Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-graduação em Química

“Síntese e estudo de partículas de $\text{LaPO}_4 / \text{Pr}^{3+}$ ou $\text{Pr}^{3+} : \text{Gd}^{3+}$ com amplo espectro de emissão (UV ao IV) visando aplicações tecnológica e biotecnológica.”

Eloísa Garibalde Hilário

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**.

Ribeirão Preto

2018

Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-graduação em Química

“Síntese e estudo de partículas de $\text{LaPO}_4 / \text{Pr}^{3+}$ ou $\text{Pr}^{3+} : \text{Gd}^{3+}$ com amplo espectro de emissão (UV ao IV) visando aplicações tecnológica e biotecnológica.”

Eloísa Garibalde Hilário

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut

VERSÃO CORRIGIDA

(Versão original se encontra disponível na Unidade que aloja o Programa)

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Ribeirão Preto

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Hilário, Eloísa Garibalde

“Síntese e estudo de partículas de $\text{LaPO}_4/\text{Pr}^{3+}$ ou $\text{Pr}^{3+}:\text{Gd}^{3+}$ com amplo espectro de emissão (UV ao IV) visando aplicações tecnológicas e biotecnológicas” Ribeirão Preto, 2018.

114 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química

Orientador: Caiut, José Maurício Almeida

1. Lantanídeos. 2. Conversão de energia.

Hilário, E. G. **Síntese e estudo de partículas de $\text{LaPO}_4/\text{Pr}^{3+}$ ou $\text{Pr}^{3+}:\text{Gd}^{3+}$ com amplo espectro de emissão (UV ao IR) visando aplicações tecnológicas e biotecnológicas.** 2018. XX f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof.Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues Instituição: IQ - USP

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. Hernane Da Silva Barud Instituição: UNIARA

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim Instituição: IQ - UNESP

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut Instituição: DQ - FFCLRP

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Dedico esse trabalho aos meus pais Sergio e Solange, e à minha irmã Victória pelo suporte, amor, paciência e força durante essa jornada. Vocês são minha razão de tudo.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado força, saúde e capacidade para chegar até aqui.

A minha família que sem o suporte e amor deles nada disso seria possível. Ao meu tio Gi e minha tia Re que também me ajudaram muito durante essa jornada.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Mauricio Almeida Caiut por ter me aceito em seu laboratório, pela compressão nos momentos mais complicados e por ter me dado suporte, ensinamentos, incentivo e despertado em mim o interesse pela pesquisa durante esses anos trabalhando juntos.

Aos colegas de NanoLum, Roberta, Douglas, João, Fernando, Euzane, Francisco, Luan e Ana Cecília. E também aos que deixaram o grupo, André, Larissa e Caroline, por toda a ajuda, conselho, conhecimento compartilhado e pelas cervejas que bebemos juntos. Foi um prazer enorme trabalhar esses quatro anos com todos vocês.

Aos meus amigos Gabriela, Geraldo, Osvaldo e Fran, pelo apoio, amizade e pelos inúmeros momentos de distração quando tudo parecia ruim.

Aos amigos Vítor, Thay, Nikon, Ana Carol que mesmo longe me ajudaram a seguir firme me mostrando que eu sempre podia mais.

Aos colegas do MaterLumen por me acolherem como se fosse do grupo.

À Prof. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves por toda a ajuda durante todo o projeto com ideias e também pelo empréstimo de reagentes e equipamentos.

Aos técnicos, Ivana, Rodrigo e Claudio, sempre muito solícitos quando precisei.

Ao Prof. Dr. Lucas Veloso do Instituto de Química da USP pela oportunidade de ir ao LNLS junto com seu grupo.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, à linha TGM pela oportunidade de realizar análises.

Ao Instituto de Química da Unesp de Araraquara e à Universidade de Franca por ceder o uso dos equipamentos.

À USP pela oportunidade de concluir mais uma etapa da minha formação.

À Fapesp pelo apoio em projetos do grupo.

