obtidos variando-se a potência do laser de 0,8 W a 1,70 W, e os espectros obtidos são apresentados da Figura 11 a Figura 14.

**Figura 9** - Espectros de luminescência da amostra  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:0,5\% \text{Er}^{3+}$  sob excitação em 980 nm, com variação de potência de 0,8 a 1,7 W.



Fonte: a autora

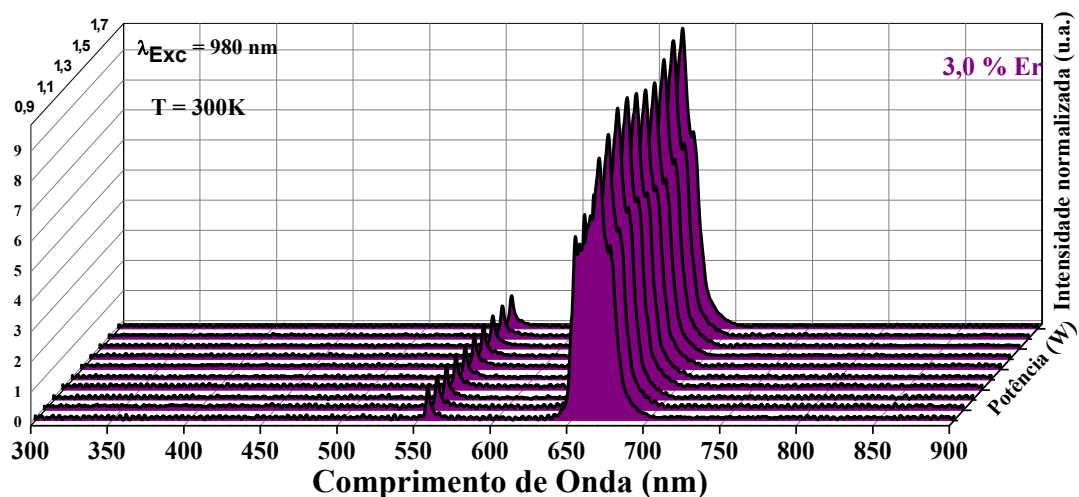
**Figura 10** - Espectros de luminescência da amostra  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:1,0\% \text{Er}^{3+}$  sob excitação em 980 nm, com variação de potência de 0,8 a 1,7 W.



Fonte: a autora

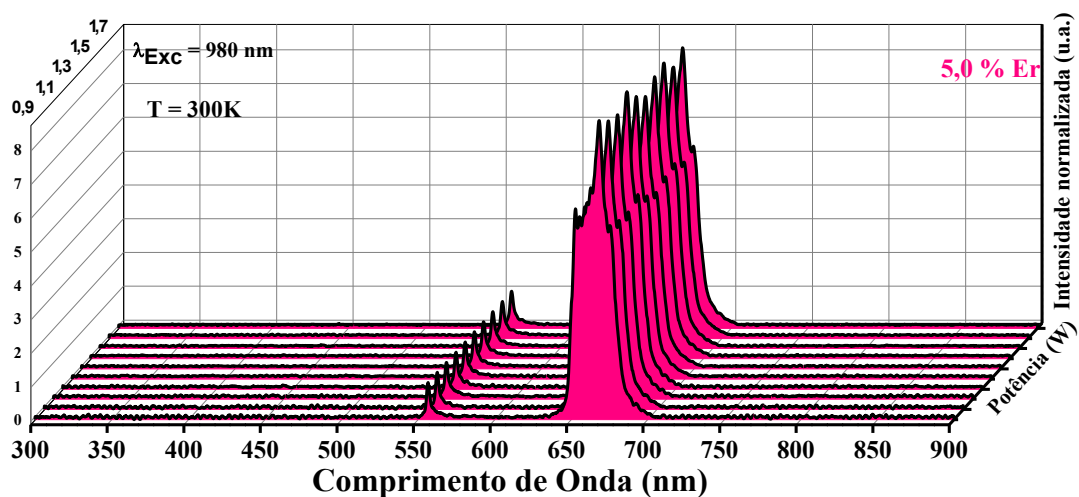


**Figura 11** - Espectros de luminescência da amostra  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:3,0\% \text{Er}^{3+}$  sob excitação em 980 nm, com variação de potência de 0,8 a 1,7 W.



Fonte: a autora

**Figura 12** - Espectros de luminescência da amostra  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:5,0\% \text{Er}^{3+}$  sob excitação em 980 nm, com variação de potência de 0,8 a 1,7 W.



Fonte: a autora

Os espectros de emissão obtidos para amostras de  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  dopadas com diferentes concentrações de íons  $\text{Er}^{3+}$ , especificamente 0,5%, 1,0%, 3,0% e 5,0% mol, revelam bandas de emissão centradas na região do vermelho, entre aproximadamente

668 nm e 700 nm. Tais bandas são características das transições eletrônicas 4f–4f do  $\text{Er}^{3+}$ , notadamente a transição radiativa do nível excitado  $^4\text{F}_{9/2}$  para o estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$ <sup>82</sup>.

A avaliação quantitativa da luminescência por *Upconversion*, realizada mediante a integração da área sob a curva de emissão na região espectral de aproximadamente 640 a 700 nm (correspondente à transição luminescente do vermelho) (Tabela 3), revelou um perfil de dependência complexo, influenciado tanto pela concentração de íons dopantes  $\text{Er}^{3+}$  quanto pela potência de excitação em 980 nm. A adoção de uma metodologia quantitativa torna-se indispensável, considerando que o valor de intensidade máxima de pico, apesar de sua visibilidade imediata, pode ser comprometido por elementos extrínsecos ao fenômeno intrínseco de emissão. Tais elementos englobam flutuações na resolução instrumental e a elevação térmica local na amostra quando submetida a regimes de irradiação de alta potência. A integração da área da banda fornece uma métrica mais robusta e representativa do fluxo total de fótons emitidos.

**Tabela 4** - Valores da área integrada da banda de emissão no vermelho (640-700 nm) em função da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  e da potência de excitação em 980 nm à temperatura ambiente dos materiais obtidos pelo método Pechini para os materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\%\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  (0,5%; 1,0%; 3,0% e 5,0%) após tratamento térmico 1200 °C por 8h.

<b>Amostra</b> <b>Potência</b>	<b>0,5 Er</b>	<b>1,0 Er</b>	<b>3,0 Er</b>	<b>5,0 Er</b>
<b>0,8W</b>	6,3581	3,3602	4,5941	5,2118
<b>0,9 W</b>	6,6631	4,0352	4,9679	6,1827
<b>1,0 W</b>	7,8774	4,7007	5,1661	7,1172
<b>1,1 W</b>	8,8510	5,3345	5,8094	7,7537
<b>1,2 W</b>	9,9592	5,0073	6,5089	10,8431
<b>1,3 W</b>	11,0953	5,7428	7,1529	11,9971
<b>1,4 W</b>	11,9892	6,3861	7,4242	12,5807
<b>1,5 W</b>	13,4562	7,0781	7,9928	13,0349
<b>1,6 W</b>	14,7657	7,7724	8,0486	13,4969
<b>1,7 W</b>	16,7653	8,4017	8,6181	13,9869

Fonte: a autora

Os dados derivados da área integrada (Tabela 4) demonstram que a concentração ótima para a intensidade de emissão total na região do vermelho não é constante, mas sim dependente da potência de excitação. Em baixas potências de excitação (de 0,8 a 1,2 W), a concentração de 0,5 mol% de  $\text{Er}^{3+}$  manifesta a intensidade luminescente máxima. Contudo, à medida que a potência de excitação é incrementada para valores mais elevados (de 1,3 W a 1,7 W), a amostra com 5,0 mol% de  $\text{Er}^{3+}$  passa a apresentar a maior intensidade de emissão total no vermelho, superando as demais concentrações estudadas. As concentrações intermediárias de 1,0 mol% e 3,0 mol% de  $\text{Er}^{3+}$  consistentemente exibem intensidades subótimas em todo o intervalo de potências investigado.

Este comportamento bifásico em relação à concentração é intrínseco aos sistemas de *Upconversion* e pode ser interpretado por um balanço entre a eficiência da transferência de energia e os processos de *quenching*. Em concentrações reduzidas (como 0,5 mol%), a distância média entre os íons  $\text{Yb}^{3+}$  ativadores e  $\text{Er}^{3+}$  emissores é otimizada para a transferência de energia a baixas potências, enquanto a probabilidade de interações não-radiativas entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  (*quenching* por concentração) ainda é minimizada. Isso favorece os caminhos radiativos.

No entanto, em concentrações elevadas (como 5,0 mol%), onde a distância inter-iônica é menor, dois fenômenos cruciais atuam: primeiramente, uma maior taxa de transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Er}^{3+}$ , pois há mais receptores próximos para a energia absorvida pelo  $\text{Yb}^{3+}$ ; e, segundo, um aumento nos mecanismos de relaxação cruzada e outras interações não-radiativas entre os próprios íons  $\text{Er}^{3+}$ . Para a emissão vermelha, em potências elevadas, a alta densidade de íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  pode favorecer a formação de estados excitados de ordem superior e a subsequente população do nível  $^4\text{F}_{9/2}$  via múltiplas transferências de energia, mesmo com o aumento das perdas por *quenching*. A alta potência de excitação pode saturar os caminhos de decaimento não-radiativos ou ativar novos caminhos de excitação que compensam as perdas induzidas pela concentração. A estabilização ou discreta atenuação observada nas concentrações de 1,0% e 3,0% em comparação com 0,5% e 5,0% indica um ponto de equilíbrio onde as perdas por *quenching* começam a superar o ganho na eficiência de excitação para essas concentrações intermediárias.

A largura das bandas e a forma dos picos permanecem relativamente constantes ao longo das amostras, sugerindo que o ambiente cristalográfico imediato do íon dopante não é substancialmente alterado pela variação da concentração no intervalo investigado.



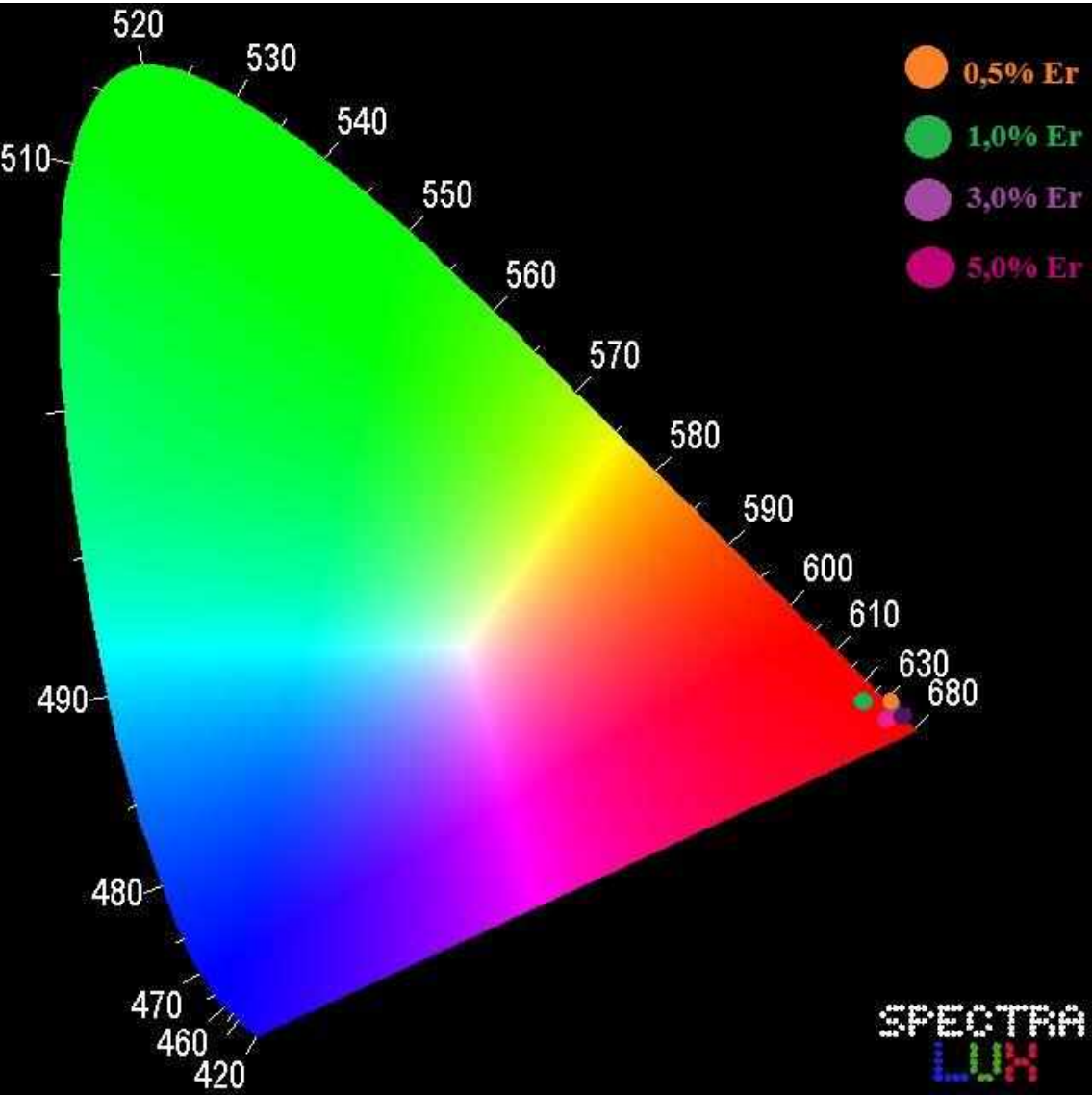
Essa estabilidade estrutural é um indicativo da presença de sítios cristalográficos bem definidos e energeticamente favoráveis para a dopagem iônica na matriz hospedeira.

