

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
Programa de Pós-graduação em Química

THAÍS KARINE DE LIMA REZENDE

NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS BINÁRIOS A BASE DE  $\text{SiO}_2$  E  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  DOPADOS COM  
TERRAS RARAS PARA CONVERSÃO DE ENERGIA VIA *UPCONVERSION* E  
*DOWNSHIFTING*

Uberlândia – MG  
2025

THAÍS KARINE DE LIMA REZENDE

NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS BINÁRIOS A BASE DE  $\text{SiO}_2$  E  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  DOPADOS COM  
TERRAS RARAS PARA CONVERSÃO DE ENERGIA VIA *UPCONVERSION* E  
*DOWNSHIFTING*

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade Federal de Uberlândia  
como requisito parcial para obtenção do título de  
doutora em Química

Áreas de concentração: Ciência dos Materiais:  
Química do Estado Sólido

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari

Uberlândia - MG  
2025



## ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 174, PPGQUI				
Data:	Vinte e oito de julho de dois mil e vinte e cinco	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:30
Matrícula do Discente:	12123QMI005				
Nome do Discente:	Thaís Karine de Lima Rezende				
Título do Trabalho:	Nanopartículas de óxidos binários a base de SiO <sub>2</sub> e Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopados com terras raras para conversão de energia via <i>upconversion</i> e <i>downshifting</i>				
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				
<a href="#">ODS 7</a>	ODS 7 - Energia limpa e acessível: garantir acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos.				

Reuniu-se, de forma por webconferência, de forma remota pelo link [meet.google.com/soo-cfny-sza](https://meet.google.com/soo-cfny-sza), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Sheila Cristina Canobre** e **Miria Hespanhol Miranda Reis** da Universidade Federal de Uberlândia; **Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo**, da Universidade Federal de Viçosa; **Felipe Thomaz Aquino**, da Universidade Federal de Mato Grosso e **Jefferson Luis Ferrari**, orientador da candidata.

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

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

Aprovada.

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

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 28/07/2025, às 17:35, 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 **Sheila Cristina Canobre, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2025, às 17:36, 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 **Miria Hespanhol Miranda Reis, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2025, às 17:37, 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 **Felipe Thomaz Aquino, Usuário Externo**, em 28/07/2025, às 19:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo, Usuário Externo**, em 31/07/2025, às 11:30, 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 **6436169** e o código CRC **334F56F2**.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

R467n  
2025 Rezende, Thais Karine de Lima, 1995-  
Nanopartículas de óxidos binários a base de SiO<sub>2</sub> e Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com terras raras para conversão de energia *via upconversion* e *downshifting* [recurso eletrônico] / Thais Karine de Lima Rezende. - 2025.

Orientador: Jefferson Luis Ferrari.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-graduação em Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2025.5524>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Química. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Nanopartículas. 4. Terras-raras. I. Ferrari, Jefferson Luis, 1980-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

---

Rejane Maria da Silva  
Bibliotecária-Documentalista – CRB6/1925

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Deus, aos meus pais, ao meu esposo Bruno Rezende, ao meu orientador Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari, aos meus familiares, aos meus amigos e companheiros do Grupo de Desenvolvimento de Materiais Inorgânicos com Terras Raras, aos doutores Helliomar Barbosa, Mauro Sardela e Júlio Soares, ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, à própria universidade e seu Instituto de Química e às agências de fomento à educação, ciência e tecnologia, CAPES, PROEX, CAPES PRINT, FAPEMIG e CNPq. Sem eles esse doutorado não seria possível.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, no processo CAPES-PRINT 88887.696886/2022-00, no doutorado sanduíche. A CAPES em especial pela minha bolsa de doutorado durante todos esses anos. Todo o apoio nessas experiências viabilizou minha pesquisa e formação.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Agosto 2021

- ♦ **Participação** - Curso Rápido de Ilustração Científica. grupo de extensão GENT. 02/09/2021
- ♦ **Participação** - I Workshop do Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo. 16/09/2021 a 17/09/2021;
- ♦ **Apresentação de pôster** - I Workshop do Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo. 16/09/2021;
- ♦ **Comunicação Oral** – I Workshop do Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo. 16/09/2021 a 17/09/2021;
- ♦ **Avaliador *ad hoc*** de três projetos de Iniciação Científica do Edital DIRPE Nº 10/2021/FAPEMIG/UFU. 14/10/2021 a 26/10/2021;
- ♦ **Ministração de Palestra** - “Uso de espectroscopia como ferramenta em análises físico-químicas de alimentos. 20/11/2021;
- ♦ **Depósito de Patente de Invenção** - ALVIN, E. A. ; ALVIN, E. A. ; SILVA, A.C.A. ; GALDINO, F. C. A. ; SANTOS, D. M. ; DANTAS, N. O. ; **REZENDE, T. K. L.** ; LUCCA, B. G. ; SILVA, M. V. ; OLIVEIRA, C. J. F. ; BALVEDI, R. P. A. ; RODRIGUES JUNIOR, V. . MICRODISPOSITIVO ANALÍTICO EM PAPEL ASSOCIADO À IMUNOSSENSOR CONTENDO PONTOS QUANTICOS SEMICONDUTORES PARA DETECÇÃO RÁPIDA DA COVID 19. 2021, Brasil.
- ♦ **Artigo publicado: KARINE DE LIMA REZENDE, THAÍS** . SEMIEMPIRICAL STUDY OF DOPING EFFECTS IN SILVER Ag<sup>+</sup> DOPED WURTZITE ZINC OXIDE (ZnO). JOURNAL OF APPLIED OF PHARMACEUTICAL SCIENCE , v. 2021, p. 1, 2021.
- ♦ **Artigo publicado:** Batista, E.A., Silva, A.C.A., de L. **Rezende, T.K.** et al. Modulating the magnetic-optical properties of Zn<sub>1-x</sub>CoxO nanocrystals with x-content. Journal of Materials Research 36, 1657–1665 (2021).
- ♦ **Artigo publicado:** Firmino, E., da Silva Oliveira, L., Martins, F. C. B., S Filho, J. C., Barbosa, H. P., Andrade, A. A., **Rezende, T. K. L.** ... & Ferrari, J. L. (2021). Eu<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing Sr<sup>2+</sup> for application as fingerprinting detector. Optical Materials, 114, 111018.



- ♦ **Artigo publicado:** Batista, E. A., Silva, A. C. A., **de Lima, T. K.**, Guimarães, E. V., da Silva, R. S., & Dantas, N. O. (2021). Effect of the location of Mn<sup>2+</sup> ions in the optical and magnetic properties of ZnO nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 850, 156611.
- ♦ **Artigo publicado:** Martins, F. C. B., Firmino, E., Oliveira, L. S., Dantas, N. O., Silva, A. A., Barbosa, H. P., **Rezende, T. K. L.** ... & Ferrari, J. L. (2022). Development of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> materials doped with variable Gd<sup>3+</sup> content and characterization of their photoluminescence properties under UV excitation. *Materials Chemistry and Physics*, 277, 125498.
- ♦ **Artigo publicado:** **de Lima Rezende, T. K.**, Barbosa, H. P., de Oliveira Lima, K., Goes, M. S., de Lima, R. C., Gonçalves, R. R., & Ferrari, J. L. (2021). Simultaneous excitation at IR and UV of RE<sup>3+</sup> triply doped SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials for energy conversion purposes. *Ceramics International*, 47(24), 35187-35200.
- ♦ **Apresentação oral** - Difração de Raios X e o Método de Rietveld. 2021.

## 2022

- ♦ **Professora Voluntária** - edital N° 53/2021/DGP-REI – REITORIA no Curso de Especialização Lato Sensu em Controle de Qualidade de Processos Alimentícios IFTM. Julho a agosto de 2022;
- ♦ **Avaliação de trabalho** escrito e oral VIII Simpós de Pós-graduação (VIII Simpós) do 6° Congresso de Pesquisa e Inovação Tecnológica (6° ConPITec), IFTM. 11/2022;
- ♦ **Treinamento** - Chemical Safety: An Introduction. Materials Reseach Laboratory – *University of Illinois at Urbana – Champaign, USA*. 02/11/2023;
- ♦ **Treinamento** - Laboratory Safety Training. Materials Reseach Laboratory – *University of Illinois at Urbana – Champaign, USA*. 02/11/2023;
- ♦ **Treinamento** - X-Ray Safety. Materials Reseach Laboratory – *University of Illinois at Urbana – Champaign, USA*. 07/11/2023;
- ♦ **Treinamento** - Laser Safety. Materials Reseach Laboratory – *University of Illinois at Urbana – Champaign, USA*. 11/11/2023;
- ♦ **Artigo publicado:** **Rezende, T. K.**, Barbosa, H. P., Dos Santos, L. F., de O Lima, K., Alves de Matos, P., Tsubone, T. M., ... & Ferrari, J. L. (2022). *Upconversion* rare Earths

nanomaterials applied to photodynamic therapy and bioimaging. *Frontiers in Chemistry*, 10;

- ♦ **Artigo publicado:** da Silva Oliveira, L., Barbosa, E. F., Martins, F. C. B., de Freitas Silva, G., **de Lima Rezende, T. K.**, S Filho, J. C., ... & Ferrari, J. L. (2023). Emission of TiO<sub>2</sub>: Y<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> in water medium, under UV excitation and bandgap theoretical calculus. *Journal of Luminescence*, 257, 119639;
- ♦ **Artigo publicado:** de Oliveira, C. A., Andrade, P. L., & **de Lima Rezende, T. K.** (2022). CONTROLE DE QUALIDADE EM ANÁLISE SENSORIAL: UMA REVISÃO. *Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação*, 8(11), 3043-3054.
- ♦ **Artigo publicado:** Lemos, S. C. S., **de Lima Rezende, T. K.**, Assis, M., da Costa Romeiro, F., Peixoto, D. A., de Oliveira Gomes, E., ... & de Lima, R. C. (2022). Efficient Ni and Fe doping process in ZnO with enhanced photocatalytic activity: A theoretical and experimental investigation. *Materials Research Bulletin*, 152, 111849;
- ♦ **Artigo publicado:** PERRELLA, RAFAEL V. ; DEBASU, MENGISTIE L. ; **K. L. REZENDE, THAÍS** ; CARNEIRO, JORDY A. ; BARBOSA, HELLIOMAR P. ; A. S. FERREIRAB, RUTE ; CARLOS, LUÍS D. ; FERRARI, JEFFERSON L. . Temperature sensing based on *upconversion* properties of Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> tri-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro particles phosphors obtained by conventional precipitation method. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, v. 297, p. 116780, 2023;
- ♦ **Participação em banca** de Daniela Borges Nunes. VIII Simpós de Pós-graduação (VIII Simpós) do 6° Congresso de Pesquisa e Inovação Tecnológica (6° ConPITec). 2022. Monografia (Aperfeiçoamento/Especialização em Controle de Qualidade em Processos Alimentícios) - Instituto Federal do Triângulo Mineiro.
- ♦ **Participação em banca** de Fabiana Lucas da Costa. VIII Simpós de Pós-graduação (VIII Simpós) do 6° Congresso de Pesquisa e Inovação Tecnológica (6° ConPITec). 2022. Monografia (Aperfeiçoamento/Especialização em Controle de Qualidade em Processos Alimentícios) - Instituto Federal do Triângulo Mineiro.
- ♦ **Co-orientação** - Cláudia Aparecida de Oliveira. CONTROLE DE QUALIDADE EM ANÁLISE SENSORIAL: UMA REVISÃO. 2022. Monografia. (Aperfeiçoamento/Especialização em Controle de Qualidade em Processos Alimentícios) - Instituto Federal do Triângulo Mineiro.

- ♦ **Bolsista de Doutorado Sanduíche** CAPES – PrInt EDITAL Nº 03/2022 no “*Materials Research Laboratory*” da “*University of Illinois at Urbana-Champaign*”, Urbana, Illinois, Estados Unidos da América.

## 2023

- ♦ **Depósito de Patente de Invenção.** ROSA, R. C. ; PEREIRA, S. A.; ETCHEBEHERE, R. M. ; SILVA, M. V. ; OLIVEIRA, C. J. F. ; RODRIGUES JUNIOR, V. ; TREVISAN, RAFAEL OBATA; **REZENDE, T. K. L.** ; A. Silva, Anielle C. ; SILVA, ACA ; DANTAS, N. O. . Biovidros Puros e Nanoestruturados. 2023, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10202300006, título: "Biovidros Puros e Nanoestruturados" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 03/01/2023;
- ♦ **Curso** - *Foundations of Teaching. University of Illinois at Urbana – Champaign.* Maio 2023;
- ♦ **Volunteer Teaching assistant** - MSE 498 “*Modern Methods in Materials Characterization*” Janeiro a Abril de 2023;
- ♦ **Participação** - *Facilities Day Open House (Palestras) - Materials Research Science and Engineering Center, University of Wisconsin Madison, WI.* 18/05/2023;
- ♦ **Participação e Organização** de evento: *2023 Advanced Materials Characterization workshop, Materials Research Laboratory, University of Illinois at Urbana-Champaign, IL, USA.* 6 e 7/06/2023;
- ♦ **Participação** em evento: *Emergent Opportunities for Data-driven Electron Microscopy in Materials Science. Materials Research Laboratory, University of Illinois at Urbana-Champaign, IL, USA.* 6 e 08 e 09/06/2023;
- ♦ **Participação** em evento: *76th International Symposium on Molecular Spectroscopy* JUNE 19-23/06/2023;
- ♦ **Artigo publicado:** de Freitas Silva, G., de Lima Fernandes, G., Faleiro, J.H., **de Lima Rezende, T.K.**, Barbosa, H.P., Ferrari, J.L. (2023). Biosensing Based on *Upconversion* Nanoparticles. In: Kumar, V., Ayoub, I., Swart, H.C., Sehgal, R. (eds) *Upconversion Nanoparticles (UCNPs) for Functional Applications. Progress in Optical Science and Photonics*, vol 24. Springer, Singapore;

- ♦ **Artigo publicado:** Oliveira M, Nascimento L, Silva S, **Rezende T**, Borges P, Kikute E. (2023). PROSA CIENTÍFICA: O USO DE PLATAFORMAS DIGITAIS COMO FERRAMENTAS ENTRE ESTUDANTES E O MERCADO DE ATUAÇÃO. In: OPEN SCIENCE RESEARCH XII, Vol 12. Editora Científica Digital.
- ♦ **Artigo publicado:** Silva, A. C. A., Ribeiro, W. S., **Rezende, T. K. D. L.**, & Barbosa, A. I. D. S. (2023). TiO<sub>2</sub> Doped with Noble Metals and Transition Metals: A Review. International Journal of Metallurgy and Alloys, 9(1), 1-12.
- ♦ **Artigo publicado:** Silva, A. C. A., de Aquino, J. D. M., Ribeiro, W. S. M., da Silva, M. V., & **Rezende, T. K. D. L.** (2023). A Brief Review of Simonkolleite Nanoparticles: Synthesis, Characterizations, and Their Transformative Impact Across Industries. International Journal of Energetic Materials, 9(1), 36-47.

## 2024

- ♦ **Participação e Organização** de evento: *Engineering Open House 2024*. 05 e 06 de abril, 2024.
- ♦ **Artigo publicado:** Silva, Guilherme De Freitas ; Filho, José Carlos Da Silva ; Andrade, Acácio A. De Castro ; Otaguro, Harumi ; Ferri, Leonardo ; **Rezende, Thaís Karine De Lima** ; Pasquini, Daniel ; Ferrari, Jefferson L. . Synthesis and luminescent properties of cellulose acetate butyrate films doped with europium complex Eu(TTA)<sub>3</sub> for optical thermometry. OPTICAL MATERIALS, v. 152, p. 115393, 2024;
- ♦ **Artigo publicado:** Oliveira, Jerusa Maria De ; Silva, Davi P. Da ; Floresta, Luciana Rosa De S. ; Rocha, Gustavo G. ; Almeida, Larissa Iolanda Moreira De ; Dias, Edigar Henrique V. ; **Lima, Thaís Karine De** ; Marinho, Juliane Z. ; Lima, Marylu M. De ; Valer, Felipe B. ; Oliveira, Fábio De ; Rocha, Thiago L. ; Alvino, Valter ; Anhezini, Lucas ; Silva, Anielle Christine A. . Tuning Biocompatibility and Bactericidal Efficacy as a Function of Doping of Gold in ZnO Nanocrystals. ACS Omega, v. 20, p. 21904, 2024;
- ♦ **Participação** - XXI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and the X Brazilian Meeting on Rare Earths, held at UFMG, Belo Horizonte, MG, Brazil, setembro, 2024;
- ♦ **Apresentação Oral Flash** - " *upconversion and downshifting of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles doped with Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> inserted at SiO<sub>2</sub> for energy conversion and photodynamic therapy* ". XXI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and the X Brazilian Meeting on Rare Earths, held at UFMG, Belo Horizonte, MG, Brazil, setembro, 2024;

- ♦ **Apresentação de Pôster** - "*upconversion and downshifting of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles doped with Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> inserted at SiO<sub>2</sub> for energy conversion and photodynamic therapy*". XXI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and the X Brazilian Meeting on Rare Earths, held at UFMG, Belo Horizonte, MG, Brazil, setembro, 2024;
- ♦ **Participação em minicurso** - *Simultaneous fluorescence and absorbance spectroscopy: chemical characterization and quantification without consumables at the molecular level (Practical and theoretical)*. Horiba. XXI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and the X Brazilian Meeting on Rare Earths, held at UFMG, Belo Horizonte, MG, Brazil, setembro, 2024;
- ♦ **Artigo publicado: de Lima Rezende, T. K.**, Carneiro, J. A., Barbosa, H. P., Junior, M. R. S., & Ferrari, J. L. (2024). Recent advances in Rare Earth oxides applied to energy conversion: A short review. *Ceramics International*.
- ♦ **Artigo publicado: Trevisan, R. O., Oliveira, J. M., Perini, H. F., Travaglini, U., Rezende, T. K. D. L.**, dos Santos, F. R., ... & Silva, A. C. A. (2025). Enhanced antibacterial efficacy of biocompatible Ag-doped ZnO/AgO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites against multiresistant bacteria. *Next Materials*, 7, 100447.
- ♦ **Artigo publicado: Barbosa, A. I. D. S., Guimarães, E. V., Rezende, T. K. D. L.**, Baffa, O., Dantas, N. O., da Silva, R. S., & Silva, A. C. A. (2025). Magneto-optical properties of Mn<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *Materials Chemistry and Physics*, 333, 130205.
- ♦ **Artigo publicado: Silva, A. S., Rezende, T. K. L., Silva, A. C. A.** (2024). Revolutionizing Nanoparticle's Synthesis Through Green Chemistry: A Brief Review. *International Journal of Green Chemistry* , 9(2), 26-37.
- ♦ **Artigo publicado: dos Santos, A. F., Ribeiro, W. S. M., Rezende, T. K. L., Silva, A. C. A.** (2024). Doping and Its Impacts on the Properties of ZnO Nanocrystals: A Brief Review. *International Journal of Chemical Synthesis & Chemical Reactions*, 8.

## 2025

- ♦ **Artigo publicado: de Lima, L. M. S., Pereira, J. M., Rezende, T. K. D. L.**, de Castro, O. W., & Silva, A. C. A. (2025). Nanocarrier Technologies of the Lemon Essential Oils: Brief Review. *International Journal*, 11(1).

- ♦ **Artigo publicado:** Sousa, M. I. F., Pereira, J. M., De Lima, L. M. S., **Rezende, T. K. D.** L., & Silva, A. C. A. (2025). Royal Jelly: A Brief Review of Nano and Micro Carriers and Potential Applications. *International Journal*, 11(1).
- ♦ **Artigo publicado:** de Lima Fernandes, G., Carneiro, J. A., **de Lima Rezende, T. K.**, Camilo, N., Andrade, A. A., & Ferrari, J. L. (2025). Influence of co-doping with  $\text{La}^{3+}$  ions on the structure and reversible luminescence at high temperatures in binary oxide systems of  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ :  $\text{Eu}^{3+}$  obtained by the sol-gel method. *Ceramics International*.
- ♦ **Artigo publicado:** **de Lima Rezende, T. K.**, Carneiro, J. A., Barbosa, H. P., de Toledo Soares, J. A. N., Chen, C., de Lima Fernandes, G., ... & Ferrari, J. L. (2025). Structural and photoluminescent behavior of Rare Earths doped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanoparticles embedded into  $\text{SiO}_2$  amorphous matrix obtained by sol-gel method for energy conversion. *Materials Chemistry and Physics*, 337, 130574.
- ♦ **Artigo publicado:** dos Santos, A. F., da Silva, A. M., **de Lima, T. K.**, Dantas, N. O., Correa, M. A., & Silva, A. C. A. (2025). The effect of iron oxide synergism on the structural and magnetic properties of iron-doped ZnO. *Next Materials*, 9, 101047.

## RESUMO

Os materiais à base de Terras Raras (TR) destacam-se pelas propriedades ópticas únicas, como a conversão de energia entre diferentes comprimentos de onda, com aplicações em diversas áreas. Este trabalho apresenta a síntese e caracterização estrutural e espectroscópica de  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  dopados com  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol), visando sua aplicação como conversores de energia. Os materiais foram sintetizados pelo método sol-gel e tratados termicamente por 8 h a 900 °C. Por DRX foram observados picos finos e intensos relacionados com a formação do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cristalino na estrutura cúbica com grupo espacial  $\text{Ia}\bar{3}$  (206), com inserção eficiente dos dopantes na matriz. Por meio de refinamento de Rietveld observou-se um aumento nos valores de parâmetros de rede, microdeformação entre 0,221 e 0,524 %, e tamanho de cristalito entre 55,38 e 163,37 nm. Por IVTF e Raman foi possível observar bandas referentes a ambos  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cúbico e  $\text{SiO}_2$ . Por UV-Vis, foram observadas bandas de absorção relacionadas com a matriz, e os três íons dopantes e o *bandgap* dos materiais foi calculado entre 4,98 e 5,18 eV. Por MEV, foram observados bastões poliédricos e nanoestruturas de formas e tamanhos irregulares, sem influência aparente dos dopantes na matriz. Os resultados de MET indicaram nanopartículas não homogêneas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cristalinos dispersos em sílica amorfa. Por EDS foi possível detectar todos os elementos que compõe o material, além de evidente a formação e a distribuição das NPs dispersas em sílica. Os materiais apresentaram com sucesso o fenômeno de *downshifting* sob excitação em 266 nm e 390 nm, com emissões na região visível entre 460 e 720 nm (relacionadas com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ). Os tempos de vida do estado excitado sob excitação em 405 nm variaram de 0,567 ms a 1,556 ms na emissão em 611,5 nm e de 0,291 ms a 1,617 ms para transições do  $\text{Er}^{3+}$  em 650,5 nm. Além disso, o *upconversion* foi observado sob excitação em 800 nm com emissões entre 525 e 575 nm, características dos íons  $\text{Er}^{3+}$ . Os materiais SGEY, SGEYE1 e SGEYE5 foram testados quanto a sua citotoxicidade e os resultados indicaram que possuem um perfil de baixa toxicidade para células SKOV-3, especialmente em menores concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$ . Por apresentarem ambos os processos de *upconversion* e *downshifting*, os materiais se mostram candidatos promissores para aplicação em conversão de energia na área de fotônica.

**Palavras-chave:** nanomateriais; terras raras; conversão de energia, materiais inorgânicos.

## ABSTRACT

Rare Earth (RE) based materials stand out for their unique optical properties, such as the conversion of energy between different wavelengths, with applications in various areas. This study presents the synthesis, structural, and spectroscopic characterization of  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  materials doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , and  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0.0–0.3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0.0–1.2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0.0–7.0 mol%) for use as energy converters. The materials were synthesized using the sol-gel method and thermally treated for 8 hours at 900 °C. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed sharp and intense peaks associated with the formation of crystalline  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  in a cubic structure with space group Ia3 (206), with efficient incorporation of dopants into the matrix. Rietveld refinement showed increases in lattice parameter values, microstrain from 0.221 to 0.524%, and crystallite sizes between 55.38 and 163.37 nm. FTIR and Raman spectroscopy confirmed the presence of bands corresponding to both cubic  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ . UV-Vis spectroscopy revealed absorption bands associated with the matrix and the three dopants, with calculated from 4.98 to 5.18 eV. Scanning electron microscopy (SEM) revealed polyhedral rods and nanostructures with irregular shapes and sizes, with no apparent influence of the dopants on the matrix morphology. Transmission electron microscopy (TEM) analysis indicated heterogeneous  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  crystalline nanoparticles dispersed in amorphous silica. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) confirmed the presence of all elements in the material, as well as the EDS maps presented the formation and distribution of NPs within the silica matrix. Photoluminescence spectroscopy demonstrated successful downshifting under excitation at 266 nm and 390 nm, with visible emissions in the 460–720 nm range, attributed to  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$ . Excited-state lifetimes under 405 nm excitation ranged from 0.567 ms to 1.556 ms at 611.5 nm emission and from 0.291 ms to 1.617 ms for  $\text{Er}^{3+}$  transitions at 650.5 nm. Furthermore, the *upconversion* was observed under 800 nm excitation, with emissions between 525 and 575 nm characteristic of  $\text{Er}^{3+}$  ions. The SGEY, SGEYE1 and SGEYE5 materials were tested for their cytotoxicity and the results indicated that they have a low toxicity profile against SKOV-3 cells, especially at lower  $\text{Eu}^{3+}$  concentrations. Exhibiting both *upconversion* and downshifting processes, the  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}\text{/Yb}^{3+}\text{/Eu}^{3+}$  materials ( $\text{Er}^{3+}$ : 0.0–0.3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0.0–1.2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0.0–7.0 mol%) thermally treated at 900 °C for 8 hours are promising candidates for energy conversion applications in photonics.

**Keywords:** nanomaterials; rare earths; energy conversion.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismos de <i>downconversion</i> envolvendo dois íons lantanídeos. Fonte: [15]...	29
Figura 2: Mecanismos de <i>upconversion</i> envolvendo os íons $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ . Fonte: [15].	30
Figura 3: Preparação das soluções precursoras para a síntese dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol).....	41
Figura 4: Preparação materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) e tratamento térmico a 900 °C durante 8 h. ....	42
Figura 5: Óptica primária o difratômetro “Bruker D8 Advance XRD System”. Fonte: Manual de operação do equipamento. <i>Materials Research Laboratory. Version 11/14/2019 . Analytical X-ray Facilities: Room 148. University of Illinois at Urbana-Champaign, Il, USA</i> .....	44
Figura 6: Gráfico de Rietveld do padrão $\text{LaB}_6$ e arquivo de parâmetros instrumental obtidos pelo método de Rietveld. ....	45
Figura 7: Difractogramas dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C. ....	49
Figura 8: Gráfico de Rietveld para os materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C. ....	50
Figura 9: Parâmetros de rede obtidos pelo Refinamento de Rietveld para os materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C. ....	52
Figura 10: Microdeformação e Tamanho de Cristalito obtidos pelo Refinamento de Rietveld para os materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.....	53
Figura 11: Representação de tamanho de partícula e cristalito e influência da dopagem e microdeformação na posição e alargamento do pico difratado. Fonte: a autora. ....	54
Figura 12: Espectros de IVTF dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C. ....	56
Figura 13: (A) Espectros Raman e (B) relação entre as áreas das bandas localizadas em 1026 e 195 – 224 nm dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C. ....	59

Figura 14: Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos materiais (A) SG, (B) SGEY, (C) SGEYE01, (D) SGEYE1, (E) SGEYE3, (F) SGEYE5, (G) SGEYE7. ....	62
Figura 15: Imagens por microscopia eletrônica de transmissão (A), difração de elétrons (B), mapas (C) e espectro (D) por EDS para a amostra SG. ....	65
Figura 16: Imagens por microscopia eletrônica de transmissão (A), difração de elétrons (B), mapas (C) e espectro (D) por EDS para a amostra SGEYE3. ....	65
Figura 17: (A) Espectros UV-Vis, (B) transições eletrônicas das bandas observadas, e (C) diagrama parcial de níveis de energia indicando as transições observadas para os materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C. ....	68
Figura 18: Análise e valores de Bandgap para os materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, calculados pela equação de Kubelka-Munk. ....	70
Figura 19: Espectros de emissão e ampliações sob excitação em 266 nm dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C. ....	72
Figura 20: Espectros de emissão sob excitação em 390 nm dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C. ....	73
Figura 21: Relação entre as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ para os materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,1 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C. ....	74
Figura 22: Diagramas parcial de níveis de energia para a matriz $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}$ , bem como mecanismos de transferência de energia sob excitações em 266 e 390 nm. ....	76
Figura 23: Curvas de decaimento dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C sob excitação em 405 nm monitorada em (A) 611,5 e (B) 650,5 nm e (C) valores de tempo de vida do estado excitado registrados à temperatura ambiente. ....	79
Figura 24: Espectros de emissão sob excitação em 800 nm dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C. ....	81
Figura 25: Diagramas parcial de níveis de energia para a matriz $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}$ , bem como mecanismos de transferência de energia sob excitação em 800 nm. ....	83

Figura 26: Diagrama de cromaticidade CIE dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, sob excitação em (A) 266 nm, (B) 390 nm, e (C) em 800 nm.....85

Figura 27: Viabilidade celular (%) da linhagem SKOV-3 após 24 horas de exposição aos materiais (A) SGEY, (B) SGEYE1, e (C) SGEYE5 em diferentes concentrações do material (20, 80 e 150  $\mu\text{g/mL}$ ). A viabilidade celular foi avaliada por meio do ensaio MTT. Os valores representam a média  $\pm$  erro padrão da média (EPM).....89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Cores de emissão dos íons TR e suas respectivas regiões de emissão. ....	27
Tabela 2: Resumo das redes hospedeiras típicas aplicadas em várias abordagens de síntese. Breves comentários são adicionados para destacar algumas características específicas das respectivas abordagens e/ou seus resultados. ....	31
Tabela 3: Reagentes utilizados na preparação dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C. ....	40
Tabela 4: Código das amostras conforme a composição .....	42
Tabela 5: Índices de qualidade e parâmetros de rede obtidos pelo Refinamento de Rietveld para os materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.....	51
Tabela 6: Posições das bandas observadas nos espectros de IVTF dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, referências e atribuições. ....	57
Tabela 7: Posições das bandas observadas nos espectros Raman (sob excitação em 532 nm) dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, referências e atribuições.....	60
Tabela 8: Parâmetros estruturais e ópticos para os materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,1 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C. ....	75
Tabela 9: Coordenadas (x,y) de cromaticidade CIE dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, sob excitação em 266 nm. ....	85
Tabela 10: Coordenadas (x,y) de cromaticidade CIE dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, sob excitação em 390 nm. ....	86
Tabela 11: Coordenadas (x,y) de cromaticidade CIE dos materiais $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3; $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2; $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, sob excitação em 800 nm. ....	86

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ♦ CCD - *Charge-coupled device*
- ♦ CIE - *Commission Internationale de l'Eclairage*
- ♦ DPSS - *Diode pumped solid state*
- ♦ DRX - Difractometria de raios X
- ♦ DS - *Downshifting*
- ♦ EDS - Espectroscopia por Dispersão de Elétrons
- ♦ FL - Espectroscopia de Fotoluminescência
- ♦ GSAS - General Structure Analysis System
- ♦ INFIS - Instituto de Física
- ♦ IR - Infravermelho
- ♦ IVTF - Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
- ♦ LED - *Light emitting diode*
- ♦ MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
- ♦ MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- ♦ microscópio eletrônico de transmissão de varredura (MET/V)
- ♦ NIST - *National Institute of Standards and Technology*
- ♦ NPs - Nanopartículas
- ♦ SG -  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$
- ♦ SGEY -  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 1,2 % em mol)
- ♦ SGEYE01 -  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,1 % em mol)
- ♦ SGEYE1 -  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 1,0 % em mol)
- ♦ SGEYE3 -  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 3,0 % em mol)
- ♦ SGEYE5 -  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 5,0 % em mol)
- ♦ SGEYE7 -  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 7,0 % em mol)
- ♦ TEOS - Tetraetil ortosilicato
- ♦ UC - *Upconversion*
- ♦ UFU - Universidade Federal de Uberlândia
- ♦ UV - Ultravioleta (UV)
- ♦ UV-Vis - Espectroscopia de Absorção UV-Visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>25</b>
<b>1.1</b>	<b>Terras Raras .....</b>	<b>25</b>
<b>1.2</b>	<b>Luminescência de íons Terras Raras.....</b>	<b>26</b>
<b>1.3</b>	<b><i>Downshifting</i>/Downconversion e Upconversion.....</b>	<b>28</b>
<b>1.4</b>	<b>Matrizes Hospedeiras .....</b>	<b>31</b>
<b>1.5</b>	<b>Íons Terras Raras em Conversão de Energia.....</b>	<b>35</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>37</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivos Gerais .....</b>	<b>37</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>37</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Difratometria de raios X (DRX) e Refinamento de Rietveld .....</b>	<b>37</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) .....</b>	<b>37</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Espectroscopia Raman .....</b>	<b>38</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS) .....</b>	<b>38</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>38</b>
<b>2.2.6</b>	<b>Espectroscopia de Absorção UV-Visível (UV-Vis) .....</b>	<b>38</b>
<b>2.2.7</b>	<b>Espectros de Emissão.....</b>	<b>38</b>
<b>2.2.8</b>	<b>Tempo de vida do estado excitado/ Análise dos fótons envolvidos no <i>upconversion</i> .....</b>	<b>39</b>

2.2.9	Coordenadas de cor de emissão/ Diagrama de cromaticidade .....	39
2.2.10	Avaliação das propriedades de <i>upconversion</i> e downshifting separados e simultaneamente, assim como a influência das diferentes concentrações dos íons TR nessas propriedades .....	39
2.2.11	Proposta de mecanismos de transferência de energia entre a matriz hospedeira e os íons dopantes, assim como as transferências de energia entre os próprios íons TR .....	39
3	Materiais e métodos .....	40
3.1	Obtenção dos materiais .....	40
3.2	Técnicas de Caracterização Física.....	43
3.2.1	Difratometria de raios X (DRX) e Método de Refinamento de Rietveld .....	43
3.2.2	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) .....	45
3.2.3	Espectroscopia Raman .....	46
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS) .....	46
3.2.5	Espectroscopia de Absorção UV-Visível (UV-Vis) .....	46
3.2.6	Espectroscopia de Fotoluminescência (FL) .....	47
3.2.7	Avaliação de citotoxicidade .....	47
4	Resultados e discussão .....	48
4.1	Caracterização física .....	48
4.1.1	Difratometria de raios X (DRX) e Método de Refinamento de Rietveld .....	48

4.1.2	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) .....	55
4.1.3	Espectroscopia Raman .....	58
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS) .....	64
4.1.6	Espectroscopia de Absorção UV-Visível (UV-Vis) .....	66
4.2	Propriedades Luminescentes .....	71
4.2.1	Downshifting .....	71
4.2.2	Tempo de Vida do Estado Excitado .....	77
4.2.3	<i>Upconversion</i> .....	81
4.2.4	Diagramas de Cromaticidade.....	84
5	Avaliação de citotoxicidade do material.....	88
6	Conclusões .....	90
7	Referências .....	92



# 1 Introdução

## 1.1 Terras Raras

Os elementos chamados de Terras Raras (TR) são um grupo de 17 elementos químicos da tabela periódica. Esses elementos fazem parte da série dos lantanídeos (números atômicos entre 57 e 71). São eles: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu), além dos elementos Sc (número atômico 21) e Y (número atômico 39) [1,2].