*Ninguém é burro por ser curioso.
Aqueles que não fazem perguntas
permanecem sem respostas pelo
resto da vida.*

Neil deGrasse Tyson

Resumo

Hilário, E. G. **Síntese e estudo de partículas de $\text{LaPO}_4/\text{Pr}^{3+}$ ou $\text{Pr}^{3+}:\text{Gd}^{3+}$ com amplo espectro de emissão (UV ao IR) visando aplicações tecnológicas e biotecnológicas.** 2018. XX f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

O trabalho apresentado nessa dissertação concentra-se na área de espectroscopia de íons lantanídeos com possível aplicação tecnológica e biotecnológica, e foi desenvolvido por meio da síntese hidrotermal e pirólise de aerossol de partículas inorgânicas, fosfato de lantânio dopadas com íons Pr^{3+} ou $\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ para estudos morfológicos e de conversão de energia. A busca por novos materiais inorgânicos dopados com íons lantanídeos é uma demanda constante. Devido às propriedades luminescentes intrínseca desses íons que são capazes de emitir fótons na faixa do UV-Vis-IV, além de participar de processos de conversão de energia via mecanismos de “*downconversion*” ou “*upconversion*”. A estabilidade física e química de matrizes inorgânicas também chama atenção. Desta forma, esses materiais podem ser aplicados em diferentes áreas, como, laser, display, fibras óticas, células solares, bioimagem, cintiladores, entre outros. Seria de grande interesse que um único material consiga englobar várias dessas aplicações. E foi nessa direção que esse trabalho se concentrou. Síntese de um material cuja capacidade luminescente, propriedades físicas e químicas possibilite sua aplicação em diversas áreas. Com a finalidade de estudar a variação morfológica dos materiais inorgânicos foram realizados dois métodos de síntese, no qual um – via hidrotermal – houve uma variação do pH do meio reacional e com ela uma variação da morfologia, de nanoagulhas para aglomerados. Para o método de pirólise de aerossol as partículas obtidas foram ocas e esféricas. A fase cristalina obtida para os materiais após o tratamento térmico a 1000°C foi a monoclinica sendo, confirmada por diversas técnicas de caracterização estrutural. Na caracterização espectroscópica, os materiais dopados com íons lantanídeos exibiram emissão ao longo de todo o espectro, do ultravioleta ao infravermelho. Emissões características dos níveis excitados $^3\text{P}_J$ do íon Pr^{3+} foram observadas na região do visível e do infravermelho. Para o íon Gd^{3+} emissão proveniente do nível $^6\text{P}_{7/2}$ foi observada na região do ultravioleta. Também foram caracterizadas emissões oriundas do nível 4f5d quando o material foi excitado no ultravioleta do vácuo e as energias do band gap da matriz bem como do nível 4f5d para o íon Pr^{3+} . Nesse sentido a matriz $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ou $\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$

obtida nesse trabalho apresenta-se apta para diferentes aplicações como luminóforos para UVC, visível ou infravermelho.

Abstract

Hilário, E. G. **Síntese e estudo de partículas de $\text{LaPO}_4/\text{Pr}^{3+}$ ou $\text{Pr}^{3+}:\text{Gd}^{3+}$ com amplo espectro de emissão (UV ao IR) visando aplicações tecnológicas e biotecnológicas.** 2018. XX f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

The study presented in this dissertation focuses on the lanthanide ion spectroscopy area with possible technological and biotechnological application. The study was carried out through hydrothermal synthesis and spray pyrolysis of inorganic particles, lanthanum phosphate doped with Pr^{3+} or $\text{Pr}^{3+} / \text{Gd}^{3+}$ ions for morphological and energy conversion studies. The search for new inorganic materials doped with lanthanide ions is a constant demand due to the intrinsic luminescent properties of these ions that are able to emit photons in the UV-Vis-IR range, besides participating in energy conversion processes via downconversion or upconversion mechanisms. The physical and chemical stability of inorganic matrices also drag significant attention. Therefore, these materials can be applied in different areas, such as, laser display, optical fibers, solar cells, bioimaging, scintillators and others. It would be of great interest that a single material could comprise several of such applications. This study focused on the synthesis of a material which luminescent, physical and chemical properties would make possible its application on several areas. In order to study the morphological variation of the inorganic materials two synthesis methods were performed, in which a hydrothermal path varying the pH of the reaction medium and morphology of nanofibrils to agglomerates. Hollow and spherical particles were obtained with the spray pyrolysis method. The crystalline phase obtained after the heat treatment at 1000 ° C was monoclinic, which was confirmed by several techniques of structural characterization. In the spectroscopic characterization, the doped materials with lanthanide ions have shown emission along the entire spectrum, from ultraviolet to infrared. Characteristic emissions of the $^3\text{P}_J$ excited levels of the Pr^{3+} ion have been observed in the visible and infrared regions. On the other hand, the Gd^{3+} ion emission from the $^6\text{P}_{7/2}$ level has been observed only the ultraviolet region. Emissions from level 4f5d were also characterized when the material was excited in vacuum ultraviolet and matrix band gap energies as well as level 4f5d for the Pr^{3+} ion. Therefore, the $\text{LaPO}_4: \text{Pr}^{3+}$ or $\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ matrices obtained in this study are suitable for different applications as UVC, visible or infrared luminophores.