### **3.2.1.2. Diagrama de cromaticidade**

No âmbito da química de luminescência, a caracterização espectral é primordial para a elucidação das propriedades emissivas de novos materiais. Entretanto, para uma análise colorimétrica que estabeleça uma correlação direta entre a emissão observada e a percepção visual humana, o diagrama de cromaticidade emerge como uma ferramenta indispensável. Este diagrama esboça geometricamente a gama de cores visíveis que podem ser reproduzidas por uma combinação de três estímulos primários, funcionando como um mapa bidimensional (x,y) no qual cada coordenada representa uma cromaticidade única, independentemente da luminância. Consequentemente, torna-se factível não só quantificar a cromaticidade de uma amostra luminescente, mas também inferir sua pureza de cor e eficiência luminosa, através da comparação com padrões de referência e com a resposta tricromática do olho humano.<sup>31</sup>

Na Figura 15 é apresentado o diagrama de cromaticidade dos materiais sob excitação de 980 nm.

**Figura 13** - Diagrama de cromaticidade com as coordenadas de cores dos materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\%\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  (0,5%;1,0%;3,0% e 5,0%) após tratamento térmico 1200 °C por 8h excitadas em 980 nm e temperatura ambiente.



Fonte: a autora

**Tabela 5** - Coordenadas X e Y do diagrama de cromaticidade para excitação em 980 nm.

Amostra	Coordenada x	Coordenada Y
0,5% Er	0,7122	0,2867
1,0% Er	0,2868	0,2867
3,0% Er	0,2867	0,2763
5,0% Er	0,2763	0,2783

Fonte: dados da pesquisa

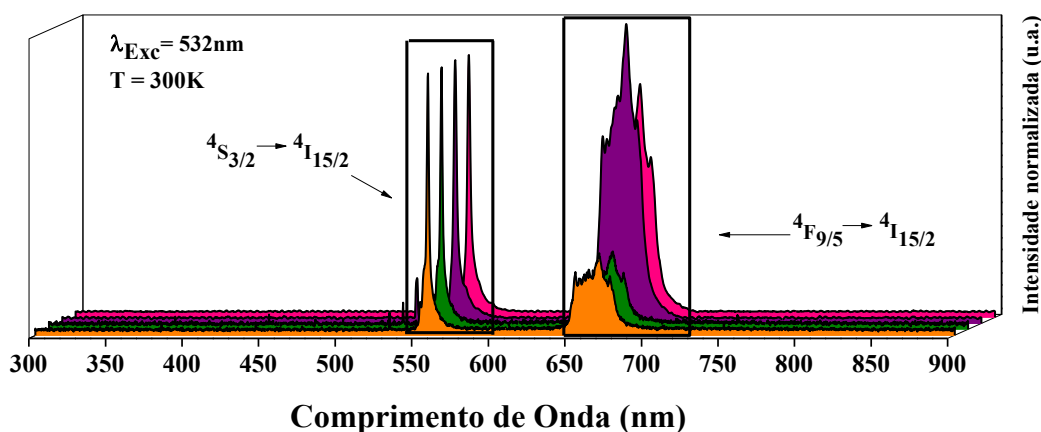
A Tabela 5 apresenta as coordenadas do diagrama de cromaticidade correspondentes à representação mostrada na Figura 15. Observa-se na figura, o deslocamento nas cores do laranja para o vermelho e borda inferior do diagrama. Isso pode ser associado ao fato de que em matrizes com fônons de alta energia, como aquelas contendo ligações Ce–O, no caso o  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  os estados excitados superiores do  $\text{Er}^{3+}$ , como  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{H}_{11/2}$ , apresentam maior probabilidade de relaxamento não-radiativo para níveis de energia mais baixos, promovendo a ocupação do nível  $^4\text{F}_{9/2}$  e, conseqüentemente, intensificando a emissão na região do vermelho.<sup>86</sup>

### 3.2.2. Downshifting

#### 1.2.2.1 Espectro de emissão

Os materiais obtidos ( $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\%\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}(0,5\%;1,0\%;3,0\% \text{ e } 5,0\%)$ ) pelo método de Pechini após o tratamento térmico de  $1200^\circ\text{C}$  por 8h foram submetidos Espectroscopia de Fotoluminescência na região do visível utilizando-se um laser a 532 nm como fonte de excitação. Os espectros resultantes são apresentados na Figura 16.

**Figura 14** - Espectros de emissão dos materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\%\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}(0,5\%;1,0\%;3,0\% \text{ e } 5,0\%)$  após tratamento térmico  $1200^\circ\text{C}$  por 8h excitadas em 532 nm e temperatura ambiente.



**Tabela 6** - Valores da área integrada das bandas de emissão em função da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  e da potência de excitação em 532 nm à temperatura ambiente dos materiais obtidos pelo método Pechini para os materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\%\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}(0,5\%;1,0\%;3,0\% \text{ e } 5,0\%)$  após tratamento térmico 1200 °C por 8h.

<b>Amostra Transição</b>	<b>0,5% Er</b>	<b>1,0% Er</b>	<b>3,0% Er</b>	<b>5,0% Er</b>
$\text{A}(^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})$	4,319	4,651	5,487	4,854
$\text{A}(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})$	7,313	7,483	26,028	20,258

Nos espectros apresentados na Figura 16, observa-se as bandas características de transições do íon  $\text{Er}^{3+}$ , onde a banda em 548 nm é associada à transição  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , e a banda localizada em 668 nm é referente à transição  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Nota-se, através integração da área da banda (Tabela 6), que a intensidade máxima de emissão é consistentemente alcançada na concentração de 3,0 mol% de  $\text{Er}^{3+}$ . Especificamente, a área integrada para a emissão verde foi de 5,487 u.a. e para a emissão vermelha foi de 26,028 u.a. para a amostra de 3,0 mol%  $\text{Er}^{3+}$ . Com o aumento da concentração para 5,0 mol% de  $\text{Er}^{3+}$ , observa-se uma diminuição da intensidade de emissão para ambas as bandas, atingindo 4,854 u.a. (verde) e 20,258 u.a. (vermelho). Este comportamento é uma manifestação do balanço competitivo entre a densidade de íons emissores e os processos de *quenching*. Em concentrações reduzidas (0,5% e 1,0%  $\text{Er}^{3+}$ ), a densidade de íons dopantes pode ser insuficiente para maximizar a absorção da radiação incidente e a subsequente população dos estados luminescentes.<sup>13,87</sup> A concentração de 3,0 mol%  $\text{Er}^{3+}$ , portanto, representa um ponto de otimização onde a densidade de íons  $\text{Er}^{3+}$  ativamente luminescentes é maximizada, proporcionando o maior número de centros para absorção e emissão sob esta condição de excitação.

É crucial, contudo, integrar a análise da composição da matriz. Os espectros de IR revelam a presença de picos característicos de carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ). A intensidade desses picos de  $\text{SrCO}_3$  é notadamente mais pronunciada nas amostras de 3,0% e 5,0%  $\text{Er}^{3+}$ , sendo visualmente mais proeminente na amostra de 3,0%  $\text{Er}^{3+}$ . A presença de carbonatos em materiais luminescentes é frequentemente associada a um efeito de *quenching* não-radiativo, onde as vibrações de alta energia dos grupos carbonato podem atuar como vias de relaxamento para os estados excitados dos íons terras raras, dissipando

a energia como calor.<sup>89</sup> Apesar da maior presença de  $\text{SrCO}_3$  na amostra de 3,0%  $\text{Er}^{3+}$ , a superioridade de sua luminescência sob excitação de 532 nm sugere que, neste ponto de concentração, o benefício do aumento da densidade de centros emissores e da eficiência das transferências de energia intra-iônicas excede as perdas induzidas pelo *quenching*. Isto implica que a quantidade de íons  $\text{Er}^{3+}$  incorporados e eficientemente excitados é maximizada, compensando as perdas potenciais decorrentes da presença de carbonato e do aumento das interações  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ . Em 5,0%  $\text{Er}^{3+}$ , os mecanismos de *quenching* por concentração (interações indesejadas entre íons dopantes, como relaxação cruzada), somados à influência do carbonato residual, tornam-se predominantes, resultando em uma diminuição na intensidade de emissão.

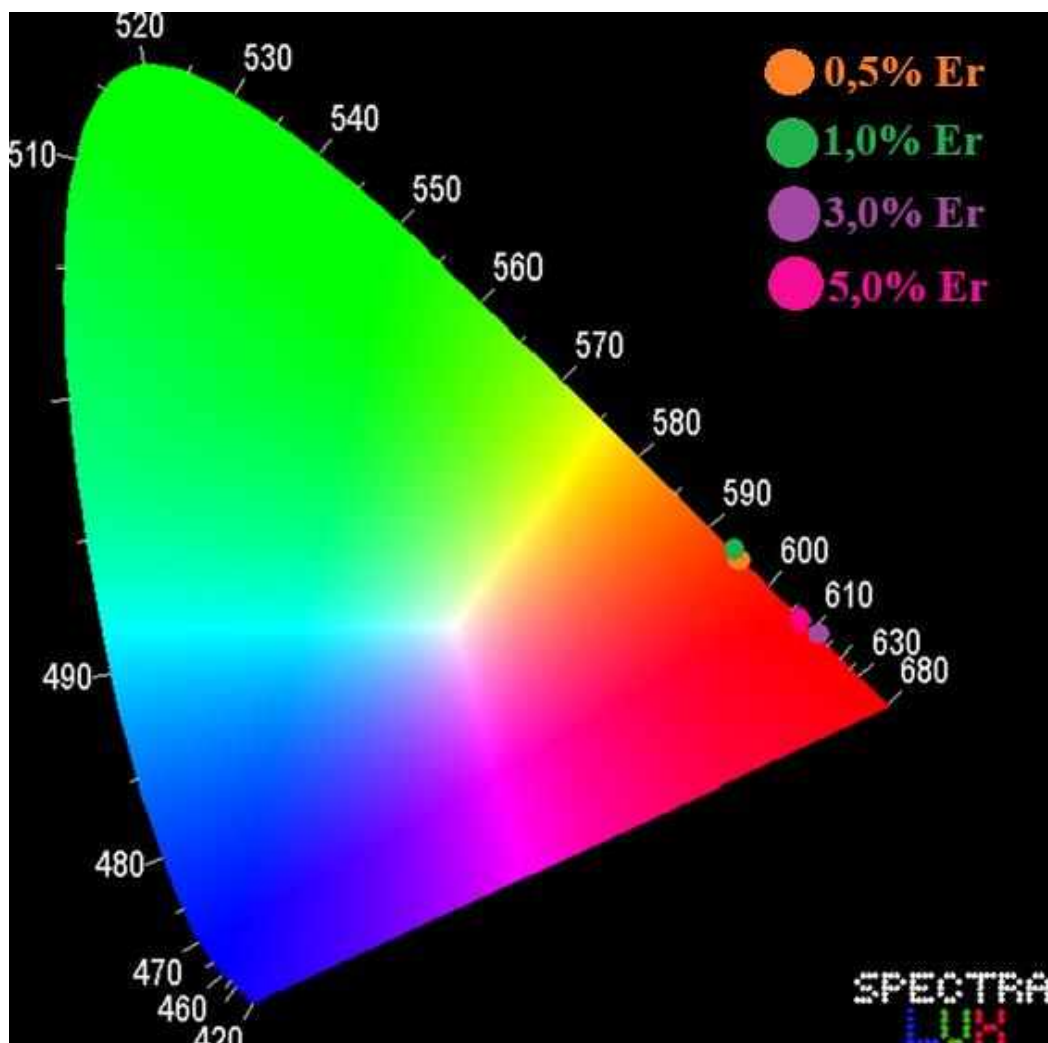
É fundamental também salientar que a otimização da concentração de íons dopantes em materiais luminescentes é um fenômeno intrinsecamente dependente do mecanismo de excitação. Esta característica é claramente evidenciada pela comparação dos resultados obtidos em *downconversion* (excitação em 532 nm) com aqueles observados para o processo de *upconversion* sob excitação em 980 nm. Para este último mecanismo, estudos prévios indicaram que a concentração ótima de  $\text{Er}^{3+}$  variava com a potência de excitação, sendo 0,5 mol%  $\text{Er}^{3+}$  a ideal em baixas potências e 5,0 mol%  $\text{Er}^{3+}$  em altas potências.

Essa disparidade na concentração ótima reside nas distintas vias de excitação e relaxamento que predominam em cada cenário. Na *upconversion* via sensibilização por  $\text{Yb}^{3+}$  em 980 nm, a eficiência luminescente depende da otimização das transferências de energia sequenciais (ETU) e da proximidade adequada entre os sensibilizadores ( $\text{Yb}^{3+}$ ) e ativadores ( $\text{Er}^{3+}$ ), e entre os próprios íons  $\text{Er}^{3+}$ . Processos de *quenching* que afetam essas múltiplas etapas podem ser mais sensíveis à concentração em níveis de dopagem mais baixos ou médios. Em contraste, a excitação direta em 532 nm no  $\text{Er}^{3+}$  (*downconversion*) baseia-se primariamente na eficiência de absorção de um único fóton pelo  $\text{Er}^{3+}$ . Neste caso, a concentração ideal reflete o balanço entre maximizar o número de centros absorvedores e emissores e mitigar a competição de processos de relaxação não-radiativa a partir dos níveis diretamente populados. Dessa forma, a concentração de 3,0 mol% de  $\text{Er}^{3+}$  representa o balanço ideal entre a absorção eficiente da luz excitadora e a mitigação das perdas por *quenching* para a excitação em 532 nm neste sistema.

### 1.2.2.2 Diagrama de cromaticidade

Na Figura 17 é apresentado o diagrama de cromaticidade dos materiais sob excitação de 532 nm.