Apesar do nome "raras", esses elementos não são necessariamente escassos em termos de abundância na crosta terrestre. No entanto, eles geralmente são encontrados em baixas concentrações e estão amplamente dispersos, o que torna sua extração e separação um processo desafiador e caro. Outra grande dificuldade na separação dos lantanídeos para a obtenção de elementos individuais é a sua elevada semelhança química, com variações muito pequenas entre si em termos de solubilidade de seus compostos ou formação de complexos. Devido à proximidade dos raios iônicos, a troca de uma TR por outra ocorre sem obstáculos em vários retículos cristalinos. Assim, essa facilidade de troca leva à presença simultânea de várias TR em um único mineral [3].

Os minerais de terras raras são normalmente encontrados em uma variedade de configurações geológicas, incluindo rochas ígneas e pegmatitos. Dentre os mais comuns estão a bastnaesita ( $\text{TRCO}_3\text{F}$ ) que geralmente contém altas concentrações de Ce e La, e a monazita ( $\text{TRPO}_4$ ), comumente associada ao Th, porém pode ser uma fonte de vários elementos, incluindo cério, La, Nd e Pr. Juntos, esses dois minerais compõem 70 e 20 % das fontes de extração, respectivamente. A extração e o processamento desses minerais são cruciais para a obtenção dos elementos individuais de TR, necessários para várias aplicações industriais [4].

As TR são metais altamente densos, em sua maioria brancos prateados, comparativamente macios e brilhantes no caso dos elementos mais pesados. Seus pontos de fusão variam de 800 °C a mais de 1500 °C e os pontos de ebulição são mais altos para os elementos mais pesados. São bons condutores de calor e eletricidade, e alguns, como o Nd e o Sm, apresentam propriedades magnéticas proeminentes. São altamente reativos quimicamente, especialmente com oxigênio e umidade, formando óxidos e hidróxidos. A maioria deles é encontrada no estado de oxidação +3. No entanto, alguns, como o Ce, podem ser encontrados

nos estados +2 e +4. Seus íons apresentam características espectroscópicas exclusivas que os tornam valiosos em várias aplicações [5,6].

## 1.2 Luminescência de íons Terras Raras

Os elementos TR têm mecanismos de luminescência complexos que envolvem uma variedade de tipos e processos de transições eletrônicas. Os íons TR podem apresentar luminescência, que é a emissão de luz como consequência dos elétrons que retornam aos níveis de energia mais baixos depois de preencherem níveis mais energéticos. A compreensão dos mecanismos de luminescência em íons TR envolve a análise de sua estrutura eletrônica, níveis de energia e vários tipos de transições. A principal característica desses íons é o orbital  $4f^N$  protegido do ambiente químico pelos orbitais  $5s^2$  e  $5p^6$  mais externos, levando ao comportamento das transições f-f decorrentes dos subníveis  $2S+1L_J$ . Isso significa que os elétrons  $4f^N$  sofrem pouquíssima influência do ambiente químico em que está inserido [6–8].

Cada íon tem um perfil espectral único. A região, forma e a intensidade das linhas dependem do tipo de transição eletrônica, que, por sua vez, depende das características estruturais associadas à estrutura cristalina, à tensão, à composição, à simetria, à forma, tamanho médio e distribuição de partículas [8]. Os espectros de absorção e emissão de compostos contendo íons TR mostram transições intraconfiguracionais  $4f^N$  excepcionalmente finas, que facilitam a interpretação da estrutura de seus níveis de energia [9,10]. Um ponto crucial sobre as transições eletrônicas é que, para que elas ocorram, não apenas uma quantidade necessária de energia deve ser absorvida pelo material. As transições podem ser permitidas ou proibidas e ocorrerão dependendo das chamadas Regras de Seleção da mecânica quântica.

Há duas Regras de Seleção principais para transições eletrônicas: Spin e Laporte. A regra de seleção de spin afirma que um elétron não pode mudar seu spin durante uma transição - um estado de spin singleto deve permanecer singleto após a transição, por exemplo. Em teoria, uma transição singleto-triplete é, portanto, proibida. As transições dentro do mesmo subnível também são proibidas (o elétron deve ser promovido para outra subcamada, com uma mudança de paridade). Os elétrons não podem se reorganizar dentro da mesma subcamada, portanto, as transições d-d ou f-f são proibidas pela regra de Laporte, enquanto as transições d-f, s-p, s-d são permitidas, por exemplo. Outra regra a ser considerada é a da simetria, na

qual a transição deve ocorrer de acordo com a simetria do composto, permanecendo a mesma no estado inicial e final da transição [2,11].

A regra de seleção que determina a probabilidade, ou força, de uma transição pode ser resumida por essas regras de seleção, além da regra de seleção para a transição roto-vibrônica - o Princípio de Franck-Condon. Esse princípio explica que, como o movimento eletrônico é muito mais rápido do que o movimento vibracional dos núcleos, a transição deve ser vertical com relação às coordenadas (entre níveis de diferentes curvas de energia potencial eletrônica) [12].

Na prática, essas regras de seleção não são tão rígidas e podem ser relaxadas em determinadas condições. Na camada 4f, há transições eletrônicas que geram as propriedades luminescentes que são tão importantes quando se trata desses elementos. Essas transições intraconfiguracionais f-f são proibidas por Laporte. No entanto, a regra é relaxada quando o íon TR está na presença de um campo ligante sem um centro de inversão, causando uma distorção da simetria esférica do íon livre, levando a uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas [13]. Essas misturas de orbitais ocorrem entre o metal TR e o ligante da matriz hospedeira, por exemplo [14].

A Tabela 1 descreve as cores e as emissões luminescentes associadas aos íons TR, destacando seu potencial de aplicação em diversos campos devido às propriedades luminescentes desses íons.

Cada íon TR apresenta características de emissão específicas, incluindo diferentes cores e comprimentos de onda, que podem variar conforme o ambiente em que está inserido na matriz hospedeira. Os efeitos do campo cristalino podem levar os níveis de energia dos elétrons f a dividir-se, gerando variações espectrais.

Tabela 1: Cores de emissão dos íons TR e suas respectivas regiões de emissão.

Íon	Cor	Comprimento de onda (nm)
La <sup>3+</sup>	Incolor (não fluorescente)	—
Ce <sup>3+</sup>	Azul	~440 nm
Pr <sup>3+</sup>	Verde	~520 nm
Nd <sup>3+</sup>	Roxo/Infravermelho	~880 nm
Pm <sup>3+</sup>	Verde	~550 nm

Sm <sup>3+</sup>	Laranja-avermelhado	~645 nm
Eu <sup>3+</sup>	Vermelho	~615 nm
Gd <sup>3+</sup>	Azul	~480 nm
Tb <sup>3+</sup>	Verde brilhante	~490 nm
Dy <sup>3+</sup>	Amarelo-esverdeado	~575 nm
Ho <sup>3+</sup>	Verde	~545 nm
Er <sup>3+</sup>	Verde/Infravermelho	~550 nm/~1530 nm
Tm <sup>3+</sup>	Azul-esverdeado	~475 nm
Yb <sup>3+</sup>	Infravermelho (fraco)	~980 nm
Lu <sup>3+</sup>	Incolor (não fluorescente)	–

A eficiência da luminescência em materiais dopados com TR é diretamente limitada por vários mecanismos de desativação não-radiativa, que competem com os processos de emissão radiativa e reduzem a intensidade observada.

Dentre esses processos, destaca-se o acoplamento vibrônico com grupos de alta energia, como –OH, –NH e –CH, cujas vibrações (~3000–3700 cm<sup>-1</sup>) facilitam a relaxação multifônon do estado excitado, especialmente em matrizes hidratadas ou orgânicas. Além disso, defeitos estruturais na rede cristalina, incluindo vacâncias de oxigênio, desordens locais e impurezas, criam armadilhas capazes de capturar os elétrons e promover relaxação não-radiativa. Outro fator relevante é a relaxação cruzada (*cross-relaxation*), predominante em altas concentrações de dopantes, onde ocorre transferência de energia entre íons vizinhos, fazendo ambos relaxarem a níveis intermediários sem emissão de fótons [11,15–18].

### 1.3 *Downshifting/Downconversion* e *Upconversion*.

O processo de *Downshifting/ Downconversion* (ou conversão descendente de energia), proposto por Dexter no final da década de 50[19], fundamenta-se no princípio do deslocamento de Stokes – quando fótons de alta energia (ex. excitação na região UV) são convertidos e emitidos como fótons de menor energia (ex. na região do visível) [20–22].

Os mecanismos do processo de *downconversion* podem envolver um ou mais íons e podem incluir a Transferência de Energia (TE) [23]. A Figura 1 dispõe esses mecanismos, envolvendo dois tipos hipotéticos de íons, I e II, sendo o íon do tipo II capaz de absorver energia

na região IV e transferi-la ao íon I, que deve ser capaz de emitir de um alto nível de energia [24].

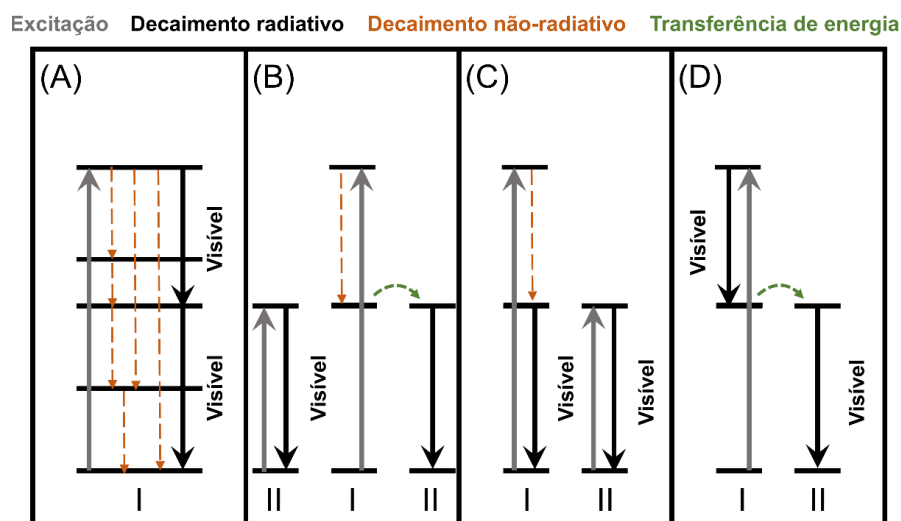


Figura 1: Mecanismos de *downconversion* envolvendo dois íons lantanídeos. Fonte: [11].

O mecanismo (A), conhecido como corte quântico (*quantum cutting*), ocorre quando um único íon excita um fóton, resultando na emissão de dois fótons na região visível. O mecanismo (B) diz respeito ao *quantum cutting* realizado em duas etapas. No primeira, ocorre a transferência de parte da energia do íon I para o íon II por meio do processo de relaxação cruzada. Quando o íon II retorna ao estado fundamental, ele emite um fóton na faixa do visível. O íon I, ainda em estado excitado, transfere a energia restante para um segundo íon tipo II, que também emite na região visível, o que indica uma eficiência de 200%. Os mecanismos (C) e (D) ocorrem quando o íon I é excitado, transferindo energia para o íon II, o que é seguido pela emissão de fótons por ambos os íons[24].

O processo de *upconversion* envolve a absorção de dois ou mais fótons de baixa energia da região IV, que são convertidos em fótons de maior energia na região visível. Auzel (1966) investigou pela primeira vez esse processo na década de 1960, abordando os princípios do *upconversion* em sistemas co-dopados com íons TR, utilizando conceitos básicos de transferência de energia entre eles [8,25].

Assim como o *downconversion*, o *upconversion* também pode ser observado com diferentes mecanismos: Absorção de Estado Excitado (AEE), Transferência de Energia (TE), e Avalanche de Fótons, representados por (A), (B) e (C) na Figura 2, respectivamente.



A *upconversion* por Avalanche de Fótons (C), embora considerada incomum, ocorre por meio de mecanismos simultâneos, dependendo da intensidade do laser e estando diretamente relacionada à concentração dos íons TR e à matriz hospedeira. As condições essenciais para que esse processo ocorra são: (I) a presença de um longo tempo de vida do estado intermediário de onde a AEE se origina, e (II) a presença de processos de relaxamento cruzado eficazes para popular o estado intermediário. A Avalanche de Fótons começa com a população do nível  $^4I_{15/2}$  por AEF, seguida por uma promoção a esse nível por AEE. Após a ocupação desse nível metaestável, ocorre o processo de transferência de energia entre os íons por meio da relaxação cruzada, o que faz com que o íon excitado e seu vizinho (inicialmente no nível fundamental) ocupem os níveis  $^4I_{11/2}$ . Depois de mecanismos de AEE retornam aos estados mais energéticos, ocorre mais um processo de relaxação cruzada. Desse modo, o processo de AF leva a uma intensa *upconversion* no sistema[26–28].

#### 1.4 Matrizes Hospedeiras

Não somente o uso de cada íon ou combinação de íons TR vem sendo amplamente estudadas, mas também a matriz que os acomoda. A Tabela 2 ilustra exemplos de diferentes íons incorporados em matrizes distintas, evidenciando a ampla versatilidade e as inúmeras possibilidades de combinações oferecidas por esses elementos.

Tabela 2: Resumo das redes hospedeiras típicas aplicadas em várias abordagens de síntese. Breves comentários são adicionados para destacar algumas características específicas das respectivas abordagens e/ou seus resultados.

Matriz	Íons responsáveis pelo UC	Comentários	Ref.
LaNbO <sub>4</sub>	Nd <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup>	Material pode ser excitado com luz de 808 nm e 980 nm.	[14]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sup>3+</sup>	Nanocristais apresentam emissão sob excitação em 1064 nm.	[29]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sup>3+</sup> , Ho <sup>3+</sup>	Filmes finos apresentam emissão verde e vermelha quando excitados com 980 nm.	[30]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sup>3+</sup> , Ho <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4+</sup>	A presença de Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4+</sup> pode aumentar a luminescência do <i>upconversion</i> em até 130 vezes.	[31]

LuAG	$\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Ho}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$	A concentração ideal de $\text{Ce}^{3+}$ foi de 1% em mol, alcançando uma sensibilidade absoluta máxima de $0,0951 \text{ K}^{-1}$ a 303 K.	[32]
$\text{NaBiF}_4$	$\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Ho}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$	Alterando a concentração de $\text{Ce}^{3+}$ , é possível manipular a cromaticidade da emissão devido às mudanças na intensidade relativa das emissões verde e vermelha de $\text{Ho}^{3+}$ .	[33]
$\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$	$\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$	O tempo de decaimento aumentou ao adicionar $\text{Yb}^{3+}$ ao material.	[34]
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Er}^{3+}$	Três emissões proeminentes e de banda estreita podem ser observadas no espectro, localizadas nos comprimentos de onda de 527, 548 e 671 nm.	[35]
$\text{NaYF}_4$	$\text{Er}^{3+}$	Foi confirmado que a Relaxação Cruzada é um fator principal para a falta de aprimoramento do <i>upconversion</i> em temperatura ambiente.	[36]
$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$	Reduzir a temperatura pode aumentar exponencialmente a luminescência de <i>upconversion</i> em mais de duas ordens de magnitude.	[37]
$(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$	$\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$	Os materiais mostram alta sensibilidade a mudanças de temperatura, tornando-os adequados para termometria baseada em luminescência.	[38]
$\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$	$\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$	As propriedades luminescentes são dependentes da temperatura, sugerindo aplicação em termometria óptica.	[39]
$\text{YVO}_4$	$\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$	Quando excitado com um laser de 785 nm, ocorre uma emissão atribuída ao material.	[40]
$\text{NaYF}_4$	$\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$	A pesquisa mostra uma melhoria significativa na luminescência por <i>upconversion</i> devido à incorporação de íons $\text{Li}^+$ , que melhora os processos de transferência de energia entre os íons $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}$ .	[41]
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$	O estudo também analisa como a temperatura afeta as propriedades luminescentes, fornecendo dados	[42]



		valiosos para aplicações práticas onde a estabilidade térmica é crucial.	
Yb(DBM) <sub>3</sub> Bpy e Eu(DBM) <sub>3</sub> Bpy	Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup>	A pesquisa revela um mecanismo de sensibilização cooperativa que aumenta a luminescência do <i>upconversion</i> quando os complexos de Yb <sup>3+</sup> e Eu <sup>3+</sup> são combinados nos cristais.	[28]
K <sub>2</sub> Gd(PO <sub>4</sub> )(WO <sub>4</sub> )	Yb <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup>	A luminescência por <i>upconversion</i> é facilitada principalmente pelos processos de transferência de energia entre Yb <sup>3+</sup> (como o sensibilizador) e os íons ativadores (Tb <sup>3+</sup> e Eu <sup>3+</sup> ).	[43]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sup>3+</sup> , Ho <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup>	A configuração de dopagem tripla é projetada para otimizar a luminescência por <i>upconversion</i> e melhorar a sensibilidade à temperatura.	[44]
YNbO <sub>4</sub> , GdNbO <sub>4</sub> , and LaNbO <sub>4</sub>	Ho <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	A pesquisa destaca as propriedades únicas de fósforos auto-ativados, que não requerem ativadores externos para exibir luminescência.	[45]
CaWO <sub>4</sub> and SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Yb <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Dy <sup>3+</sup>	Os compostos exibem um brilho verde notável após a excitação com radiação infravermelha próxima (NIR). Esse brilho é atribuído às propriedades de luminescência persistente dos fósforos SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> , Dy <sup>3+</sup> .	[46]
Ca <sub>0,5</sub> Gd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Yb <sup>3+</sup> , Ho <sup>3+</sup>	A incorporação de íons Bi <sup>3+</sup> melhora significativamente a eficiência da luminescência por <i>upconversion</i> dos fósforos co-dopados com Ho <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> , levando a um desempenho aprimorado.	[47]

O íon Gd<sup>3+</sup> exibe propriedades paramagnéticas marcantes — seu estado eletrônico 4f<sup>7</sup> gera altos momentos magnéticos — o que confere à matriz características importantes em aplicações “multimodo”, tais como contraste em ressonância magnética (MRI), além de potenciais em sensoriamento e imagens ópticas. A compatibilidade elevada com outros íons de terras raras garante transferência de energia eficiente, possibilitando sintonia de emissão em múltiplos comprimentos de onda (UV, visível, NIR, *upconversion*)[48–50]. Assim, dentre

tantos possíveis óxidos de TR, o óxido de gadolínio ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) destaca-se em várias áreas industriais importantes como medicina, eletrônicos, energia nuclear e óptica, entre outras, devido às suas características físicas e químicas excepcionais, dentre elas a semelhança na carga, raio iônico e número de coordenação de diversos dopantes de TR como  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . Estes sesquióxidos cristalizam-se em fase cúbica sob pressão e temperatura normais, com dois sítios de coordenações distintos para o  $\text{Gd}^{3+}$  com número de coordenação seis, permite a incorporação flexível de íons dopantes, mantendo cristalinidade e evitando distorções bruscas na rede[51].

O  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  possui várias vantagens, tais como: boa estabilidade química e térmica, alto ponto de fusão ( $> 2400\text{ }^\circ\text{C}$ ), não toxicidade, baixa energia de fônon, alto valor de gap de energia (em torno de 5,4 eV), excelente transparência óptica com índice de refração elevado ( $\sim 2,3$ ), minimizando perdas por relaxação multifônon e promovendo uma eficiente transferência de energia para os íons dopantes, dentre outros[51–54]. Em especial, o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  pode ser utilizadas em optoeletrônica, sensores de gás oxigênio, imagens médicas, tintas luminescentes, proteção fenomenal contra a luz UV, materiais luminescentes e muitos outros[55,56].

Kuznetsova e Zatsepin[57] estudaram características espectrais de centros de absorção, do tipo de transições entre bandas e do valor do gap de energia em uma modificação de baixa dimensionalidade do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , a partir de análises de espectros de reflexão. Identificaram múltiplos centros de absorção opticamente ativos nas nanopartículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ , incluindo íons  $\text{Gd}^{3+}$  intrinsecamente defeituosos e íons  $\text{Er}^{3+}$  atuando como ativadores. Verificaram ainda que, em temperatura ambiente, a borda de absorção do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  é formada predominantemente por transições ópticas indiretas assistidas por fônons.

Assim, o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  se destaca como uma matriz excepcionalmente promissora para o desenvolvimento de sistemas luminescentes baseados em terras raras para conversão de energia.

Muito tem-se estudado sobre sistemas binários por serem capazes de controlar diversas propriedades do material, tais como o índice de refração, solubilidade dos dopantes e rugosidade em filmes, entre outras. A adição de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) a nanopartículas é uma técnica moderna para melhorar as propriedades de materiais luminescentes, melhorar a biocompatibilidade, pode ser usada para carregamento de medicamentos, radiomarcagem[36–38]. Joshi e colaboradores[58] sintetizaram nanopartículas (NPs) de  $\text{NaGdF}_4/\text{Ho-Yb}$  revestidas

com SiO<sub>2</sub> que exibiram bandas de emissão em 545 nm e 645 nm sob excitação em 980 nm. Os autores destacam como o revestimento de sílica tornou os materiais biocompatíveis e facilitou o carregamento do medicamento e do radioisótopo terapêutico <sup>177</sup>Lu nas nanopartículas. Observaram também um aumento da morte de células cancerígenas após a interação de UCNPs@mSiO<sub>2</sub>-DOX. Zatsepin e outros[59] (2023) relataram mecanismos de *upconversion* e transferência de energia de íons Gd<sup>3+</sup> para centros de emissão de Er<sup>3+</sup> observados em NPs de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er. Os pesquisadores propuseram um esquema estrutural para uma célula solar modificada com uma camada de conversão adicional baseada em suas NPs. Além disso, apresentaram os protótipos de estruturas fotovoltaicas Si/SiO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er e sua eficiência foi testada em condições de laboratório, e os resultados mostraram que o uso de NPs de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er (1%) aumentou a conversão de energia solar na estrutura Si/SiO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er em 8 ± 2%.

## 1.5 Íons Terras Raras em Conversão de Energia

Avanços recentes no uso de óxidos de TR em processos de conversão de energia, especificamente *upconversion* e *downshifting*, demonstraram um progresso significativo em diversos campos. O uso de energia renovável ou "limpa" como uma alternativa de geração de energia menos prejudicial ao meio ambiente tem crescido com o aumento da demanda de energia e da preocupação ambiental. As fontes de energia alternativas e renováveis incluem a energia de biomassa, a energia eólica, a energia hidrelétrica, a energia geotérmica, a energia nuclear e a energia solar[60,61].

A luz solar consiste em uma ampla gama de radiação eletromagnética, incluindo ultravioleta (UV), luz visível e infravermelho (IV). A radiação UV pode ser dividida em três partes: UVA (320-400 nm), que representa cerca de 95% da radiação UV que atinge a Terra. A UVB (280-320 nm) e a UVC (100-280 nm), que é absorvida em sua maior parte pela atmosfera da Terra e não atingem a superfície. A luz visível (400-700 nm) é a parte da luz solar que pode ser vista pelo olho humano, variando das cores violeta (~ 400 nm) ao vermelho (~ 700 nm). Por fim, a radiação infravermelha é dividida em infravermelho próximo, de 700 nm a 1 mm, e é a parte significativa da luz solar responsável pelo calor. O infravermelho médio (3000-30.000 nm) e o infravermelho distante (30.000 a 1.000.000 nm) também são presentes, mas menos intensos que o IV próximo[62,63].

Os sistemas fotovoltaicos convencionais são aqueles que convertem a energia solar em energia elétrica quando expostos ao ambiente externo. Entretanto, as células solares não convencionais são aquelas que respondem até mesmo a energias de luz menos intensas e podem converter energia para a região visível das regiões de IV e UV [64,65]. A discussão sobre a conversão de energia em células solares envolve diversos desafios técnicos e científicos, cuja superação é objeto de estudos voltados ao aprimoramento do desempenho, considerando parâmetros como confiabilidade, eficiência e qualidade global. [66]. Em geral, os materiais fotoativos recentes para aplicações de células solares são sensíveis apenas à luz visível na faixa espectral de 400-800 nm, o que representa menos de 50% de resposta no espectro da luz solar - um desperdício significativo de energia[66,67]. A conversão de fótons surgiu como uma opção viável para reduzir as perdas espectrais e aumentar a eficácia das células solares. Nas abordagens de conversão de fótons, o processo de *upconversion* pode converter fótons de regiões do IR do espectro solar em fótons dentro da faixa visível. Esse mecanismo serve para aumentar a eficiência da coleta de energia solar, minimizando perdas de transmissão, melhorando assim o desempenho geral de conversão de energia[68]. Materiais que apresentam o fenômeno de *downshifting* recentemente desenvolvidos, usando lantanídeos e não lantanídeos, convertem eficientemente fótons de alta energia (UV) em fótons de baixa energia (luz visível). Esse processo aborda a questão das perdas por incompatibilidade espectral que atualmente restringem os recursos de absorção dos painéis solares orgânicos quando expostos a radiação incidente de alta energia[66,67,69].

Outro campo bastante explorado é a conversão de energia térmica. Materiais dopados com íons TR são empregados em dispositivos de *thermophotonic converters* e em emissores térmicos sintéticos. Esses sistemas utilizam a engenharia de emissividade espectral — por exemplo, estruturas com  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb/Er}$  — para emitir radiação térmica seletiva que pode ser convertida em eletricidade por células termo-fotovoltaicas. A integração de emissores nanofotônicos baseados em terras raras com filtros ópticos aprimora a eficiência energética ao direcionar a radiação emitida a comprimentos de onda específicos para maximizar a conversão fotovoltaica[70].

Para sensoriamento óptico e nanotermometria, as transições dependentes de temperatura de íons como  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  são exploradas para medir em tempo real a temperatura em células e materiais. As NP com resposta calibrada de intensidade e razão de emissões visível/NIR permitem resolução térmica sub-0,5 °C, sendo úteis tanto em pesquisa científica quanto em

aplicações clínicas [71–73]. Por fim, em dispositivos emergentes de iluminação e segurança, fosfóforos como  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}/\text{Yb}$  são usados em LEDs brancos e emissão de luz ampla[74–77].

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivos Gerais**

O objetivo principal deste trabalho é a síntese e caracterização dos materiais a base de  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  a fim de investigar suas propriedades luminescentes, de forma a entender suas propriedades eletrônica, estruturais e avaliar sua possível aplicação em sistemas para conversão de energia.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Preparação dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) pelo método sol-gel e tratamento térmico a 900 °C durante 8 h.
- Caracterização física dos materiais por diferentes técnicas estruturais, eletrônicas e espectroscópicas. Sendo elas:

#### **2.2.1 Difractometria de raios X (DRX) e Refinamento de Rietveld**

A Difractometria de raios X permite a identificação da estrutura cristalina e as fases presentes nos materiais, assim como, a partir destes dados, o refinamento de Rietveld aprofunda a análise do padrão de DRX, ajustando os dados experimentais a um modelo cristalográfico teórico. Com isso, extrai-se informações estruturais detalhadas, como parâmetros de rede, microdeformação e tamanho de cristalito dos materiais.

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

A Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier identifica grupos funcionais e ligações químicas nos materiais, fornecendo informações sobre a interação entre a matriz e os dopantes.

### **2.2.3 Espectroscopia Raman**

Como uma técnica complementar ao IVTF, a espectroscopia Raman utiliza de modos vibracionais ativos no Raman, especialmente úteis para detectar alterações estruturais sutis. É uma ferramenta sensível a distorções locais e simetrias cristalinas.

### **2.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS)**

Por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão aliada à Espectroscopia por Dispersão de Elétrons, é possível analisar características morfológicas, composicionais e cristalográficas de um material.

### **2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Em materiais como nanopartículas, a Microscopia Eletrônica de Varredura fornece imagens de alta resolução da morfologia superficial, permitindo analisar o tamanho, a forma e o grau de aglomeração das partículas.

- Investigação profunda das propriedades luminescentes dos materiais por Espectroscopia de Fotoluminescência (FL) e análises complementares, como:

### **2.2.6 Espectroscopia de Absorção UV-Visível (UV-Vis)**

Esta técnica investiga as transições eletrônicas dos íons dopantes e da matriz na determinação de transições eletrônicas relacionadas às bandas de absorção observadas nos espectros. Além disso, por meio da equação de Kubelka-Munk é possível estimar o valor de bandgap dos materiais – informação importante quando se trata de semicondutores.

### **2.2.7 Espectros de Emissão**

Avalia os processos ópticos relacionados à emissão de luz das nanopartículas quando excitadas. É uma técnica-chave para estudar defeitos, níveis eletrônicos e a eficiência das emissões. O estudo das emissões é fundamental para o direcionamento do tipo de aplicação dos materiais.

### **2.2.8 Tempo de vida do estado excitado/ Análise dos fótons envolvidos no *upconversion***

O tempo de vida do estado excitado quantifica quanto tempo os elétrons permanecem no estado excitado antes de retornar ao estado fundamental. Essa análise ajuda a entender a dinâmica de relaxamento e os processos de conversão de energia óptica.

### **2.2.9 Coordenadas de cor de emissão/ Diagrama de cromaticidade**

As coordenadas de cores traduzem visualmente as emissões do material. É fundamental para que se entenda a pureza ou mistura das cores – característica fundamental para diferentes aplicações.

### **2.2.10 Avaliação das propriedades de *upconversion* e *downshifting* separados e simultaneamente, assim como a influência das diferentes concentrações dos íons TR nessas propriedades**

A avaliação das propriedades de *upconversion* e *downshifting* permite compreender como os materiais convertem a energia absorvida em energia emitida. A análise desses processos, aliada aos estudos da estrutura e efeito das concentrações dos íons terras-raras, é fundamental para otimizar a eficiência luminescente dos materiais em aplicações de conversão de energia, como células solares, dispositivos ópticos e bioimagem, dentre outros.

### **2.2.11 Proposta de mecanismos de transferência de energia entre a matriz hospedeira e os íons dopantes, assim como as transferências de energia entre os próprios íons TR**

A proposta dos mecanismos de transferência de energia busca compreender como a energia é transferida entre a matriz hospedeira e os íons dopantes, e entre os próprios dopantes. Essa compreensão permite ajustar as concentrações entre os íons, maximizando rotas energéticas para aumentar ainda mais a eficiência da conversão de energia de emissões desejadas.

- Avaliação da citotoxicidade dos materiais em células de adenocarcinoma de ovário humano SKOV-3.