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de absorção de energia de um material elevando um fóton do estado fundamental para um estado excitado seguido de emissão.	20
Figura 2: Diagrama de Jablonski, onde 1 representa a absorção de luz, 2 são processos de relaxação vibracional, 3 processo não radiativo de conversão interna, 4 processo não radiativo de conversão intersistemas, 5 transição radiativa, 6 transições não radiativas.....	23
Figura 3: Espectro de absorção de um semicondutor hipotético.....	25
Figura 4: Transições que produzem emissões de fóton em sólidos semicondutores.	26
Figura 5: Curva de energia potencial para os metais de transição do bloco d.	27
Figura 6: Espectros de emissão para o íon Cr^{3+} (a) quando em uma matriz de Al_2O_3 (b) quando em uma matriz de $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. (c) diagrama de Tanabe-Sugano para os metais de transição d^3	28
Figura 7: Quadrado das funções de onda radial para os níveis 4f, 5s, 5p e 6s do íon Gd^{3+}	30
Figura 8: Representação dos efeitos de interações intra-atômica e de campo cristalino atuando numa configuração 4fn	32
Figura 9: Diagrama mostrando os níveis de energia para os íons Ln^{3+}	33
Figura 10: Diagrama de energia potencial ilustrando o deslocamento entre o máximo de absorção e emissão para fluoróforos orgânicos.	35
Figura 11: Diagrama de energia potencial ilustrando o máximo de absorção e emissão para os lantanídeos.	36
Figura 12: Diagrama de energia potencial ilustrando o envolvimento de diferentes níveis de energia.	37
Figura 13: Mecanismos de conversão descendente de energia.	39
Figura 14: Diferentes processos de conversão ascendente de energia.	40
Figura 15: Espectro da radiação solar. Em verde a fração absorvida pela matriz de silício. Em roxo a fração que pode ser utilizada por meio de quantum-cutting. Em vermelho a fração que pode ser utilizada por meio de upconvesion.....	42
Figura 16: Processos de perda de energia pelas células fotovoltaicas: 1 Perda por termalização da rede. 2 Perda por transparência. 3 Perda por recombinação. 4 Perda por junção. 5 Perda por tensões dos contatos.	43
Figura 17: Projeto de conversão espectral para aplicação fotovoltaica envolvendo materiais luminescentes para down-shifiting, quantum-cutting e upconversion.	44
Figura 18: Mecanismo de conversão de energia entre os íons Yb^{3+} e Er^{3+}	45