**Figura 15** - Diagrama de cromaticidade com as coordenadas de cores dos materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\% \text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  (0,5%; 1,0%; 3,0% e 5,0%) após tratamento térmico 1200 °C por 8h excitadas em 532 nm e temperatura ambiente.



Fonte: a autora

**Tabela 7** - Coordenadas X e Y do diagrama de cromaticidade para excitação em 532 nm.

Amostra	Coordenada x	Coordenada Y
0,5% Er	0,5985	0,3988
1,0% Er	0,5979	0,4021
3,0% Er	0,6715	0,3306
5,0% Er	0,6567	0,3406

Fonte: a autora

Na Tabela 7 são apresentadas as coordenadas X e Y CIE (Commission Internationale de l'Eclairage), e no diagrama de cores apresentado na Figura 17, observa-se que todas as concentrações de Érbio (Er) testadas resultaram em emissões altamente saturadas, uma vez que os pontos se situam próximos à borda do diagrama, que representa as cores espectrais puras. Especificamente, as coordenadas para 0,5% Er foram registradas em torno de 595 nm, indicando uma emissão na região do laranja, enquanto para 1,0% Er, as coordenadas se posicionaram em aproximadamente 593 nm, resultando em uma cor muito similar de transição laranja/amarelo-avermelhado. Por sua vez, as amostras com 3,0% Er apresentaram coordenadas em torno de 612 nm, caracterizando uma emissão mais para o vermelho-alaranjado, e com 5,0% Er, as coordenadas estiveram próximas a 608 nm, mantendo-se na região do vermelho-alaranjado, mas com uma sutil diferença em relação à concentração de 3,0% Er. No geral, observa-se o deslocamento nas cores do laranja para o vermelho à medida que a concentração de dopantes aumenta na matriz, chegando ao seu máximo na concentração de 3,0% de  $\text{Er}^{3+}$  coerente com o espectro de emissão.

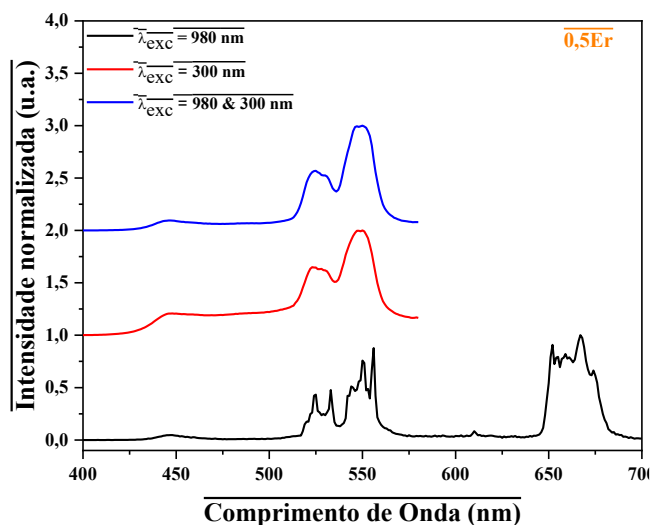
### 1.2.3 Excitação simultânea

A análise espectroscópica sob diferentes comprimentos de onda de excitação é uma ferramenta fundamental para a elucidação dos mecanismos fotofísicos envolvidos em materiais luminescentes dopados com íons terras raras. Neste contexto, a aplicação de excitações independentes em 300 nm e 980 nm, bem como de excitação simultânea nos comprimentos de onda de 300 nm e 980 nm apresentados a seguir (Figura 18 a Figura 21), permite investigar a existência de efeitos cooperativos ou sinérgicos entre os processos de absorção direta e de transferência de energia. A excitação em 300 nm está associada à absorção pela matriz hospedeira e a possível ativação de estados eletrônicos

de transferência de carga, os quais podem contribuir para processos de emissão indireta ou sensibilização dos íons dopantes. Por outro lado, a excitação em 980 nm incide diretamente sobre os íons sensibilizadores  $\text{Yb}^{3+}$ , promovendo a absorção ressonante e a subsequente transferência de energia para os íons ativadores  $\text{Er}^{3+}$ , os quais emitem na região visível por meio do processo de *Upconversion*.

A excitação simultânea pode, portanto, induzir populações eletrônicas diferenciadas ou intensificação de canais radiativos específicos, revelando fenômenos complementares que não seriam observados sob excitação isolada. Dessa forma, este tipo de experimento contribui significativamente para a compreensão detalhada das interações energia-matéria no sistema  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , com implicações diretas no aprimoramento de dispositivos fotônicos e sistemas de conversão energética. Na Figura 18 até a Figura 21 são apresentados os espectros de excitação dupla obtidos para as amostras  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Er}:\text{Yb}$ .

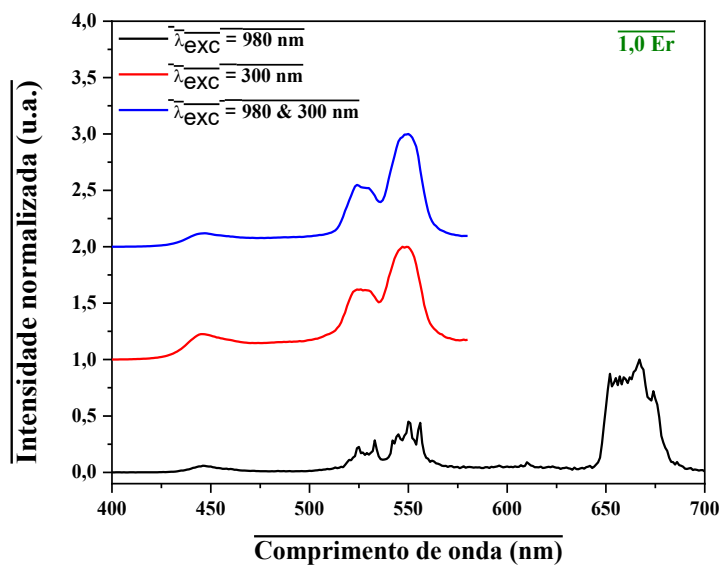
**Figura 16** - Espectros de luminescência da amostra  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: 1,2\% \text{Yb}^{3+}$  e  $0,5\% \text{Er}^{3+}$  sob excitação em 300 nm, 980 nm e excitação simultânea (300 + 980 nm).



Fonte: a autora

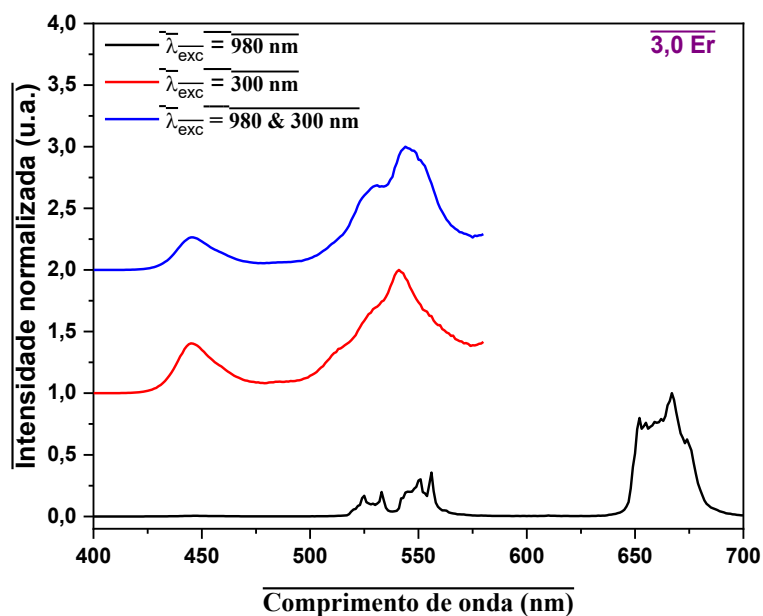


**Figura 17** - Espectros de luminescência da amostra  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ : 1,2%  $\text{Yb}^{3+}$  e 1,0%  $\text{Er}^{3+}$  sob excitação em 300 nm, 980 nm e excitação simultânea (300 + 980 nm).



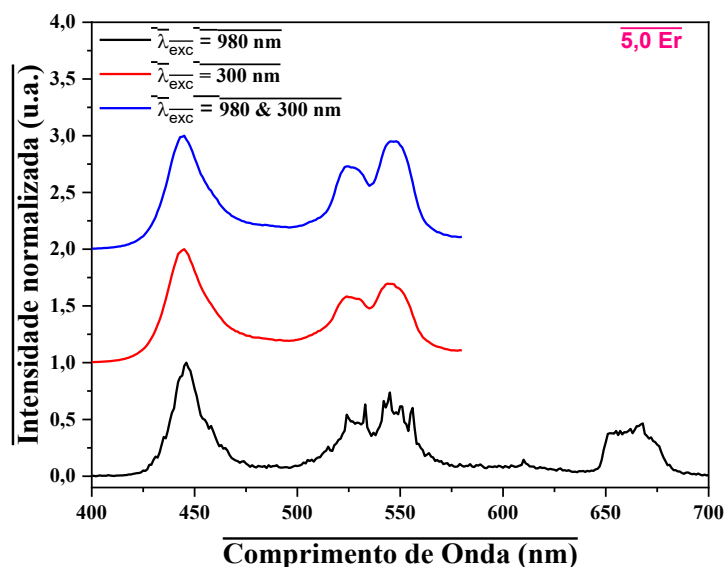
Fonte: a autora

**Figura 18** - Espectros de luminescência da amostra  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ : 1,2%  $\text{Yb}^{3+}$  e 3,0%  $\text{Er}^{3+}$  sob excitação em 300 nm, 980 nm e excitação simultânea (300 + 980 nm).



Fonte: a autora

**Figura 19** - Espectros de luminescência da amostra  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ : 1,2%  $\text{Yb}^{3+}$  e 0,5%  $\text{Er}^{3+}$  sob excitação em 300 nm, 980 nm e excitação simultânea (300 + 980 nm).



Fonte: a autora

A excitação em 300 nm favorece fortemente as transições 4f–4f do  $\text{Er}^{3+}$  na região do verde, associadas às transições do estado  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ <sup>81</sup>. A excitação em 980 nm, por sua vez, promove as transições típicas de *Upconversion* de energia, com destaque para o infravermelho próximo e para a região do visível<sup>90</sup>. Quando é aplicada a excitação simultânea, observa-se um efeito combinado e cooperativo, resultando na intensificação da emissão total.

Observa-se inicialmente a banda atribuída à transição de transferência de carga entre Ce – O na região azul do espectro visível, centrada por volta de 450 nm.

Para a amostra com 0,5%  $\text{Er}^{3+}$ , o espectro sob excitação simultânea apresenta realce nas bandas na região do verde em relação aos espectros individuais, evidenciando o papel do  $\text{Yb}^{3+}$  como sensibilizador eficaz. Na amostra com 3,0%  $\text{Er}^{3+}$ , a intensidade continua crescente, mas a largura das bandas indica possível início de interações íon-íon que resultam em relaxações cruzadas<sup>91</sup>.

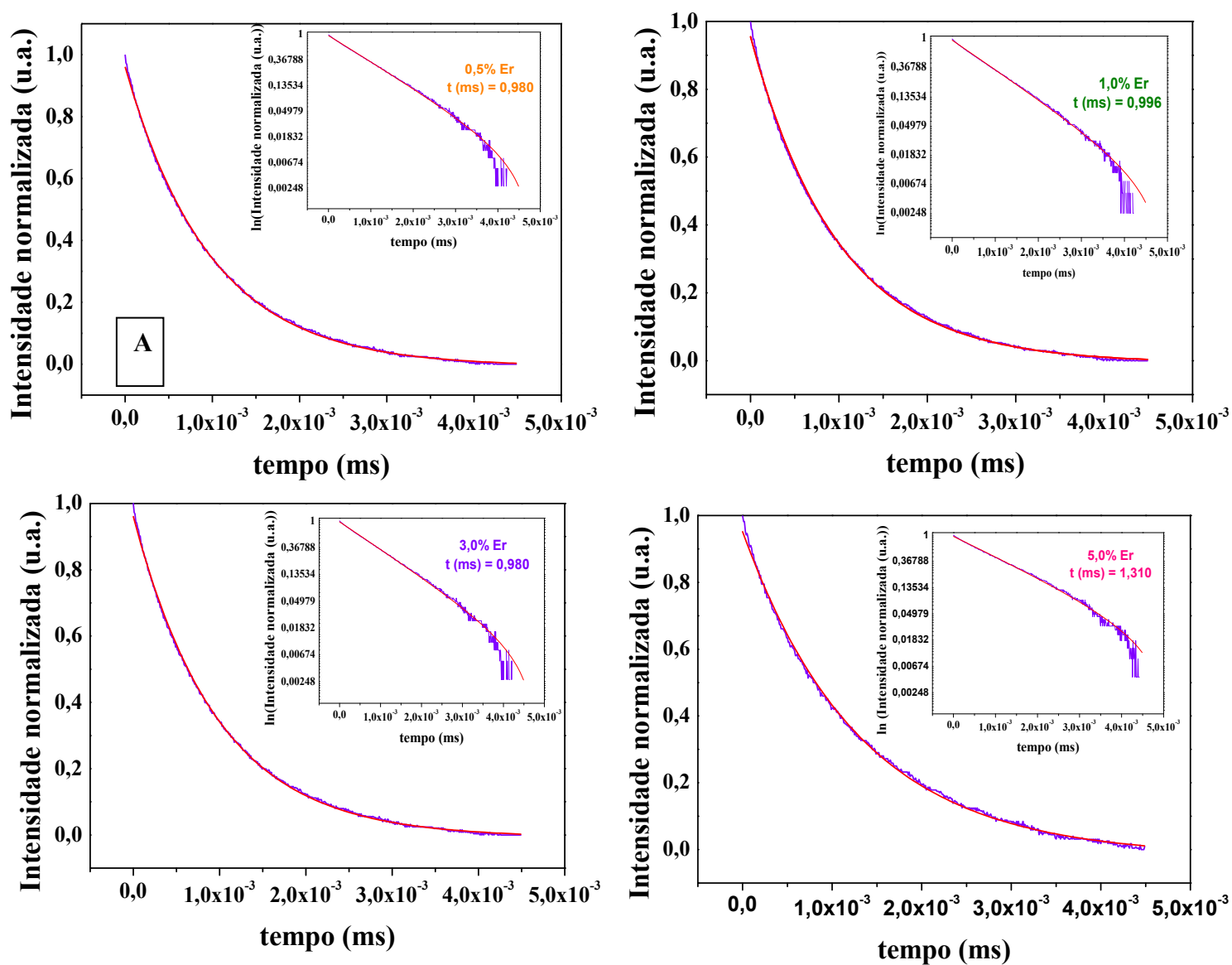
Na amostra com 5,0%  $\text{Er}^{3+}$ , observa-se a maior intensidade geral de emissão sob excitação simultânea, embora com um evidente alargamento das bandas, o que corrobora com a hipótese de saturação do estado excitado  $^4\text{I}_{11/2}$  e aumento de processos não radiativos como *quenching* por concentração<sup>92</sup>. Isso sugere que a excitação simultânea em 980 nm e 300 nm aciona mecanismos complementares de excitação: a 980 nm, via

transferência de energia de  $\text{Yb}^{3+}$  para  $\text{Er}^{3+}$ , e a 300 nm, por meio de absorção pela matriz  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  com subsequente transferência de energia para os níveis emissores do  $\text{Er}^{3+}$ .