A avaliação da citotoxicidade em células de adenocarcinoma de ovário humano SKOV-3 representa uma etapa crítica no desenvolvimento de novos materiais com potencial aplicação

biomédica. Esse tipo de ensaio não apenas permite inferir o nível de biocompatibilidade do material, mas também fornece informações essenciais sobre sua segurança em ambiente celular, prevenindo efeitos adversos indesejáveis. A linhagem SKOV-3, amplamente utilizada como modelo *in vitro* de câncer de ovário, oferece uma plataforma confiável para se avaliar a interação direta entre os nanomateriais e o microambiente celular tumoral. Assim, os testes com células SKOV-3 vão além da simples triagem citotóxica: eles pavimentam o caminho para uma transição responsável entre o laboratório e potenciais aplicações clínicas.

### 3 Materiais e métodos

#### 3.1 Obtenção dos materiais

Os materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) foram obtidos pelo método sol-gel, seguido de tratamento térmico a 900 °C durante 8 h. A Tabela 3 a seguir apresenta os reagentes utilizados na síntese, bem como seus fornecedores.

Tabela 3: Reagentes utilizados na preparação dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

Reagente	Fornecedor
TEOS 99,00% (GC)	Sigma-Aldrich
$\text{Gd}_2\text{O}_3$ 99,99%	Sigma-Aldrich
$\text{Er}_2\text{O}_3$ 99,99%	Sigma-Aldrich
$\text{Yb}_2\text{O}_3$ 99,99%	Sigma-Aldrich
$\text{Eu}_2\text{O}_3$ 99,99%	Sigma-Aldrich
HCl 37% P.A. ACS	Química Moderna
Álcool etílico Anidro 99,8%	Synth
Alaranjado de Xilenol	NEON
EDTA 0,01M	NEON
Solução Tampão acetato pH 5,6	-

O procedimento experimental baseia-se em trabalhos do grupo, reportados anteriormente[78–80]. Para a obtenção dos materiais, inicialmente são preparadas soluções precursoras dos íons  $\text{TR}^{3+}$  (como apresentado na Figura 3). Como precursor de  $\text{Si}^{4+}$  foi



utilizado foi o Tetraetil ortosilicato (TEOS – Sigma Aldrich), de fórmula  $C_8H_{20}O_4Si$ , massa molar = 208,33 g/mol, e  $d = 0,933\text{ g mL}^{-1}$  a 20 °C. A princípio, os óxidos  $Gd_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  e  $Eu_2O_3$  (Sigma-Aldrich 99,99%) foram agitados e aquecidos em Ácido Clorídrico (HCl 37% P.A. ACS Qhemis) até a completa dissolução. Após a evaporação parcial da solução inicial, procedeu-se à adição de água destilada, em três etapas consecutivas. Em seguida, realizou-se a substituição da água residual por etanol, mediante três adições sucessivas de álcool etílico anidro 99,8% (Synth). Esse procedimento resultou na obtenção de soluções etanólicas contendo os íons  $Gd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ , e  $Eu^{3+}$ . Tais soluções foram padronizadas e obtidas suas concentrações reais por meio de titulação complexométrica com EDTA 0,01 mol.L<sup>-1</sup> (NEON), Alaranjado de Xilenol como indicador, e 10 mL de solução tampão a pH = 5,9.

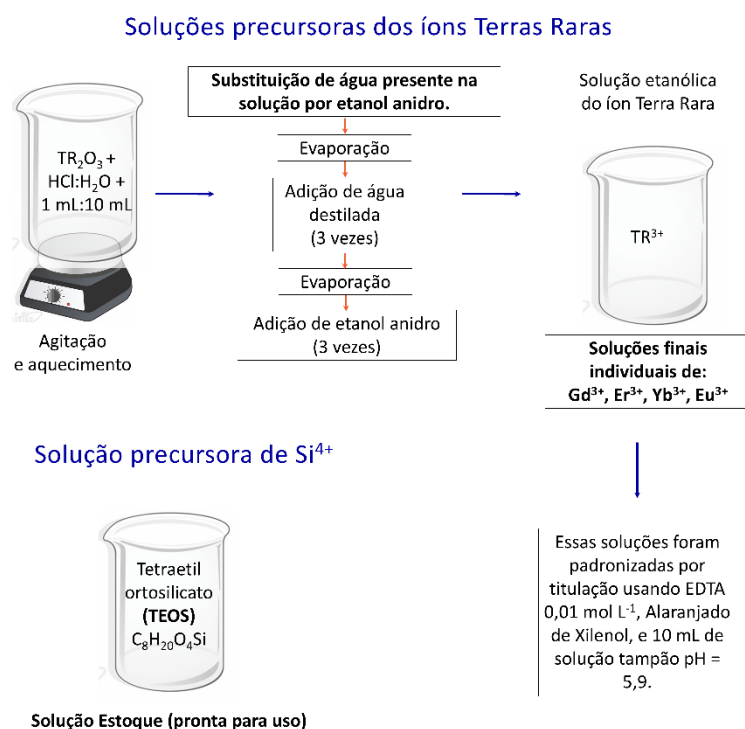


Figura 3: Preparação das soluções precursoras para a síntese dos materiais  $SiO_2-Gd_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}/Eu^{3+}$  ( $Er^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $Yb^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $Eu^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol).

A Figura 4 ilustra o processo de obtenção dos materiais. Foi utilizada a relação estequiométrica de 70:30 de  $Si^{4+}:Gd^{3+}$  totalizando de 0,445 mol, e razão molar de 0,06:1 de HCl e TEOS. Em um primeiro becker, foram adicionados TEOS, HCl e etanol anidro. No segundo becker, foram adicionados etanol anidro e todas os íons TR, em proporções

estequiométricas como citados anteriormente. Após 15 min de agitação, a solução do segundo béquer foi vertida ao primeiro béquer, agitando-se por mais 30 min. A solução final foi levada para secagem em estufa 65 °C durante 48 h. O material formado foi macerado em almofariz de ágata e, em seguida, submetido a tratamento térmico por 8 h a temperatura de 900 °C (com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>), obtidos, então, os materiais finais [81–86].

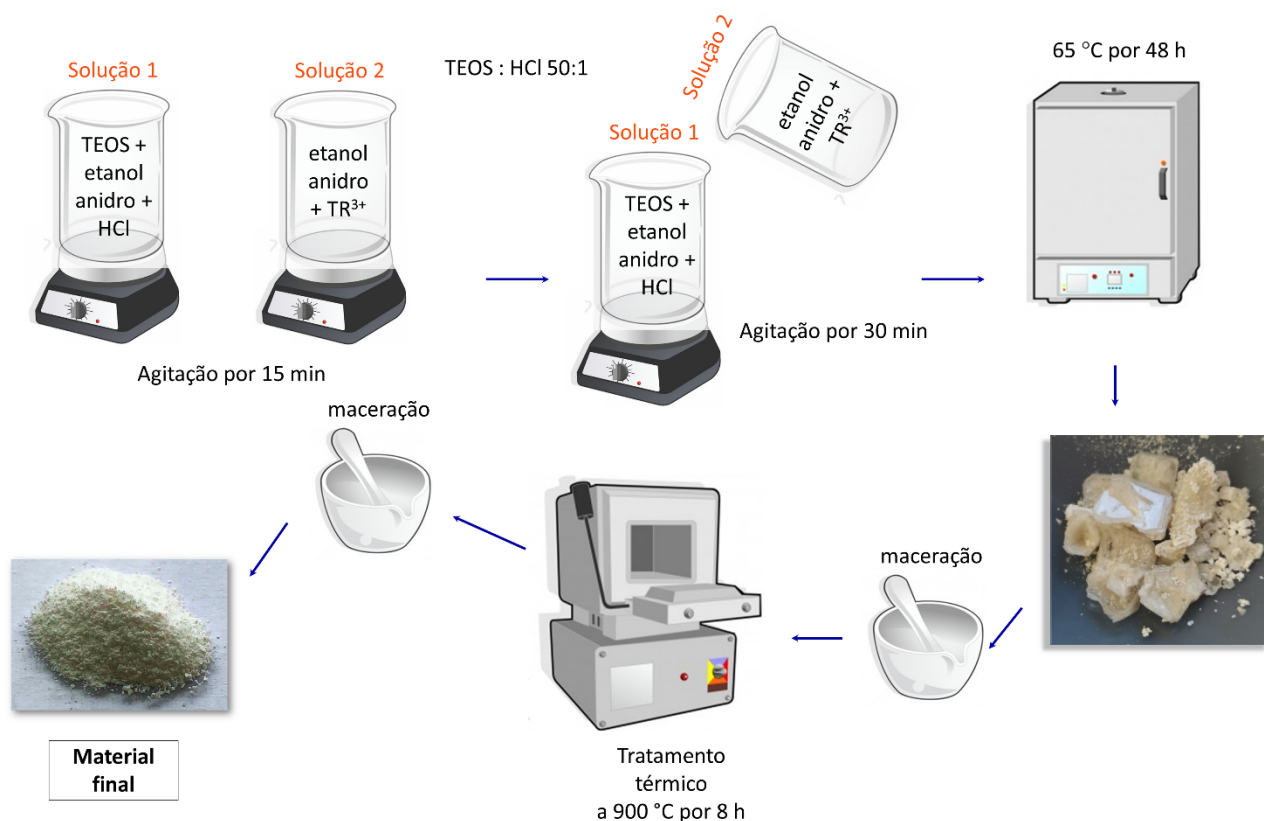


Figura 4: Preparação materiais SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> (Er<sup>3+</sup>: 0,0 – 0,3; Yb<sup>3+</sup>: 0,0 – 1,2; Eu<sup>3+</sup>: 0,0 – 7,0 % em mol) e tratamento térmico a 900 °C durante 8 h.

A Tabela 4 apresenta os códigos dos materiais conforme sua composição, criados a fim de facilitar a escrita e identificação.

Tabela 4: Código das amostras conforme a composição

Código	Matriz	[Er <sup>3+</sup> ] % em mol	[Yb <sup>3+</sup> ] % em mol	[Eu <sup>3+</sup> ] % em mol
--------	--------	------------------------------	------------------------------	------------------------------

	Si <sup>4+</sup> :Gd <sup>3+</sup> 70:30			
SG	SiO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0
SGEY	SiO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	1,2	0,0
SGEYE01	SiO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	1,2	0,1
SGEYE1	SiO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	1,2	1,0
SGEYE3	SiO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	1,2	3,0
SGEYE5	SiO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	1,2	5,0
SGEYE7	SiO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	1,2	7,0

Todos os materiais SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> (Er<sup>3+</sup>: 0,0 – 0,3; Yb<sup>3+</sup>: 0,0 – 1,2; Eu<sup>3+</sup>: 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C foram investigados pelas técnicas que seguem.

## 3.2 Técnicas de Caracterização Física

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

A estrutura dos materiais foi investigada por meio de Difração de Raios X utilizando o difratômetro “*Bruker D8 Advance XRD System*”, (40 kV x 40 mA), com radiação de cobre (CuK $\alpha$  = 0,15418 nm), com varredura contínua, passo de varredura igual a 0,0200°, 0,5 s por passo e 2 $\theta$  variando de 15 a 60°. O instrumento foi equipado com uma óptica primária que utiliza um espelho parabólico e uma fenda de divergência de 0,2 graus. O sistema utiliza uma configuração theta/theta com uma rotação do tubo de raios X que altera o ângulo de incidência do feixe de raios X relativamente à superfície da amostra. Além disso, o estágio das amostras permite também a sua inclinação e rotação (não necessárias para este trabalho). A óptica secundária consiste no detector Eiger2 com um tamanho de pixel de 75 mm, operado em modo 1D com uma fenda panorâmica para minimizar a divergência axial do feixe (Figura 5). As medidas foram realizadas sob orientação do Dr. Mauro Sardela, no “*Materials Research Laboratory*” da Universidade de Illinois em Urbana-Champaign, Illinois, Estados Unidos da América.

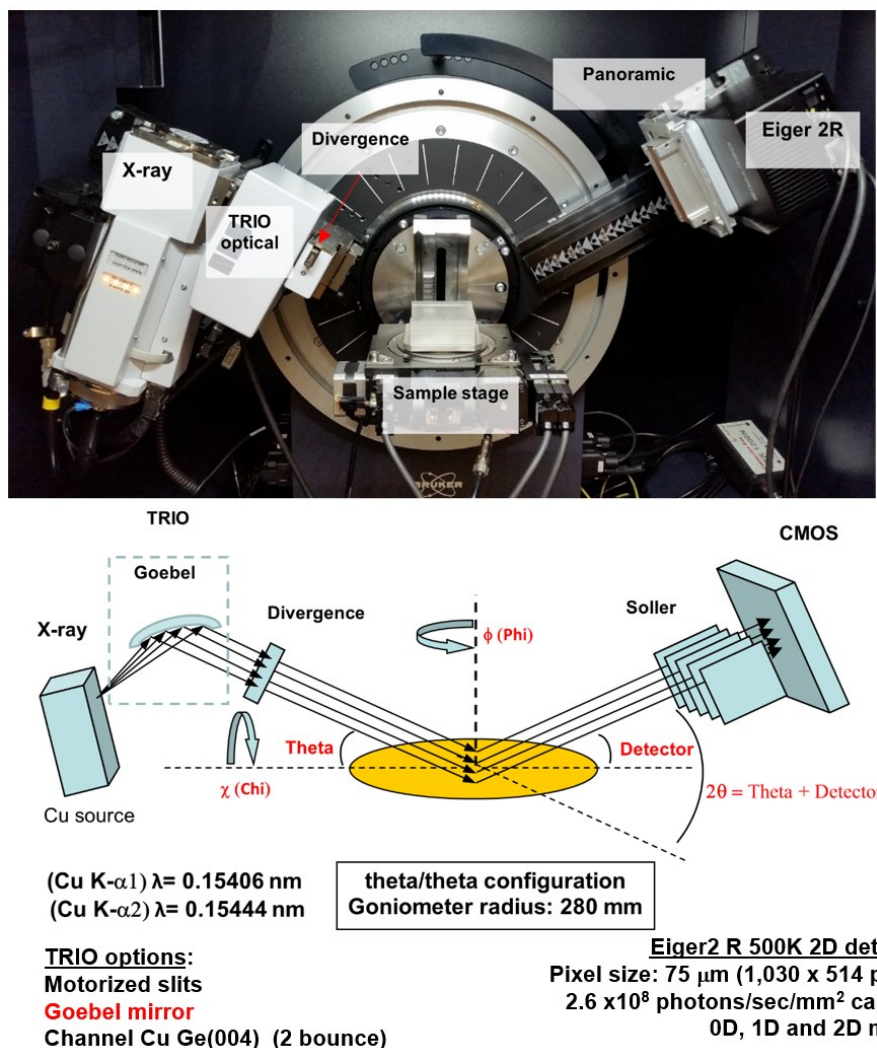


Figura 5: Óptica primária o difratômetro “Bruker D8 Advance XRD System”. Fonte: Manual de operação do equipamento. *Materials Research Laboratory. Version 11/14/2019 . Analytical X-ray Facilities: Room 148. University of Illinois at Urbana-Champaign, IL, USA.*

A partir dos resultados obtidos por DRX, foram feitos o refinamento dos padrões de difração dos materiais pelo método de Rietveld[87,88] usando o programa *General Structure Analysis System* (GSAS) [89] e interface gráfica EXPGUI[90]. Para o ajuste do perfil dos picos de difração foi usada a função “Pseudo-Voigt de Thompson-Cox Hastings” e a “função polinomial de Chebyshev” para o background[91]. Um arquivo de parâmetros do instrumento (difratômetro) é necessário para o refinamento de Rietveld das amostras. Neste estudo, ele foi criado por meio do refinamento de uma amostra de referência padrão de LaB<sub>6</sub> em pó fornecida e certificada pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Foram utilizadas as

funções “Pseudo-Voigt de Thompson-Cox Hastings” para o difratograma e “*cosine Fourier series*” para o background (Figura 6).

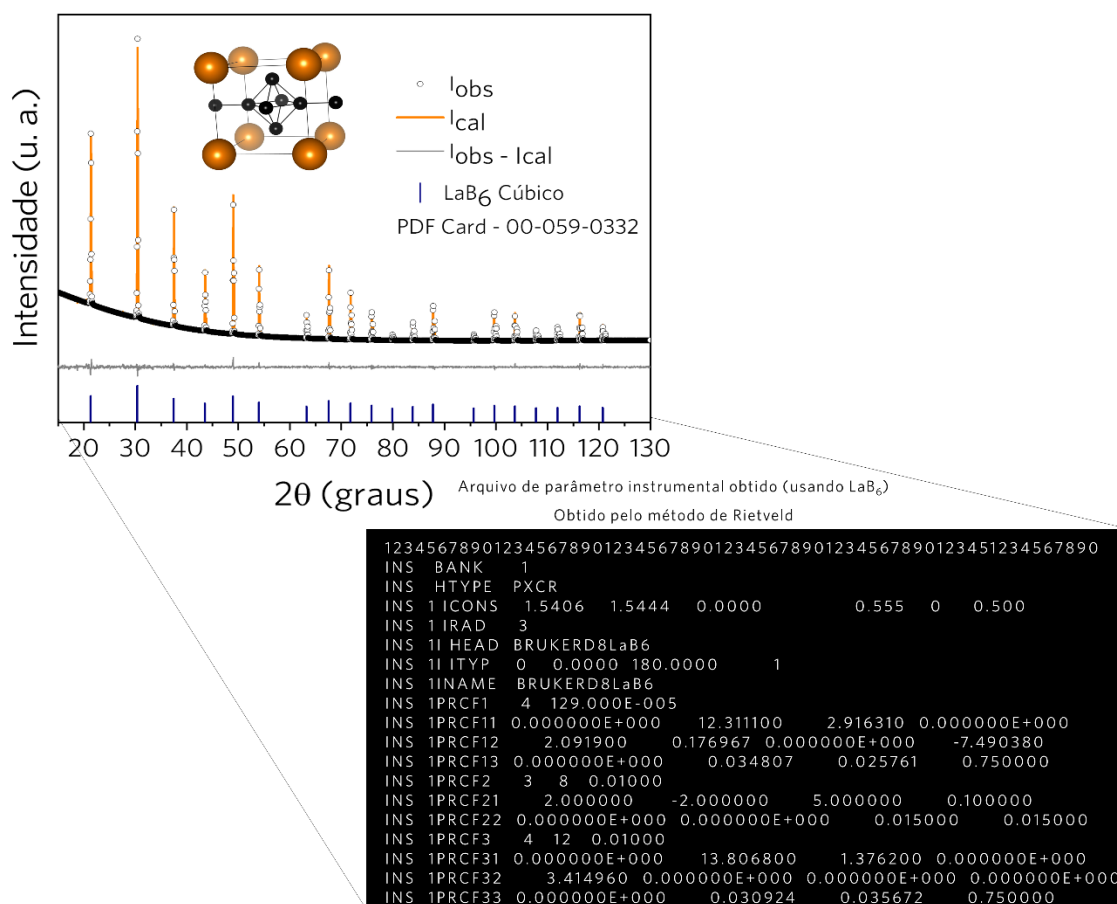


Figura 6: Gráfico de Rietveld do padrão LaB<sub>6</sub> e arquivo de parâmetros instrumental obtidos pelo método de Rietveld.

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

Os materiais SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> (Er<sup>3+</sup>: 0,0 – 0,3; Yb<sup>3+</sup>: 0,0 – 1,2; Eu<sup>3+</sup>: 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C foram caracterizados por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier. Com o uso de KBr em grau espectroscópico, foram feitas pastilhas dos materiais utilizando-se uma prensa a 40 kN durante 1 minuto. Foram obtidos espectros entre 1200 e 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, foram adquiridos em um Espectrofotômetro de IV-TF Shimadzu, IR PRESTIGE-21 do Laboratório Multiusuário da Universidade Federal de Uberlândia.

### 3.2.3 Espectroscopia Raman

Foram obtidos entre 100 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  os espectros Raman dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física (INFIS) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Foi utilizado o equipamento LabRAM HR Evolution – HORIBA, software: HORIBA Scientific's LabSpec - (LabSpec 6 Spectroscopy Suite), detector (CCD Sensor) OSD Sincerity, microscópio óptico acoplado modelo Olympus BX41, grade para aquisição dos espectros Raman de 600 gr/mm, laser de excitação em 532 nm de 50mW a 5% de potência, e tempo de aquisição de 5s.

### 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS)

Foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de transmissão e espectros por espectroscopia por dispersão de elétrons utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão de varredura (MET/V) FEG de 200 kV modelo Talos F200X G2, que combina qualidade excepcional em imagens STEM e TEM de alta resolução com detecção de sinal EDS de alto rendimento. As amostras foram dispersadas em Etanol, seguido de banho ultrassom por 10 min. O material foi adicionado à grade de cobre apropriada para esta análise e após repouso para evaporação do Etanol, foram levadas para o MET. O equipamento está localizado no “*Materials Research Laboratory*” da Universidade de Illinois em Urbana-Champaign, Illinois, Estados Unidos da América. Os experimentos foram conduzidos com o auxílio do colaborador Dr. Changqiang Chen.

### 3.2.5 Espectroscopia de Absorção UV-Visível (UV-Vis)

A reflectância difusa dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C foi medida entre 200 e 1500 nm usando o espectrômetro Varian CARY 5G, pertencente ao “*Materials Research Laboratory*” da Universidade de Illinois em Urbana-Champaign, Illinois, Estados Unidos da América.

### 3.2.6 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

Os espectros de emissão dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C foram adquiridos entre 460 e 720 nm sob excitação com laser de 266 nm DPSS (*diode pumped solid state*) com uma potência média de 5 mW. Foi utilizado o espectrômetro SPi300 e câmera CCD (*charge-coupled device*), ambos da *Princeton Instruments*. O laser é focado na amostra por um espelho parabólico com foco de 100 mm que também coleta a luminescência que é focada na fenda de entrada do espectrômetro por uma lente com uma distância focal de 150 mm. Antes de entrar no espectrômetro, o sinal passa por um filtro que elimina comprimentos de onda mais curtos que 267 nm. O *setup* usado é pertencente ao “*Materials Research Laboratory*” da Universidade de Illinois em Urbana-Champaign, Illinois, Estados Unidos da América. Os experimentos foram conduzidos com o auxílio do colaborador Dr. Júlio Soares.

### 3.2.7 Avaliação de citotoxicidade

Para avaliar a citotoxicidade dos materiais sobre a linhagem celular SKOV-3 foram selecionadas três das amostras, SGEY, SGEYE1 e SGEYE5. Foi empregado o ensaio colorimétrico 3-(4,5-dimetiltiazol-2-yl)-2,5-difeniltetrazólio brometo (MTT). O material foi pesado e dispersado em 1 mL de meio de cultura. A suspensão foi agitada no vortex por 5 minutos, seguido de repouso por 15 minutos e o sobrenadante foi filtrado. Para cada fração do material foram utilizadas as concentrações de 150, 80 e 20 µg/mL.

As células de adenocarcinoma de ovário humano SKOV-3 foram cultivadas em meio de Eagle modificado por Dulbecco (DMEM, GIBCO 12100 suplementado com 10% de soro fetal bovino (FBS, GIBCO 12657) e 1% de penicilina (100 U/mL) com estreptomicina (100 Hg/mL) (GIBCO 225194) e mantidas em estufa a 37° C em uma atmosfera modificada de 5% de  $\text{CO}_2$ .

As células SKOV-3 foram semeadas em placas de 96 poços com 200 µL de meio na densidade de  $1 \times 10^4$  células/poço por 24 horas. As células foram tratadas com as concentrações previamente preparadas dos materiais e após a exposição celular por 24 horas, o meio de cultura foi descartado. 100µL de meio e 10 µL da solução de MTT (Thermo Fisher - M6494, 5 mg/mL) foram adicionados e incubadas por 4 horas a 37° C. Os cristais de formazan foram dissolvidos adicionando 100 µL de SDS 10% HCl e a placa foi submetida à agitação em shaker por 60 minutos. A absorbância de cada poço foi medida em um leitor de microplacas ELISA LMR-96, utilizando um comprimento de onda de 546 nm.

Os experimentos foram realizados em sextuplicatas para cada condição experimental e todos os dados foram apresentados como média +/- DP (desvio padrão). Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o software GraphPad Prism 9. A análise dos testes de D'Agostino & Pearson e Shapiro-Wilk foram realizadas para a normalidade dos dados e a análise de variância (ANOVA) seguida de teste de Tukey para avaliar as diferenças entre os dados nos vários grupos.  $P < 0,05$  foi considerado estatisticamente significativo. Os experimentos foram conduzidos pelo Dr. Paulo Henrique de Almeida Campos Júnior do departamento de Ciências Naturais da Universidade Federal de São João del-Rei.

## **4 Resultados e discussão**

### **4.1 Caracterização física**

#### **4.1.1 Difractometria de raios X (DRX) e Método de Refinamento de Rietveld**

A Figura 7 apresenta os difratogramas dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C. Para todos os materiais, os picos de difração bem definidos são atribuídos à estrutura cúbica do óxido de gadolínio, grupo espacial  $1a3$  (206), indexados à ficha PDF 00-012-0797. Diversos estudos mostram as transições de fase para o óxido de gadolínio com o aumento da temperatura na seguinte ordem: cúbica (C)  $\rightarrow$  monoclinica (B)  $\rightarrow$  hexagonal (A)[92–94]. Nos difratogramas apresentados nesse trabalho, não foram observados picos adicionais referentes a materiais diferentes do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cúbico, óxidos secundários dos íons dopantes, nem mesmo nas altas concentrações. Tal comportamento indica não somente o preparo bem-sucedido dos materiais, mas também a inserção eficiente dos dopantes  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , devido à similaridade dos raios iônicos dos íons TR em questão ( $\text{Gd}^{3+} = 0,938 \text{ \AA}$ ,  $\text{Eu}^{3+} = 0,947 \text{ \AA}$ ,  $\text{Er}^{3+} = 0,890 \text{ \AA}$  e  $\text{Yb}^{3+} = 0,868 \text{ \AA}$  considerando 6 o número de coordenação)[95]. Nesse sistema, por dopagem substitucional, o  $\text{Gd}^{3+}$  é trocado pelos íons dopantes e, pela lei de Vegard, deve-se haver cerca um limite de 15% de diferença entre os raios iônicos (de mesma valência) para que seja obtida uma solução sólida completa (considerando óxidos de mesma estrutura)[96,97]. Resultados semelhantes também foram observados por outros pesquisadores como Firmino[98], Silva Oliveira[99], Liu[100], Martins[101], dentre outros. Whba e outros reportaram a síntese de nanopartículas de óxido de gadolínio por meio da técnica sol-gel, com ênfase no efeito da temperatura (500 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C) no processo de cristalização das nanopartículas. A análise de DRX revelou que os



materiais cristalizaram em fase cúbica, como desejado, e com cristalinidade ideal de 82,3% quando sintetizados a uma temperatura ideal de 1000 °C [102].

Além disso, durante a síntese dos materiais, os dopantes podem atuar como estabilizadores da fase cúbica, atuando na superfície dos cristalitos, impedindo a mudança para o sistema monoclinico, mantendo-se então a fase cúbica observada[92].

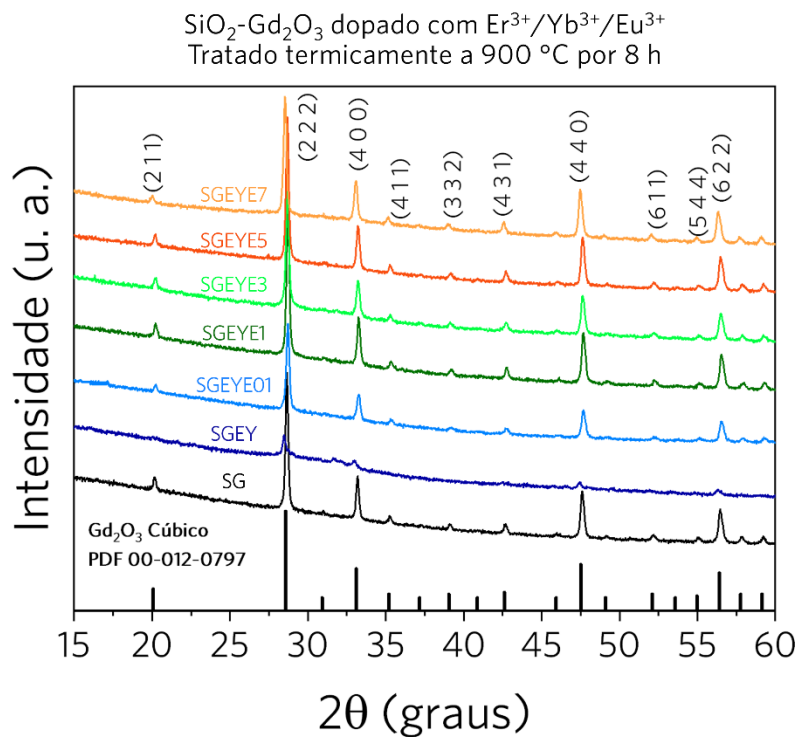


Figura 7: Difratomogramas dos materiais SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> (Er<sup>3+</sup>: 0,0 – 0,3; Yb<sup>3+</sup>: 0,0 – 1,2; Eu<sup>3+</sup>: 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

A partir dos resultados de DRX é possível utilizar o método de refinamento de Rietveld, que é uma ferramenta para estudar a estrutura de compostos cristalinos a fim de obter-se a melhor aproximação entre os padrões de difração teóricos calculados e os obtidos experimentalmente. Múltiplas fases podem ser analisadas simultaneamente, sendo que parâmetros tanto da estrutura cristalina quanto aos relacionados com características físicas e instrumentais são refinados até que o melhor ajuste seja obtido[87,88].

Os perfis de difração dos materiais foram refinados pelo método de Rietveld e estão apresentados na Figura 8, com exceção do material SGEY que não foi possível refinar, uma vez que o padrão de difração se apresentou pouco intenso. Nota-se qualitativamente que o

perfil experimental e o teórico calculado estão muito próximos. A diferença entre os perfis é calculada e demonstrada por meio da linha cinza. Por ser mínima, conclui-se que o refinamento apresenta desempenho satisfatório.

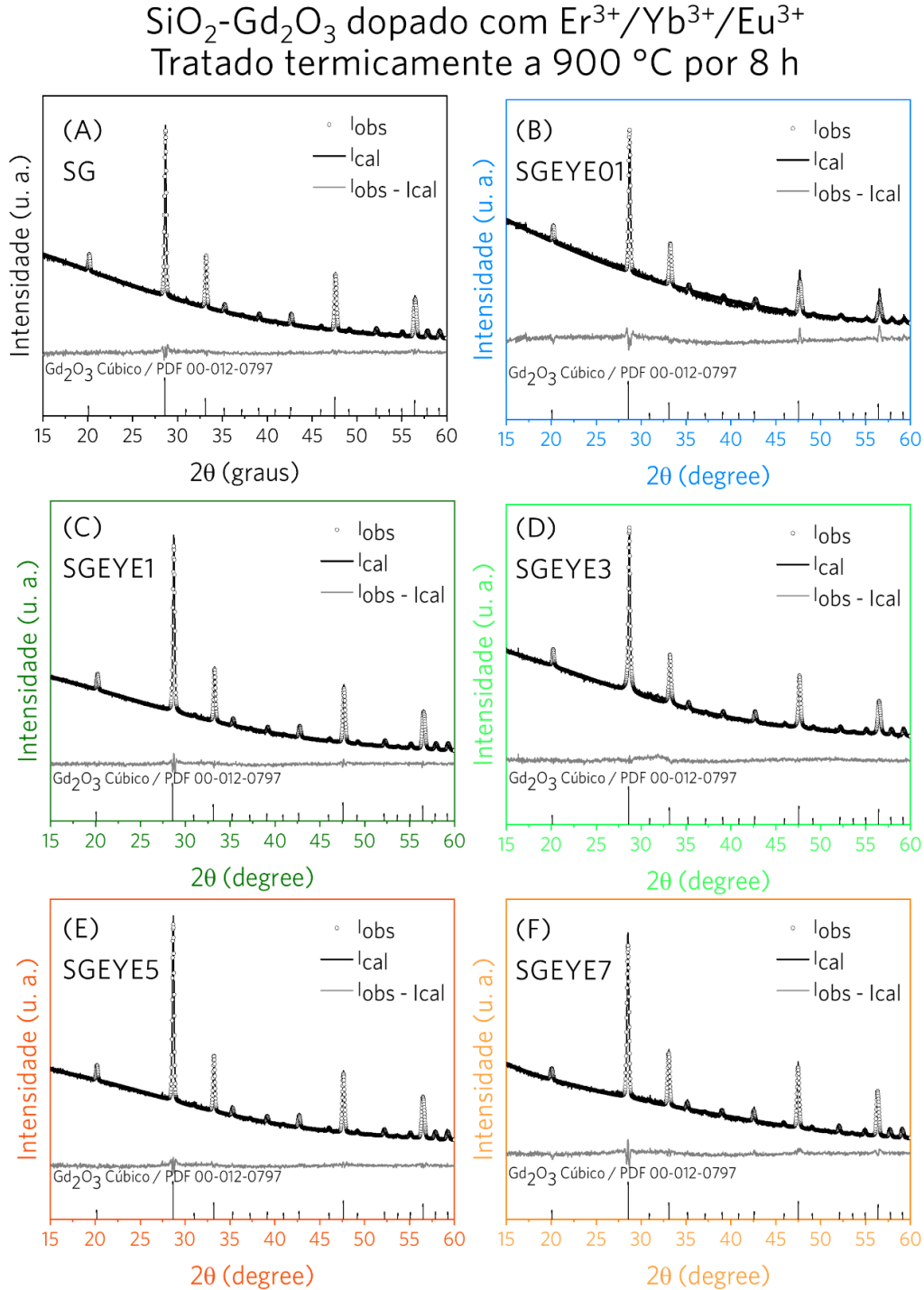


Figura 8: Gráfico de Rietveld para os materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

Embora a qualidade do refinamento deva ser avaliada principalmente de forma qualitativa, os índices  $R_{wp}$ ,  $R_{Bragg}$  e  $\chi^2$  obtidos no ciclo final também indicam a precisão do refinamento, mas de maneira quantitativa (Tabela 5). O  $R_{wp}$  é o relacionado com a convergência do refinamento, sendo melhor quanto menor for o seu valor. O  $\chi^2$  é considerado melhor quanto mais próximo do valor 1,0, indicando que nada mais pode ser melhorado, uma vez que o  $R_{wp}$  já atingiu o valor máximo de convergência [11,103].