Figura 19: Mecanismo de transferência de energia entre os íons Pr^{3+} Yb^{3+} .	46
Figura 20: Mecanismo de quantum-cutting para os íons Pr^{3+} e Yb^{3+} .	47
Figura 21: Mecanismo de quantum-cutting para os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} .	48
Figura 22: Linha do tempo da descoberta dos principais materiais cintiladores.	49
Figura 23: Lista de compostos cintiladores dopados com Nd^{3+} e Pr^{3+} . Valores apresentados são para uma temperatura de 293 K.	51
Figura 24: Esquema dos níveis 4f e bandas 5d para os íons Ce^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} .	52
Figura 25: Representação do esquema de pirólise de aerossol.	57
Figura 26: Microscopia eletrônica de transmissão para as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro}$ em diferentes valores de pH (a) igual a 1, (b) 3, (c) 5 e (d) 7 antes do tratamento térmico.	62
Figura 27: Microscopia eletrônica de transmissão para as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro}$ obtidas em diferentes valores de pH (a) igual a 1, (b) 3, (c) 5 e (d) 7 antes do tratamento térmico.	63
Figura 28: Potencial zeta para as amostras sem tratamento (a) $\text{LaPO}_4\text{Pr1Hidro}$ (b) $\text{LaPO}_4\text{PrGd1Hidro}$.	66
Figura 29: Microscopia eletrônica de transmissão das amostras sintetizadas via hidrotermal após tratamento térmico de 1000°C por 24h (a) $\text{LaPO}_4\text{:Pr1Hidro}$ (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGd1Hidro}$ (c) $\text{LaPO}_4\text{:Pr7Hidro}$ (d) $\text{LaPO}_4\text{:PrGd7Hidro}$.	67
Figura 30: Microscopia eletrônica para as amostras obtidas via pirólise aerossol. Micrografia (MET) (a) referente a amostra de $\text{LaPO}_4\text{:PrSP}$ sem tratamento térmico. Micrografia (MET) (b) referente a amostra $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP}$ sem tratamento térmico (c) Micrografia (MET) referente a amostra $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP}$ tratada termicamente (d) e Microscopia eletrônica de varredura para a amostra de $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP}$ tratada termicamente.	68
Figura 31: Evolução para a formação de partículas densas ou ocas por pirólise de aerossol.	70
Figura 32: Simulação da estrutura cristalina para as duas possíveis fases da matriz LaPO_4 . (a) e (b) representam a fase hexagonal (c) e (d) a fase monoclinica.	71
Figura 33: Difração de raios X referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro}$ a diferentes pH (a) sem tratamento térmico, (b) após tratamento térmico à $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.	72
Figura 34: Difração de raios X referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro}$ a diferentes pH (a) sem tratamento térmico, (b) após tratamento térmico à $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.	72
Figura 35: Difração de raios X referente as amostras de (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrSP}$ (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP}$.	73

Figura 36: Curvas de TGA e DTA obtidas sob fluxo de ar sintético das amostras de (a) $\text{LaPO}_4\text{:Pr1Hidro}$ sem TT e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGd7Hidro}$ sem TT.....	75
Figura 37: Curvas de TGA e DTA obtidas sob fluxo de ar sintético das amostras de (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrSP}$ sem TT e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP}$ sem TT.	76
Figura 38: Espectros de FTIR das amostras sintetizadas pelo método hidrotermal antes do tratamento térmico. A imagem (a) é referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro}$. A imagem (b) é referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro}$	77
Figura 39: Espectros de FTIR das amostras sintetizadas pelo método hidrotermal após o tratamento térmico de 1000°C a 24h. A imagem (a) é referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro}$. A imagem (b) é referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro}$	78
Figura 40: Espectros de FTIR das amostras sintetizadas pelo método pirólise aerossol antes do tratamento térmico. O espectro (a) é referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrSP}$. O espectro (b) é referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP}$	79
Figura 41: Espectros de FTIR das amostras sintetizadas pelo método pirólise aerossol após tratamento térmico 1000°C por 24h. O espectro (a) é referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrSP}$. O espectro (b) é referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP}$	80
Figura 42: Espectros Raman das amostras LaPO_4 sem tratamento térmico (a) sintetizada via hidrotermal (b) sintetizada via pirolise aerossol.....	81
Figura 43: Espectros Raman das amostras LaPO_4 tratadas termicamente a 1000°C por 24h (a) sintetizada via hidrotermal (b) sintetizada via pirolise aerossol.....	82
Figura 44: Energia dos níveis $4f^n$ no estado fundamental e representação da energia da energia do estado excitado $4f^{n-1} 5d$ para os íons Ln^{3+}	85
Figura 45: Diagrama de níveis VRBE e HRBE para a matriz de LaPO_4 . As linhas (a) e (b) estão relacionadas ao VRBE para os elétrons no estado fundamental dos íons tri e divalentes. As linhas (c) e (d) estão relacionadas ao VRBE para o nível 5d de mais baixa energia.....	86
Figura 46: Espectros de excitação de luminescência total na região do UV-Vácuo para as amostras tratadas termicamente a 1000°C por 24h de $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro}$ (a, b); $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro}$ (c, d) e $\text{LaPO}_4\text{:PrSP}$ (e, f). Para as amostras obtidas via síntese hidrotermal, as linhas pretas (pH = 1,0), linhas vermelhas (pH = 3,0), linhas azuis (pH = 5,0) e linhas rosas (pH = 7,0).	87
Figura 47: Espectros de emissão em 3D referente as amostras tratadas termicamente a 1000°C por 24 h. (a) filtro de quartzo analisando a região de 4,2 eV a 8,2 eV (b) filtro de	