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

Os tempos de vida ( $\tau$ ) do nível emissor do  $\text{Er}^{3+}$  foram determinados a partir do ajuste monoexponencial das curvas de decaimento da fotoluminescência monitorando a excitação e emissão (Figura 22).

**Figura 22** - Curvas monoexponenciais de tempo de vida do estado excitado da transição para os materiais obtidos de  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ : (A) 0,5% Er; (B) 1,0% Er; (C) 3,0% Er e (D) 5,0% Er pelo método de Pechini após tratamento térmico de 1200 °C por 8h.



Fonte: a autora

**Tabela 8** - Dados de tempo de vida do estado excitado das amostras sob excitação de 532 nm juntamente com valores da integral das áreas sob a curva de emissão.

Amostra	Área ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ )	Área ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ )	Razão $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2} /$ $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	Tempo de vida (ms)	Tempo de vida (ms) 1/e
0,5% Er	1,829	3,287	1,796	0,980	0,949
1,0% Er	1,469	2,469	1,680	0,996	0,933
3,0% Er	1,211	6,724	5,553	0,980	0,911
5,0% Er	2,241	9,729	4,340	1,310	1,223

Fonte: a autora

A análise quantitativa da luminescência foi conduzida por meio da integração da área sob o espectro de emissão, uma métrica representativa da intensidade de emissão total do material. Os dados da Tabela 8 para a excitação em 532 nm revelaram um comportamento distinto para as transições verde e vermelha. A área da transição verde ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) apresentou uma diminuição de 0,5% para 3,0%  $Er^{3+}$ , atribuída ao aumento da desativação não-radiativa do nível  $^4S_{3/2}$ , predominantemente via relaxação cruzada (RC) entre os íons  $Er^{3+}$  à medida que a concentração aumenta. No entanto, em 5,0%  $Er^{3+}$ , a área da banda verde recuperou-se, tornando-se a maior observada. Em contraste, a transição vermelha ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) demonstrou um aumento contínuo de sua área, atingindo o máximo em 5,0%  $Er^{3+}$ . Este comportamento é corroborado pela razão entre a intensidade da emissão vermelha e verde, que aumentou significativamente com a concentração, indicando o favorecimento da emissão vermelha devido à crescente eficiência dos processos de relaxação cruzada que despopulam o nível verde e populam o nível vermelho em concentrações elevadas de  $Er^{3+}$ .

Acompanhando a dinâmica das intensidades e da razão Vermelho/Verde, a análise dos tempos de vida de luminescência (Tabela 8) fornece informações cruciais sobre as vias de desativação dos estados excitados. Os valores para 0,5%, 1,0% e 3,0%  $Er^{3+}$  são relativamente estáveis (~0,980-0,996 ms), indicando que, nessa faixa, as taxas de decaimento não são drasticamente alteradas por interações inter-iônicas. Notavelmente, a concentração de 5,0%  $Er^{3+}$ , que exibe a maior intensidade de emissão total (tanto para o verde quanto para o vermelho), apresenta um tempo de vida

significativamente maior (1,310 ms). Embora o *quenching* por concentração tipicamente resulte em uma diminuição do tempo de vida devido ao aumento das taxas não-radiativas, um aumento na concentração ótima pode ser atribuído a fenômenos como reabsorção e reemissão de fótons (ou aprisionamento de fótons). Nesses processos, os fótons emitidos são reabsorvidos por íons adjacentes no material antes de escaparem, efetivamente prolongando o tempo de vida aparente medido e contribuindo para a maior intensidade total de emissão em amostras opticamente densas com alta concentração de íons.<sup>93</sup> Dessa forma, a concentração de 5,0% Er<sup>3+</sup> otimiza o balanço entre uma densidade suficiente de íons absorvedores e emissores, a eficiência das relaxações cruzadas que favorecem o vermelho, e a contribuição dos processos de reabsorção que aumentam o tempo de vida e a intensidade total do sinal detectado.

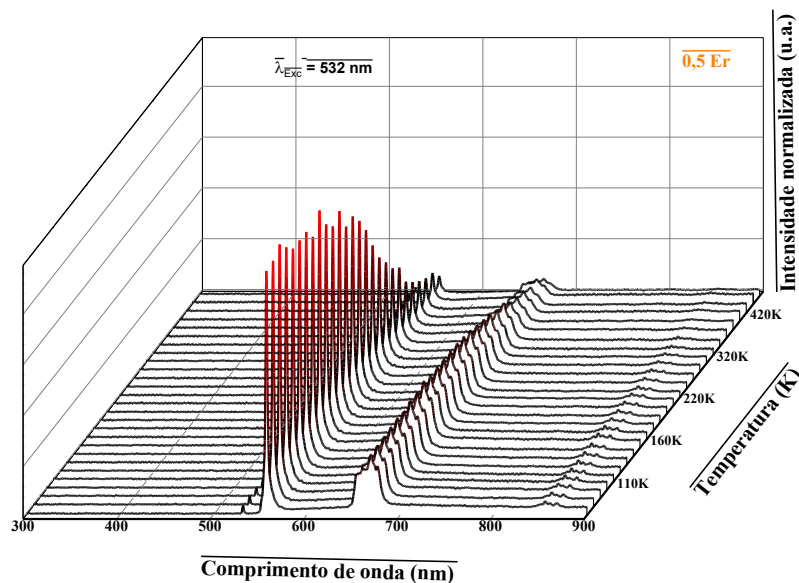
#### 1.2.5. Termometria óptica

A termometria óptica baseada em luminescência tem se destacado nos últimos anos como uma abordagem sensível e não invasiva para o monitoramento de temperatura, especialmente em ambientes nos quais sensores convencionais apresentam limitações<sup>94</sup>. Dentre os sistemas luminescentes empregados, materiais dopados com íons terras raras oferecem vantagens significativas, como alta estabilidade térmica, seletividade espectral e a presença de múltiplos níveis eletrônicos bem definidos.

Nesse contexto, o composto Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> dopado com diferentes concentrações de Er<sup>3+</sup> (0,5; 1,0; 3,0 e 5,0%) e com concentração fixa de Yb<sup>3+</sup> (1,2%) apresenta-se como uma matriz promissora para aplicações termo-ópticas. A eficiência da transferência de energia do Yb<sup>3+</sup> para o Er<sup>3+</sup> sob excitação em 980 nm, associada à estrutura eletrônica do Er<sup>3+</sup>, possibilita emissões provenientes dos níveis <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> e <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, os quais são termicamente acoplados<sup>95,96</sup>. A variação da população relativa desses níveis com a temperatura permite a utilização da razão de intensidades entre as transições <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> e <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> como parâmetro sensível à temperatura.

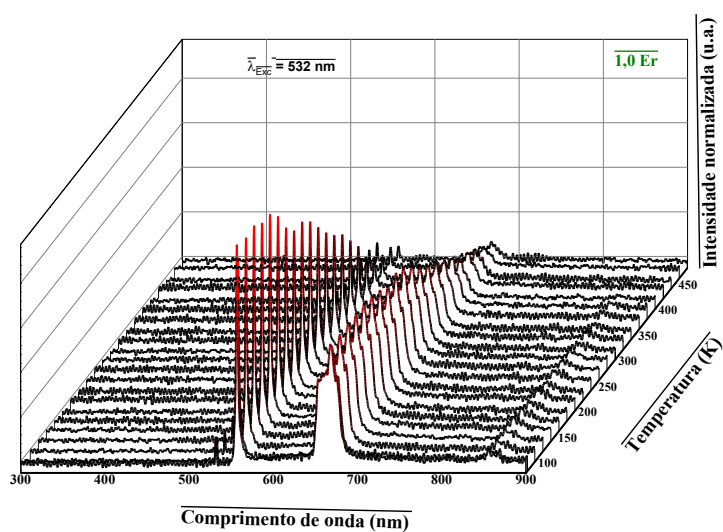
Com os espectros de emissão obtidos para os materiais Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>:Yb<sub>1,2%</sub> Er<sub>x</sub> (x = 0,5%, 1,0%, 3,0% e 5,0%) sob excitação de 532 nm apresentados da Figura 23 a Figura 26 permitiu avaliar a influência da variação de temperatura (de 77K a 440K).

**Figura 23** - Espectros de emissão dependentes da variação de temperatura (77k - 480K) para os materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\%\text{Yb}^{3+} \text{ xEr}^{3+}$  (0,5%;1,0%;3,0% e 5,0%).



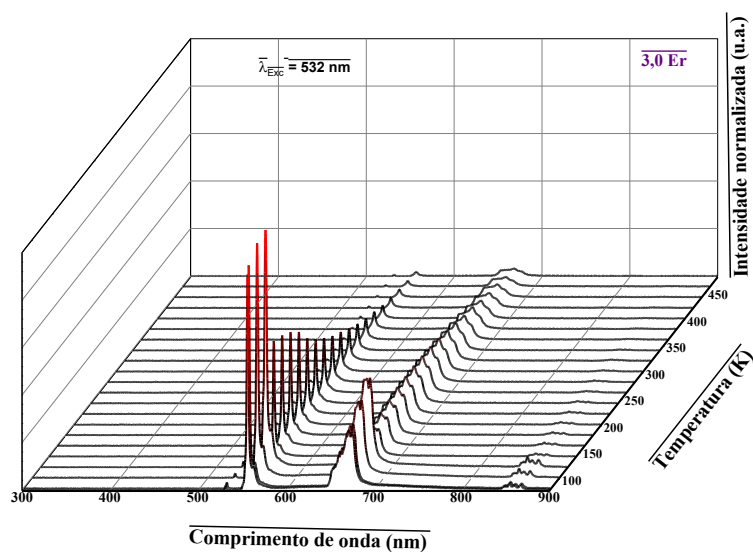
Fonte: a autora

**Figura 24** - Espectros de emissão dependentes da variação de temperatura (77K - 480K) para os materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 : 1,2\%\text{Yb}^{3+} \text{ xEr}^{3+}$  (0,5%;1,0%;3,0% e 5,0%)



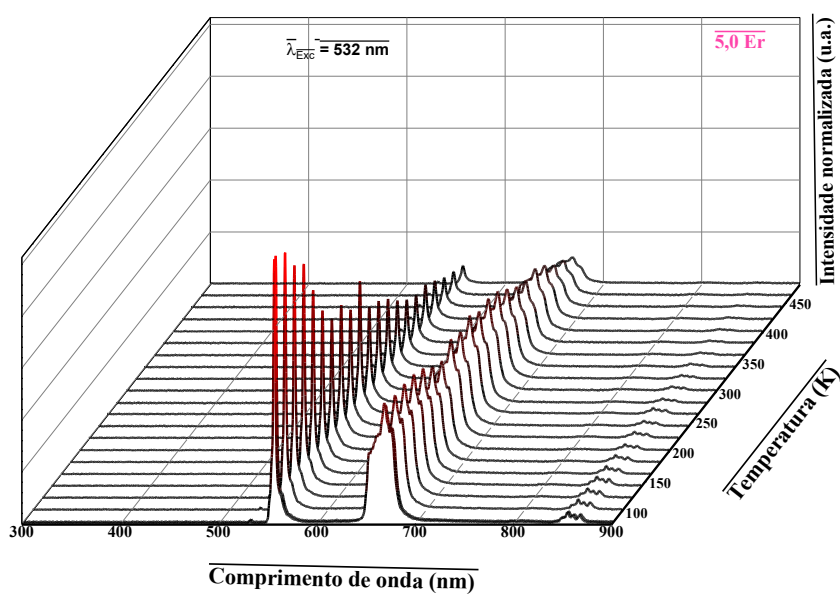
Fonte: a autora

**Figura 25** - Espectros de emissão dependentes da variação de temperatura (77K - 480K) para os materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: 1,2\%\text{Yb}^{3+} \text{ xEr}^{3+}$  (0,5%;1,0%;3,0% e 5,0%).



Fonte: a autora

**Figura 26** - Espectros de emissão dependentes da variação de temperatura (77K - 480K) para os materiais  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: 1,2\%\text{Yb}^{3+} \text{ xEr}^{3+}$  (0,5%;1,0%;3,0% e 5,0%).