É importante ressaltar que ainda que seja possível julgar a qualidade de um refinamento por meio desses indicadores, nenhum deles se relaciona com a estrutura cristalina diretamente, mas sim com o perfil dos padrões de difração. Embora baseados no fator de estrutura ( $F_{hkl}$ ) e na intensidade ( $I_{hkl}$ ), os índices proveem confiabilidade da estrutura cristalina e podem ser usados para rastrear a melhoria do modelo estrutural. Novamente, os índices são únicos e variam de acordo com o perfil do material refinado. Os valores encontrados neste trabalho estão de acordo com aqueles encontrados na literatura [80,92,104–106].

Tabela 5: Índices de qualidade e parâmetros de rede obtidos pelo Refinamento de Rietveld para os materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

	<b>SG</b>	<b>SGEYE01</b>	<b>SGEYE1</b>	<b>SGEYE3</b>	<b>SGEYE5</b>	<b>SGEYE7</b>
<b><math>a</math> (Å)</b>	10,8166	10,8120	10,8116	10,8175	10,8181	10,8255
<b><math>V</math> (Å<sup>3</sup>)</b>	1265,53	1263,90	1263,76	1265,86	1266,05	1268,65
<b><math>d</math> (mg/cm<sup>3</sup>)</b>	7,6990	7,6200	7,5240	8,1960	7,5985	8,9965
<b><math>R_{wp}</math> (%)</b>	1,32	0,08	1,40	1,36	1,38	1,36
<b><math>R_{Bragg}</math> (%)</b>	23,78	58,52	25,27	17,63	16,06	11,65
<b><math>\chi^2</math></b>	1,04	1,12	1,16	1,18	1,10	1,03

Ainda por meio do refinamento de Rietveld, foi possível determinar alguns parâmetros como a microdeformação e tamanho de cristalito dos materiais (Figura 9 e Figura 10).

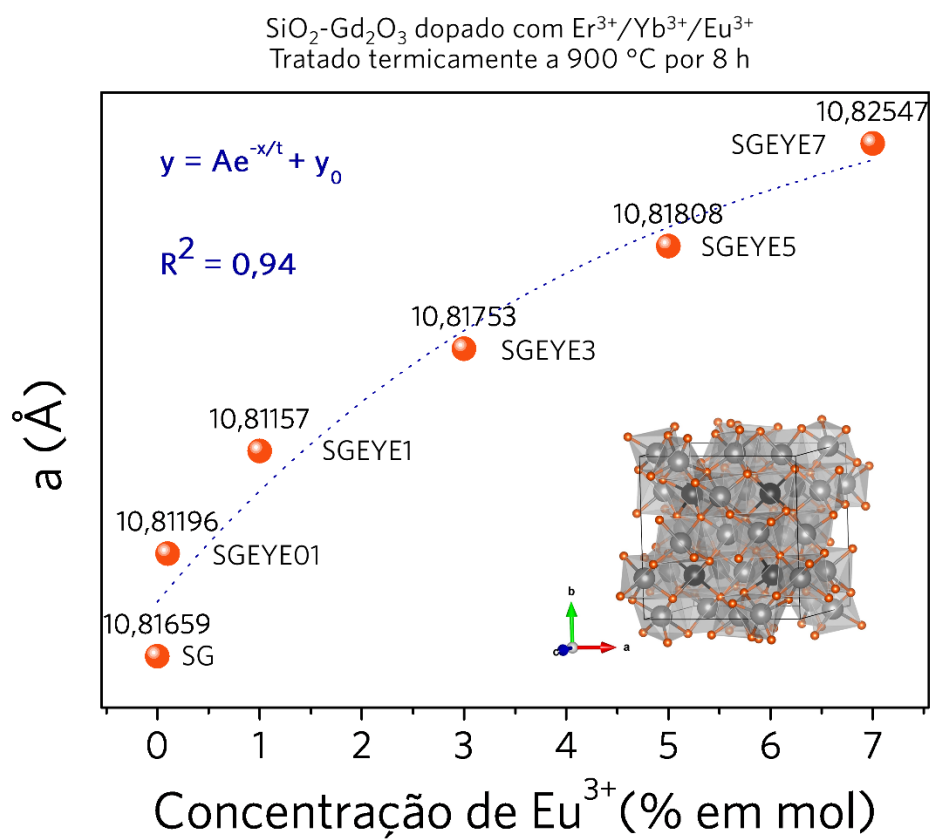


Figura 9: Parâmetros de rede obtidos pelo Refinamento de Rietveld para os materiais SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> (Er<sup>3+</sup>: 0,0 – 0,3; Yb<sup>3+</sup>: 0,0 – 1,2; Eu<sup>3+</sup>: 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

Por meio do ajuste exponencial apresentado na Figura 9, observa-se uma tendência sutil do aumento do parâmetro de rede  $a$  (Å) conforme a concentração da dopagem com íons Eu<sup>3+</sup> aumenta. Por conta da diferença dos raios iônicos (Gd<sup>3+</sup> = 0,938 Å e Eu<sup>3+</sup> = 0,947 Å adotando número de coordenação 6), isso é esperado e deve-se ao fato de que a substituição dos íons Gd<sup>3+</sup> pelos íons Eu<sup>3+</sup> expande a rede cristalina, indicando efetiva dopagem substitucional. Outros pesquisadores também obtiveram comportamentos semelhantes[100,107,108].

SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>  
Tratado termicamente a 900 °C por 8 h

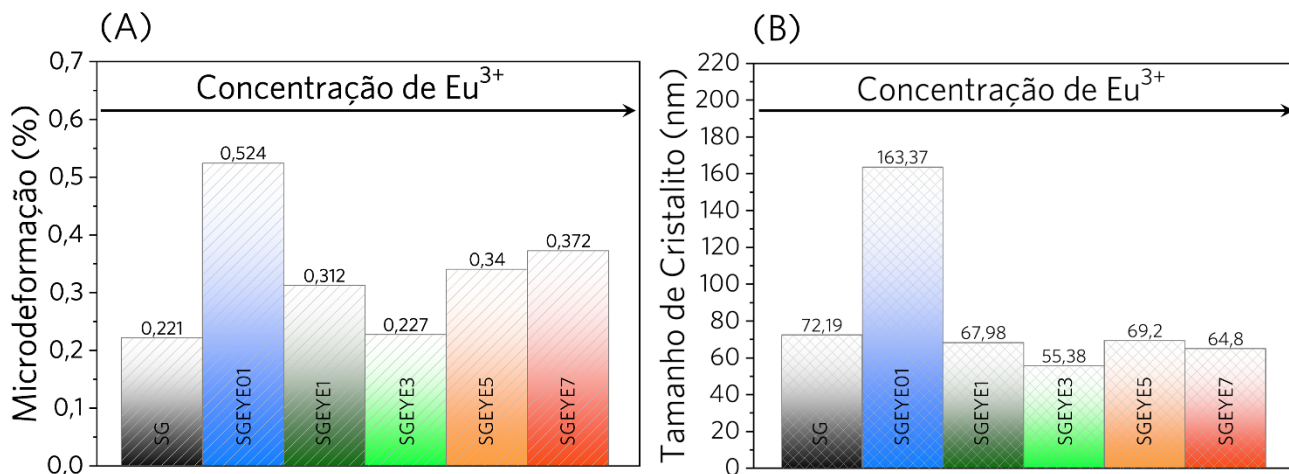


Figura 10: Microdeformação e Tamanho de Cristalito obtidos pelo Refinamento de Rietveld para os materiais SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> (Er<sup>3+</sup>: 0,0 – 0,3; Yb<sup>3+</sup>: 0,0 – 1,2; Eu<sup>3+</sup>: 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

A Figura 10 apresenta a microdeformação e o tamanho de cristalito obtidos pelo refinamento de Rietveld. Um erro comum é considerar que somente o tamanho do cristalito contribui para o alargamento de picos, quando na realidade a microdeformação e defeitos (como dopagem) também são fatores importantes. A Equação 1 abaixo apresenta a equação de Scherrer[109],

$$L = \frac{k_s \lambda}{(\cos \theta) \Gamma} \quad \text{Equação 1}$$

onde L corresponde ao tamanho de cristalito (em nm),  $\Gamma$  é a largura a meia altura do pico difratado (em radianos),  $k_s$  é o fator forma (variando de 0,8 a 1,2, mas geralmente adotada como 0,9) e  $\theta$  é o ângulo do pico em questão. O tamanho do cristalito corresponde ao volume coerente no material relacionado ao pico de difração observado e, que em alguns casos, pode coincidir com o tamanho da partícula. No entanto, em alguns casos, o tamanho do cristalito é menor e por isso, para a avaliação acurada dos tamanhos de cristalito e partícula, sempre se faz necessário o uso de mais de uma técnica, como a determinação pelos métodos de refinamento de Rietveld, Williamson-Hall, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão, e outros (Figura 11)[110–114].

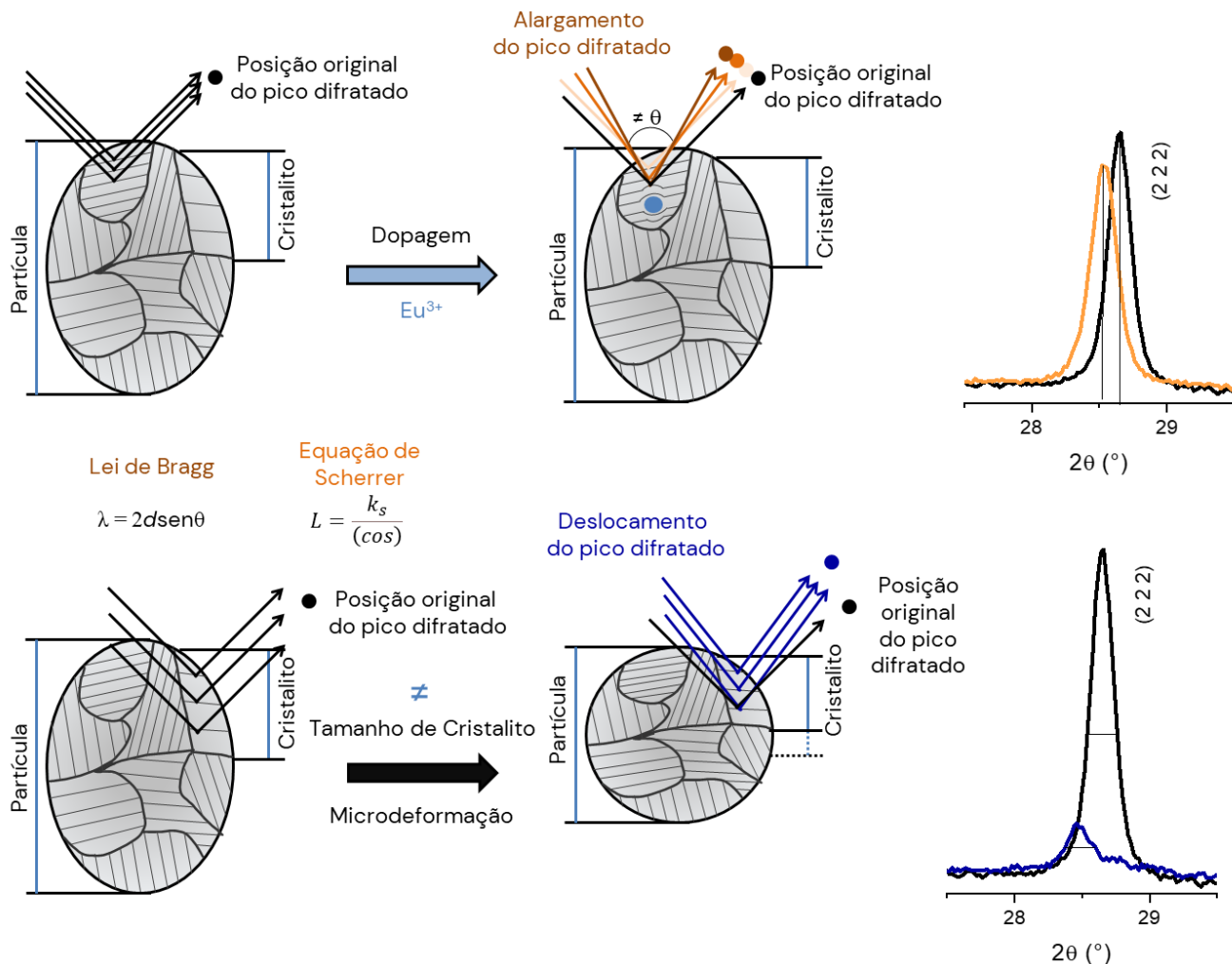


Figura 11: Representação de tamanho de partícula e cristalito e influência da dopagem e microdeformação na posição e alargamento do pico difratado. Fonte: a autora.

Por meio da equação de Scherrer observa-se que o tamanho do cristalito é inversamente proporcional a largura do pico, sendo um pico estreito (baixo valor de largura a meia altura) como em materiais com alta qualidade cristalina, um indicativo de pequenos tamanhos de cristalitos. O contrário também é verdadeiro: picos alargados e com altos valores de largura a meia altura indicam baixa qualidade cristalina, em geral encontrados em materiais amorfos ou nanopartículas. No caso de materiais amorfos, a cristalinidade ou periodicidade são baixas, fazendo com que pouco sinal seja difratado. No caso de nanopartículas, os cristalitos possuem tamanhos nanométricos e que, segundo a lei de Scherrer, pequenos tamanhos de cristalitos serão observados no difratograma como picos alargados[115].

Como observa-se na representação da Figura 11 e nos resultados apresentados Figura 10, o tamanho de cristalito e a microdeformação dos materiais deste trabalho são explicados pela dopagem com os íons TR – ou defeitos – inseridos na rede cristalina do  $Gd_2O_3$  [113]. Nota-se que para os dois casos, a maior discrepância e maiores valores são encontrados para o material não dopado (SG) para o material SGEYE01 – primeira dopagem da série. A partir disso, os resultados não seguem uma tendência óbvia, porém os valores de microdeformação para as amostras dopadas continuam maiores que o encontrado para o material não dopado SG, indicando que a presença dos dopantes deforma as partículas. Sabendo que os raios iônicos dos dopantes são diferentes do de  $Gd^{3+}$  substituído na rede, espera-se que defeitos na estrutura sejam provocados (como impureza e deformação, representados na Figura 11).

Diferentes comportamentos podem ser vistos nos materiais com relação à microdeformação e tamanho de cristalitos. Whba e colaboradores observaram que para NPs de  $Gd_2O_3$  cúbico sintetizados a uma temperatura de 1000 °C a microdeformação diminuiu com o aumento do tamanho da partícula. Assim, a deformação e o tamanho médio das partículas de  $Gd_2O_3$ -NPs sintetizadas na temperatura de 1000 °C foram 0,00053 e 62,96 nm, respectivamente[102].

Neste trabalho, no caso do tamanho dos cristalitos, os valores para as amostras dopadas são menores que o encontrado para o material puro SG, com exceção do material SGEYE01, que apresentou o maior valor entre os materiais da série. Os valores encontrados para tamanho dos cristalitos neste trabalho estão coerentes com os encontrados na literatura para materiais semelhantes como Hiti e colaboradores[53] que observaram valores entre 38,17 e 48,27 nm para os cristalitos de  $Gd_2O_3$  dopado com  $Mn^{3+}$  (0,645 Å). Durante[116] e outros obtiveram tamanhos de cristalitos para o  $Gd_2O_3$  dopado com  $Eu^{3+}$  entre 29,13 e 44,53 nm. Dinesh e Venkatasubbu[117] encontraram valores 13,77 a 31,36 nm obtidos pela equação de Scherrer e 13,90 a 33,43 nm pelo método de Williamson-Hall.

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

A Figura 12 apresenta os espectros de IVTF dos materiais  $SiO_2-Gd_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}/Eu^{3+}$  ( $Er^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $Yb^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $Eu^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

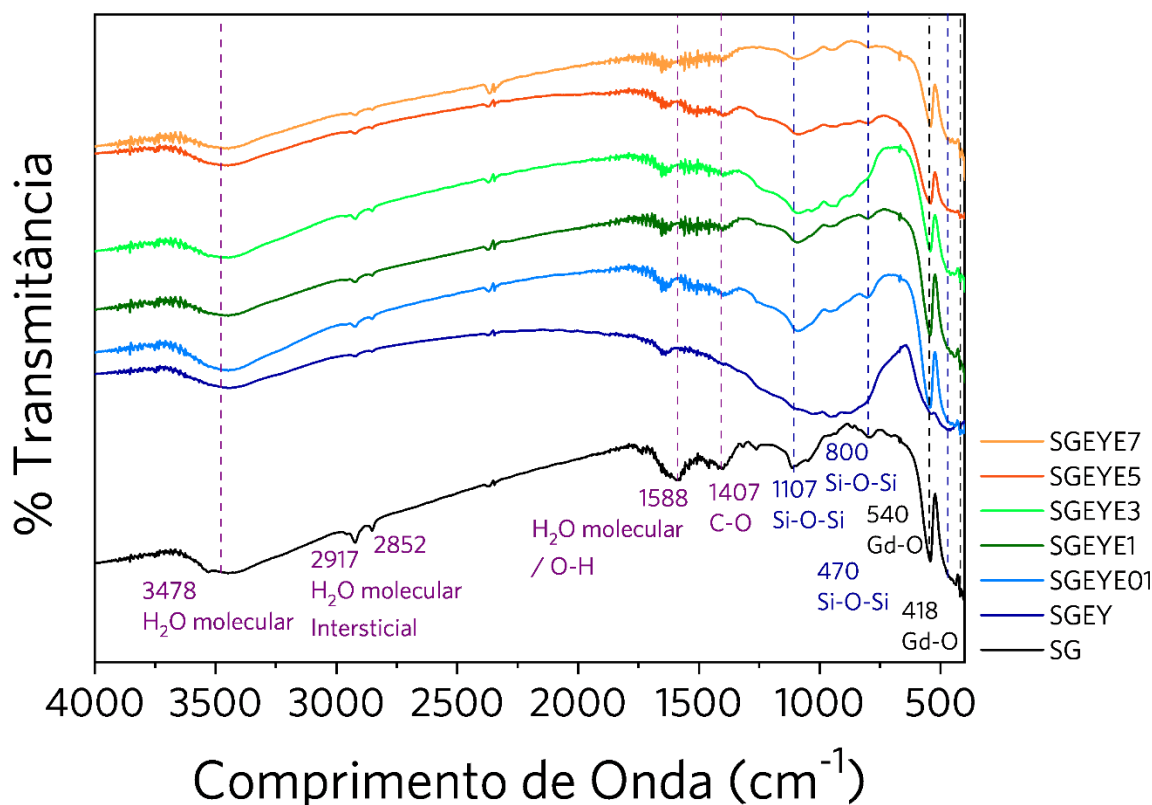


Figura 12: Espectros de IVTF dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

Com base nos dados da literatura, o espectro de IVTF de 4000 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  é composto por vibrações associadas à água, hidroxila, SiOH ou grupos similares. Por outro lado, de 1400 a 400  $\text{cm}^{-1}$  contém as principais bandas de absorção nítidas, distintas e características de grupos da rede de silício com diferentes vibrações[118–124]. A Tabela 6 apresenta as posições das bandas observadas nos espectros de IVTF da Figura 12 dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, bem como as devidas atribuições e referências.



Tabela 6: Posições das bandas observadas nos espectros de IVTF dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, referências e atribuições.

Posição das bandas neste trabalho ( $\text{cm}^{-1}$ )	Posição das bandas em outros trabalhos ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3478	3440[119]	Vibração O-H de água molecular
2917	2930[119]	Modos de estiramento simétrico e assimétrico de O-H de água molecular intersticial
2852	2852[125], 2894[126]	Grupos $\text{CH}_3$
1588	1640[119]	Água molecular ou hidroxila
1407	1407[125]	C-O
1107	1050[119]	Estiramento assimétrico Si-O-Si
800	800[125]	Estiramento simétrico Si-O-Si
540	540[125]	Gd-O
470	470[119,123]	Deformação angular Si-O-Si
418	418[125]	Gd-O

As bandas em 470, 800 e 1107  $\text{cm}^{-1}$  são originadas de deformação angular, estiramentos simétricos e assimétricos da ligação Si-O-Si, respectivamente, indicando a presença da rede de  $\text{SiO}_2$  após o tratamento térmico[127,128]. As bandas em 418 e 540  $\text{cm}^{-1}$  são características dos modos vibracionais das ligações Gd (TR)-O presentes nas nanopartículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  para os materiais dopados quanto não dopados[80,129].

O tratamento térmico a altas temperaturas como 900 °C tende a eliminar possíveis moléculas de água ou grupamentos OH remanescente do processo sol-gel[86,130,131], entretanto, ainda é possível observar a presença de bandas de absorção pequenas e médias em 1407  $\text{cm}^{-1}$  (C-O), 1588  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento O-H  $\text{H}_2\text{O}$  molecular ou hidroxila), 2852  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C-H de possíveis grupos  $\text{CH}_3$  remanescentes da síntese), 2917  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento

simétrico e assimétrico de O-H de água molecular intersticial) e  $3478\text{ cm}^{-1}$  (O-H de água molecular)[119,132].

#### 4.1.3 Espectroscopia Raman

Quando fótons são incididos em uma molécula podem excitar modos normais de vibração ou, no caso dos sólidos, fônons. O espalhamento inelástico é conhecido como espalhamento Raman, quando fônons ópticos estão envolvidos, ou espalhamento Brillouin, quando os modos acústicos são responsáveis pelo espalhamento. Quando os fótons que emergem da interação têm uma energia maior que os incidentes, a interação é denominada Stokes. Do contrário, o espalhamento é chamado anti-Stokes. Em princípio, os fótons de praticamente qualquer energia maior do que a energia associada aos modos de vibração envolvidos podem ser espalhados inelasticamente. Quando são usados fótons com energias próximas às das transições eletrônicas, eles podem promover a dispersão ressonante[113].

Como os modos de vibração permitidos de um sólido ou molécula estão intimamente ligados à sua estrutura e composição química, o espalhamento de luz inelástica pode ser usado com eficiência como um método de caracterização estrutural ou como uma ferramenta de detecção e identificação de substâncias[113]. Assim, a fim de avaliar a influência dos dopantes na matriz e confirmar a estrutura dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , os espectros Raman foram obtidos sob excitação com laser a 532 nm e estão apresentados na Figura 13 A.

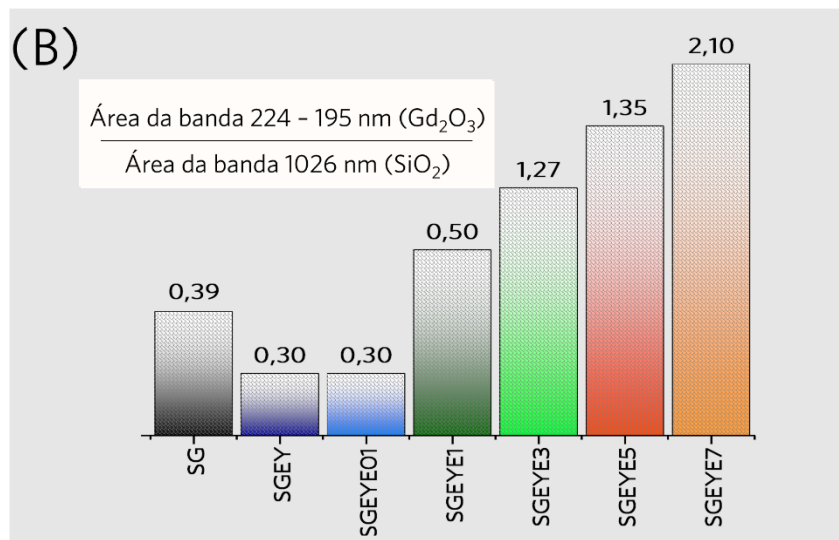
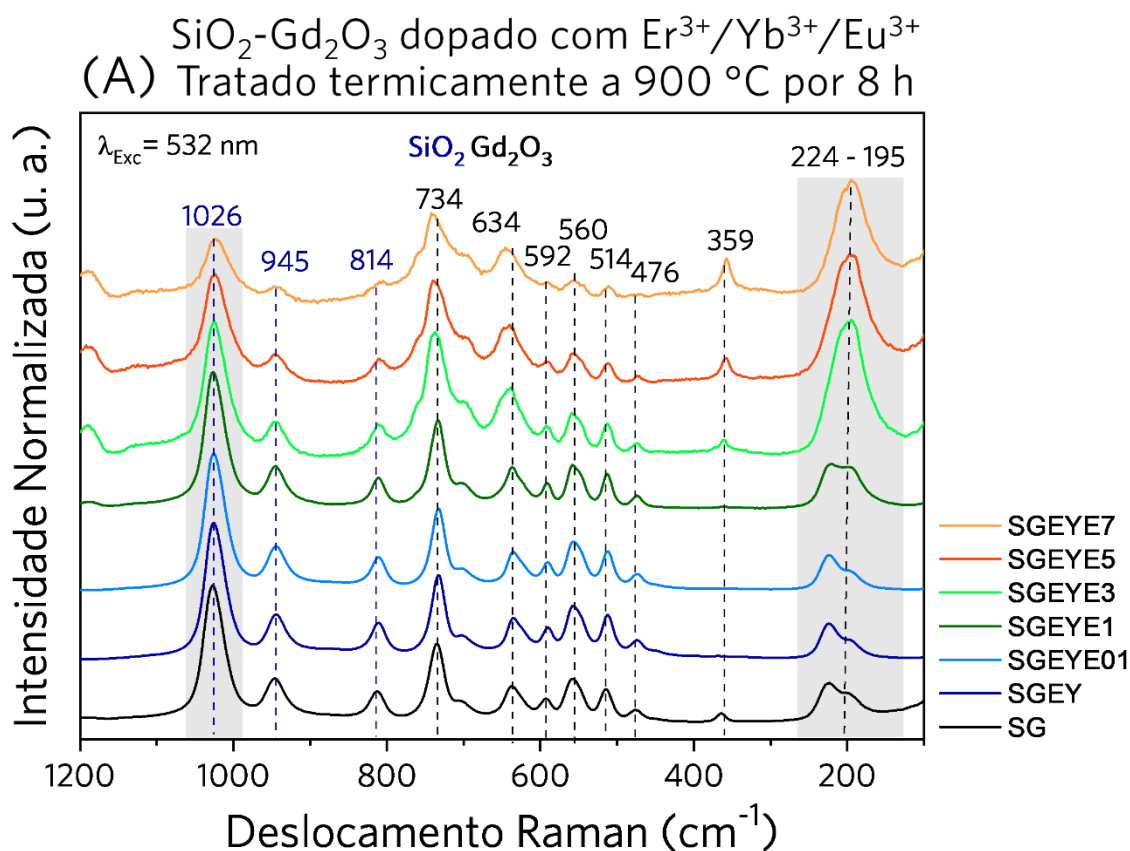


Figura 13: (A) Espectros Raman e (B) relação entre as áreas das bandas localizadas em 1026 e 195 – 224 nm dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

Baseado na teoria de grupo, o óxido de gadolínio cúbico apresenta um total de 26 modos Raman ativos no centro da zona de Brillouin,  $T = 4A_g + 4E_{1g} + 4E_{2g} + 14T_g$ . Foram observadas bandas referentes a modos vibracionais do  $Gd_2O_3$  característicos da fase cúbica com grupo espacial  $la_3$  (206) em 195 – 224, 359, 476, 560, 592, 634, e 734  $cm^{-1}$ . As bandas em 514 e 634  $cm^{-1}$  são associados à ligação metal – oxigênio e vacância de oxigênio. As bandas em 814, 945 e 1026  $cm^{-1}$  estão relacionadas com ligações assimétricas Si-O-Si do  $SiO_2$  presente no material[133–144]. Vale notar que à medida que a concentração de dopagem aumenta, as bandas características do  $Gd_2O_3$ , assinaladas em preto na Figura 13 A, em especial a banda localizada entre 195 e 224  $cm^{-1}$ , aumentam em intensidade, enquanto as bandas características do  $SiO_2$  apresentam comportamento contrário, indicando que a dopagem com íons  $Eu^{3+}$  favorece a porção cristalina do material (NPs de  $Gd_2O_3$ ).

Tabela 7: Posições das bandas observadas nos espectros Raman (sob excitação em 532 nm) dos materiais  $SiO_2-Gd_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}/Eu^{3+}$  ( $Er^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $Yb^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $Eu^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, referências e atribuições.

Posição das bandas neste trabalho ( $cm^{-1}$ )	Posição das bandas em outros trabalhos ( $cm^{-1}$ )	Atribuições
1026	1026[125], 1050[137]	Ligações Si-O-Si assimétricas Estiramento transversal e longitudinal óptico Si-O
945	945[125]	Ligações Si-O-Si assimétricas
814	814[125], 820[137]	Ligações Si-O-Si assimétricas, estiramento e deformação Si-O
734	734[141]	$Gd_2O_3$ cúbico
634	630[143], 634[125]	Metal – oxigênio, defeitos, vacância de oxigênio, vibrações simétricas de oxigênio
592	575[143]	$Gd_2O_3$ cúbico
560	561[144], 570[141]	$Gd_2O_3$ cúbico
514	514[125]	Metal – oxigênio e vacância de oxigênio

476	446[141], 485[142]	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cúbico
359	358[144], 364[141]	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cúbico
195 - 224	159, 259[144]	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cúbico

A Figura 13 B mostra os valores e tendência da razão entre as áreas dessas bandas. A princípio, do material puro SG para as duas primeiras concentrações de dopagem observa-se uma diminuição nesta relação, seguida de significativo aumento, indicando que a presença dos dopantes, de maneira geral, desfavorece a formação da sílica na estrutura. Tal fato é coerente, uma vez que a inserção dos dopantes se dá pela substituição de Gd<sup>3+</sup> pelos íons TR e novas ligações metal – oxigênio são formadas.

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta indispensável para estudar nanopartículas. Devido à sua alta resolução, é possível analisar a forma, o tamanho e como as partículas estão distribuídas no material – fatores fundamentais a serem considerados para diversas aplicações. A Figura 14 apresenta as imagens por MEV de todos os materiais, com magnificação de 10000x e ampliação de 25000x.