MgF ₂ analisando a região de 6 eV a 10 eV. Os dados foram corrigidos com base num padrão de salicilato de sódio.	89
Figura 48: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 5,8$ eV das amostras sintetizadas via hidrotermal. (a) LaPO ₄ :Pr1Hidro TT 1000° C/24h e (b) LaPO ₄ :PrGd1Hidro TT 1000° C/24h	91
Figura 49: Espectro de luminescência excitado na região de raios X (XEOL) para as amostras (a) LaPO ₄ :PrHidro tratada termicamente a 1000°C/24h (b) LaPO ₄ :PrSP tratada termicamente a 1000°C/24h.	92
Figura 50: Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as amostras (a) LaPO ₄ :PrHidro tratada termicamente a 1000°C/24h (b) LaPO ₄ :PrSP tratada termicamente a 1000°C/24h.	92
Figura 51: Espectro de luminescência excitado na região de raios X (XEOL) para as amostras de (a) LaPO ₄ :PrGdHidro tratada termicamente a 1000°C/24h (b) LaPO ₄ :PrGdSP tratada termicamente a 1000°C/24h.	93
Figura 52: Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as amostras (a) LaPO ₄ :PrGdHidro tratada termicamente a 1000°C/24h (b) LaPO ₄ :PrGdSP e tratada termicamente a 1000°C/24h.	94
Figura 53: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 441$ nm das amostras sintetizadas via hidrotermal em diferentes valores de pH. (a) LaPO ₄ :PrHidro TT 1000° C/24h e (b) LaPO ₄ :PrGdHidro TT 1000° C/24h	95
Figura 54: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 441$ nm das amostras sintetizadas via pirólise aerossol. (a) LaPO ₄ :PrSP TT 1000° C/24h e (b) LaPO ₄ :PrGdSP TT 1000° C/24h	95
Figura 55: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 482$ nm das amostras sintetizadas via hidrotermal em diferentes valores de pH. (a) LaPO ₄ :PrHidro TT 1000° C/24h e (b) LaPO ₄ :PrGdHidro TT 1000° C/24h	96
Figura 56: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 482$ nm das amostras sintetizadas via pirólise aerossol. (a) LaPO ₄ :PrSP TT 1000° C/24h e (b) LaPO ₄ :PrGdSP TT 1000° C/24h.	96
Figura 57: Espectros de excitação com $\lambda_{\text{emissão}} = 606$ nm das amostras sintetizadas via hidrotermal em diferentes valores de pH. (a) LaPO ₄ :PrHidro TT 1000° C/24h e (b) LaPO ₄ :PrGdHidro TT 1000° C/24h	97
Figura 58: Espectros de excitação com $\lambda_{\text{emissão}} = 606$ nm das amostras sintetizadas via pirólise aerossol. (a) LaPO ₄ :PrSP TT 1000° C/24h e (b) LaPO ₄ :PrGdSP TT 1000° C/24h	98