Fonte: a autora

Ao comparar as figuras apresentadas, pode-se observar nos espectros o impacto do aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  na intensidade de emissão, no fenômeno de *quenching* térmico e na viabilidade do material como sensor de temperatura.

Em todas as amostras, o espectro de luminescência é dominado por duas emissões características do íon  $\text{Er}^{3+}$ , localizadas nas regiões verde e vermelha do espectro. A banda mais intensa, na região verde ( $\sim 558$  nm), é atribuída à transição  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , onde o  $\text{Er}^{3+}$  absorve eficientemente a energia do laser de 532 nm<sup>97</sup>.

Ao analisar os espectros em função da temperatura, observa-se em todas as amostras a tendência universal de *quenching* térmico. À medida que a temperatura aumenta de 77 K para 480 K, a intensidade de luminescência das bandas de emissão do  $\text{Er}^{3+}$  diminui drasticamente. Este comportamento é resultado da crescente eficiência dos processos não-radiativos, nos quais a energia dos estados excitados é dissipada como calor para a rede cristalina através de vibrações (fônons), competindo com a emissão de fótons.<sup>98,99</sup>

A comparação entre as diferentes concentrações de  $\text{Er}^{3+}$  revela um comportamento interessante. A amostra com 0,5% de  $\text{Er}^{3+}$  apresenta uma intensidade de luminescência relativamente alta em temperaturas mais baixas. Ao aumentar a concentração para 1,0% de  $\text{Er}^{3+}$ , a intensidade inicial de luminescência em baixas temperaturas parece ter um leve aumento, o que sugere um aumento na densidade de centros emissores. No entanto, à medida que a concentração de  $\text{Er}^{3+}$  é elevada para 3,0% e 5,0%, o *quenching* por concentração se torna dominante. Neste processo, o aumento excessivo na densidade de íons  $\text{Er}^{3+}$  emissores na matriz hospedeira facilita interações mútuas entre os íons (relaxação cruzada), permitindo que a energia de um íon excitado seja transferida para um íon vizinho que, por sua vez, decai para o estado fundamental de forma não-radiativa<sup>100</sup>. Essa transferência de energia entre íons é uma via de desativação que compete com a emissão de luz, resultando em uma diminuição da intensidade de luminescência. Os gráficos das amostras com 3,0% e 5,0% de  $\text{Er}^{3+}$  claramente demonstram essa supressão na intensidade total de luminescência, especialmente em temperaturas mais baixas, onde o *quenching* térmico ainda não é o fator dominante. Para a amostra de 5,0% de Er, a luminescência é a que apresenta maior taxa de supressão indicando que a concentração de dopante está bem acima do valor ideal, onde o *quenching* por concentração é o principal fator limitante.



A termometria por luminescência, em sua forma mais robusta, é frequentemente baseada na razão das intensidades de luminescência (LIR) de duas bandas de emissão termicamente acopladas. Para íons de terras raras, a população de elétrons em dois níveis termicamente acoplados de energia segue a distribuição de Boltzmann, o que é a base para a expressão do LIR:

$$\text{LIR} = \frac{I_1}{I_2} = C \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1)$$

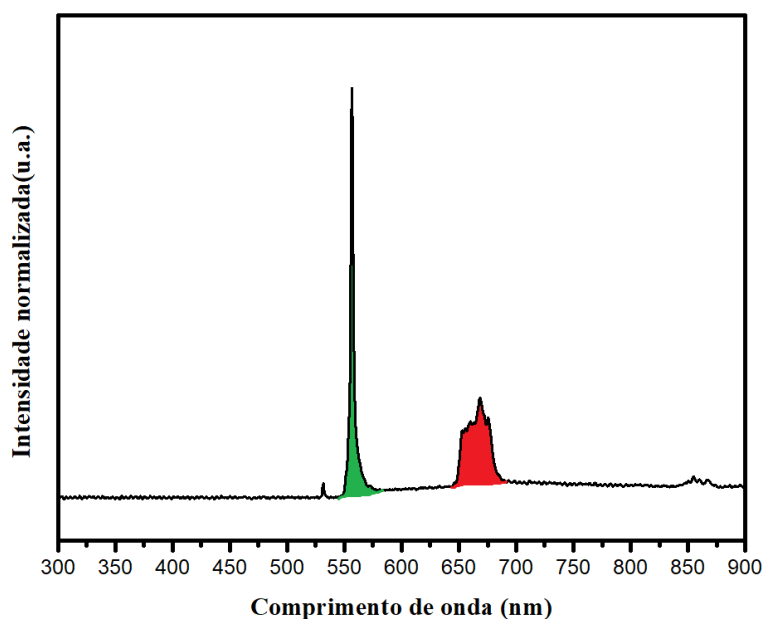
onde  $I_1$  e  $I_2$  são as intensidades integradas das bandas de emissão,  $C$  é uma constante dependente de fatores como a probabilidade de transição,  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os dois níveis termicamente acoplados,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. Para o íon  $\text{Er}^{3+}$ , as transições do nível  $^2\text{H}_{11/2}$  (~525 nm) e  $^4\text{S}_{3/2}$  (~550 nm) são as mais utilizadas para o LIR, devido à pequena diferença de energia entre eles, permitindo que a população de ambos os níveis se equilibre termicamente<sup>100,101</sup>. No entanto, o espectro apresentado não evidencia a banda correspondente à transição do nível  $^2\text{H}_{11/2}$ , o que indica que a relação de acoplamento térmico entre as bandas de 558 nm ( $^4\text{S}_{3/2}$ ) e 668 nm ( $^4\text{F}_{9/2}$ ) não é termicamente acoplada. A diferença de energia entre os níveis  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$  é substancialmente maior, o que impede que a população de elétrons entre eles seja regida pela distribuição de Boltzmann. Portanto, a razão de intensidades entre estas duas bandas não é proporcional à temperatura absoluta do sistema.

Para níveis não termicamente acoplados, o ajuste pode ser feito com uma equação arbitrária (2).

$$\text{LIR} = a + b \cdot T \quad (2)$$

Então, a termometria por luminescência foi baseada na Razão de Intensidade de Luminescência (LIR) de duas bandas de emissão do íon  $\text{Er}^{3+}$ : a banda na região do verde, com pico em aproximadamente 558 nm, atribuída à transição  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , e a banda na região do vermelho, com pico em aproximadamente 668 nm, correspondente à transição  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Para cada espectro obtido em uma temperatura específica, as intensidades integradas (ou seja, as áreas sob os picos) (Figura 27) das duas bandas foram calculadas.

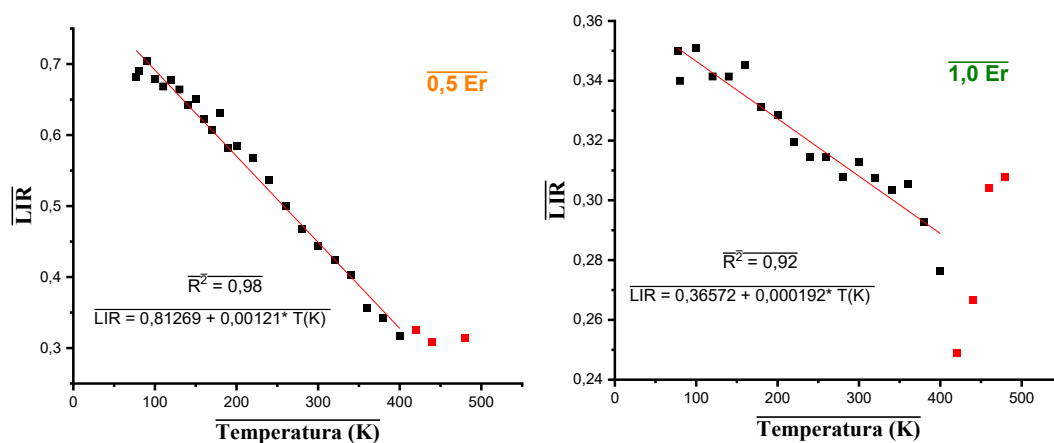
**Figura 27** - Espectro de emissão com as áreas demarcadas para as transições  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (verde) e a (vermelho) correspondente à transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$

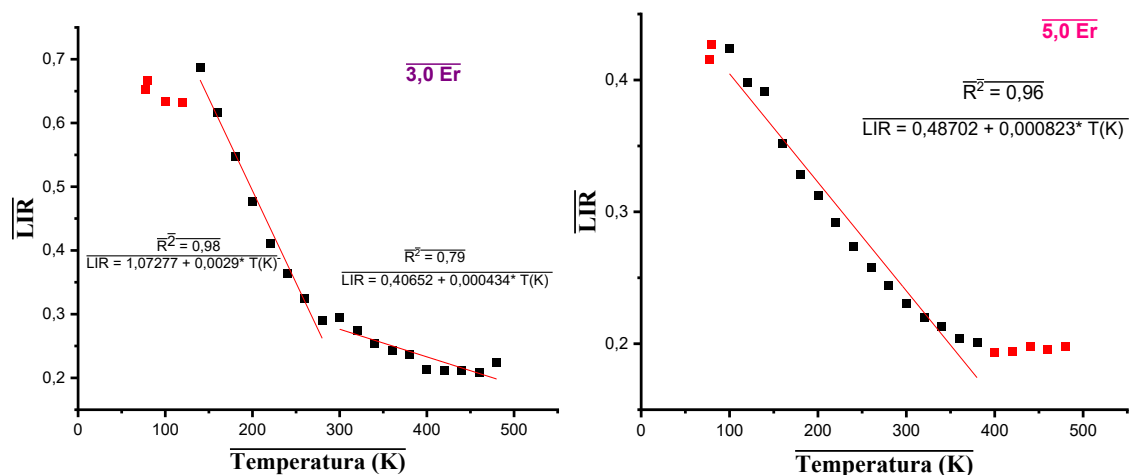


Fonte: a autora

A razão entre a intensidade integrada da banda na região do verde e região do vermelho foi então determinada para cada temperatura, fornecendo o valor de LIR. Os gráficos de LIR x Temperatura são apresentados na Figura 28.

**Figura 28** - LIR vs Temperatura para os materiais obtidos de  $Sr_2CeO_4$  dopados com 1,2 %Yb e x% Er (x = 0,5%; 1,0%, 3,0% e 5,0%).

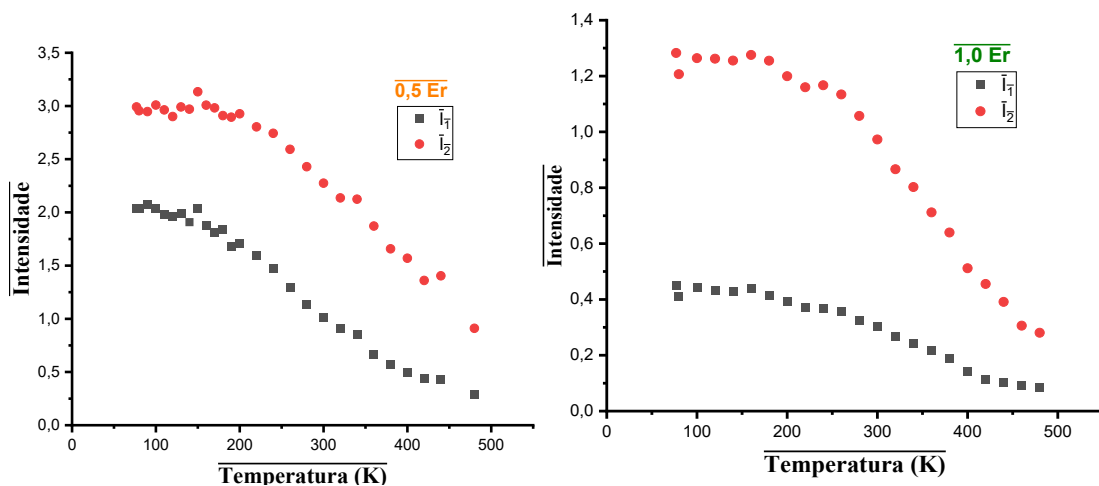


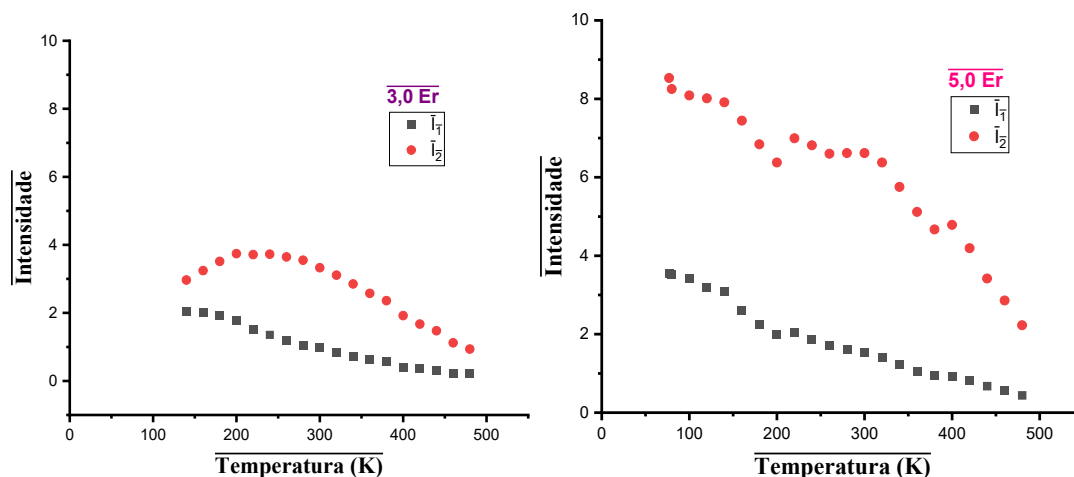


Fonte: a autora

Para uma compreensão aprimorada dos dados de LIR (Relação de Intensidade de Luminescência) apresentados na Figura 28, foram gerados os gráficos da Figura 29. Nestes, detalha-se a Intensidade da banda 1 ( $I_1$ ) e a Intensidade da banda 2 ( $I_2$ ) em função da temperatura, fornecendo as informações primárias que sustentam a análise da relação de intensidade. Na Figura 28, onde são apresentados gráficos da Intensidade da banda 1 ( $I_1$ ) e da Intensidade da banda 2 ( $I_2$ ) *versus* a Temperatura.