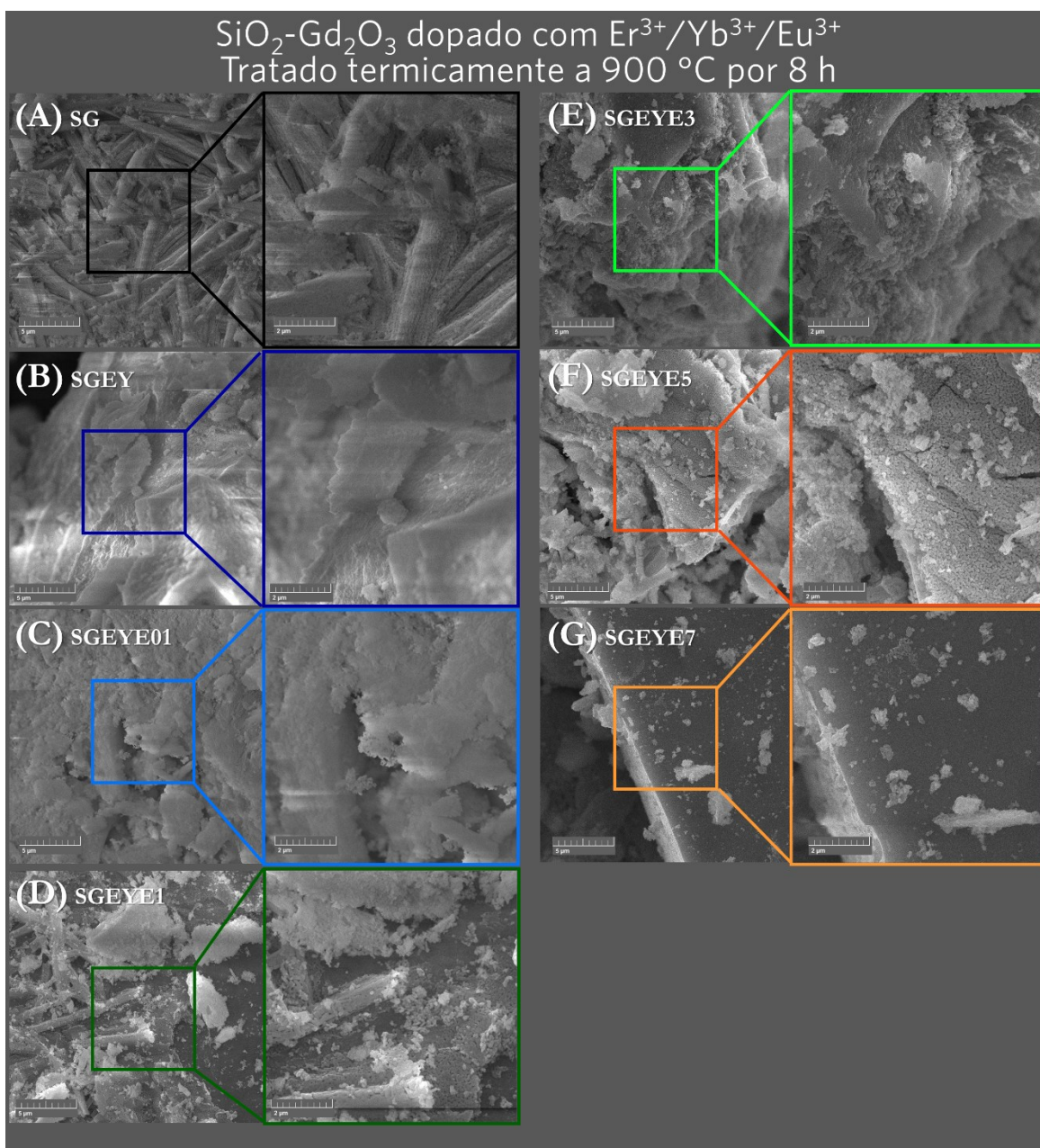


Figura 14: Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos materiais (A) SG, (B) SGEY, (C) SGEYE01, (D) SGEYE1, (E) SGEYE3, (F) SGEYE5, (G) SGEYE7.

No material não dopado (SG), foram observados bastões poliédricos com tamanhos homogêneos. Grishin e colaboradores[141] também observaram morfologia semelhante à essas NPs de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  não dopadas. A síntese dos nanofios de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  foi realizada por eletrofiação assistida por calcinação via sol-gel. As fibras contínuas foram secas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e calcinadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora, resultando em nanofios densamente entrelaçados e altamente

cristalinos com diâmetro médio de 70 nm. As imagens por MEV mostraram que as fibras longas sofreram encolhimento durante a calcinação, passando de fios gelatinosos de 350 nm para fibras cristalizadas com segmentos micrométricos e nanopartículas de cerca de 20 nm após processo de sonicação, sendo observadas superfícies lisas, estruturas densamente tecidas e, após tratamento, partículas finas que lembram nanoplaquetas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

No estudo conduzido por Rachna & Aghamkar [145], a atenção foi direcionada para a influência combinada da temperatura de sinterização e da dopagem de sílica com óxido de ítrio na morfologia final dos materiais. As imagens de MET revelaram que, a 250 °C, as partículas ainda mantinham um caráter amorfo, apresentando hidróxidos e nitratos residuais. Contudo, ao elevar a temperatura para 500 °C, foi possível identificar a formação de nanocristais de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , com tamanho médio entre 5 e 8 nm e distribuição próxima ao formato esférico dentro da matriz de  $\text{SiO}_2$ . Interessante notar que a dopagem demonstrou ter papel crucial no controle do crescimento dos grãos, restringindo a aglomeração mesmo após a etapa de calcinação. As micrografias de MEV reforçaram esse comportamento, evidenciando uma transição de morfologias lamelares e irregulares para estruturas com contornos mais definidos e bem delineados. Segundo os autores, essa limitação no crescimento cristalino parece estar intimamente ligada à interação química entre o ítrio e a matriz de sílica, cuja elevada estabilidade térmica e química favorece a formação de nanopartículas mais homogêneas.

Já nas amostras dopadas, identificaram-se nanoestruturas de formas e tamanhos irregulares, com uma sutil influência os dopantes  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  uma vez que, em pequenas concentrações, o sistema se apresenta com partículas mais dispersas, ao passo que para concentrações maiores, apresentam-se mais compactadas, levando à formação de placas. Além disso, duas morfologias distintas se destacam: pequenas partículas (1) dispostas em grandes estruturas semelhantes a placas (2). Essas características podem estar relacionadas ao  $\text{SiO}_2$  amorfo e às nanopartículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , uma hipótese que será explorada em mais detalhes no próximo tópico.

Outros autores também avaliaram a influência da concentração de dopantes TR na morfologia e tamanho de óxidos. Zaitseva & Gushikem[146] estudaram a impregnação de óxido de antimônio (V) em matrizes de sílica-zircônia obtidas via método sol-gel. As imagens de MEV mostraram que tanto o zircônio quanto o antimônio encontram-se homogeneamente dispersos, sem formação de fases segregadas detectáveis na escala de observação. Com o aumento do teor de  $\text{Sb(V)}$ , observou-se uma redução na área superficial específica (de 590

para 440 m<sup>2</sup>/g), sugerindo que a maior carga de antimônio promove um preenchimento mais intenso dos poros da matriz e possível crescimento de domínios ricos em Sb, ainda que sem formar grandes partículas detectáveis por MEV.

Lin et al.[141] observaram que a dopagem de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes concentrações de Eu<sup>3+</sup>, sintetizada via método sol-gel e calcinada entre 800 e 1100 °C, influenciou diretamente na morfologia e no tamanho das partículas. As imagens de MET confirmaram que a elevação da concentração de Eu<sup>3+</sup> promoveu um ligeiro aumento na agregação das partículas, enquanto o aumento da temperatura intensificou esse efeito, formando aglomerados com tamanhos entre 50 e 200 nm. Observou-se que dopagens acima de 7% resultaram em maior coalescência de partículas e redução da intensidade de luminescência, indicando que tanto a concentração de dopante quanto a temperatura de calcinação afetam criticamente a morfologia final e o desempenho óptico dos nanofósforos.

#### **4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS)**

A microscopia eletrônica de transmissão utiliza elétrons de alta energia para fornecer informações morfológicas, composicionais e cristalográficas de uma amostra. Os materiais SG e SGEYE3 foram escolhidos para a análise por MET e EDS (Figura 15 e Figura 16).



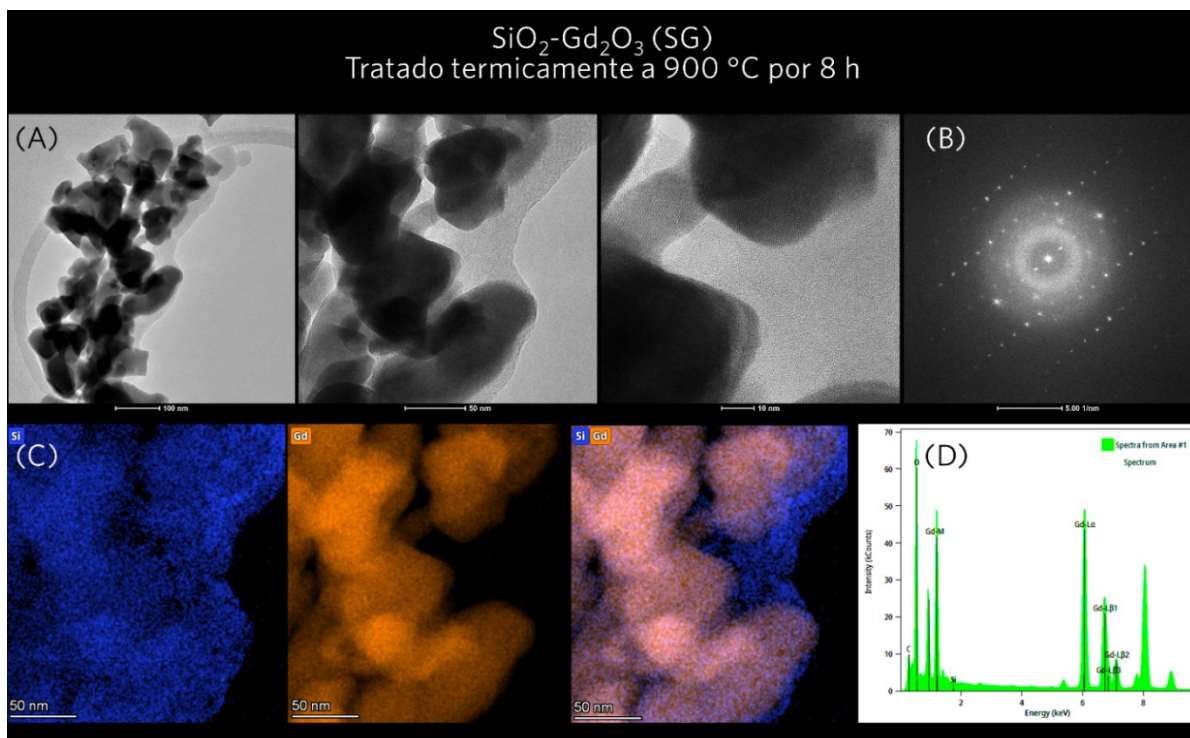


Figura 15: Imagens por microscopia eletrônica de transmissão (A), difração de elétrons (B), mapas (C) e espectro (D) por EDS para a amostra SG.

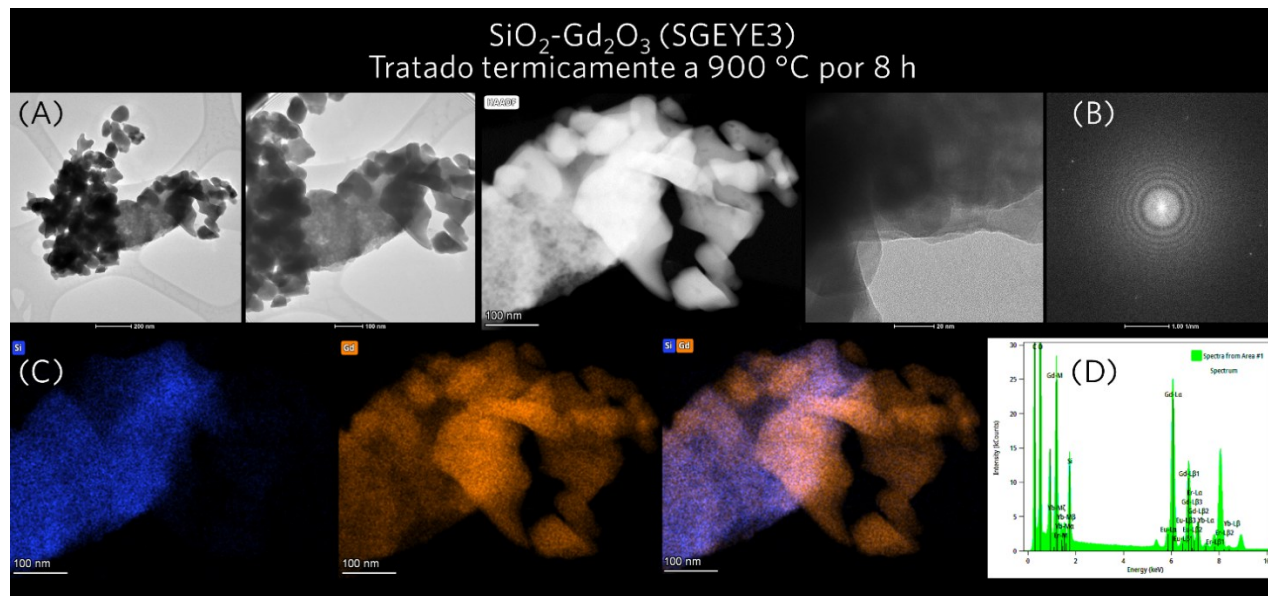


Figura 16: Imagens por microscopia eletrônica de transmissão (A), difração de elétrons (B), mapas (C) e espectro (D) por EDS para a amostra SGEYE3.

Por meio das imagens por MET (Figura 15 e Figura 16) e outros trabalhos realizados neste grupo de pesquisa e com síntese semelhante, conclui-se que o material apresenta nanopartículas não homogêneas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cristalinos dispersos em sílica amorfa[81–84,86,107,132,147]. Nota-se pelas imagens que os materiais apresentam tamanho das NPs de mesma ordem de grandeza e muito próximos aos tamanho de cristalitos determinados pelo refinamento de Rietveld.

Observa-se para as NPs de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  a formação da rede cristalina, confirmada pelos pontos formados na imagem de difração de elétrons. Os anéis observados na imagem de difração de elétrons são característicos de estruturas amorfas, que neste trabalho estão relacionados com a sílica. Outros pesquisadores também obtiveram resultados similares. As micrografias por MET do material composto por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dopado com  $\text{Sm}^{3+}$  obtidas por Rocha e outros pesquisadores[86] revelaram que o processo de densificação ocorre simultaneamente à cristalização do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Esse resultado sugere que as partículas nanométricas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  estão devidamente dispersas em  $\text{SiO}_2$  e essa morfologia pode resultar em nanofósforos mais estáveis e biocompatíveis. Ferrari e colaboradores[148] também observaram resultados similares. Por imagens de MET foram observadas NPs de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  dispersas na matriz amorfa de  $\text{SiO}_2$ , também confirmado pela difração de elétrons. Os resultados mostraram claramente a ocorrência de um processo inicial de cristalização, com tamanhos médios em torno de 2,1, 3,2 e 5,2 nm para os nanocristais das amostras calcinadas a 900, 1000 e 1100 °C, respectivamente.

A espectroscopia de dispersão de energia possibilita a identificação da composição química das amostras. Isso é especialmente útil para verificar a presença de elementos dopantes ou possíveis impurezas, sendo essencial em pesquisas de materiais avançados. Nos espectros EDS obtidos foram detectados todos os elementos presentes nos materiais.

Em suma, tanto as imagens por MET e difração de elétrons, e mapas de EDS confirmam a formação de NPs e sílica amorfa, estando bastante evidentes e delimitadas as regiões da sílica e das NPs.

#### **4.1.6 Espectroscopia de Absorção UV-Visível (UV-Vis)**

Um dos métodos mais básicos para investigar as propriedades dos materiais por meio de sua interação com a luz é medir a quantidade de luz refletida, transmitida ou absorvida por esse material. Um material absorve a luz quando os fótons incidentes criam movimentos

atômicos ou de carga no material. Se essa absorção for medida como uma função da energia do fóton, pode-se obter uma visão de sua estrutura eletrônica e atômica.

Características como morfologia, tensão, temperatura, defeitos, dopagem, dentre outros, podem afetar as transições e, portanto, modificarão a absorção de luz dos materiais. Na espectroscopia de absorção UV-Vis, diferentes configurações experimentais podem ser adotadas como a medida da absorção, transmitância, transmitância difusa, reflectância difusa, sendo a última a adotada para a análise dos materiais deste trabalho[113].

Os materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C foram submetidos às análises por UV-Vis e seus espectros, de 200 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ , estão dispostos na Figura 17 (A), assim como a lista das transições (Figura 17 (B)) e o diagrama parcial de níveis de energia (Figura 17 (C)) associados às bandas observadas nos espectros.

$\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  dopado com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$   
Heat treated at 900 °C for 8 h

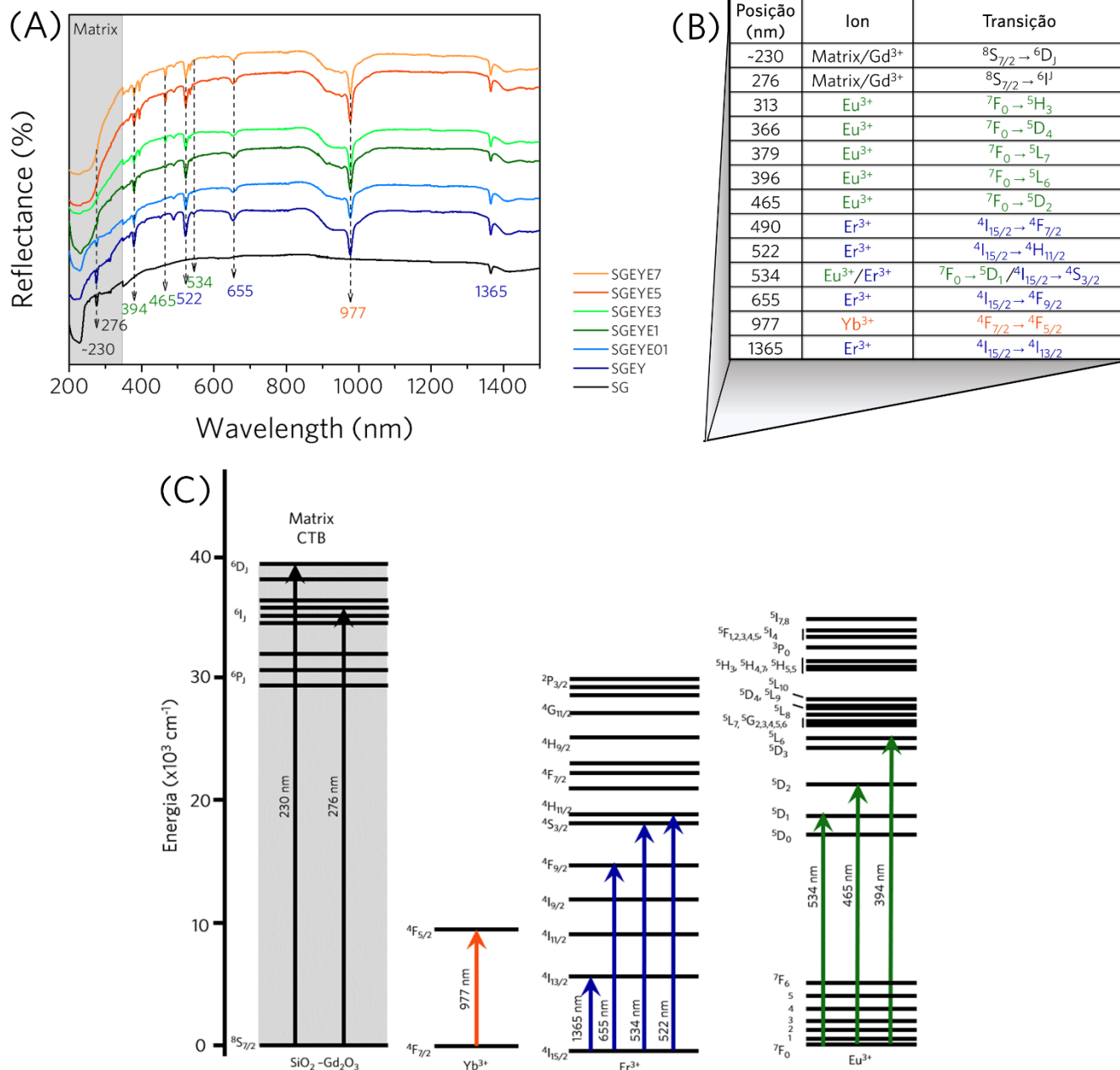


Figura 17: (A) Espectros UV-Vis, (B) transições eletrônicas das bandas observadas, e (C) diagrama parcial de níveis de energia indicando as transições observadas para os materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

Nos espectros, são observadas bandas relacionadas com a matriz, e os três íons dopantes. As bandas posicionadas em ~230 e 276 nm são atribuídas às transições  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$

e  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ , respectivamente, e são provenientes da matriz (íons  $Gd^{3+}$ ). A banda larga observada pode ser atribuída à banda de transferência de carga (BTC)  $O^{2-}(2p) \rightarrow Eu^{3+}(4f^6)$ , sugerindo transferência de energia entre a matriz e os íons dopantes. Provenientes dos íons  $Er^{3+}$ , são observadas as bandas das transições  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  (490 nm),  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4H_{11/2}$  (522 nm),  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$  (534 nm),  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$  (655 nm), e  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$  (1365 nm). Dos íons  $Yb^{3+}$ , é observada a banda relacionada a transição  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$  (977 nm). E por fim, relacionadas com os íons  $Eu^{3+}$ , são observadas as bandas das transições intraconfiguracionais  $^7F_0 \rightarrow ^5H_3$  (313 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$  (366 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$  (379 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  (396 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$  (465 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$  (534 nm)[149–151]. Por meio da equação de Kubelka-Munk[152] foram determinados os Bandgap dos materiais (Figura 18).

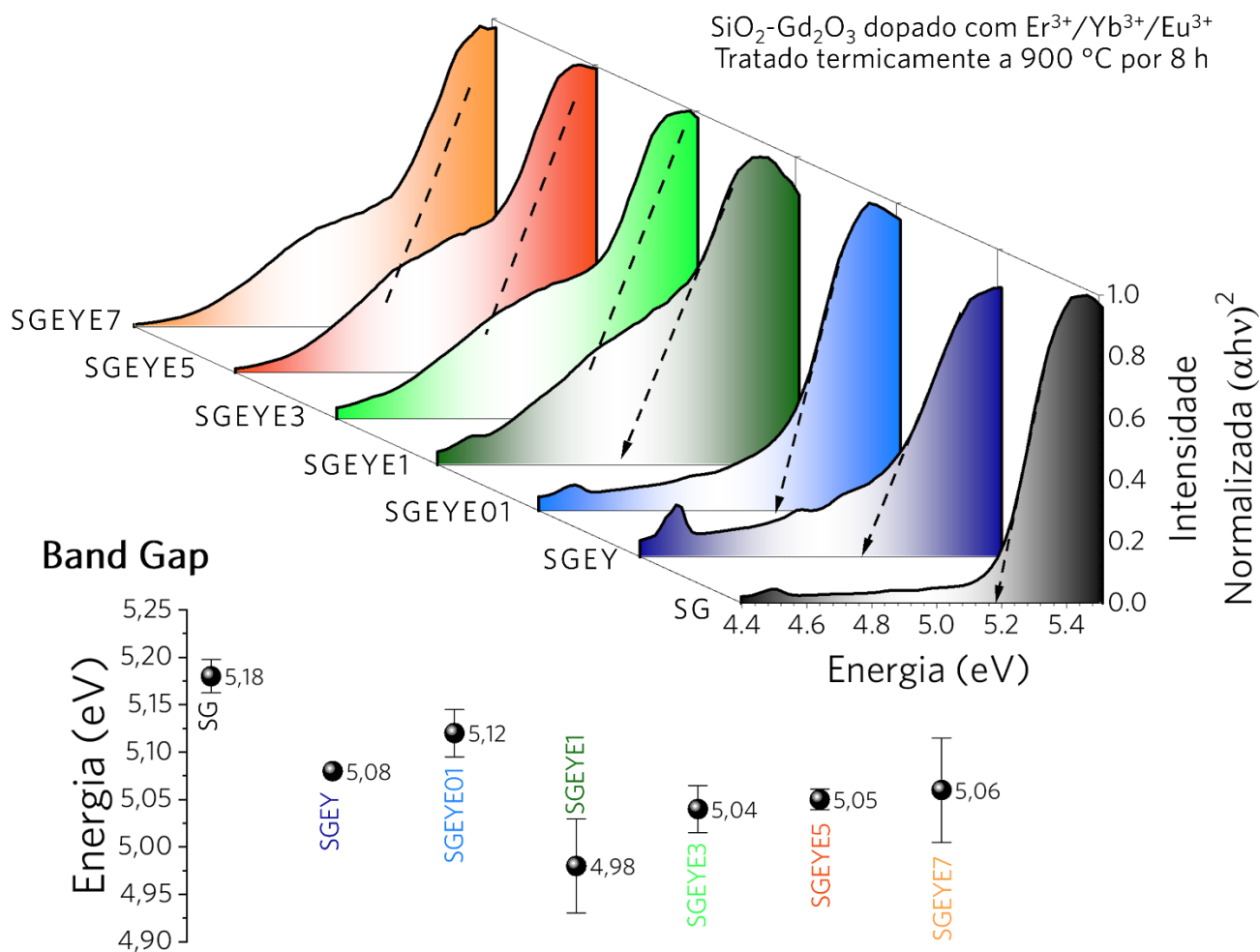


Figura 18: Análise e valores de Bandgap para os materiais SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> (Er<sup>3+</sup>: 0,0 – 0,3; Yb<sup>3+</sup>: 0,0 – 1,2; Eu<sup>3+</sup>: 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, calculados pela equação de Kubelka-Munk.

O valor máximo encontrado foi de 5,18 eV para o material não dopado (SG) e o valor mínimo foi de 4,98 eV para o material SGEYE1. Os valores encontrados são coerentes com os reportados na literatura. Zatsepin e outros[153] observaram que com o aumento da concentração de Er<sup>3+</sup>, o tamanho médio das partículas de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminuiu de 55 nm para 47 nm, evidenciando o impacto da dopagem na estrutura cristalina. Em termos de banda proibida, enquanto o bandgap para transições diretas permaneceu praticamente inalterado em torno de 5,4 eV, a energia de gap para transições indiretas apresentou uma variação mais significativa: inicialmente aumentou de 4,93 eV (amostra não dopada) para 5,16 eV (1 mol% Er<sup>3+</sup>), e depois voltou a decrescer com concentrações maiores. Isso demonstra que pequenas quantidades

de dopante podem modificar de forma expressiva as transições eletrônicas indiretas, o que pode estar relacionado com a alteração na estrutura de defeitos e no comportamento dos modos fônicos.

No trabalho de Hiti e colaboradores[53] ficou evidente que a dopagem influencia tanto o crescimento das partículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  quanto a largura da banda proibida. Diferente do comportamento observado com o  $\text{Er}^{3+}$ , aqui o aumento da concentração de Mn resultou em um crescimento no tamanho médio dos cristalitos, passando de 38 nm para 48 nm conforme a concentração de dopante aumentou de 0% para 10%. Esse crescimento parece estar vinculado à menor distorção estrutural devido ao menor raio iônico do  $\text{Mn}^{3+}$  em relação ao  $\text{Gd}^{3+}$ . Em relação ao bandgap, houve uma diminuição gradual, partindo de 5,152 eV para 5,008 eV com o aumento da dopagem, o que foi atribuído à criação de estados localizados na banda proibida devido ao aumento de defeitos estruturais.

## 4.2 Propriedades Luminescentes

### 4.2.1 Downshifting

Diversos estudos têm sido conduzidos com materiais que apresentem os processos de *upconversion* e *downshifting*, abrangendo a geração de luminescência multicolorida, com destaque para a matriz de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Liu, Wang e Yang[154] investigaram fósforos de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  e observaram sua luminescência de UC e DS das cores verde para vermelha variando a temperatura e a concentração de  $\text{Er}^{3+}$ . Wang e outros [155] estudaram o  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}$  e sua luminescência de ambos os fenômenos e excelente atividade fotocatalítica para a degradação de RhB sob um campo de diodo emissor de luz – LED (*Light Emitting Diode*) azul.

Para investigar as propriedades de *downshifting* dos materiais, as amostras foram analisadas por espectroscopia de fotoluminescência sob excitação em 266 nm (Figura 19) e em 390 nm (Figura 20).

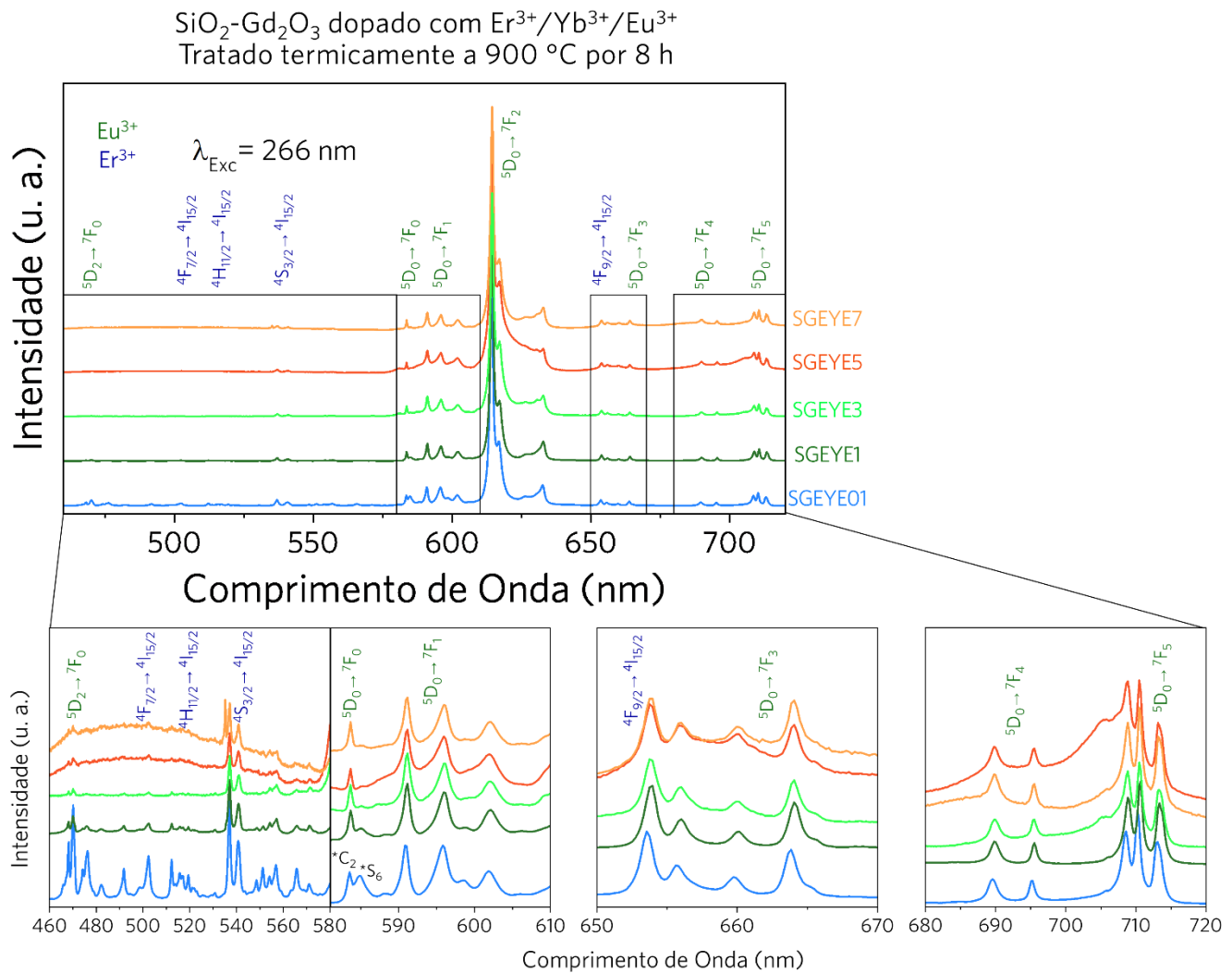


Figura 19: Espectros de emissão e ampliações sob excitação em 266 nm dos materiais SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> (Er<sup>3+</sup>: 0,0 – 0,3; Yb<sup>3+</sup>: 0,0 – 1,2; Eu<sup>3+</sup>: 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

Na Figura 19 são observadas as chamadas bandas intraconfiguracionais *f-f* dos íons Eu<sup>3+</sup> em 469, 584, 596, 614, 665, 690 e 710, relacionadas com as transições  $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ , respectivamente. São observadas também, as bandas de emissões relacionadas ao íon Er<sup>3+</sup> em 502, 512, 537 e 653 nm, associadas às transições  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [80,156].