Figura 59: Níveis de energia para o íon Pr^{3+} em (esquerda) matriz com band gap em região de baixa energia; (direita) exemplo do $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ monoclinico, com inversão entre os níveis 4f5d do íon Pr^{3+} e $^1\text{S}_0$ da matriz.....	99
Figura 60: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 441$ nm das amostras sintetizadas via hidrotermal. (a) $\text{LaPO}_4:\text{PrHidro}$ TT 1000° C/24h e (b) $\text{LaPO}_4:\text{PrGdHidro}$ TT 1000° C/24h	100
Figura 61: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{exc}} = 482$ nm das amostras sintetizadas via hidrotermal para os diferentes valores de pH. (a) $\text{LaPO}_4:\text{PrHidro}$ TT 1000° C/24h e (b) $\text{LaPO}_4:\text{PrGdHidro}$ TT 1000°C/24h.....	100
Figura 62: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 441$ nm das amostras sintetizadas via pirólise aerossol. (a) $\text{LaPO}_4:\text{PrSP}$ TT 1000° C/24h e (b) $\text{LaPO}_4:\text{PrGdSP}$ TT 1000° C/24h	101
Figura 63: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 482$ nm das amostras sintetizadas via pirólise aerossol. (a) $\text{LaPO}_4:\text{PrSP}$ TT 1000° C/24h e (b) $\text{LaPO}_4:\text{PrGdSP}$ TT 1000° C/24h	101
Figura 64: Espectros de excitação com $\lambda_{\text{emissão}} = 1023,5$ nm das amostras sintetizadas via hidrotermal em diferentes valores de pH. (a) $\text{LaPO}_4:\text{PrHidro}$ TT 1000° C/24h e (b) $\text{LaPO}_4:\text{PrGdHidro}$ TT 1000° C/24h	102
Figura 65: Espectros de excitação com $\lambda_{\text{emissão}} = 1023,5$ nm das amostras sintetizadas via pirólise aerossol. (a) $\text{LaPO}_4:\text{PrSP}$ TT 1000° C/24h e (b) $\text{LaPO}_4:\text{PrGdSP}$ TT 1000° C/24h. .	103

Lista de Tabelas

Tabela 1: Condições de síntese para a obtenção das partículas de $\text{LaPO}_4:\text{TR}^{3+}$ via hidrotermal.	56
Tabela 2: Condições de síntese para a obtenção das partículas de $\text{LaPO}_4:\text{TR}^{3+}$ via pirolise aerossol	58
Tabela 3: Valores do diâmetro de cristalito para a amostra de $\text{LaPO}_4:\text{PrSP}$	74
Tabela 4: Valores do diâmetro de cristalito para a amostra de $\text{LaPO}_4:\text{PrGdSP}$	74

Sumário

1. Introdução.....	19
1.1. Luminescência.....	20
1.1.1. Materiais Luminescentes.....	22
1.2. Materiais Inorgânicos	24
1.2.1. Semicondutores	24
1.2.2. Metais d.....	27
1.2.3. Lantanídeos	29
1.3. Espectroscopia dos íons lantanídeos	34
1.4. Mecanismos de conversão de energia para lantanídeos.....	37
1.4.1. Conversão descendente de energia	38
1.4.2. Conversão ascendente de energia	39
1.5. Células solares.....	41
1.5.1. RE³⁺ em processos de conversão ascendente de energia	44
1.5.2. RE³⁺ em processos de conversão descendente de energia	47
1.6. Cintiladores e luminóforos para raio X.....	48
2. Objetivos	54
2.1. Objetivo Geral	54
2.2. Objetivos Específicos.....	54
3. Materiais e Métodos	55
3.1. Síntese hidrotermal de partículas de LaPO₄:Pr³⁺ e LaPO₄:Pr³⁺/Gd³⁺	55
3.2. Síntese via pirólise aerossol de partículas de LaPO₄:Pr³⁺ e LaPO₄:Pr³⁺/Gd³⁺	56
4. Caracterização	59
5. Resultados de Discussões	61
5.1. Caracterização da Matriz de fosfato de lantânio (LaPO₄) e estudo da influência da dopagem sobre a estrutura.	61
5.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	61
5.1.2. Difração de raios X	70
5.1.3. Análise termogravimétrica.....	74
5.1.4. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	76
5.1.5. Espectroscopia Raman	80