**Figura 29** - Gráficos das intensidades  $I_1$  e  $I_2$  *versus* Temperaturas para as amostras de  $Sr_2CeO_4$  dopadas com 1,2% Yb e x%(Er) (x = 0,5%; 1,0%; 3,0% e 5,0%).





Nos gráficos apresentados na Figura 29, observa-se que para todas as diferentes concentrações de  $\text{Er}^{3+}$  investigadas, a intensidade de ambas as bandas (verde e vermelha) diminui consistentemente à medida que a temperatura aumenta. Este comportamento é um indicativo de *quenching* térmico, processo onde o aumento da energia térmica promove a desativação não-radiativa dos estados excitados. Além disso, para as amostras com concentrações mais baixas de  $\text{Er}^{3+}$  (0,5% e 1,0%), a intensidade da banda na região do verde é visivelmente maior que a da banda na região do vermelho em quase toda a faixa de temperatura, e ao aumentar-se a concentração, a diferença de intensidade entre as duas bandas diminui relativamente.

Nota-se também o impacto da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  nas intensidades de emissão, onde a intensidade máxima absoluta de ambas as bandas (verde e vermelha) é mais alta nas amostras com concentrações de 3,0% e 5,0% de  $\text{Er}^{3+}$ . Conforme a concentração de  $\text{Er}^{3+}$  aumenta para 3,0% e 5,0%, as intensidades máximas de luminescência de ambas as bandas diminuem de forma notável. Este declínio é uma evidência do *quenching* por concentração, onde o excesso de íons  $\text{Er}^{3+}$  na rede favorece interações (como as relaxações cruzadas) que competem com a emissão de luz, reduzindo a eficiência de luminescência.

Os gráficos de LIR (Figura 28) confirmam essa tendência geral, mostrando uma diminuição do LIR com o aumento da temperatura em todas as concentrações, o que demonstra que o *quenching* térmico afeta as bandas das regiões do verde e vermelho de maneira diferente, com a banda no verde sendo, em geral, relativamente mais suprimida significativamente em relação à banda do vermelho à medida que a temperatura se eleva.

Nos gráficos da Figura 29, observa-se que a intensidade máxima de luminescência é mais elevada na concentração de 5,0% de  $\text{Er}^{3+}$ , tanto para a banda verde

quanto para a vermelha. Por outro lado, as concentrações de 0,5% e 1,0% de  $\text{Er}^{3+}$  apresentam intensidades absolutas inferiores às de 3,0% e 5,0%. Este comportamento é uma evidência da complexa interação do *quenching* por concentração com a densidade de íons  $\text{Er}^{3+}$ ,<sup>102,98</sup> onde a eficiência de luminescência é maximizada em 5,0%, e concentrações tanto abaixo (0,5% e 1,0%) quanto acima (5,0%) podem ter fatores limitantes que reduzem a intensidade total emitida. Essa variação na intensidade absoluta é diretamente refletida na magnitude do LIR, onde se observa que seus valores não seguem uma tendência simples com a concentração, sendo, por exemplo, maiores para 0,5% e 3,0% e menores para 1,0% e 5,0%. Isso indica que o *quenching* por concentração afeta as intensidades das bandas verde e vermelha de forma diferencial e não linear, resultando em uma intensidade da emissão verde que é relativamente mais impactada, ou menos impactada, pelo aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  do que a intensidade da emissão vermelha em certas dopagens. Onde o LIR se estabiliza em altas temperaturas, sugere-se que o *quenching* diferencial entre as duas bandas se torna menos pronunciado, ou que ambas as intensidades decaem de forma proporcionalmente semelhante. A variabilidade na inclinação das curvas de LIR entre as diferentes concentrações é um reflexo das diferentes maneiras como o *quenching* por concentração interage com o *quenching* térmico, afetando a sensibilidade do material à temperatura.

É crucial salientar que, embora a termometria LIR clássica se baseie na relação de Boltzmann entre níveis de energia termicamente acoplados (como os níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ ), os níveis  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$  não se enquadram nessa condição. A grande diferença de energia entre eles impede que suas populações se mantenham em equilíbrio térmico. No entanto, conforme abordado por WADE *et.al*<sup>100</sup>, a utilização da razão de intensidades de níveis não acoplados termicamente é uma abordagem válida e crescente para a termometria, pois a dependência da intensidade de emissão de cada nível com a temperatura pode ser drasticamente diferente, como descrito por LIU *et.al*<sup>104</sup>. Neste caso, o LIR atua como um “parâmetro de sensor” que reflete as diferentes taxas de *quenching* térmico das duas transições, permitindo a calibração da temperatura.

Para quantificar o desempenho do sensor, a sensibilidade termométrica foi determinada. A sensibilidade, que mede a taxa de mudança do parâmetro de sensor (LIR) com a temperatura, foi calculada a partir da derivada numérica de uma curva de ajuste aplicada aos dados experimentais de FIR. A sensibilidade absoluta ( $S_a$ ) e a sensibilidade relativa ( $S_r$ ) são definidas por:

$$S_a = \left| \frac{d(FIR)}{dT} \right| \quad (2)$$

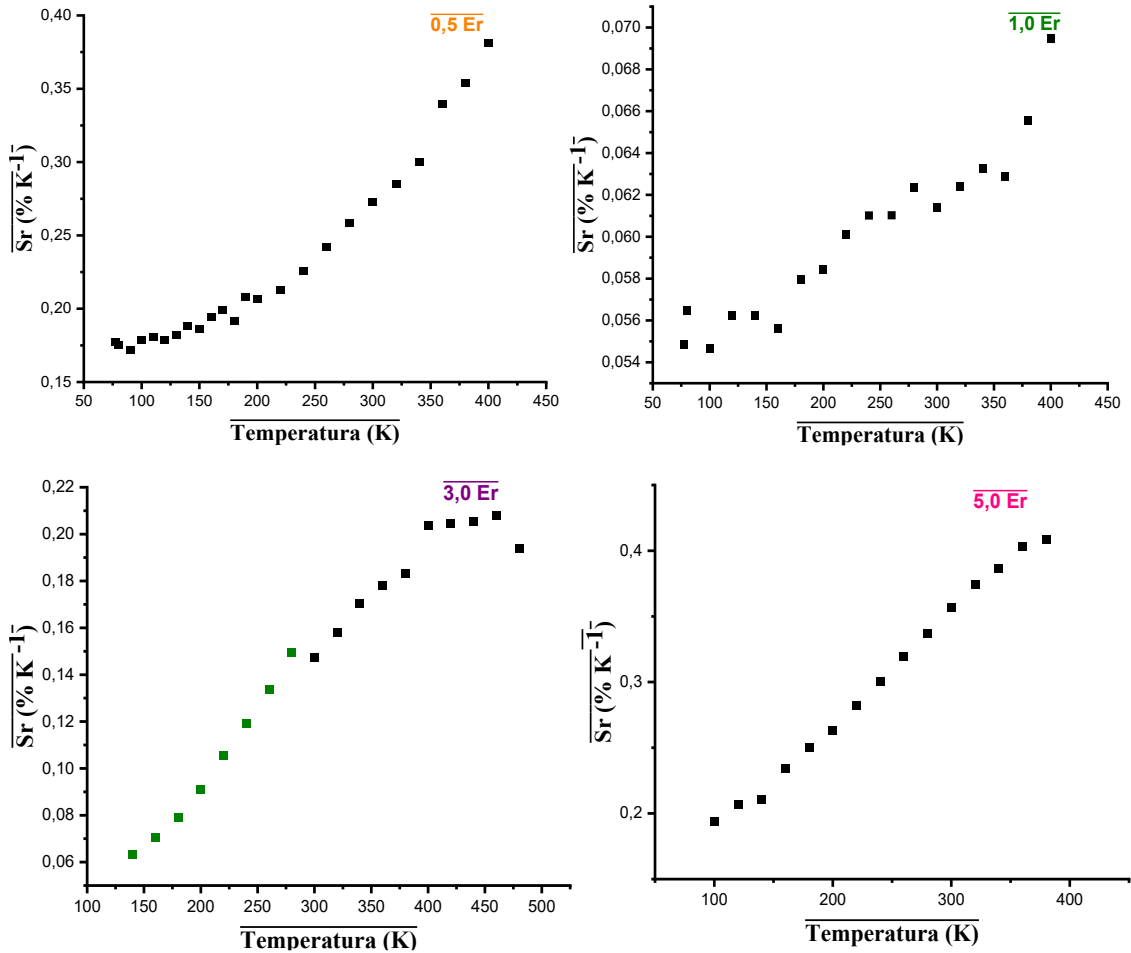
e

$$S_r = \frac{1}{LIR} \left| \frac{d(LIR)}{dT} \right| * 100\% \quad (3)$$

$$S_r = \frac{1}{LIR} |b| * 100\% \quad (4)$$

A Figura 30 ilustra a variação das sensibilidades com a temperatura, revelando um comportamento típico de sensores luminescentes, com um pico de sensibilidade em uma faixa de temperatura específica.

**Figura 30** - Sensibilidade Relativa em função da temperatura para as amostras obtidas do material  $Sr_2CeO_4$  dopadas com 1,2% Yb e x%(Er) (x = 0,5%;1,0%;3,0% e 5,0%).



De maneira geral, observa-se um aumento progressivo de  $S_r$  com a elevação da temperatura em todas as amostras, indicando que a razão de intensidades de emissão se torna mais sensível a variações térmicas conforme o sistema é aquecido.

Para a amostra dopada com 0,5% de  $\text{Er}^{3+}$ , nota-se um crescimento gradual de  $S_r$  desde cerca de  $0,15\% \text{ K}^{-1}$  até aproximadamente  $0,39\% \text{ K}^{-1}$ , com tendência de ascensão contínua até 450 K, sugerindo que essa concentração confere uma boa resposta térmica mesmo em baixas temperaturas. Contudo, o gráfico não exibe um pico definido de sensibilidade, mas sim uma elevação constante, o que pode indicar um comportamento eficiente em uma faixa mais ampla.

Na amostra com 1,0% de  $\text{Er}^{3+}$ , a sensibilidade apresenta valores mais baixos, variando de aproximadamente  $0,054\% \text{ K}^{-1}$  a  $0,069\% \text{ K}^{-1}$ , com crescimento mais discreto. Esse resultado sugere uma menor eficiência térmica nesta concentração, indicando que o aumento da dopagem para 1,0% pode ter introduzido efeitos de supressão de sensibilidade, como relaxações cruzadas ou saturação de estados intermediários, limitando a resposta do sensor.

Para 3,0% de  $\text{Er}^{3+}$ , há uma resposta intermediária: a curva  $S_r$  cresce de maneira quase linear entre 100 K e 500 K, atingindo cerca de  $0,21\% \text{ K}^{-1}$ , mas com uma possível tendência de estabilização nas temperaturas mais altas, onde esse comportamento sugere que o sistema se aproxima de um valor limite de sensibilidade a partir de certa faixa térmica.

Por fim, a amostra com 5,0% de  $\text{Er}^{3+}$  exibe a maior sensibilidade relativa absoluta dentre todas, partindo de aproximadamente  $0,19\% \text{ K}^{-1}$  e atingindo valores superiores a  $0,42\% \text{ K}^{-1}$ . O crescimento é quase linear, sem indicativo claro picos, evidenciando que, apesar do alto teor de dopante, o material permanece altamente responsivo à temperatura — um efeito que pode ser atribuído à eficiente separação energética dos níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ , sem ocorrência significativa de *quenching*.

Comparando-se as quatro concentrações de dopagem de  $\text{Er}^{3+}$  estudadas, observa-se que os maiores valores de  $S_r$  são obtidos para os extremos de dopagem (0,5% e 5,0%), enquanto as concentrações intermediárias (1,0% e 3,0%) apresentam respostas mais limitadas. O fato de não se observarem picos bem definidos de sensibilidade em nenhuma das curvas sugere que os sensores analisados operam de forma eficiente em faixas amplas de temperatura, o que pode ser vantajoso para aplicações práticas.

Para contextualizar esses resultados, a Tabela 9 compara os parâmetros de desempenho das amostras preparadas neste trabalho,  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ : 1,2%  $\text{Yb}^{3+}$  / X % Er, com os de outros nanotermômetros dopados com  $\text{Er}^{3+}$  encontrados na literatura. É possível observar que a sensibilidade máxima dos materiais **1 a 4** ( $\sim 0,42\% \text{ K}^{-1}$ ) se posiciona em

uma faixa competitiva. Por exemplo, nanotermômetros de  $\text{Sr}_2\text{LuF}_7$  codopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  podem alcançar sensibilidades de até  $0,85\% \text{ K}^{-1}$  na faixa de 298 - 323 K<sup>105</sup>, e o  $\text{NaYF}_4$  tri-dopado com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  pode atingir  $2,17\% \text{ K}^{-1}$  em uma ampla faixa de temperatura<sup>106</sup>. Essa comparação ressalta que, apesar do excelente desempenho dos materiais desenvolvidos neste trabalho, a otimização da sensibilidade pode ser explorada por meio de ajustes na concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  ou ainda pela variação da matriz hospedeira.