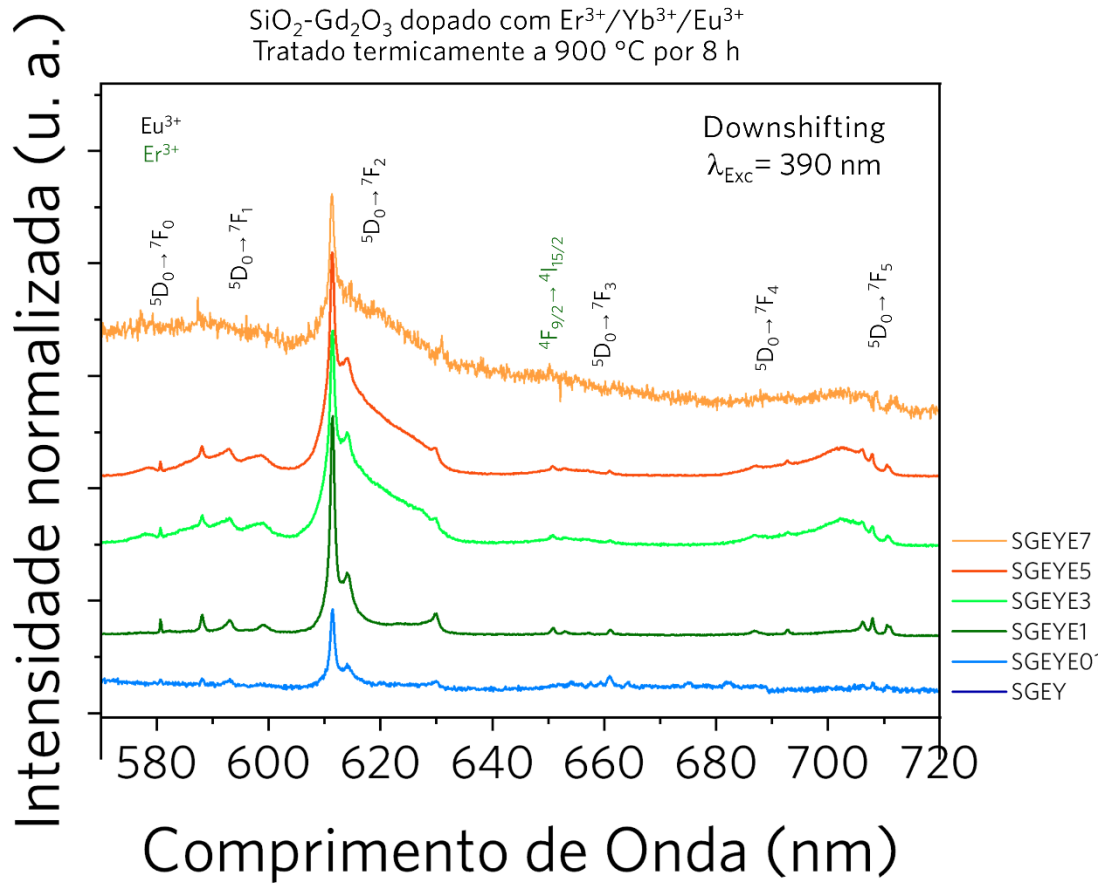


Figura 20: Espectros de emissão sob excitação em 390 nm dos materiais SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> (Er<sup>3+</sup>: 0,0 – 0,3; Yb<sup>3+</sup>: 0,0 – 1,2; Eu<sup>3+</sup>: 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

Na Figura 20, são identificadas as mesmas transições intraconfiguracionais  $f-f$ , correspondentes a  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-5}$  dos íons Eu<sup>3+</sup> e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do Er<sup>3+</sup>. No entanto, essas bandas apresentam-se menos definidas e exibem um perfil mais alargado em comparação com os espectros ilustrados na Figura 19. Conforme mencionado anteriormente, a excitação em 266 nm ocorre no íon Gd<sup>3+</sup> presente na matriz, enquanto a excitação em 390 nm é específica para o íon Eu<sup>3+</sup>. Esse cenário promove processos de decaimento não radiativo, como relaxações cruzadas entre os íons da proximidade, resultando na redução da intensidade de emissão e, conseqüentemente, impactando o formato das bandas registradas.

A visualização das bandas finas e de alta intensidade associadas ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  indicam que, para todos os materiais, ele está localizado em um sítio de simetria sem centro de inversão e possui o mesmo ambiente químico em todos os materiais, indicando que o sistema possui baixa energia de fônon de rede[78,79,157]. Ampliando os espectros da Figura 19 na região das bandas relacionadas com a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  é possível observar o desdobramento da banda (em 584 e 585 nm), relacionado com a localização do  $\text{Eu}^{3+}$  em dois sítios de simetria diferentes:  $\text{C}_2$  e  $\text{S}_6$ , que para sesquióxidos de TR espera-se cerca de 75% para e 25% de ocupação, respectivamente[158].

A análise dos espectros de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  evidencia de forma clara a localização dos íons dopantes no interior da estrutura cristalina do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . As transições características do  $\text{Eu}^{3+}$ , particularmente  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (~614 nm), aparecem com alta intensidade e definição, reforçando que os íons ocupam sítios cristalográficos bem definidos no  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cúbico (grupo espacial  $\text{Ia}\bar{3}$ ). A predominância da transição elétrica dipolar  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  sobre a magnética dipolar  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (~590 nm) confirma que o  $\text{Eu}^{3+}$  está inserido em um ambiente de baixa simetria, sem centro de inversão. A

Figura 21 apresenta a razão entre as intensidades dessas bandas  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ .

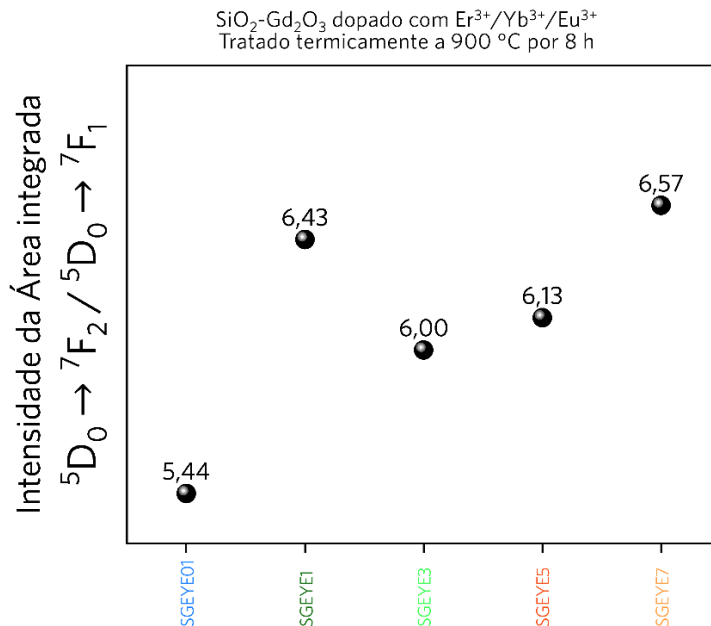


Figura 21: Relação entre as intensidades das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  para os materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,1 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

A razão  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , determinada experimentalmente para as amostras SGEYE01, SGEYE1, SGEYE3, SGEYE5 e SGEYE7, apresentou valores de 5,44; 6,43; 6,00; 6,13 e 6,57, respectivamente (

Figura 21). Estes resultados confirmam que o  $\text{Eu}^{3+}$  está localizado em ambientes de baixa simetria, sem centro de inversão, característico da substituição isoestrutural de  $\text{Gd}^{3+}$  na matriz  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cúbica.

Uma correlação interessante entre os parâmetros estruturais e ópticos pode ser observada a partir dos valores expostos na Tabela 8. As amostras com maior razão  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , SGEYE1 e SGEYE7, também apresentaram tamanhos de cristalito relativamente maiores (163,37 nm e 64,8 nm) e microdeformações mais elevadas (0,524% e 0,372%). Isso sugere que a cristalinidade aprimorada e pequenas distorções na rede podem favorecer ambientes locais mais assimétricos para o  $\text{Eu}^{3+}$ , aumentando a intensidade das transições elétricas dipolares. Complementarmente, os tempos de vida do estado excitado ( $\tau$ ) medidos na emissão em 611,5 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) também apresentam uma tendência consistente. Amostras com valores mais altos de razão  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  exibiram tempos de vida prolongados, como SGEYE7 (1,617 ms) e SGEYE1 (1,331 ms), enquanto a amostra com menor razão SGEYE01 apresentou o tempo de vida mais curto (0,753 ms). Estes dados indicam que a localização eficiente do  $\text{Eu}^{3+}$  na rede cristalina reduz a ocorrência de centros de não-radiação, prolongando o decaimento luminescente.

Tabela 8: Parâmetros estruturais e ópticos para os materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,1 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

Amostra	Intensidade ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/$ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	Tamanho de Cristalito (nm)	Microdeformação (%)	Tempo de Vida (ms)
SGEYE01	5,44	72,19	0,221	0,753
SGEYE1	6,43	163,37	0,524	1,331
SGEYE3	6,00	55,38	0,221	0,587
SGEYE5	6,13	69,21	0,344	0,888

SGEYE7	6,57	64,80	0,372	1,617
--------	------	-------	-------	-------

Assim, os resultados ópticos (espectros de emissão, razão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2/^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e tempos de vida), aliados aos dados estruturais (refinamento de Rietveld, tamanho de cristalito e microdeformação), fornecem evidências complementares de que o  $\text{Eu}^{3+}$  está incorporado de maneira efetiva e homogênea na estrutura cúbica do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Esse comportamento também é observado por Pereira et al.[159] para  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , onde distorções estruturais também influenciaram significativamente a simetria local e a eficiência luminescente dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

O processo de luminescência pode ocorrer por meio de diferentes mecanismos. Na Figura 22 são propostos os mecanismos de transferência de energia associados aos espectros apresentados na Figura 19 e Figura 20.

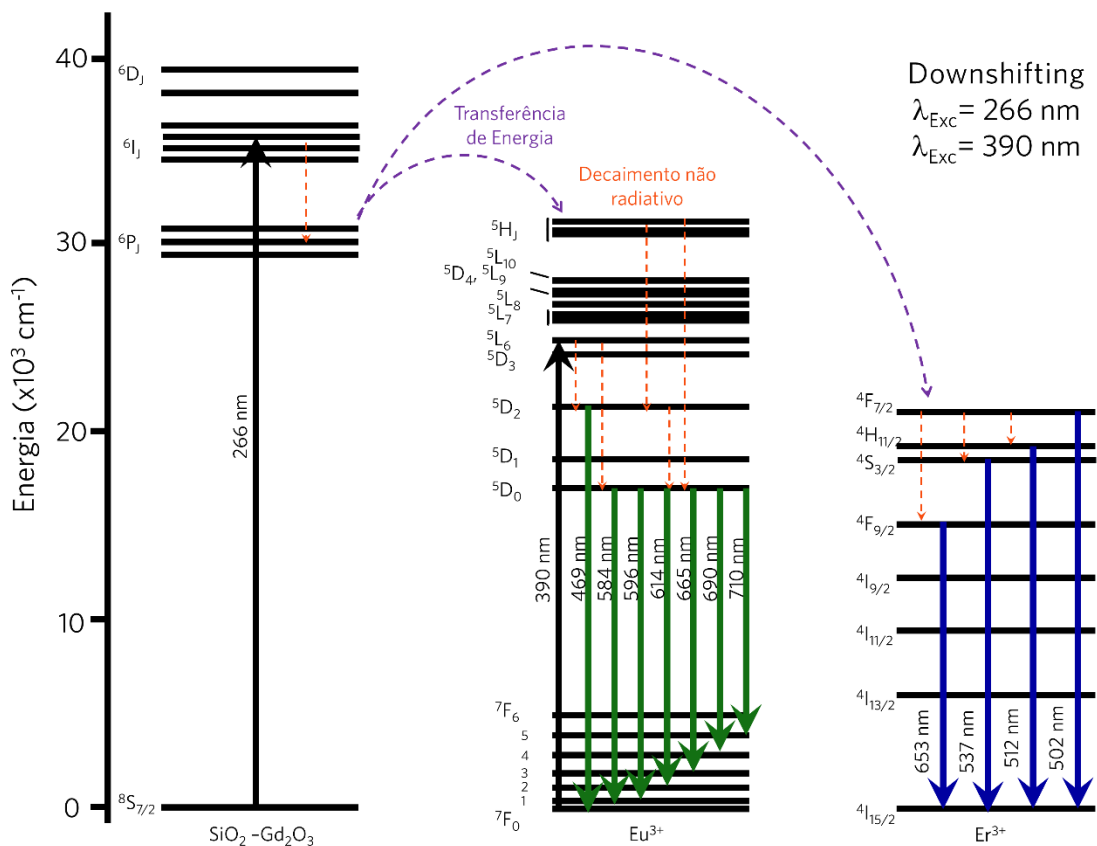


Figura 22: Diagramas parcial de níveis de energia para a matriz  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , bem como mecanismos de transferência de energia sob excitações em 266 e 390 nm.

Sob excitação a 266 nm, os elétrons no estado fundamental ( $^8\text{S}_{7/2}$ ) do  $\text{Gd}^{3+}$  presente na matriz  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  absorvem energia e são promovidos ao nível excitado  $^6\text{I}_J$ . Após relaxações não-radiativas, eles ocupam o nível  $^6\text{P}_J$  ( $\text{Gd}^{3+}$ ). Através de transferência de energia, esses elétrons são transferidos para os níveis excitados  $^5\text{H}_J$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , e, após relaxações adicionais, ocupam os níveis emissores  $^5\text{D}_2$  e  $^5\text{D}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ), bem como o  $^4\text{F}_{7/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ). A emissão ocorre quando os elétrons nos níveis emissores retornam aos níveis de menor energia,  $^7\text{F}_J$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e  $^4\text{I}_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ), gerando as transições identificadas nos espectros.

Por sua vez, sob excitação a 390 nm, a absorção ocorre diretamente no íon  $\text{Eu}^{3+}$ , promovendo os elétrons do estado fundamental  $^7\text{F}_0$  para o nível excitado  $^5\text{L}_6$ . Após processos de relaxação não-radiativa, eles atingem o nível emissor  $^5\text{D}_0$ . A emissão é resultante do decaimento radiativo dos elétrons deste nível para os níveis de menor energia  $^7\text{F}_J$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ).

Paralelamente, ocorre transferência de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  para os níveis excitados do  $\text{Er}^{3+}$ , culminando na emissão associada ao retorno dos elétrons ao estado fundamental  $^4I_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ).

Ao comparar os espectros obtidos sob excitação em 266 e 390 nm, nota-se que a intensidade e definição das bandas de emissão são muito mais pronunciadas para a excitação em 266 nm. Como discutido anteriormente, a excitação em 266 nm ocorre na região da matriz, enquanto em 390 nm ela incide diretamente sobre os íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Os espectros de absorção no UV-Vis (Figura 17) evidenciam essa diferença, mostrando bandas de absorção muito mais intensas na região da matriz (~230 e 276 nm) em comparação àquelas associadas aos íons  $\text{Eu}^{3+}$  (394 nm).

A conversão de energia da região UV, em 260 e 390 nm, para a região do visível observada nos espectros entre 460 e 720 nm caracteriza-se como o fenômeno de *dowshifting*, com efetivas transferências de energia entre matriz e íons emissores. Essa resposta na região do UV sugere que os materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C são promissores na aplicação de conversão de energia.

#### 4.2.2 Tempo de Vida do Estado Excitado

O tempo de vida do estado excitado ( $\tau$ ) na técnica de espectroscopia resolvida no tempo representa o intervalo médio durante o qual átomos, moléculas ou íons permanecem em um estado de energia mais alto antes de retornar a um estado de menor energia, seja por emissão de luz (processos radiativos) ou por mecanismos não radiativos. Ele é calculado pela Equação 2 e observando-se como a intensidade da luz emitida decresce com o tempo após a excitação, geralmente seguindo uma curva exponencial.

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $I(t)$  é a intensidade da luz emitida no instante  $t$ ,  $I_0$  é a intensidade inicial, e  $\tau$  é o tempo de vida do estado excitado.

As curvas de decaimento foram registradas sob excitação em 405 nm e emissão em 611,5 nm Figura 23 (A) e 650,5 nm Figura 23 (B). Os valores de tempo de vida calculados pela Equação 2 estão dispostos na Figura 23 (C) .

SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>  
Tratado termicamente a 900 °C por 8 h

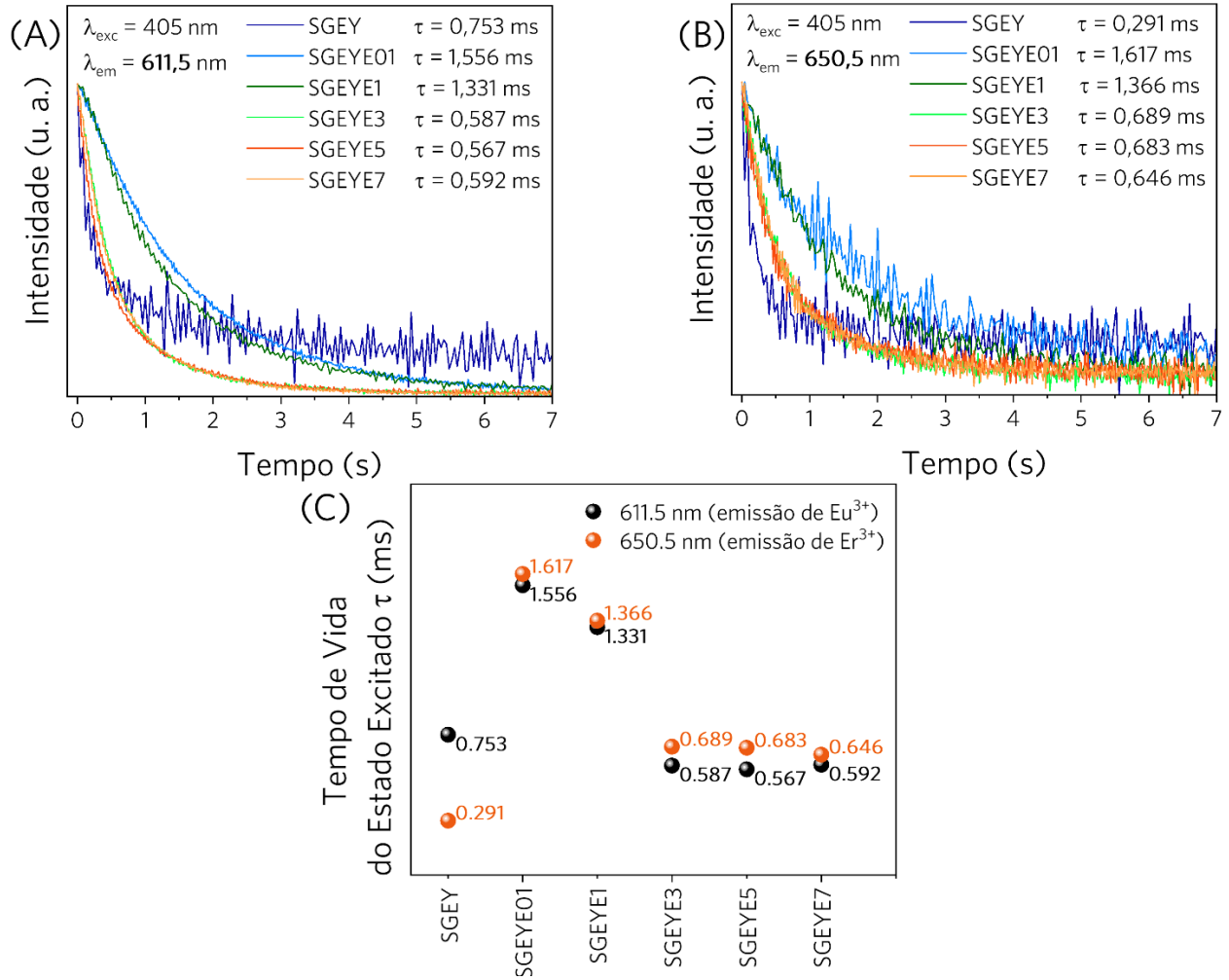


Figura 23: Curvas de decaimento dos materiais SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> (Er<sup>3+</sup>: 0,0 – 0,3; Yb<sup>3+</sup>: 0,0 – 1,2; Eu<sup>3+</sup>: 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C sob excitação em 405 nm monitorada em (A) 611,5 e (B) 650,5 nm e (C) valores de tempo de vida do estado excitado registrados à temperatura ambiente.

Os valores de  $t$  obtidos sob excitação em 405 nm correspondem à transição  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  do Eu<sup>3+</sup>. Com a emissão fixada em 611,5 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ; Eu<sup>3+</sup>), os valores de  $t$  calculados variam de 0,567 ms (SGEYE5) a 1,556 ms (SGEYE01). Com a emissão fixada em transições decorrentes de íons Er<sup>3+</sup> a 650,5 nm ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ), os valores de  $t$  variam de 0,291 ms (SGEY) a 1,617 ms (SGEYE01).

É possível observar que os valores aumentam do material SGEY para SGEYE01 para o monitoramento nos dois comprimentos de onda, seguido de diminuição, conforme a concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta no material. Esse comportamento pode ser explicado pelo fenômeno de *quenching* por concentração, que ocorre devido à redistribuição não-radiativa de parte da energia do íon ativador para um íon vizinho, mediada por processos de relaxação cruzada. À medida que a concentração de íons aumenta, as distâncias entre eles diminuem, o que favorece os mecanismos de relaxação cruzada em detrimento dos processos radiativos, reduzindo a eficiência da emissão luminosa. Assim como neste trabalho, Vairapperumal e colaboradores[160] observaram uma diminuição no tempo de vida de 0,739 a 0,164 ms (monitoramento a 468 nm) para o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  co-dopado com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ . A medida em que a concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta na matriz, o tempo de decaimento diminui devido à contribuição significativa da intensidade da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Isso, por sua vez, alterou a densidade elétrica total ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e, portanto, influenciou fortemente o tempo de decaimento.

Vale ressaltar que o tempo de vida do estado excitado pode ser um atributo desejável tanto em valores curtos quanto longos, dependendo da aplicação específica. Na literatura são discutidos diferentes fatores para a modulação desses do tempo de vida. Um deles, observado por Kostyukov e colaboradores[161] é a proteção de partículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  por  $\text{SiO}_2$ . O revestimento de NPs com a sílica não altera a simetria local dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , porém, observou-se uma diminuição dos tempos de vida médios do material não revestido (2,56 ms) para o material revestido (2,3 ms). Esse revestimento levou a um aumento no índice de refração do meio que envolve as nanopartículas em comparação com as partículas não revestidas. Isso, por sua vez, leva a uma diminuição do tempo de vida radiativo das transições eletrônicas do  $\text{Eu}^{3+}$ .

Para aplicações como conversão de energia em células solares ou em materiais utilizados na terapia fotodinâmica, tempos de vida mais longos são geralmente preferidos, pois permitem maior eficiência nos processos de transferência de energia ou geração de espécies reativas. Xu e outros[162] obtiveram valores de tempo de vida de 0,64 ms para a fase monoclinica de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  e 1,37 ms para a estrutura cúbica. Foi observado que a luminescência foi mais intensa para a fase monoclinica, o que implica maiores taxas de transição radiativa. Além disso, em comparação com a fase cúbica, a fase monoclinica foi caracterizada por maior degeneração da simetria do sítio cristalográfico [163], aumentando



assim a probabilidade de transição de dipolo elétrico. Além disso, como a intensidade de luminescência aprimorada pôde ser obtida pela redução da simetria do local entre os íons de lantanídeo, a vida útil mais curta da fase monoclinica pôde ser atribuída tanto ao aumento da transição radiativa quanto à variação estrutural no material  $\text{Gd}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$ . Assim, os autores concluem que a fase monoclinica do  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  proporcionou melhor desempenho de luminescência em comparação com a fase cúbica.

Considerando aplicações como conversão de energia e terapia fotodinâmica, observa-se que o intervalo de tempo de vida obtido neste trabalho ainda é maior do que os encontrados na literatura para o mesmo tipo de material, mostrando-se bastante promissor.

#### **4.2.3 Upconversion**

As propriedades de *upconversion* dos materiais foram investigadas por meio de espectroscopia de fotoluminescência sob excitação em 800 nm, e os espectros adquiridos são apresentados na Figura 24.

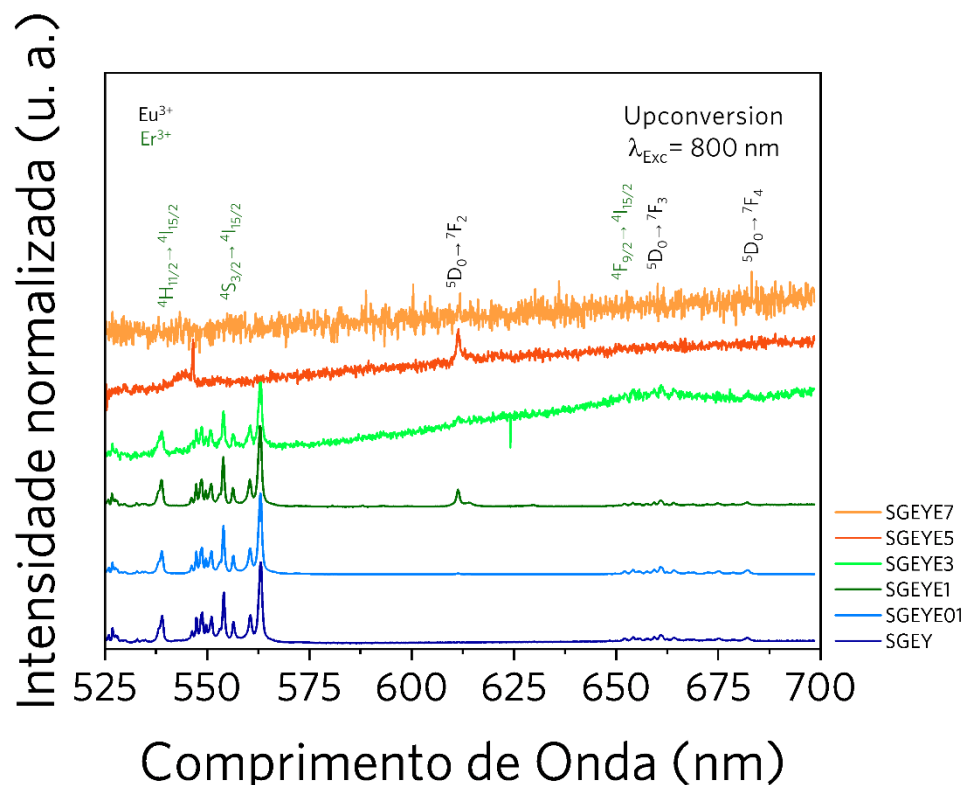


Figura 24: Espectros de emissão sob excitação em 800 nm dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C.

Sob excitação em 800 nm, os materiais apresentam uma emissão mais forte na região verde localizada entre 525 e 575 nm, decorrente das transições  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , características dos íons  $\text{Er}^{3+}$ , além de pequenas bandas em torno de 660 nm de  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Para as amostras SGEYE1 e SGEYE5, também são observadas bandas fracas em 612 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ), típicas de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . A conversão de energia mais baixa em energia mais alta observada para os materiais é caracterizada como *upconversion*. A presença de bandas de baixa intensidade decorrentes de transições de íons  $\text{Eu}^{3+}$  e a diminuição de bandas associadas a íons  $\text{Er}^{3+}$  no material dopado com  $\text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$  podem ser atribuídas principalmente a processos de transferência de energia e relaxamento cruzado de íons  $\text{Er}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{3+}$ [164].

Ao longo dos anos, pesquisadores observaram que diversos fatores podem influenciar a intensidade da emissão dos materiais no UC. Em geral, a intensidade da banda vermelha/verde depende fortemente da concentração do ativador e sensibilizadores, nesse caso,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente[165]. Uma mudança da concentração de dopagem

resulta em uma alteração da distância interiônica entre  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , que, por sua vez, afeta a transferência de energia e os processos de relaxamento cruzado. Tamrakar e Upadhyay [166] observaram este fenômeno ao estudarem o efeito da concentração entre os dopantes  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  na matriz de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  na intensidade do *upconversion*. Assim como neste trabalho, foram observadas emissões na região do verde e vermelho, sendo que a última aumentou com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$ . Neste trabalho, com a proporção entre  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  fixada, notou-se que o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ , causou um desfavorecimento das transições de  $\text{Er}^{3+}$  relacionadas com a região verde.

Outro fator importante a ser considerado para a melhoria da eficiência do UC é a temperatura em que o material é sintetizado/calcinado. Uma vez que essa temperatura de calcinação é alta, como neste trabalho, o nanocristal nas partículas torna-se mais compacto e ordenado, reduzindo os defeitos físicos e, assim, aumentando a intensidade da emissão, assim como observado por Anh e outros [165]. Os autores discutem como o aumento da temperatura de calcinação de 650 para 1200 °C para os materiais  $\text{Gd}_2\text{O}_3:18\%\text{Yb}^{3+}2\%\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3:7.5\%\text{Yb}^{3+}1.5\%\text{Er}^{3+}$  aumentou significativamente a intensidade do UC, além do estreitamento dessas bandas de emissão. Durante o aumento da temperatura, os grupos carbonato ( $\text{CO}_3$ ) e hidroxila ( $\text{OH}$ ) nas nanoesferas e na superfície se decompõem – grupos esses que diminuem a intensidade da luminescência. Como esses dois grupos químicos criam energia mais alta de fônons em comparação os fônons do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , a decomposição desses grupos causou a redução do *quenching* por meio do relaxamento multifônico, aumentando assim a intensidade da luminescência das nanoesferas.

Na Figura 25 são propostos os mecanismos de transferência de energia associados aos espectros apresentados na Figura 24.

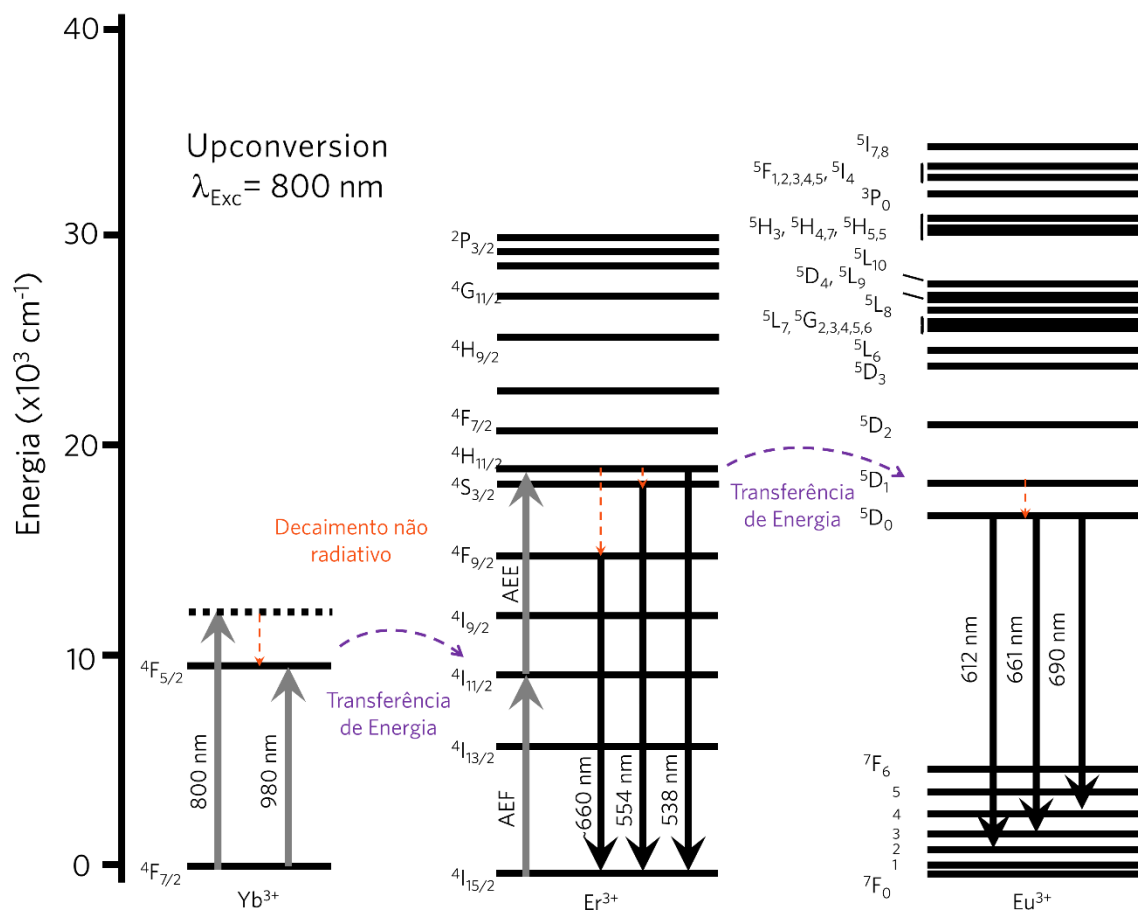


Figura 25: Diagramas parcial de níveis de energia para a matriz  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , bem como mecanismos de transferência de energia sob excitação em 800 nm.

A Figura 25 apresenta mecanismos parciais de transferência de energia associados aos processos de *upconversion* dos materiais sob excitação em 800 nm. Com essa excitação, o íon  $\text{Yb}^{3+}$  é responsável pela absorção de energia, excitando os elétrons do nível  $^4\text{F}_{7/2}$  do estado fundamental para o estado excitado  $^4\text{F}_{5/2}$ , culminando em uma transferência de energia para o nível  $^4\text{I}_{11/2}$  dos íons  $\text{Er}^{3+}$ . Simultaneamente, os íons  $\text{Er}^{3+}$  absorvem um segundo fóton de excitação incidente, populando o estado excitado  $^2\text{H}_{11/2}$ . Após processos não radiativos, os elétrons preenchem os níveis emissores  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$  e, em seguida, decaem para o estado fundamental, emitindo nas regiões observadas nos espectros[167]. Por meio da transferência de energia seguida de decaimento não radiativo, os níveis  $^5\text{D}_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  são excitados. O relaxamento para níveis de energia mais baixos  $^7\text{F}_{4,3,2}$  gera as bandas características de  $\text{Eu}^{3+}$  localizadas em 690, 661 e 611 nm, respectivamente[168,169].