5.2. Estudo espectroscópico dos íons Pr^{3+} e Gd^{3+} na matriz de fosfato de lantânio (LaPO_4).....	84
5.2.1. Luminescência na região do ultravioleta no vácuo.....	84
5.2.2. XEOL	91
5.2.3. Luminescência na Região do Visível	94
5.2.4. Luminescência na Região do Infravermelho	99
6. Conclusões.....	104
7. Referências Bibliográficas	106

1. Introdução

Este trabalho dedicou-se ao estudo da espectroscopia dos íons lantanídeos e processos de sínteses para gerar materiais luminescentes potencialmente úteis à aplicações tecnológica. Materiais com propriedades luminescentes multifuncionais são necessários em diferentes ramos de pesquisas, desde saúde à fotônica. A área de teranóstica, por exemplo, vem, constantemente, buscando por materiais que consigam em uma única plataforma servir de diagnóstico e terapia (*drug delivery*)¹. No campo da fotônica, materiais com emissões simultâneas em diferentes posições do espectro eletromagnético permitirão a integração de dispositivos². E diferentes exemplos são observados na literatura.

O trabalho de T. M. Nenoff³ cita o uso de MOF (*metal-organic framework*), usando o metal índio, e possui uma banda larga de emissão no espectro que vai do ultravioleta ao vermelho (350 nm – 700 nm), quando excitado na região do ultravioleta. Um outro exemplo de material luminescente foi descrito por A. V. Vasin, nele um composto de orgânico é incorporado em nanopartículas de sílica e quando excitado em diferentes comprimentos de onda emite do ultravioleta até o infravermelho próximo com tempos de vida que variam de 2,3 ns a 3,1 ns⁴. Os lantanídeos tem sido uma grande aposta para gerar materiais luminescentes; com um grande desdobramento de níveis e possíveis emissões ao longo de todo o espectro, eles vêm sendo aplicados na tentativa de produção de materiais multifuncionais⁵. J. del Castillo descreve que $30\text{SiO}_2\text{--}15\text{AlO}_{1.5}\text{--}29\text{CdF}_2\text{--}22\text{PbF}_2\text{--}1.5\text{YF}_3\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ⁶ quando excitado em 980 nm pode emitir fótons na região do azul até o vermelho. Ele também propõe uma matriz de NaYF_3 dopados com Yb^{3+} , Ho^{3+} e Tm^{3+} que emite do visível ao infravermelho próximo⁷.

Este trabalho buscou por um material luminescente que possa gerar uma plataforma multifuncional, visando ampla faixa de emissão, contudo, baseado apenas em um tipo de íon emissor. Nesse sentido, propôs-se um material luminescente baseados nas propriedades de emissão características dos íons lantanídeos, como seu maior tempo de vida do estado excitado, linhas finas de emissão, estabilidade quanto a temperatura e incidência de luz – uma vantagem quando comparado aos compostos orgânicos^{5,8}. Buscou também estudar as propriedades da matriz de LaPO_4 . Como essa possui o band gap em região de alta energia, superior ao nível $4f5d$ do íon lantanídeo estudado, pode-se obter um material que apresente

bandas de transição $4f5d-4f$ com maior facilidade, visto que a fase cristalina necessária para que esse fenômeno ocorra é de fácil obtenção.

1.1. Luminescência

O conceito de luminescência foi definido por Eilhardt Wiedemann em 1888 como sendo “um fenômeno de luz que não é exclusivamente condicionado por um aumento de temperatura”⁹. Mais tarde, em 1994, a IUPAC definiu luminescência como sendo a emissão espontânea de radiação eletromagnética por espécies eletronicamente excitadas que não estão em equilíbrio térmico com seu ambiente¹⁰.

Para que esse fenômeno ocorra, um fóton com energia ressonante ou maior que a diferença entre os níveis envolvidos deve ser absorvido¹⁰. Desta forma, os elétrons do material absorvedor são promovidos a níveis eletronicamente excitados. Em seguida os elétrons retornam ao nível fundamental liberando um fóton (Fig.1), no que denominamos emissão radiativa. Contudo, emissões não-radiativas também podem ocorrer. É quando energia na forma de vibrações, por exemplo, é liberada quando os elétrons retornam ao nível fundamental^{11,12}.