**Tabela 9** - Parâmetros de desempenho de nanotermômetros dopados com  $\text{Er}^{3+}$

Material	Dopagem ( $\text{Er}^{3+}$ )	Faixa de Temperatura (K)	Sensibilidade Relativa Máxima ( $\% \text{ K}^{-1}$ )	Referência
(1) $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$	1,2% $\text{Yb}^{3+}$ / 0,5% Er	77 - 480	~0,39	-
(2) $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$	1,2% $\text{Yb}^{3+}$ / 1,0% Er	77 - 480	~0,069	-
(3) $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$	1,2% $\text{Yb}^{3+}$ / 3,0% Er	77 - 480	~0,21	-
(4) $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$	1,2% $\text{Yb}^{3+}$ / 5,0% Er	77 - 480	~0,42	-
$\text{Sr}_2\text{LuF}_7$	$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	298 - 323	~0,85	Li, J.; <i>et.al.</i> 2020 <sup>105</sup>
$\text{NaYF}_4$	$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	285 - 673	~2,17	Li, X. <i>et.al.</i> 2018 <sup>106</sup>
$\text{NaGdF}_4$	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	303 - 548	~0,43	ZHANG, X. <i>et.al.</i> 2020 <sup>107</sup>
$\text{SrF}_2$	$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	298 - 373	~1,1	OUELLET,S. <i>et.al.</i> 2019 <sup>108</sup>

Fonte: a autora

Assim, analisando-se os dados obtidos para o estudo de termometria, pode-se afirmar que embora a maior intensidade absoluta de luminescência seja observada para a amostra dopada com 3,0% de  $\text{Er}^{3+}$ , os valores mais elevados de sensibilidade relativa ( $S_r$ ) foram obtidos para as concentrações de 0,5% e 5,0%. Isso é explicado pelo fato de que a sensibilidade relativa não está diretamente relacionada à intensidade emitida,<sup>109,110,111</sup> mas sim à taxa de variação da razão de intensidades (LIR) com a temperatura. Portanto, enquanto a dopagem de 3,0% otimiza a eficiência luminosa (ideal para aplicações onde intensidade forte é desejável, como por exemplo bioimagem e dispositivos emissores), as concentrações de 0,5% e 5,0% apresentam maior capacidade de resposta térmica (são



mais sensíveis a pequenas variações de temperatura), sendo mais adequadas para aplicações em termometria óptica.

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSÕES

A investigação das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do óxido complexo  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  dopado com íons de terras raras,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , foi conduzida com sucesso. Observou-se, por meio da técnica de Difração de Raios X, a obtenção de uma matriz hospedeira de interesse (fase luminescente –  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ ) na fase cristalina ortorrômbica e em maior quantidade como também a presença de compostos indesejados, como  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{SrCeO}_3$  em quantidades menores. Complementarmente, a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) confirmou a formação das ligações químicas características do óxido complexo, atestando a pureza e a estabilidade da fase cristalina luminescente do material.

No que tange às aplicações em conversão de espectro, o material demonstrou um notável potencial. A co-dopagem com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  possibilita a conversão ascendente (*Upconversion*), na qual a absorção de fótons de baixa energia na região do infravermelho próximo (NIR), em torno de 980 nm, pelo íon sensibilizador  $\text{Yb}^{3+}$  leva à emissão de fótons de alta energia na região visível (verde e vermelha) pelo  $\text{Er}^{3+}$ . Essa capacidade é de grande relevância para a otimização de células solares de silício, que são ineficientes na absorção de radiação NIR. Além disso, constatou-se a viabilidade para a conversão descendente (*Downconversion*), pois a matriz hospedeira possui uma banda de absorção intensa no ultravioleta (UV), sendo capaz de absorver radiação UV de alta energia e transferir essa energia para o  $\text{Er}^{3+}$ , que a converte em luz visível aproveitável. Tais mecanismos posicionam o material como um candidato promissor melhorar a eficiência de células solares ampliando a gama de comprimentos de onda utilizáveis, que é o principal foco deste trabalho.

Em uma aplicação complementar, verificou-se que o material também exibe um desempenho robusto como sensor de temperatura por luminescência. A luminescência do  $\text{Er}^{3+}$  é fortemente sensível a variações térmicas, manifestando um pronunciado *quenching* com o aumento da temperatura. A análise da Razão de Intensidade de Luminescência (LIR) entre as emissões verde e vermelha demonstrou que, mesmo utilizando níveis não acoplados termicamente, a FIR varia de forma previsível com a temperatura, o que valida a sua aplicação termométrica.

A sensibilidade relativa máxima, um dos parâmetros mais relevantes para a performance do sensor, atingiu valores de aproximadamente 0,42% K<sup>-1</sup> em torno de 380 K para a amostra com 0,5% de Er<sup>3+</sup>, evidenciando uma alta precisão do sensor na faixa de temperatura estudada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2006.
- <sup>2</sup> HAXEL, G. B.; HEDRICK, J. B.; ORRIS, G. J.; STAUFFER, P. H.; HENDLEY, J. W. II. **Rare Earth Elements: Critical Resources for High Technology**. USGS Fact Sheet 087-02, 2002.
- <sup>3</sup> VAN GOSEN, B. S.; VERPLANCK, P. L.; SEAL, R. R. II; LONG, K. R.; GAMBOGI, J. **Rare-Earth Elements**, USGS Professional Paper 1802-O, 2017.
- <sup>4</sup> VALYAVANTHAN, P. et al. Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact. **Resources, MDPI**, 2014.
- <sup>5</sup> USGS. **Rare Earths Statistics and Information**. National Minerals Information Center, 2025.
- <sup>6</sup> LIU, S. et al. Global rare earth elements projects: New developments and supply chains. **Ore Geology Reviews**, v. 157, 105428, 2023.
- <sup>7</sup> ECO-FRIENDLY RARE EARTH ELEMENT SEPARATION: A bioinspired solution to an industry challenge. **Phys.org**, 2025. Disponível em:> <https://phys.org/news/2025-03-eco-friendly-rare-earth-element.html> [Acesso em Jun. 2025].
- <sup>8</sup> Chromatographic Separation of Rare Earth Elements as MGDA Complexes on Anion Exchange Resins. **MDPI**, volume 13, n. 3, p. 600, 2023.
- <sup>9</sup> CASTOR, S. B.; JORDENS, A. Rare Earth Elements. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2014.
- <sup>10</sup> MUKHIN, N. O. et al. Near-IR Luminescence of Rare-Earth Ions (Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>) in Titanate–Germanate Glasses under Excitation of Yb<sup>3+</sup>. **Materials**, v. 13, n. 21, p. 4880, 2020.
- <sup>11</sup> BERWAL, U.; SINGH, V.; SHARMA, R. Effect of Ce<sup>4+</sup>→Ce<sup>3+</sup> conversion on the structural and luminescence properties of Ce<sup>4+</sup> doped Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore oxide. **Journal of Luminescence**, v. 257, p. 119687, mai. 2023.
- <sup>12</sup> DU, J. et al. Research status of rare-earth-ion-doped infrared laser. **Frontiers in Physics**, v. 10, p. 950550, 2022.
- <sup>13</sup> AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 139-173, 2004.
- <sup>14</sup> POLLNAU, M.; GAMELIN, S.; LUTHYS, S.; WEBER, H. P. Power dependence of upconversion luminescence in Yb<sup>3+</sup>-doped laser materials. **Physical Review B**, v. 61, n. 21, p. 14320-14327, 2000..

- 
- <sup>15</sup> LIU, X.; SUN, Y.; SMITH, A. M.; NIE, S. Nanochemistry and nanomedicine for nanoparticle-based diagnostics and therapy. **Nature Materials**, v. 13, n. 10, p. 763–771, 2014..
- <sup>16</sup> BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- <sup>17</sup> KWAK, J. H.; GORTE, R. J.; CHOI, Y. XPS studies of ceria-zirconia mixed oxides. **Journal of Catalysis**, v. 200, n. 1, p. 160-165, 2001.
- <sup>18</sup> LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. New York: Springer, 2006.
- <sup>19</sup> TURRO, N. J.; RAMAMURTHY, V.; SCAIANO, J. C. **Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction**. Sausalito: University Science Books, 2009.
- <sup>20</sup> CUGNASCA, Beatriz S.; SANTOS, Alcindo A. dos. Fluorescência: princípios e algumas aplicações. In: **Anais do Programa de Mestrado Profissional em Tecnologia Química e Bioquímica – 9º Workshop do Programa**, 13 dez. 2021. Instituto de Química da USP, São Paulo, 2021.
- <sup>21</sup> CUGNASCA, Beatriz S.; SANTOS, Alcindo A. dos. Fluorescência: princípios e algumas aplicações. In: **Anais do Programa de Mestrado Profissional em Tecnologia Química e Bioquímica – 9º Workshop do Programa**, 13 dez. 2021. Instituto de Química da USP, São Paulo, 2021.
- <sup>22</sup> BÜNZLI, J.-C. G. et al. Spectral intensities of f–f transitions. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Amsterdam: Elsevier, 1998. v. 25, cap. 167, p. 101–264.
- <sup>23</sup> HATANAKA, M.; YABUSHITA, S. Theoretical study on the f–f transition intensities of lanthanide trihalide systems. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 45, p. 12615–12625, set. 2009.
- <sup>24</sup> LIU, G.; JACQUIER, B. (Eds.). **Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials**. Berlin: Springer, 2009.
- <sup>25</sup> TOMAR, S.; MISHRA, N. K.; KESARWANI, V.; RAI, V. K.; KUMAR, K.; CHIKKADASAPPA, C. Dual-mode light emission and dynamic studies of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-doped NaLaMoO<sub>4</sub> phosphor for optical thermometry operating from cryogenic to above room temperatures. **ACS Applied Optical Materials**, v. 1, n. 9, p. 640–650, 2023.
- <sup>26</sup> REDDY, L. P.; MURTHY, V. S. R.; SRINIVASAN, A. Optical properties of erbium ions in different host materials: Applications in photonics. **Journal of Luminescence**, v. 98, n. 2, p. 169–179, 2002.
- <sup>27</sup> RAO, S. V.; JOSHI, C. P.; JAIN, M. Upconversion luminescence of Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> co-doped materials for photonic applications. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 8, p. 791–802, 2015.

- <sup>28</sup> SILVA, L. E. G.; MACEDO, Z. S. Energy transfer and upconversion processes in Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> co-doped systems: A review. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 9, p. 1805–1812, 2011.
- <sup>31</sup> CIE. **CIE 1931 Standard Colorimetric System**. Vienna: Commission Internationale de l'Éclairage, 1931.
- <sup>32</sup> GOLDSCHMIDT, J. C.; FISCHER, S. Upconversion for photovoltaics – a review of materials, devices and concepts for performance enhancement. **Advanced Optical Materials**, v. 3, n. 4, p. 427–454, abr. 2015.
- <sup>33</sup> FENG, J.; SCHMIDT, T. W. et al. Photochemical Upconversion. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 74, p. 145–168, jan. 2023.
- <sup>34</sup> HILÁRIO, E. G. **Desenvolvimento de materiais luminescentes com terras raras: aplicações em iluminação de estado sólido e segurança**. 2023. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023. Disponível em: [https://teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-07062023-141415/publico/EloisaGaribaldeHilario\\_Simplificada.pdf](https://teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-07062023-141415/publico/EloisaGaribaldeHilario_Simplificada.pdf). Acesso em: 19 jun. 2025.
- <sup>35</sup> CHEN, G.; LIU, Y. **Upconversion Nanomaterials: From Fundamentals to Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2017.
- <sup>36</sup> WEGH, R. T.; MEIJERINK, A.; BLASSE, G. Quantum cutting by cascade emission in GdF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>. **Journal of Luminescence**, v. 82, n. 2-3, p. 263-268, 1999.
- <sup>37</sup> PIPER, J. A.; WEGH, R. T.; BLASSE, G. Quantum cutting phosphors for solid state lighting. **Journal of Luminescence**, v. 118, n. 1, p. 1-8, 2006.
- <sup>38</sup> QIU, H.; YANG, C.; SHAO, W.; DAMASCO, J.; WANG, X.; ÅGREN, H.; PRASAD, P. N.; CHEN, G. Enhanced Upconversion Luminescence in Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>-Codoped Fluoride Active Core/Active Shell/Inert Shell Nanoparticles through Directed Energy Migration. **Nanomaterials**, v. 4, n. 1, p. 55–68, jan. 2014.
- <sup>39</sup> DONG, H.; SUN, L.; WANG, Y.; XIAO, J.; TU, D.; CHEN, X.; YAN, C. Photon upconversion in Yb<sup>3+</sup>–Tb<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>–Eu<sup>3+</sup> activated core/shell nanoparticles with dual-band excitation. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, p. 4186–4192, mar. 2016.
- <sup>40</sup> ZHAO, J. W.; SHI, D. M.; ZHAO, Y. G.; KONG, X. G. et al. Influence of Sensitizer Concentration on the Upconversion Luminescence of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> Nanoparticles. **Advanced Materials Research**, v. 510, p. 609–613, abr. 2012.
- <sup>41</sup> ZHANG, H.; LI, X.; CHENG, Z.; MA, D.; LIU, J. Highly efficient upconversion luminescence of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped NaYF<sub>4</sub> nanoparticles sensitized by Ce<sup>3+</sup> ions. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 10, p. 2200-2204, 2011.
- <sup>42</sup> SRIVASTAVA, A. M.; SHARMA, S.; BHAUMIK, S. Synthesis and luminescence of Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>. **Journal of Luminescence**, v. 81, n. 2, p. 173-176, 1999.
- <sup>43</sup> TALEWAR, R. A., Singh, M. R., Patel, A. K., Tiwari, R. U., Gaikwad, V. M. (e outros). Sensitizing visible and near-infrared lanthanide (Ln<sup>3+</sup> = Er<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>) luminescence within a semiconductor Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> host. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34, artigo nº 2209 (2023).
- <sup>44</sup> KREMERS, M.; MAAZ, K.; ABID, M.; RAHMAN, S. Synthesis and characterization of Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> nanophosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 543, p. 19-23, 2012.