#### 4.2.4 Diagramas de Cromaticidade

A Figura 26 (A), (B) e (C) apresenta os diagramas de cromaticidade CIE montados a partir das coordenadas de cores apresentadas na Tabela 9, Tabela 10, Tabela 11 dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, sob excitação em (A) 266 nm, (B) 390 nm, e (C) em 800 nm, relacionados aos espectros da Figura 19, Figura 20 e Figura 24, respectivamente.

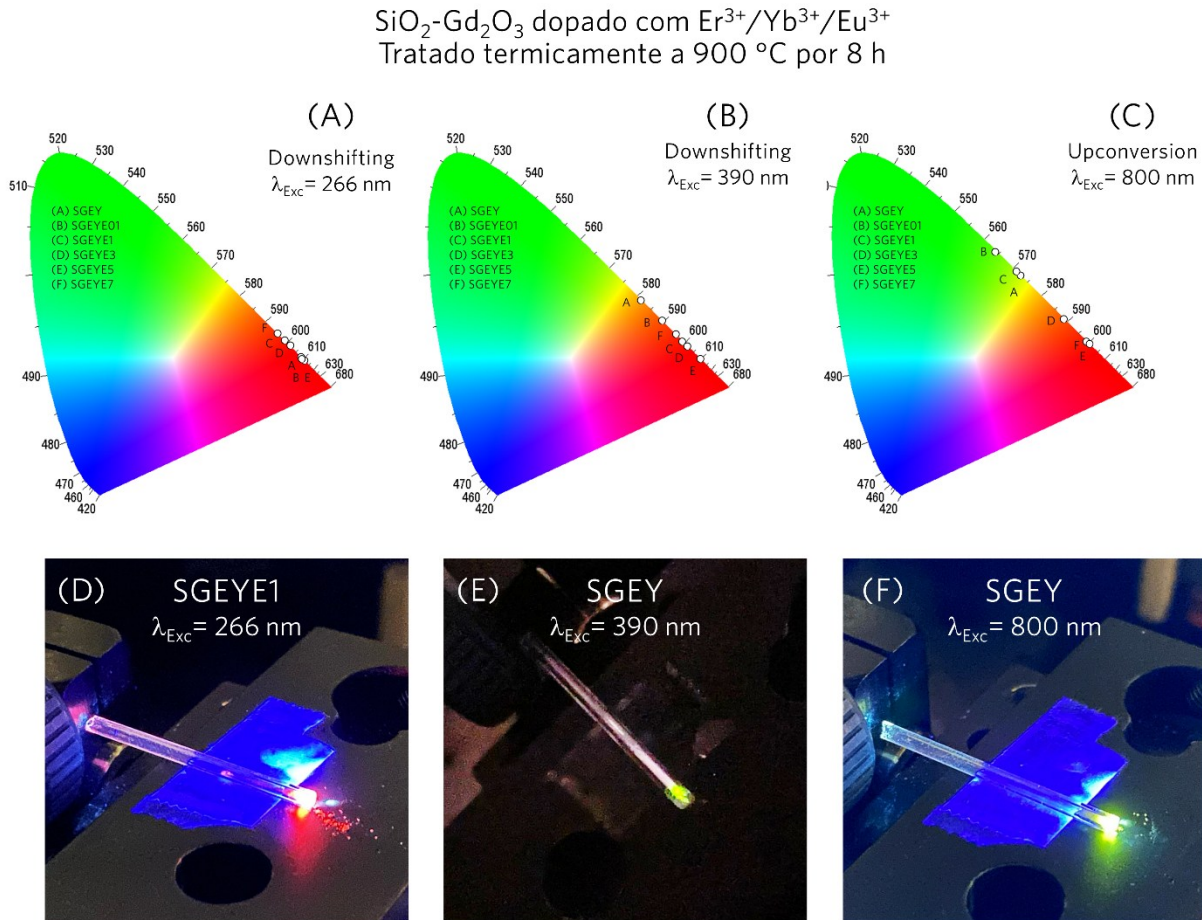


Figura 26: Diagrama de cromaticidade CIE dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, sob excitação em (A) 266 nm, (B) 390 nm, e (C) em 800 nm.

Tabela 9: Coordenadas (x,y) de cromaticidade CIE dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, sob excitação em 266 nm.

<b>SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> 266 nm</b>	<b>Coordenadas CIE</b>	
	<b>X</b>	<b>Y</b>
SGEY	0,668658246429245	0,330096527704984
SGEYE01	0,66800314859889	0,330603840975552
SGEYE1	0,620961085939251	0,375905227635484
SGEYE3	0,632557524268791	0,364667834490059
SGEYE5	0,664605046809257	0,333511050199083
SGEYE7	0,604882538244277	0,393474490083149

Tabela 10: Coordenadas (x,y) de cromaticidade CIE dos materiais SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> (Er<sup>3+</sup>: 0,0 – 0,3; Yb<sup>3+</sup>: 0,0 – 1,2; Eu<sup>3+</sup>: 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, sob excitação em 390 nm.

<b>SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> 390 nm</b>	<b>Coordenadas CIE</b>	
	<b>X</b>	<b>Y</b>
SGEY	0,520908297593297	0,473038457479463
SGEYE01	0,569069921581843	0,426469911311113
SGEYE1	0,620961085939251	0,375905227635484
SGEYE3	0,632557524268791	0,364667834490059
SGEYE5	0,664605046809257	0,333511050199083
SGEYE7	0,604882538244277	0,393474490083149

Tabela 11: Coordenadas (x,y) de cromaticidade CIE dos materiais SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> (Er<sup>3+</sup>: 0,0 – 0,3; Yb<sup>3+</sup>: 0,0 – 1,2; Eu<sup>3+</sup>: 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, sob excitação em 800 nm.

<b>SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup></b>	<b>Coordenadas CIE</b>
--	------------------------

800 nm	X	Y
SGEY	0,459415724821491	0,533926259580557
SGEYE01	0,401748075974797	0,590586712400695
SGEYE1	0,449016642474581	0,544084806813646
SGEYE3	0,565478181113604	0,429513544790555
SGEYE5	0,628555457077308	0,368532680265861
SGEYE7	0,62124963087817	0,375411432145358

Nos diagramas apresentados na Figura 26 (A) e (B) estão representados os processos de *dowshifting* para ambos os casos. Como já discutido anteriormente, em 266 nm, a excitação acontece nos íons  $Gd^{3+}$  presente na matriz  $SiO_2-Gd_2O_3$  e em 390 nm, ocorre diretamente nos íons  $Eu^{3+}$ [170]. Observou-se emissões na região do vermelho tanto para os íons  $Er^{3+}$  ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) quanto para os íons  $Eu^{3+}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ). Sob a excitação em 266 nm, há uma mudança do vermelho para a região espectral laranja à medida que a concentração de  $Eu^{3+}$  aumenta, favorecendo as transições relacionadas com emissões no verde e desfavorecendo as relacionadas com emissões na região do vermelho. De maneira oposta, sob excitação em 390 nm, nota-se uma mudança da cor laranja para o vermelho devido às amostras que contêm uma concentração maior de  $Eu^{3+}$  em comparação com o  $Er^{3+}$ , favorecendo as transições relacionadas com emissões no vermelho e desfavorecendo as relacionadas com emissões na região verde.

Para o processo de *upconversion*, o diagrama de cromaticidade CIE dos materiais sob excitação em 800 nm está representado na Figura 26 (C), relacionado com os espectros da Figura 24. Rocha e outros pesquisadores[85] estudaram o *upconversion* e emissão no infravermelho de materiais  $SiO_2-Gd_2O_3$  dopados com diferentes concentrações de  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ . Eles reportaram a coloração de emissão predominante na região do vermelho, de acordo com o observado nos espectros de emissão, sem influência aparente na cor conforme a potência do laser de excitação e a concentração dos dopantes mudam.

Neste trabalho, conforme observado nos espectros, os materiais dopados com nenhuma ou menor concentração de  $Eu^{3+}$  apresentam emissão forte na região verde, relacionadas às transições  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  localizadas em 525 e 575 nm, características

dos íons  $\text{Er}^{3+}$ . Takamar e outros[171] também observaram comportamento semelhante ao estudar o *upconversion* e a maleabilidade de cor dos fósforos  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dopados com  $\text{Er}^{3+}$  preparados pelo método de combustão. Porém, diferentemente deste trabalho, as posições das emissões não se encontram perto das bordas dos diagramas, mostrando que há mistura de cores e não uma pureza – característica muito importante para diversas aplicações em que uma pequena faixa de comprimento de onda de emissão é necessária.

Observa-se no diagrama que a inserção dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  provoca o deslocamento gradual da cor da região verde para a região do vermelho à medida que a concentração desse íon aumenta. O aumento da emissão na região do vermelho está relacionado com a diminuição dos decaimentos radiativos das transições  $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e aumento dos decaimentos radiativos das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  do  $\text{Eu}^{3+}$ . Por apresentar diferentes cores de emissão e com alta pureza, o material mostra-se moldável e, portanto, promissor no que diz respeito a cor de emissão, mudando apenas a concentração de um dopante na matriz.

## 5 Avaliação de citotoxicidade do material

A citotoxicidade é definida como a capacidade de uma substância química ou material de causar efeitos destrutivos nas células, incluindo alterações na morfologia celular, na proliferação, ou até mesmo indução de morte celular por mecanismos como apoptose ou necrose. Testes *in vitro* de citotoxicidade são fundamentais para o desenvolvimento de novos materiais com aplicações biomédicas, pois fornecem uma estimativa preliminar da biocompatibilidade e segurança antes de avançar para estudos *in vivo*.

A linha celular SKOV-3, derivada de adenocarcinoma de ovário humano, foi escolhida neste trabalho por ser um modelo amplamente usado em testes de biocompatibilidade de nanomateriais, devido à sua alta sensibilidade a estímulos externos e capacidade de fornecer informações relevantes sobre a toxicidade potencial em células tumorais.

Os materiais SGEY, SGEYE1 e SGEYE5 foram escolhidos para avaliação de citotoxicidade (Figura 27) com exposição as células SKOV-3. Os resultados indicaram que os materiais não induziram citotoxicidade significativa nas concentrações testadas (20, 80 e 150  $\mu\text{g/mL}$ ).



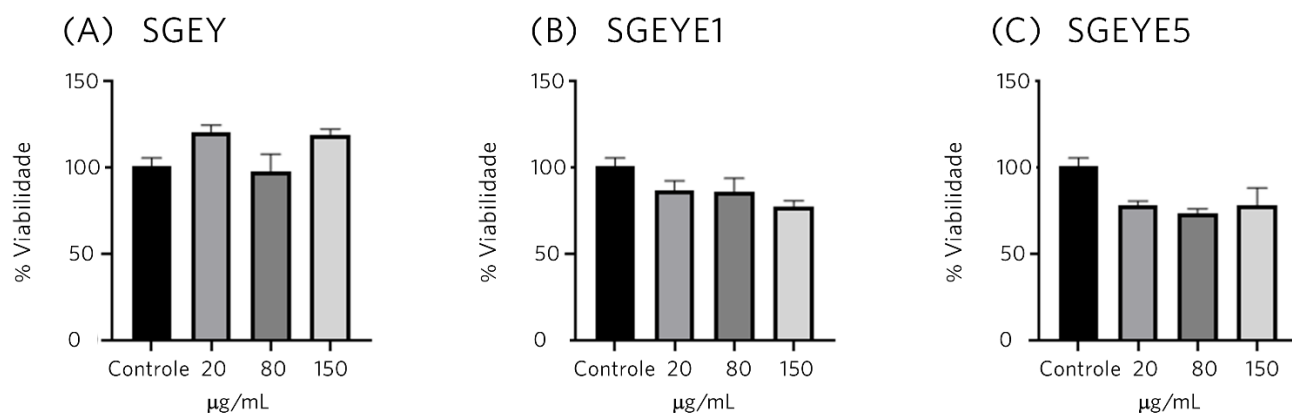


Figura 27: Viabilidade celular (%) da linhagem SKOV-3 após 24 horas de exposição aos materiais (A) SGEY, (B) SGEYE1, e (C) SGEYE5 em diferentes concentrações do material (20, 80 e 150 µg/mL). A viabilidade celular foi avaliada por meio do ensaio MTT. Os valores representam a média ± erro padrão da média (EPM).

No gráfico (A), o material sem adição de  $\text{Eu}^{3+}$  (SGEY) apresentou viabilidades celulares próximas ou superiores ao controle (100%), indicando ausência de efeito tóxico significativo. No gráfico (B) e (C), os materiais dopado com 1 e 5% de  $\text{Eu}^{3+}$  (SGEYE1 e SGEYE5), apresentaram redução mais acentuada da viabilidade celular nas três concentrações. Contudo, mesmo com a alta concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ , a viabilidade não caiu abaixo do limiar de 70%, frequentemente considerado como limite para citotoxicidade severa segundo a ISO 10993-5[172].

Os resultados são consistentes com estudos prévios sobre materiais à base de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , que também relatam baixa citotoxicidade intrínseca em células saudáveis e tumorais, quando as partículas não estão carregadas com agentes quimioterápicos.

Song e colaboradores[173] sintetizaram nanopartículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  encapsuladas em sílica mesoporosa para uso em bioimagem e liberação de medicamentos. Os testes de citotoxicidade *in vitro*, conduzidos em células HeLa, indicaram que as nanopartículas não carregadas com fármacos mantiveram uma viabilidade celular superior a 90% após 24 horas, mesmo em altas concentrações. Essa tendência é semelhante à observada nesta tese, indicando que a matriz de sílica ou a funcionalização da superfície proporciona proteção contra as interações diretas entre íons de terras raras e o microambiente celular. No entanto, após serem carregadas com doxorrubicina (DOX), as nanopartículas exibiram efeitos citotóxicos notáveis, provocando uma morte celular acentuada em células HeLa. Esse resultado

demonstra que a toxicidade observada está diretamente ligada ao fármaco, e não ao nanomaterial em si.

O estudo de Saha et al.[174] avaliou nanopartículas  $\text{Eu}^{3+}:\text{Gd}_2\text{O}_3$  modificadas com polímero e funcionalizadas com ácido fólico para direcionamento ativo a células tumorais. Eles observaram que as nanopartículas por si só não apresentaram toxicidade significativa após 24 h de exposição em células HeLa (~90% de viabilidade celular). Apenas após o carregamento com agentes terapêuticos (curcumina e daunorrubicina) é que ocorreu uma redução pronunciada da viabilidade, chegando ao máximo de ~45%.

Xu e outros[174,175] relataram um nanocompósito de núcleo-casca  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ , apresentando um núcleo luminescente e uma camada externa mesoporosa, que foi avaliado em fibroblastos L929 e células HeLa. Em fibroblastos, as partículas sem fármaco também demonstraram baixa toxicidade (viabilidade superior a 90%) mesmo em concentrações de até 20  $\mu\text{g/mL}$ . Após o carregamento com doxorrubicina, notou-se uma diminuição considerável na viabilidade celular das células HeLa (~40% de células viáveis), o que indica que o fármaco foi liberado de forma eficaz dentro das células.

Esses dados sugerem que os materiais testados possuem um perfil de baixa toxicidade para células SKOV-3, especialmente nas formulações com menor concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ , mas que uma possível estratégia seria a funcionalização desses materiais com outros fármacos.

## 6 Conclusões

A síntese proposta dos materiais  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $\text{Yb}^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $\text{Eu}^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) foi realizada com sucesso pelo método sol-gel, seguida de tratamento térmico por 8 h a 900 °C, mostrando que esta metodologia de preparo é eficiente para o material proposto.

A análise combinada dos resultados de DRX, refinamento de Rietveld, IVTF e espectroscopia Raman permite afirmar, de forma robusta e inequívoca, a formação da estrutura cúbica do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , sem a presença de fases cristalinas adicionais, bem como a formação da rede de  $\text{SiO}_2$ .

Os difratogramas obtidos por DRX demonstram padrões compatíveis exclusivamente com a fase cúbica do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (grupo espacial Ia<sub>3</sub>, PDF 00-012-0797), com ausência de picos secundários relacionados a óxidos de dopantes ou outras fases indesejadas. Esse comportamento foi ainda corroborado pelo refinamento de Rietveld, cujos índices de qualidade

confirmam o bom ajuste entre os dados experimentais e o modelo estrutural da fase cúbica, com eficiente inserção dos dopantes  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  substituindo o  $\text{Gd}^{3+}$  na matriz.

Complementando essa caracterização estrutural, a espectroscopia Raman revelou a presença clara dos modos vibracionais característicos da estrutura cúbica do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , com bandas intensas entre  $195$  e  $734\text{ cm}^{-1}$ , compatíveis com os modos Raman previstos para essa fase. Paralelamente, as bandas observadas nas regiões de  $814$  a  $1107\text{ cm}^{-1}$ , tanto por IVTF quanto por Raman, confirmam a presença da rede de  $\text{SiO}_2$  através das típicas vibrações de estiramento e deformação da ligação Si-O-Si. A ausência de bandas adicionais que pudessem indicar outras fases cristalinas, tanto nas análises vibracionais quanto difratométricas, reforça que o processo de síntese foi eficiente em promover a formação simultânea da matriz de sílica e da fase cúbica de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dopado, mantendo-se a integridade estrutural do sistema binário  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ .

Por MEV, foram observados bastões poliédricos com tamanhos homogêneos para o material não dopado (SG), enquanto as amostras dopadas foram identificadas nanoestruturas de formas e tamanhos irregulares, sem influência aparente dos dopantes  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz  $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ .

Por MET e EDS, foram observadas a formação e disposição das NPs de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  em sílica amorfa, além da detecção de todos os elementos que compõe o material.

Do ponto de vista das propriedades luminescentes, por UV-vis, os materiais apresentaram bandas de absorção UV-Vis relacionadas com as transições esperadas para a matriz e cada um dos íons dopantes, além de bandgap entre  $4,98$  e  $5,18\text{ eV}$  – esperado para esse tipo de material.

Por meio da espectroscopia de fotoluminescência, os materiais apresentaram com sucesso o fenômeno de *downshifting* sob excitação em  $266\text{ nm}$  e  $390\text{ nm}$ , uma vez que, nos espectros de emissão foram observadas bandas na região visível entre  $460$  e  $720\text{ nm}$ , relacionadas com transições dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ .

Os tempos de vida do estado excitado sob excitação em  $405\text{ nm}$  variaram de  $0,567\text{ ms}$  a  $1,556\text{ ms}$  na emissão em  $611,5\text{ nm}$  e de  $0,291\text{ ms}$  a  $1,617\text{ ms}$  para transições do  $\text{Er}^{3+}$  em  $650,5\text{ nm}$ . Este trabalho apresentou tempos de vida superiores aos reportados na literatura para materiais semelhantes, provavelmente devido à proteção proporcionada pelo hospedeiro  $\text{SiO}_2$ , evidenciando potencial para aplicações que demandam maior eficiência, como células solares e terapia fotodinâmica.

Ainda por meio da espectroscopia de fotoluminescência, os materiais apresentaram com sucesso o fenômeno de *upconversion* sob excitação em 800 nm uma vez que, nos espectros de emissão foram observadas bandas na região visível, principalmente na região verde entre 525 e 575 nm, decorrente das transições  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , características dos íons  $Er^{3+}$ .

Corroborando com as emissões vistas nos espectros de *upconversion* e *downshifting*, os diagramas de cromaticidade mostram que o aumento da dopagem de  $Eu^{3+}$  na estrutura provoca uma mudança das cores de emissão, a depender do comprimento de onda de excitação e concentração de dopagem. Foi vista uma mudança do vermelho para a região espectral laranja com  $\lambda_{exc} = 266$  nm, do laranja para o vermelho em  $\lambda_{exc} = 390$  nm, e do verde para o vermelho em  $\lambda_{exc} = 800$  nm.

Os materiais SGEY, SGEYE1 e SGEYE5 foram testados quanto a sua citotoxicidade e os resultados indicaram que possuem um perfil de baixa toxicidade para células SKOV-3, especialmente nas formulações com menor concentração de  $Eu^{3+}$ .

Por apresentarem ambos os processos de *upconversion* e *downshifting*, os materiais  $SiO_2-Gd_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}/Eu^{3+}$  ( $Er^{3+}$ : 0,0 – 0,3;  $Yb^{3+}$ : 0,0 – 1,2;  $Eu^{3+}$ : 0,0 – 7,0 % em mol) tratados termicamente por 8 h a 900 °C, se mostram candidatos promissores para aplicação em conversão de energia.

## 7 Referências

- [1] S. Cotton, Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences theory and practice, Elsevier, 1990. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(90\)80252-t](https://doi.org/10.1016/0584-8539(90)80252-t).
- [2] D.A. Atwood, The rare earth elements: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, 2013.
- [3] P.C. De Sousa Filho, O.A. Serra, Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas, Quim Nova 37 (2014) 753–760. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>.
- [4] P. Cen, X. Bian, Z. Liu, M. Gu, W. Wu, B. Li, Extraction of rare earths from bastnaesite concentrates: A critical review and perspective for the future, Miner Eng 171 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107081>.
- [5] B. Jacquier, Laser spectroscopy of rare earth-doped glass waveguides, J Alloys Compd 225 (1995) 15–19. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07111-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07111-X).
- [6] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, W.G. Davenport, Rare earths: science, technology, production and use, Elsevier, 2014.
- [7] G.A. Crosby, R.E. Whan, J.J. Freeman, Spectroscopic studies of rare earth chelates, Journal of Physical Chemistry 66 (1962) 2493–2499. <https://doi.org/10.1021/j100818a041>.
- [8] J. De Wild, A. Meijerink, J.K. Rath, W.G.J.H.M. Van Sark, R.E.I. Schropp, Upconverter solar cells: Materials and applications, Energy Environ Sci 4 (2011) 4835–4848. <https://doi.org/10.1039/c1ee01659h>.
- [9] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, W. Davenport, Applications of Rare Earth Luminescent Materials, Rare Earths (2015) 281–318. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-62735-3.00015-2>.
- [10] B.G. Wybourne, The fascination of the rare earths - Then, now and in the future, J Alloys Compd 380 (2004) 96–100. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.034>.
- [11] T.K. de L. Rezende, Avaliação das propriedades fotônicas do material fotoluminescente à base de  $SiO_2$  e  $Gd_2O_3$  triplamente-dopado com  $Er^{3+}/Yb^{3+}/Eu^{3+}$  para conversão de energia, (2021).

- [12] T.T. Fenilalanina, Espectroscopia de Luminescência – TP1 Espectroscopia de Luminescência – TP1, *Revista Chemkeys* (2020) 9–11.
- [13] C.K. Jørgensen, B.R. Judd, Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides, *Mol Phys* 8 (1964) 281–290. <https://doi.org/10.1080/00268976400100321>.
- [14] M.A. Omary, H.H. Patterson, Luminescence, theory, in: *En-Cyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry Vol. 2*, Elsevier, 1999: pp. 1186–1207.
- [15] Multi-photon processes in lanthanide-doped nanocrystals, n.d. [www.proefschriftmaken.nl](http://www.proefschriftmaken.nl).
- [16] Q. Hu, N. Kong, Y. Chai, Z. Xing, Y. Wu, J. Zhang, F. Li, X. Zhu, A lanthanide nanocomposite with cross-relaxation enhanced near-infrared emissions as a ratiometric nanothermometer, *Nanoscale Horiz* 7 (2022) 1177–1185.
- [17] C. Linderälv, D. Åberg, P. Erhart, Luminescence Quenching via Deep Defect States: A Recombination Pathway via Oxygen Vacancies in Ce-Doped YAG, *Chemistry of Materials* 33 (2021) 73–80. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02449>.
- [18] S. Dai, C. Yu, G. Zhou, J. Zhang, G. Wang, Effect of OH- content on emission properties in Er<sup>3+</sup>-doped tellurite glasses, *J Non Cryst Solids* 354 (2008) 1357–1360. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2006.10.086>.
- [19] D.L. Dexter, Possibility of luminescent quantum yields greater than unity, *Physical Review* 108 (1957) 630–633. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.630>.
- [20] C.K. Huang, Y.C. Chen, W.B. Hung, T.M. Chen, K.W. Sun, W.L. Chang, Enhanced light harvesting of Si solar cells via luminescent down-shifting using YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> nanophosphors, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21 (2013) 1507–1513. <https://doi.org/10.1002/pip.2222>.
- [21] Xia Shang-Da, M.F. Reid, Theoretical intensities of 4f-4f transitions between stark levels of the Eu<sup>3+</sup> ion in crystals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 54 (1993) 777–778. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(93\)90141-D](https://doi.org/10.1016/0022-3697(93)90141-D).
- [22] S. McLennan, R.S. Taylor, *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2012.
- [23] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, Visible quantum cutting in LiGdF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> through downconversion, *Science* (1979) 283 (1999) 663–666. <https://doi.org/10.1126/science.283.5402.663>.
- [24] J. Zhou, Y. Teng, S. Zhou, J. Qiu, Quantum Cutting in Luminescent Glasses and Glass Ceramics, *Int J Appl Glass Sci* 3 (2012) 299–308. <https://doi.org/10.1111/ijag.12000>.
- [25] F. Auzel, History of upconversion discovery and its evolution, *J Lumin* 223 (2020) 116900. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116900>.
- [26] F. Auzel, Y. Chen, Photon avalanche luminescence of Er<sup>3+</sup> ions in LiYF<sub>4</sub> crystal, *J Lumin* 65 (1995) 45–56. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(94\)00071-J](https://doi.org/10.1016/0022-2313(94)00071-J).
- [27] M.F. Joubert, Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials, *Opt Mater (Amst)* 11 (1999) 181–203. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(98\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(98)00043-3).
- [28] J.F. Da Silva, R.F. Da Silva, E.P. Santos, L.J.Q. Maia, A.L. Moura, Photon-avalanche-like upconversion in NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>nanoparticles excited at 1064 nm, *Appl Phys Lett* 117 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0024619>.
- [29] I. Ayoub, R. Sehgal, V. Sharma, R. Sehgal, H.C. Swart, V. Kumar, Rare-Earth-Doped Ternary Oxide Materials for Down-Conversion and Upconversion, in: *Advanced Materials for Solid State Lighting*, Springer, 2023: pp. 117–148.
- [30] I. Gupta, S. Singh, S. Bhagwan, D. Singh, Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review, *Ceram Int* 47 (2021) 19282–19303. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.03.308>.
- [31] Z. Chen, H. Zhu, J. Qian, Z. Li, X. Hu, Y. Guo, Y. Fu, H. Zhu, W. Nai, Z. Yang, D. Li, L. Zhou, Rare Earth Ion Doped Luminescent Materials: A Review of Up/Down Conversion Luminescent Mechanism, Synthesis, and Anti-Counterfeiting Application, *Photonics* 10 (2023). <https://doi.org/10.3390/photonics10091014>.
- [32] T.K.L. Rezende, H.P. Barbosa, L.F. dos Santos, K. de O. Lima, P. Alves de Matos, T.M. Tsubone, R.R. Gonçalves, J.L. Ferrari, Upconversion rare Earths nanomaterials applied to photodynamic therapy and bioimaging, *Front Chem* 10 (2022). <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1035449>.
- [33] C. Homann, N. Liu, H. Barbosa, E. Hemmer, Impact of synthesis routes on the optical performance of upconverting and near-infrared emitting lanthanide-doped nanoparticles, (2024).
- [34] X. Zhu, J. Zhang, J. Liu, Y. Zhang, Recent Progress of Rare-Earth Doped Upconversion Nanoparticles: Synthesis, Optimization, and Applications, *Advanced Science* 6 (2019). <https://doi.org/10.1002/adv.201901358>.
- [35] M. Yang, H. Gong, D. Yang, L. Feng, S. Gai, F. Zhang, H. Ding, F. He, P. Yang, Research progress on rare earth up-conversion and near-infrared II luminescence in biological applications, *Chinese Chemical Letters* 35 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2023.108468>.
- [36] L. Yuliantini, N.M. Nursam, L.M. Pranoto, J. Hidayat, R.R. Sova, E.S. Rahayu, M. Djamil, P. Yasaka, K. Boonin, J. Kaewkhao, Photon up-conversion in Er<sup>3+</sup> ion-doped ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass for enhancing the performance of dye-sensitized solar cells, *J Alloys Compd* 954 (2023) 170163.

- [37] H.P. Barbosa, E. Bonturim, L.G. Merizio, I.P. Machado, C.C.S. Pedrosa, H.F. de Brito, Nanocontrol of excitation and emission mechanism, in: *Modern Luminescence from Fundamental Concepts to Materials and Applications*, Elsevier, 2023: pp. 219–273.
- [38] N. Kandoth, S. Barman, A. Chatterjee, S. Sarkar, A.K. Dey, S.K. Pramanik, A. Das, Photoactive lanthanide-based upconverting nanoclusters for antimicrobial applications, *Adv Funct Mater* 31 (2021) 2104480.
- [39] B. Zhou, B. Shi, D. Jin, X. Liu, Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications, *Nat Nanotechnol* 10 (2015) 924–936.
- [40] F. Auzel, Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids, *Chem Rev* 104 (2004) 139–174.
- [41] J.P. Prieto, M.G. Béjar, Photoactive Inorganic Nanoparticles: Surface Composition and Nanosystem Functionality, Elsevier, 2019.
- [42] G. Chen, H. Qiu, P.N. Prasad, X. Chen, Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics, *Chem Rev* 114 (2014) 5161–5214. <https://doi.org/10.1021/cr400425h>.
- [43] C. Lee, E.Z. Xu, Y. Liu, A. Teitelboim, K. Yao, A. Fernandez-Bravo, A.M. Kotulska, S.H. Nam, Y.D. Suh, A. Bednarkiewicz, B.E. Cohen, E.M. Chan, P.J. Schuck, Giant nonlinear optical responses from photon-avalanching nanoparticles, *Nature* 589 (2021) 230–235. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-03092-9>.
- [44] F. Auzel, Upconversion processes in coupled ion systems, *J Lumin* 45 (1990) 341–345. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(90\)90189-I](https://doi.org/10.1016/0022-2313(90)90189-I).
- [45] C. Cao, W. Qin, J. Zhang, Y. Wang, G. Wang, G. Wei, P. Zhu, L. Wang, L. Jin, Up-conversion white light of Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> tri-doped CaF<sub>2</sub> phosphors, *Opt Commun* 281 (2008) 1716–1719.
- [46] Z. Guan, X. Li, Z. Liu, C. Sheng, R. Shen, L. Li, H. Yu, Y. Cao, B. Chen, Excitation Wavelength and Pumping Power Dependent Temperature Sensing of Lanbo<sup>4</sup>: Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> Up-Conversion Phosphor, Available at SSRN 4429081 (n.d.).
- [47] S. Hu, M. Yuan, H. Huang, C. Song, K. Han, W. Cui, Z. Yang, H. Wang, Effect of Ce dopant on upconversion and temperature sensing performances in homogeneous ultrasmall Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> nanoparticles through flame aerosol synthesis, *Ceram Int* 49 (2023) 10953–10960. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.290>.
- [48] J.L. Bridot, A.C. Faure, S. Laurent, C. Rivière, C. Billotey, B. Hiba, M. Janier, V. Jossierand, J.L. Coll, L. Vander Elst, R. Muller, S. Roux, P. Perriat, O. Tillement, Hybrid gadolinium oxide nanoparticles: Multimodal contrast agents for in vivo imaging, *J Am Chem Soc* 129 (2007) 5076–5084. <https://doi.org/10.1021/ja068356j>.
- [49] Aashima, S.K. Pandey, S. Singh, S.K. Mehta, Biocompatible gadolinium oxide nanoparticles as efficient agent against pathogenic bacteria, *J Colloid Interface Sci* 529 (2018) 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.030>.
- [50] A. Jain, P.G.J. Fournier, V. Mendoza-Lavaniegas, P. Sengar, F.M. Guerra-Olvera, E. Iñiguez, T.G. Kretzschmar, G.A. Hirata, P. Juárez, Functionalized rare earth-doped nanoparticles for breast cancer nanodiagnostic using fluorescence and CT imaging, *J Nanobiotechnology* 16 (2018). <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0359-9>.
- [51] R. Kumar Tamrakar, K. Upadhyay, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Luminescent Material, in: *Rare Earth Elements and Their Minerals*, IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.92310>.
- [52] R. Priya, O.P. Pandey, S.J. Dhoble, Review on the synthesis, structural and photo-physical properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphors for various luminescent applications, *Opt Laser Technol* 135 (2021) 106663. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106663>.
- [53] A. Hiti, F. Nekkach, A. Boutahar, R. Moubah, H. Lemziouka, E.K. Hlil, Effects of Mn doping on the structural, linear and nonlinear optical properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, *Opt Mater (Amst)* 143 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114161>.
- [54] V. Đorđević, B. Balanč, A. Belščak-Cvitanović, S. Lević, K. Trifković, A. Kalušević, I. Kostić, D. Komes, B. Bugarški, V. Nedović, Trends in Encapsulation Technologies for Delivery of Food Bioactive Compounds, *Food Engineering Reviews* 7 (2014) 452–490. <https://doi.org/10.1007/s12393-014-9106-7>.
- [55] G. Jiang, R.A. Senthil, Y. Sun, T.R. Kumar, J. Pan, Recent progress on porous carbon and its derivatives from plants as advanced electrode materials for supercapacitors, *J Power Sources* 520 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230886>.
- [56] P.B. Taunk, R. Das, D.P. Bisen, R. kumar Tamrakar, Structural characterization and photoluminescence properties of zinc oxide nano particles synthesized by chemical route method, *J Radiat Res Appl Sci* 8 (2015) 433–438. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.03.006>.
- [57] Y.A. Kuznetsova, A.F. Zatsepin, Optical properties and energy parameters of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er nanoparticles, in: *J Phys Conf Ser*, Institute of Physics Publishing, 2017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/917/6/062001>.
- [58] R. Joshi, S. Patra, M. Srivastava, B.P. Singh, A. Chakraborty, S.B. Shelar, R. Chakravarty, S. Chakraborty, R.S. Ningthoujam, Mesoporous NaGdF<sub>4</sub>/Ho-Yb@*m*-SiO<sub>2</sub> Upconversion Nanophosphors as a Potent Theranostic Probe, *ACS Appl Nano Mater* 5 (2022) 12962–12971. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c02782>.
- [59] A.F. Zatsepin, Y. Kuznetsova, M.A. Mashkovtsev, V.N. Rychkov, Er-doped gadolinium oxide nanoparticles for enhanced UV-VIS energy conversion: Structural features, optical properties and quantum efficiency, *J Lumin* 260 (2023) 119831.