- 
- <sup>45</sup> SUN, J.; ZHOU, Y.; SUN, X.; LI, W. Luminescent properties of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  prepared by high temperature solid state reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 374, n. 1-2, p. 114-117, 2004.
- <sup>46</sup> LIANG, X.; LIANG, C.; LI, S.; WANG, H.; MA, H. Luminescent properties of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  synthesized by solid state reaction. **Journal of Luminescence**, v. 118, n. 1, p. 162-166, 2006.
- <sup>47</sup> LI, C.; LIN, C. C. Energy transfer from  $\text{Ce}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 557, p. 185-188, 2013.
- <sup>48</sup> MARTINS, A. P.; SOUZA, L. T.; PEREIRA, C. F. Propriedades ópticas de materiais fotoluminescentes baseados em terras raras: aplicações em biossensores, bioimagens e dispositivos de iluminação. **Journal of Luminescence**, v. 180, p. 142-150, 2021.
- <sup>49</sup> LI, Y.; ZHU, Y.; ZHAO, Y.; TANG, G. Preparation and luminescent properties of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  by Pechini method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1-2, p. 481-484, 2009.
- <sup>50</sup> WANG, J.; SUN, M.; ZHANG, H.; DING, J.; GUO, N. Synthesis and luminescent properties of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphors by combustion method. **Journal of Luminescence**, v. 155, p. 245-249, 2014.
- <sup>51</sup> SANTOS, T. M.; RIBEIRO, S. J. L.; CESTARI, A. R. Influência do método de síntese nas propriedades estruturais e ópticas de fosfatos luminescentes dopados com terras raras. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 12, p. 5128-5140, 2020..
- <sup>52</sup> GUPTA, S. K.; GOSWAMI, N.; SINGH, S.; KAUR, J.; KAMNA, R. Bluish white emitting  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  and red emitting  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles: optimization of synthesis parameters, characterization, energy transfer and photoluminescence. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 38, p. 7054–7063, 2013.
- <sup>53</sup> ZHAI, Y.-Q. et al. Synthesis of Metal Ion Doped  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  by Hydrothermal Method and Its Luminescent Properties. **Asian Journal of Chemistry**, v. 26, n. 15, p. 4767–4770, jul. 2014.
- <sup>54</sup> MONIKA, D. L. et al. Synthesis and photoluminescence properties of a novel  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Dy}^{3+}$  nanophosphor with enhanced brightness by  $\text{Li}^+$  co-doping. **RSC Advances**, v. 4, p. 38655–38662, 2014.
- <sup>55</sup> RAO, C. A. A.; KUMAR, K. R.; BABU, S. R.; RAO, A. V. Characterization and photoluminescence of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ . **Advanced Materials Letters**, v. 3, n. 5, p. 415–418, 2012.
- <sup>56</sup> YANG, X. et al. Preparation and characterisation of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Eu}$  rare earth luminescent material by high temperature mechano-chemical method. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 32, n. 10, p. 1066–1070, 2016.
- <sup>57</sup> TRUPKE, T.; GREEN, M. A.; RICHARDS, B. S. Efficiency enhancement of solar cells by the upconversion of sub-band-gap light. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 9, p. 748-757, 2007.
- <sup>58</sup> RICHARDS, B. S.; TRUPKE, T. Luminescent down-converting layers for improved crystalline silicon solar cell efficiency. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 12, p. 123101, 2006.

- 
- <sup>59</sup> GUO, M. et al. Synthesis and luminescence properties of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphors for solid-state lighting. **Luminescence**, v. 37, n. 5, p. 795–802, 2022.
- <sup>60</sup> LI, S. H.; HUANG, F.; ZHAO, S. W.; ZHAO, Z. W.; GAO, Y. X.; WANG, Y. Recent progress in phosphors for white light-emitting diodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 745, p. 639–654, 2018.
- <sup>61</sup> ZHANG, X.; LI, Y. Optical Properties of Biological Tissues: Fundamentals and Applications. In: **Optical Imaging and Spectroscopy**. Cham: Springer, 2020. p. 1–25.
- <sup>62</sup> LIU, J.; WANG, H.; ZHANG, T. Quantitative Evaluation of Near-Infrared Light Attenuation in Biological Tissues. **Journal of Biomedical Optics**, Cham, v. 28, n. 4, p. 041005, 2023.
- <sup>63</sup> HAASE, M.; SCHÄFER, H. Upconverting nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 26, p. 5808–5829, 2011.
- <sup>64</sup> YIN, Z. et al. Upconversion nanophosphors for display and lighting applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 33, p. 4775–4789, 2013.
- <sup>66</sup> ZHANG, X. et al. Upconversion nanoparticles for photodynamic therapy and other cancer therapeutics. **Theranostics**, v. 3, n. 5, p. 317–330, 2013.
- <sup>67</sup> HONGSHENG, L. Application of rare earth upconversion luminescent material in anti-counterfeiting technologies. **Applied and Computational Engineering**, v. 136, p. 106–116, mar. 2025.
- <sup>68</sup> PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US Patent no. 3330697, 1963. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/72/c2/eb/b008578cda0646/US3330697.pdf>. Acesso em: 14 jan. 2025.
- <sup>69</sup> PERCÍLIA, G. G.; ROCHA, L. A.; ESBENSHADE, J.; SCHIAVON, M. A.; FERRARI, J. L. The effect of silver on obtaining pure phase of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  for white color emission using citrate as precursor. **Journal of Luminescence**, v. 194, p. 474–479, 2018..
- <sup>70</sup> FERRARI, J. L.; GUIMARÃES, L.; ROCHA, L. A. et al.  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ : Electronic and structural properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 608, p. 73–78, 2014.
- <sup>71</sup> LU, C. H.; CHEN, C. T. Luminescent characteristics and microstructures of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  phosphors prepared via sol-gel and solid-state reaction routes. **J. Sol. Gel Sci. Technol.**, v. 43, p. 179–185, 2007.
- <sup>72</sup> BARRETO, M. F. S. et al. Structural and Optical Properties of Samarium Doped  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  via Solid State Reaction Method. **Research & Reviews: Journal of Pure and Applied Physics**, v. 7, n. 1, p. 1–6, 2018.
- <sup>73</sup> WANG, Y. et al. Figure S1: FTIR-ATR spectrum of the  $\text{Ce}(\text{O}i\text{Pr})_4$  concentrate in the range 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . **RSC Advances**, v. 8, n. 67, p. 38622–38630, 2018.
- <sup>74</sup> VARGAS, A. M. M. et al. FT-IR studies of cerium oxide nanoparticles and natural zeolite materials. **Revista Facultad de Ingeniería**, n. 76, p. 47–56, 2015.

- 
- <sup>75</sup> UKARE, R. S. et al. PL properties of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  for solid state lighting prepared by precipitation method. **Journal of Fluorescence**, v. 26, n. 3, p. 791–806, 2016.
- <sup>76</sup> PMC. Thermally stable  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{SrCeO}_3$  single-phase white phosphor with  $\text{Y}^{3+}$  sensitization for fabricating wLEDs. **Scientific Reports**, v. 15, p. 24205, 2025.
- <sup>77</sup> TSUCHIYA, B. et al. Optical absorption of Yb-doped  $\text{SrCeO}_3$  by electron irradiation. **Physica Status Solidi (c)**, v. 2, n. 1, p. 204–207, 2005.
- <sup>78</sup> GOMES, J.; PIRES, A. M.; SERRA, O. A. Morphological study of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  blue phosphor with fine particles. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 706–708, 2004.
- <sup>79</sup> FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; SERRA, O. A.; DAVOLOS, M. R. Luminescent and morphological study of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  blue phosphor prepared from oxalate precursors. **Journal of Luminescence**, v. 131, p. 25–29, 2011.
- <sup>80</sup> WANG, Y.; OHMI, T. Upconversion luminescence and energy transfer mechanism in  $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  co-doped  $\text{LaPO}_4$  nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 11, p. 114303, 2005.
- <sup>82</sup> ZHANG, Y. et al. Enhanced red emission from  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Er}^{3+}$  phosphors under near-infrared excitation. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 19, p. 635–639, 2008.
- <sup>86</sup> SINGH, A. K.; SHAHI, P. K.; RAI, S. B.; ULLRICH, B. Host matrix impact on  $\text{Er}^{3+}$  upconversion emission and its temperature dependence. **RSC Advances**, v. 5, p. 16067–16073, 2015.
- <sup>87</sup> HENDERSON, B.; BARTRAM, R. H. **Crystal Field Engineering of Solid State Laser Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- <sup>89</sup> SILVA, R. et al. Influence of impurities on the luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  nanophosphors: effect of  $\text{BaCO}_3$ . **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 1–9, 2014.
- <sup>90</sup> DU, H. et al. Upconversion emission of  $\text{Er}^{3+}$  in different host lattices under 980 nm excitation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408–412, p. 734–737, 2006.
- <sup>91</sup> AHRENS, T. J. et al. Non-radiative energy transfer in  $\text{Er}^{3+}$ -doped materials. **Journal of Luminescence**, v. 113, n. 1–2, p. 137–143, 2005.
- <sup>92</sup> LIU, X. et al. Saturation and quenching phenomena in upconversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped materials. **Optics Express**, v. 19, n. 23, p. 21719–21728, 2011.
- <sup>93</sup> RAITZ, R. R.; MEIJERINK, A.; RABOUW, F. T. Radiation trapping and self-quenching analysis in  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . **Optical Materials**, v. 24, n. 1–2, p. 103–109, 2003.
- <sup>94</sup> URGÁ, N.; RUNOWSKI, M.; GRZYB, T. Lanthanide-based nanothermometers for bioapplications: excitation and temperature sensing in optical transparency windows. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 12, n. 24, p. 12218–12248, 2024.
- <sup>95</sup> LEI, F. et al. Luminescent Thermometry Based on Thermally Coupled Levels of  $\text{Er}^{3+}$  in Oxide Hosts. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 232, p. 63–70, 2016.
- <sup>96</sup> BALDA, R. et al. Optical thermometry through the fluorescence intensity ratio of  $\text{Er}^{3+}$  transitions in different hosts. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 123502, 2005.

- <sup>97</sup> WANG, F. et al. Nanoparticle-based upconversion biosensing. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 11, p. 810-819, 2011
- <sup>98</sup> LU, Y.; WANG, J.; WANG, G.; SHI, Z.; JIN, Y.; DENG, C. Upconversion luminescence and temperature sensing characteristics of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel doped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions. **Scientific Reports**, v. 15, p. 10765, 2025.
- <sup>99</sup> JU, D.; GAO, X.; ZHANG, S.; LI, Y.; CUI, W.; YANG, Y.; LUO, M.; LIU, S. Temperature-dependent upconversion luminescence multicolor tuning and temperature sensing of multifunctional  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb/Er@ $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb/Tm microcrystals. **CrystEngComm**, v. 23, p. 3892–3900, 2021.
- <sup>100</sup> WADE, S. A. et al. Luminescent nanothermometry: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 1, p. 343-364, 2011.
- <sup>101</sup> GEITENBEEK, R. G. et al. NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>/SiO<sub>2</sub> Core/Shell Upconverting Nanocrystals for Luminescence Thermometry up to 900 K. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 6, p. 3503-3510, 2017.
- <sup>102</sup> AN, S.; ZHANG, J.; ZHAO, L. Optical thermometry based on upconversion luminescence of Yb<sup>3+</sup>–Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>–Ho<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> phosphors. **Applied Optics**, v. 58, n. 27, p. 7451–7457, 2019.
- <sup>104</sup> LIU, J. et al. Ultrabroadband tuning and fine structure of emission spectra of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped tellurite glasses for luminescence thermometry. **Journal of Luminescence**, v. 228, p. 117621, 2020.
- <sup>105</sup> LI, J. et al. Sr<sub>2</sub>LuF<sub>7</sub>:Yb<sup>3+</sup>–Ho<sup>3+</sup>–Er<sup>3+</sup> upconverting nanoparticles as luminescent thermometers in the first, second, and third biological windows. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 5, p. 4728–4738, 2020.
- <sup>106</sup> LI, X. et al. Tuning the thermal sensitivity of  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> nanothermometers for optimal temperature sensing in OTN-NIR (NIR II/III) biological window. **Nanoscale**, v. 10, n. 14, p. 6422–6430, 2018.
- <sup>107</sup> Zhang, X. et al. Boosted thermometric performance in NaGdF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> upconverting nanorods by Fe<sup>3+</sup> ions doping for contactless nanothermometer based on thermally and non-thermally coupled levels. **Journal of Luminescence**, v. 224, p. 117296, 2020.
- <sup>108</sup> Ouellet, S. et al. Engineering efficient upconverting nanothermometers using Eu<sup>3+</sup> ions. **Nanoscale**, v. 11, n. 4, p. 1957-1964, 2019.
- <sup>109</sup> CHEN, Z. et al. Comparison of three ratiometric temperature readings from the Er<sup>3+</sup> upconversion emission. **Sensors**, v. 20, n. 9, p. 2555, 2020.
- <sup>110</sup> KUMAR, A.; SINGH, S.; KUMAR, P. Eu<sup>3+</sup>-based luminescence ratiometric thermometry. **RSC Advances**, v. 10, n. 20, p. 11759–11767, 2020.
- <sup>111</sup> PATEL, N. et al. Comparative optical thermometry analysis using Na<sub>2</sub>SrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> phosphors. **Nanomaterials**, v. 14, n. 3, p. 316, 2024.



---