- [60] M.R.V. da Silva, R.F. Ramos, I.K. Gilson, R.R. Morelato, A.L. Radunz, L. da C. Cabrera, *Energia Eólica, Solar E De Biomassa: Uso, Perspectiva E Desafios*, in: *Biodiversidade*, 2020: pp. 137–144.
- [61] H.K. Dhanda, M. Kaur, G. Singh, Conversion efficiency optimization of CdTe-CdS heterojunction based solar cell for different substrate materials, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 12 (2017) 247–253. <https://doi.org/10.1166/jno.2017.2014>.
- [62] S. Gorjian, H. Ebadi, Chapter 1 - Introduction, in: S. Gorjian, A. Shukla (Eds.), *Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Academic Press, 2020: pp. 1–26. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819610-6.00001-6>.
- [63] T. Zhu, Q. Li, A. Yu, Analysis of the solar spectrum allocation in a spectral-splitting photovoltaic-thermochemical hybrid system, *Solar Energy* 232 (2022) 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.12.022>.
- [64] C.-H. Chen, C.-C. Hong, J.-G. Hwu, Silicon Metal-Oxide-Semiconductor Solar Cells with Oxide Prepared by Room Temperature Anodization in Hydrofluosilicic Acid Solution, *J Electrochem Soc* 149 (2002) G362. <https://doi.org/10.1149/1.1475695>.
- [65] M.E. Shayan, G. Najafi, B. Ghobadian, S. Gorjian, M. Mazlan, M. Samami, A. Shabanzadeh, Flexible Photovoltaic System on Non-Conventional Surfaces: A Techno-Economic Analysis, *Sustainability (Switzerland)* 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/su14063566>.
- [66] H. Li, C. Chen, J. Jin, W. Bi, B. Zhang, X. Chen, L. Xu, D. Liu, Q. Dai, H. Song, Near-infrared and ultraviolet to visible photon conversion for full spectrum response perovskite solar cells, *Nano Energy* 50 (2018) 699–709. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.06.024>.
- [67] R. Datt, S. Bishnoi, H.K.H. Lee, S. Arya, S. Gupta, V. Gupta, W.C. Tsoi, Down-conversion materials for organic solar cells: Progress, challenges, and perspectives: Photovoltaics: Special Issue Dedicated to Professor Yongfang Li, *Aggregate* 3 (2022). <https://doi.org/10.1002/agt2.185>.
- [68] A.A. Ansari, M.K. Nazeeruddin, M.M. Tavakoli, Organic-inorganic upconversion nanoparticles hybrid in dye-sensitized solar cells, *Coord Chem Rev* 436 (2021) 213805.
- [69] I. Gupta, S. Singh, P. Kumar, S. Bhagwan, V. Kumar, D. Singh, Structural, morphological and optoelectronic aspects of YAlO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> doped nanocrystalline materials for NUV energized WLEDs, *Current Applied Physics* 43 (2022) 78–89. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.08.011>.
- [70] R. Arul, Z. Jiang, X. Li, F.M. Bell, A. Tew, C. Ducati, A. Rao, Z. Yu, Efficient short-wave infrared upconversion by self-sensitized holmium-doped nanoparticles, n.d.
- [71] C.D.S. Brites, X. Xie, M.L. Debasu, X. Qin, R. Chen, W. Huang, J. Rocha, X. Liu, L.D. Carlos, Instantaneous ballistic velocity of suspended Brownian nanocrystals measured by upconversion nanothermometry, *Nat Nanotechnol* 11 (2016) 851–856. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.111>.
- [72] L. Marciniak, W. Piotrowski, M. Szalkowski, V. Kinzhybalo, M. Drozd, M. Dramicanin, A. Bednarkiewicz, Highly sensitive luminescence nanothermometry and thermal imaging facilitated by phase transition, *Chemical Engineering Journal* 427 (2022) 131941. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.131941>.
- [73] J. Liu, W. Huang, Z. Xia, Y. Xu, Facile synthesis of accordion-like Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> nanothermometers for ratiometric temperature sensing applications, *J Lumin* 223 (2020) 117207. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117207>.
- [74] J. Sokolnicki, Rare earths (Ce, Eu, Tb) doped Y<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> phosphors for white LED, *J Lumin* 134 (2013) 600–606.
- [75] B. Mutelet, P. Perriat, G. Ledoux, D. Amans, F. Lux, O. Tillement, C. Billotey, M. Janier, C. Villiers, R. Bazzi, S. Roux, G. Lu, Q. Gong, M. Martini, Suppression of luminescence quenching at the nanometer scale in Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with Eu<sup>3+</sup> or Tb<sup>3+</sup>: Systematic comparison between nanometric and macroscopic samples of life-time, quantum yield, radiative and non-radiative decay rates, *J Appl Phys* 110 (2011) 094317. <https://doi.org/10.1063/1.3658810>.
- [76] V. Bedekar, D.P. Dutta, M. Mohapatra, S. V. Godbole, R. Ghildiyal, A.K. Tyagi, Rare-earth doped gadolinia based phosphors for potential multicolor and white light emitting deep UV LEDs, *Nanotechnology* 20 (2009). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/12/125707>.
- [77] M.S. Weaver, D.G. Lidzey, M.A. Pavier, H. Mellor, S.L. Thorpe, D.D.C. Bradley, T. Richardson, T.M. Searle, C.H. Huang, H. Lui, D. Zhou, Organic light-emitting diodes ( LEDs ) based on Langmuir-Blodgett containing rare-earth complexes films, 76 (1996) 91–93.
- [78] L.A. Rocha, M.A. Schiavon, S.J.L. Ribeiro, R.R. Gonçalves, J.L. Ferrari, Eu<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by the sol-gel process: structural and optical properties, *J Solgel Sci Technol* 76 (2015) 260–270. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3773-6>.
- [79] L.A. Rocha, P.H.A. Campos-Junior, J. Esbenschade, R.L. Siqueira, M.A. Schiavon, J.L. Ferrari, Biocompatibility and photoluminescence of Sm<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A promising non-toxic red phosphor to plasmatic membrane tracking, *Ceram Int* 44 (2018) 3726–3733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.153>.
- [80] T.K. de Lima Rezende, H. Pereira Barbosa, K. de Oliveira Lima, M. Sousa Góes, R. Cristina de Lima, R. Rocha Gonçalves, J. Luis Ferrari, Simultaneous excitation at IR and UV of RE<sup>3+</sup> triply doped SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials for energy conversion purposes, *Ceram Int* 47 (2021) 35187–35200. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.062>.

- [81] L.A. Rocha, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SiO<sub>2</sub> CONTENDO DIFERENTES QUANTIDADES DE Gd<sup>3+</sup> DOPADOS COM ÍONS Eu<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> PARA APLICAÇÃO EM FOTÔNICA., 2014.
- [82] L.A. Rocha, R.L. Siqueira, J. Esbenschade, M.A. Schiavon, J.L. Ferrari, Photoluminescence and thermal stability of Tb<sup>3+</sup>-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles embedded in SiO<sub>2</sub> host matrix, *J Alloys Compd* 731 (2018) 889–897. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.084>.
- [83] L.A. Rocha, M.A. Schiavon, S.J.L. Ribeiro, J.L. Ferrari, J. Ferrari, White-Light and Yellow/Blue Photoluminescence Emission Based on Dy<sup>3+</sup>-Doped SiO<sub>2</sub>–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites, *Journal of the American Ceramic Society* 99 (2016) 3025–3032. <https://doi.org/10.1111/jace.14316>.
- [84] L.A. Rocha, M.A. Schiavon, S.J.L. Ribeiro, R.R. Gonçalves, J.L. Ferrari, Eu<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by the sol–gel process: structural and optical properties, *J Solgel Sci Technol* 76 (2015) 260–270. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3773-6>.
- [85] L.A. Rocha, S.J.L. Ribeiro, A.C. Pereira, M.A. Schiavon, J.L. Ferrari, Upconversion and infrared emission of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped SiO<sub>2</sub>–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained by sol-gel process, *Processing and Application of Ceramics* 9 (2015) 23–31. <https://doi.org/10.2298/PAC1501023R>.
- [86] L.A. Rocha, P.H.A. Campos-Junior, J. Esbenschade, R.L. Siqueira, M.A. Schiavon, J.L. Ferrari, Biocompatibility and photoluminescence of Sm<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A promising non-toxic red phosphor to plasmonic membrane tracking, *Ceram Int* 44 (2018) 3726–3733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.153>.
- [87] M. Sakata, M.J. Cooper, An analysis of the Rietveld refinement method, *J Appl Crystallogr* 12 (1979) 554–563. <https://doi.org/10.1107/s002188987901325x>.
- [88] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J Appl Crystallogr* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>.
- [89] B. Soediono, General Structure Analysis System, *J Chem Inf Model* 53 (1989) 160.
- [90] B.H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J Appl Crystallogr* 34 (2001) 210–213. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>.
- [91] L.W. Finger, D.E. Cox, A.P. Jephcoat, Correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence, *J Appl Crystallogr* 27 (1994) 892–900. <https://doi.org/10.1107/S0021889894004218>.
- [92] F.X. Zhang, M. Lang, J.W. Wang, U. Becker, R.C. Ewing, Structural phase transitions of cubic Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high pressures, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 78 (2008) 64114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.064114>.
- [93] H.R. Hoekstra, K.A. Gingerich, High-pressure B-type polymorphs of some rare-earth sesquioxides, *Science* (1979) 146 (1964) 1163–1164. <https://doi.org/10.1126/science.146.3648.1163>.
- [94] A. Bartos, K.P. Lieb, M. Uhrmacher, D. Wiarda, Refinement of atomic positions in bixbyite oxides using perturbed angular correlation spectroscopy. Erratum, *Acta Crystallographica Section B* 49 (1993) 783–784. <https://doi.org/10.1107/S0108768193005294>.
- [95] R.T. Myers, Hard and Soft Acids and Bases?, *Inorg Chem* 13 (1974) 2040–2041. <https://doi.org/10.1021/ic50138a053>.
- [96] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [97] L.C.V. Rodrigues, H.F. Brito, J. Hölsä, R. Stefani, M.C.F.C. Felinto, M. Lastusaari, T. Laamanen, L.A.O. Nunes, Discovery of the persistent luminescence mechanism of CdSiO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 11232–11240. <https://doi.org/10.1021/jp212021k>.
- [98] E. Firmino, L. da Silva Oliveira, F.C. Borges Martins, J.C.S. Filho, H.P. Barbosa, A.A. Andrade, T. Karine de Lima Rezende, R.C. de Lima, M.A. Couto dos Santos, M.S. Góes, J.L. Ferrari, Eu<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing Sr<sup>2+</sup> for application as fingerprinting detector, *Opt Mater (Amst)* 114 (2021) 111018. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111018>.
- [99] L. da Silva Oliveira, E.F. Barbosa, F.C. Borges Martins, G. de Freitas Silva, T. Karine de Lima Rezende, J.C.S. Filho, H.P. Barbosa, A.A. Andrade, L.F. Cappa de Oliveira, M.S. Góes, C.S. Nascimento, J.L. Ferrari, Emission of TiO<sub>2</sub>:Y<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> in water medium, under UV excitation and band gap theoretical calculus, *J Lumin* 257 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119639>.
- [100] L. Liu, E. Ma, R. Li, X. Chen, Preparation, Characterization and Spectroscopy of Eu<sup>3+</sup> in Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods, *J Nanosci Nanotechnol* 8 (2020) 1398–1403. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.18203>.
- [101] F.C.B. Martins, E. Firmino, L.S. Oliveira, N.O. Dantas, A.C.A. Silva, H.P. Barbosa, T.K.L. Rezende, M.S. Goes, M.A.C. dos Santos, L.F.C. de Oliveira, Development of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> materials doped with variable Gd<sup>3+</sup> content and characterization of their photoluminescence properties under UV excitation, *Mater Chem Phys* 277 (2022) 125498.
- [102] F. Whba, F. Mohamed, N.R.A. Md Rosli, I. Abdul Rahman, M.I. Idris, The crystalline structure of gadolinium oxide nanoparticles (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NPs) synthesized at different temperatures via X-ray diffraction (XRD) technique, *Radiation Physics and Chemistry* 179 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109212>.



- [103] B.J. Kennedy, M. Avdeev, The structure of B-type  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . A powder neutron diffraction study using enriched  $^{154}\text{Sm}$ , *Solid State Sci* 13 (2011) 1701–1703. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.06.020>.
- [104] I.P. Machado, V.C. Teixeira, C.C.S. Pedrosa, H.F. Brito, L.C.V. Rodrigues, X-ray scintillator  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  materials obtained by a rapid and cost-effective microwave-assisted solid-state synthesis, *J Alloys Compd* 777 (2019) 638–645. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.348>.
- [105] R. Vats, R. Ahlawat, Structural Investigations of  $\text{Dy}^{3+}$  Doped Cubic  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  Nanopowder via Rietveld Refinement, in: *Proceedings of the International Conference on Atomic, Molecular, Optical & Nano Physics with Applications: CAMNP 2019*, Springer, 2022: pp. 263–271.
- [106] A. Bandyopadhyay, S. Sharma, M. Nath, A. Karmakar, K. Kumari, S. Sutradhar, Dielectric study and magnetic property analysis of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanorods/nanowire in combination with Monte Carlo simulation, *J Alloys Compd* 882 (2021) 160720.
- [107] J.L. Ferrari, R.L.T. Parreira, A.M. Pires, S.A.M. Lima, M.R. Davolos, A route to obtain  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$  with different particle size, *Mater Chem Phys* 127 (2011) 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.11.055>.
- [108] G. Liu, G. Hong, D. Sun, Synthesis and characterization of  $\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  core-shell luminescent materials, *J Colloid Interface Sci* 278 (2004) 133–138. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.013>.
- [109] P. Scherrer, Bestimmung der Grosse und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nach Ges Wiss Gottingen* 2 (1918) 8–100.
- [110] Specty\_Workbench Stress Strain and Raman Spectroscopy, (n.d.).
- [111] P. Seo, K. Yasuda, S. Matsumura, N. Ishikawa, G. Gutierrez, J.M. Costantini, Microstructure evolution in 200-MeV Xe ion irradiated  $\text{CeO}_2$  doped with  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , *J Appl Phys* 132 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0121951>.
- [112] C. Neumann, S. Reichardt, P. Venezuela, M. Drögeler, L. Banszerus, M. Schmitz, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Mauri, B. Beschoten, S. V. Rotkin, C. Stampfer, Raman spectroscopy as probe of nanometre-scale strain variations in graphene, *Nat Commun* 6 (2015). <https://doi.org/10.1038/ncomms9429>.
- [113] M. Sardela, Practical materials characterization, Springer, 2014.
- [114] Y. Canchanya-Huaman, A.F. Mayta-Armas, J. Pomalaya-Velasco, Y. Bende-zú-Roca, J.A. Guerra, J.A. Ramos-Guivar, Strain and Grain Size of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles: Comparing Structural and Morphological Methods, (2021). <https://doi.org/10.20944/preprints202106.0156.v1>.
- [115] S. Nasiri, M. Rabiei, A. Palevicius, G. Janusas, A. Vilkauskas, V. Nutalapati, A. Monshi, Modified Scherrer equation to calculate crystal size by XRD with high accuracy, examples  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ , *Nano Trends* 3 (2023) 100015. <https://doi.org/10.1016/j.nwnano.2023.100015>.
- [116] L.P.B. Durante, L.A. Rocha, D.P. Dos Santos, F.O. Coelho, M.A. Schiavon, S.J.L. Ribeiro, J.L. Ferrari, Synthesis, characterization and evaluation of scintillation properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  obtained using PEG as precursor, *J Alloys Compd* 648 (2015) 467–473. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.239>.
- [117] S. Dinesh, G. Devanand Venkatasubbu, Crystallite Size Effect on Photoluminescence of Combustion-Derived  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  Nanoparticles, *Nano* 19 (2024) 2450078. <https://doi.org/10.1142/S1793292024500784>.
- [118] J. Marchi, D.S. Morais, J. Schneider, J.C. Bressiani, A.H.A. Bressiani, Characterization of rare earth aluminosilicate glasses, *J Non Cryst Solids* 351 (2005) 863–868. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.078>.
- [119] M. Wang, M. Li, J. Cheng, F. He, Structure and viscosity of soda lime silicate glasses with varying  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  content, *J Mol Struct* 1063 (2014) 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.062>.
- [120] S.-L. Lin, C.-S. Hwang, Structures of  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses, 1996.
- [121] E.M.A. Khalil, F.H. ElBatal, Y.M. Hamdy, H.M. Zidan, M.S. Aziz, A.M. Abdelghany, Infrared absorption spectra of transition metals-doped soda lime silica glasses, *Physica B Condens Matter* 405 (2010) 1294–1300. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.11.070>.
- [122] A. Aronne, S. Esposito, P. Pernice, FTIR and DTA study of lanthanum aluminosilicate glasses, 1997.
- [123] N.J. Clayden, S. Esposito, A. Aronne, P. Pernice, Solid state  $^{27}\text{Al}$  NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glasses, n.d. [www.elsevier.com/locate/jnoncrysol](http://www.elsevier.com/locate/jnoncrysol).
- [124] W.A. Pisarski, T. Goryczka, B. Wodecka-Duś, M. Płońska, J. Pisarska, Structure and properties of rare earth-doped lead borate glasses, *Materials Science and Engineering: B* 122 (2005) 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.05.002>.
- [125] T.K. de Lima Rezende, J.A. Carneiro, H.P. Barbosa, J.A.N. de Toledo Soares, C. Chen, G. de Lima Fernandes, N.S. Camilo, J.E. Mabajia, A.A. Andrade, M.R. Sardela Junior, J.L. Ferrari, Structural and photoluminescent behavior of Rare Earths doped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanoparticles embedded into  $\text{SiO}_2$  amorphous matrix obtained by sol-gel method for energy conversion, *Mater Chem Phys* 337 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130574>.
- [126] L.M. Ilharco, NON-CRYSTALLINE SOLIDS The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy, 1992.
- [127] T.K. Anh, N.T. Huong, P.T. Lien, D.K. Tung, V. Duc Tu, N.D. Van, W. Streck, L.Q. Minh, Great enhancement of monodispersity and luminescent properties of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  and  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}@$ Silica nanospheres, *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol* 241 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.01.020>.

- [128] G.Z. Li, M. Yu, Z.L. Wang, J. Lin, R.S. Wang, J. Fang, Sol-gel fabrication and photoluminescence properties of  $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  core-shell particles, *J Nanosci Nanotechnol* 6 (2006) 1416–1422.
- [129] M.N. Aditya, T. Chellapandi, G.K. Prasad, M.J.P. Venkatesh, M.M.R. Khan, G. Madhumitha, S.M. Roopan, Biosynthesis of rod shaped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  on g-C $_3\text{N}_4$  as nanocomposite for visible light mediated photocatalytic degradation of pollutants and RSM optimization, *Diam Relat Mater* 121 (2022) 108790.
- [130] S.H. Ehrlich, F.A. Bettelheim, Infrared spectroscopy of the water vapor sorption process of mucopolysaccharides, *Journal of Physical Chemistry* 67 (1963) 1954–1960. <https://doi.org/10.1021/j100804a003>.
- [131] J.L. Xu, A.A. Gowen, Time series Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of water vapor sorption in hydrophilic and hydrophobic polymeric films, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 250 (2021) 119371. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119371>.
- [132] T.K. de Lima Rezende, H. Pereira Barbosa, K. de Oliveira Lima, M. Sousa Góes, R. Cristina de Lima, R. Rocha Gonçalves, J. Luis Ferrari, Simultaneous excitation at IR and UV of  $\text{RE}^{3+}$  triply doped  $\text{SiO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$  materials for energy conversion purposes, *Ceram Int* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.062>.
- [133] G. Vijayaprasath, I. Habibulla, V. Dharuman, S. Balasubramanian, R. Ganesan, Fabrication of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanosheet-modified glassy carbon electrode for nonenzymatic highly selective electrochemical detection of Vitamin B $_2$ , *ACS Omega* 5 (2020) 17892–17899.
- [134] A.A. Osipov, G.G. Korinevskaya, L.M. Osipova, V.A. Muftakhov, Titanium coordination in  $\text{TiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  glasses of  $x\text{TiO}_2 \cdot (100-x)[2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2]$  ( $0 \leq x \leq 30$ ) composition based on Raman spectroscopy, *Glass Phys. Chem.* 38 (2012) 357–360.
- [135] N. Paul, D. Mohanta, Evaluation of optoelectronic response and Raman active modes in  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ -doped gadolinium oxide ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) nanoparticle systems, *Applied Physics A* 122 (2016) 1–10.
- [136] J. Lee, J. Kim, Y.-S. Youn, N. Liu, J.-G. Kim, Y.-K. Ha, D.W. Shoesmith, J.-Y. Kim, Raman study on structure of  $\text{U}^{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-x}$  ( $y = 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$  and  $0.1$ ) solid solutions, *Journal of Nuclear Materials* 486 (2017) 216–221.
- [137] S.S. Ismail, S.F.A. Sani, M.U. Khandaker, N. Tamchek, C.M. Ridzuan, J.A. Karim, K.S. Almgren, F.H. Alkallas, D.A. Bradley, Effect of neutron exposure on structural and optical properties of tailor-made Gd-Doped  $\text{SiO}_2$  glass, *Radiation Physics and Chemistry* 188 (2021) 109654.
- [138] G. Beatty, A. Hall, Detection of Non-hazardous, Fluorescent Ricin-B Via an Immunoassay on Simulated Plastic Wings, ARMY RESEARCH LAB ABERDEEN PROVING GROUND MD VEHICLE TECHNOLOGY DIRECTORATE, 2012.
- [139] W.-J. Lee, Y.-H. Chang, Growth without postannealing of monoclinic  $\text{VO}_2$  thin film by atomic layer deposition using  $\text{VCl}_4$  as precursor, *Coatings* 8 (2018) 431.
- [140] D.O. Zakiryanov, I.D. Zakiryanova, N.K. Tkachev, Study of local structure and ion dynamics in  $\text{GdCl}_3$  -  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  and  $\text{KCl}$  -  $\text{GdCl}_3$  -  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  melts: In situ Raman spectroscopy and ab initio molecular dynamics, *J Mol Liq* 301 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112396>.
- [141] A.M. Grishin, A. Jalalian, M.I. Tsindlekht, Gadolinia nanofibers as a multimodal bioimaging and potential radiation therapy agent, *AIP Adv* 5 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4919810>.
- [142] N. Paul, D. Mohanta, Evaluation of optoelectronic response and Raman active modes in  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ -doped gadolinium oxide ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) nanoparticle systems, *Appl Phys A Mater Sci Process* 122 (2016). <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0347-6>.
- [143] J. Lee, J. Kim, Y.S. Youn, N. Liu, J.G. Kim, Y.K. Ha, D.W. Shoesmith, J.Y. Kim, Raman study on structure of  $\text{U}^{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-x}$  ( $y = 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$  and  $0.1$ ) solid solutions, *Journal of Nuclear Materials* 486 (2017) 216–221. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.01.004>.
- [144] G. Vijayaprasath, I. Habibulla, V. Dharuman, S. Balasubramanian, R. Ganesan, Fabrication of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  Nanosheet-Modified Glassy Carbon Electrode for Nonenzymatic Highly Selective Electrochemical Detection of Vitamin B $_2$ , *ACS Omega* 5 (2020) 17892–17899. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04284>.
- [145] Rachna, P. Aghamkar, Morphological and optical investigation of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  powder by wet chemical process, *Opt Mater (Amst)* 36 (2013) 337–341. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.09.019>.
- [146] G. Zaitseva, Y. Gushikem, Antimony (V) Oxide Adsorbed on a Silica-Zirconia Mixed Oxide Obtained by the Sol-Gel Processing Method: Preparation and Acid Properties, 2002.
- [147] M.L. Debasu, D. Ananias, A.G. Macedo, J. Rocha, L.D. Carlos, Emission-Decay Curves, Energy-Transfer and Effective-Refractive Index in  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Nanorods, (2011).
- [148] J.L. Ferrari, K.O. Lima, L.J.Q. Maia, S.J.L. Ribeiro, R.R. Gonçalves, Structural and Spectroscopic Properties of Luminescent  $\text{Er}^{3+}$ -Doped  $\text{SiO}_2$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  Nanocomposites, *Journal of the American Ceramic Society* 94 (2011) 1230–1237.
- [149] C.A. Kodaira, H.F. Brito, M.C.F.C. Felinto, Luminescence investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  ion in the  $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$  matrix ( $\text{RE} = \text{La}$  and  $\text{Gd}$ ) produced using the Pechini method, *J Solid State Chem* 171 (2003) 401–407. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00221-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00221-9).

- [150] L. Li, F. Qin, Y. Zhou, Y. Zheng, H. Zhao, Z. Zhang, Temperature sensing based on the 4F7/2/4S3/2– 4I15/2 upconversion luminescence intensity ratio in NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> nanocrystals, *J Lumin* 206 (2019) 335–341.
- [151] S. Hazarika, D. Mohanta, Production and optoelectronic response of Tb<sup>3+</sup> activated gadolinium oxide nanocrystalline phosphors, *The European Physical Journal-Applied Physics* 62 (2013) 30401.
- [152] P. Kubelka, F. Munk, An article on optics of paint layers, *Z. Tech. Phys* 12 (1931) 259–274.
- [153] A.F. Zatsepin, Y.A. Kuznetsova, M.A. Mashkovtsev, V.N. Rychkov, Interband optical transitions in Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er nanoparticles-prospective system for energy convertors, in: *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, Institute of Physics Publishing, 2018. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/292/1/012047>.
- [154] P. Liu, F. Wang, B. Yang, Upconversion/downconversion luminescence of color-tunable Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> phosphors under ultraviolet to near-infrared excitation, *Solid State Sci* 102 (2020) 106165. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106165>.
- [155] X. Wang, F. Wang, B. Xu, B. Yang, Effect of Bi<sup>3+</sup> incorporation on up/downconversion luminescence and photocatalytic activity of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J Mol Struct* 1273 (2023) 134349.
- [156] L. Liu, H. Jiang, Y. Chen, X. Zhang, Z. Zhang, Y. Wang, Power dependence of upconversion luminescence of Er<sup>3+</sup> doped Ytria nanocrystals and their bulk counterpart, *J Lumin* 143 (2013) 423–431. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.05.036>.
- [157] L.A. Rocha, R.L. Siqueira, J. Esbenshade, M.A. Schiavon, J.L. Ferrari, Photoluminescence and thermal stability of Tb<sup>3+</sup>-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles embedded in SiO<sub>2</sub> host matrix, *J Alloys Compd* 731 (2018) 889–897. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.084>.
- [158] E.M. Goldys, K. Drozdowicz-Tomsia, S. Jinjun, D. Dosev, I.M. Kennedy, S. Yatsunenko, M. Godlewski, Optical characterization of Eu-doped and undoped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by the hydrogen flame pyrolysis method, *J Am Chem Soc* 128 (2006) 14498–14505. <https://doi.org/10.1021/ja0621602>.
- [159] P.F.S. Pereira, I.C. Nogueira, E. Longo, E.J. Nassar, I.L.V. Rosa, L.S. Cavalcante, Rietveld refinement and optical properties of SrWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> powders prepared by the non-hydrolytic sol-gel method, *Journal of Rare Earths* 33 (2015) 113–128. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60391-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60391-4).
- [160] T. Vairapperumal, S. Pattnaik, V.K. Rai, B. Subramanian, Structural and lattice dynamics investigation of double luminescent nanosized hybrid Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Mater Today Commun* 36 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106500>.
- [161] A.I. Kostyukov, E.I. Shuvarakova, A.A. Nashivochnikov, M.I. Rakhmanova, S. V. Cherepanova, A. V. Ishchenko, A.F. Bedilo, Effect of SiO<sub>2</sub> shell on photoluminescence enhancement of Eu<sup>3+</sup> doped nanophosphor based on monoclinic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J Alloys Compd* 966 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171566>.
- [162] D. Xu, F. Xie, Y. Li, Y. Feng, K. Feng, G. Liu, H. Lin, A. Li, W. Qi, B. Peng, Enhanced red emission of doped lanthanide ions in Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: In the perspective of phase transformation, *Opt Mater (Amst)* 135 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113252>.
- [163] D. Tu, Y. Liu, H. Zhu, R. Li, L. Liu, X. Chen, Breakdown of Crystallographic Site Symmetry in Lanthanide-Doped NaYF<sub>4</sub> Crystals., *Angewandte Chemie* 125 (2013).
- [164] V.K. Rai, A. Pandey, R. Dey, Photoluminescence study of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> phosphor for lighting and sensing applications, *J Appl Phys* 113 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4793265>.
- [165] T.K. Anh, N.T. Huong, D.T. Thao, P.T. Lien, N. Van Nghia, H.T. Phuong, R. Tomala, L.Q. Minh, High monodisperse nanospheres Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> with strong upconversion emission fabricated by synergistic chemical method, *Journal of Nanoparticle Research* 23 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11051-021-05377-0>.
- [166] R.K. Tamrakar, K. Upadhyay, Variation in structural and photoluminescence behavior of the Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> rare earth doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor: a comparative approach, *Materials Technology* 34 (2019) 313–323. <https://doi.org/10.1080/10667857.2018.1554230>.
- [167] L.T.K. Giang, W.M. Piotrowski, A. Opalińska, N.T.H. Le, N.H. Yen, P.H. Linh, L. Marciniak, Synthesis of the multifunctional Cubic-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> nanothermometers from the nanoscaled Metal–Organic framework of Gd-BTC:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>, *Opt Mater (Amst)* 149 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115149>.
- [168] R.K. Tamrakar, D.P. Bisen, N. Brahme, Structural characterization of Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor, synthesized using the solid-state reaction method, and its luminescence behavior, *Luminescence* 31 (2016) 8–15. <https://doi.org/10.1002/bio.2913>.
- [169] D.H. Chávez, O.E. Contreras, G.A. Hirata, Synthesis and upconversion luminescence of nanoparticles Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Co-doped with Yb<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup>, *Nanomaterials and Nanotechnology* 6 (2016). <https://doi.org/10.5772/62188>.
- [170] G. Kaur, S.K. Singh, S.B. Rai, Eu<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> codoped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single phase nanophosphor: An enhanced monochromatic red emission through cooperative upconversion and downconversion, *J Appl Phys* 107 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3373628>.

- [171] R.K. Tamrakar, D.P. Bisen, K. Upadhyay, I.P. Sahu, Upconversion and colour tunability of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> phosphor prepared by combustion synthesis method, *J Alloys Compd* 655 (2016) 423–432. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.183>.
- [172] I.O.F. Standardization, Biological evaluation of medical devices—Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity, ISO: Geneva, Switzerland (2009).
- [173] W. Song, W. Di, W. Qin, Synthesis of mesoporous-silica-coated Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu@silica particles as cell imaging and drug delivery agents, *Dalton Transactions* 45 (2016) 7443–7449. <https://doi.org/10.1039/c5dt04908c>.
- [174] A. Saha, S.C. Mohanta, K. Deka, P. Deb, P.S. Devi, Surface-engineered multifunctional Eu:Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoplates for targeted and pH-responsive drug delivery and imaging applications, *ACS Appl Mater Interfaces* 9 (2017) 4126–4141. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12804>.
- [175] Z. Xu, Y. Gao, S. Huang, P.A. Ma, J. Lin, J. Fang, A luminescent and mesoporous core-shell structured Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> nanocomposite as a drug carrier, *Dalton Transactions* 40 (2011) 4846–4854. <https://doi.org/10.1039/c1dt10162e>.