Os tipos de luminescência são classificados de acordo com o tipo de excitação, como, por exemplo, a quimiluminescência que envolve energia de reações químicas, a triboluminescência que envolve energia mecânica ou fricção, a sonoluminescência que envolve ondas sonoras, entre outras¹².

Figura 1: Esquema de absorção de energia de um material elevando um fóton do estado fundamental para um estado excitado seguido de emissão.

Fonte: Imagem adaptada da referência [9]

As transições eletrônicas entre os estados E e E* - onde são representados como $(2S+1)L_J$ - são regidas por regras de seleção que dão ou não permissividade às transições. Para representar as componentes da radiação eletromagnética é usado os operadores de momento de dipolo elétrico ou dipolo magnético conforme mostra a Eq. 1. Para que o resultado final da integral seja diferente de zero, para haver interação efetiva e ocorrer uma transição eletrônica, o produto direto das representações de simetria dos estados inicial (Ψ_i) e final (Ψ_f^*) e do operador do momento de dipolo precisa ter a representação totalmente simétrica do grupo, portanto, deve ser par ^{10,11}.

$$\int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau$$

Equação 1

Desse modo, a conservação do momento de dipolo e a natureza do operador responsável pelo tipo de interação está diretamente relacionada a probabilidade de uma transição eletrônica ocorrer. Essa regra de seleção é conhecida como regra de Laporte.

Para transições de dipolo elétrico, o operador de transição é ímpar em relação a operação de inversão. Desta maneira, para que o resultado da integral diferente de zero, os estados inicial (Ψ_i) e final (Ψ_f^*) deverão ter de paridades opostas. Assim transições dentro de orbitais de mesma paridade são proibidas – ex. $g \rightarrow g$ ou $u \rightarrow u$. Para uma transição de dipolo magnético, o operador de transição é par em relação a inversão. Assim, a integral (Eq. 1) somente será par se os estados inicial (Ψ_i) e final (Ψ_f^*) forem de mesma paridade. Desta forma, frente ao dipolo magnético, transições entre orbitais definidos pela mesma fração angular – $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$, $f \rightarrow f$ - são permitidas ¹⁰.

Alguns outros fatores podem relaxar a regra de seleção para as transições de dipolo elétrico. São eles: Quando a molécula não for centrossimétrica, quando ocorrer um acoplamento vibrônico ou quando houver uma mistura do momento angular J com funções de onda com paridade oposta ¹¹.

Há também outras regras que podem interferir na permissividade da transição. Para transições promovidas por dipolo elétrico e dipolo magnético é considerado que haja uma conservação do momento angular total onde uma absorção ou emissão só pode ocorrer se houver uma variação no número quântico J - $\Delta J = 0, \pm 1$ – salvo transição com $J = 0 \leftrightarrow 0$. Para transições regidas por dipolo elétrico a paridade spin total que deve ser conservada durante a absorção e emissão, sendo $\Delta S = 0$. Em compensação deve haver uma variação do momento

angular orbital que deve ser $\Delta L = 0, \pm 1$, salvo quando $L = 0 \leftrightarrow 0$. A regra de paridade de spin total pode ser relaxada quando houver um acoplamento spin-orbital ^{10,11}.

1.1.1. Materiais Luminescentes

Materiais luminescentes são conhecidos desde o século X na China e no Japão e desde o fim da idade média na Europa ¹³. Em 1603 a pedra de Bologna chamou a atenção de Vincenzo Cascariolo, um aspirante a alquimista. O material constituído de barita emitia luz com longa persistência quando era exposto a luz solar e chamou atenção até de Galileu. O mineral quando tratado termicamente junto à carbono, apresentava a luminescência intensificada indicando que havia impurezas dentro do mineral e que a emissão não vinha diretamente da barita ¹⁴.

O primeiro dispositivo contendo um único material luminescente foi descoberto em 1896 e usado por Thomas Edison para manufatura de lâmpadas, o CaWO_4 , que tem emissão azul. Em 1916 Georges Claude inventou uma lâmpada de descarga elétrica feita com neon ou uma mistura de gases nobres ¹³. Vieram em seguida das lâmpadas de fosfato em 1942, com o grupo liderado por McKeag e a lâmpada de $3\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CdCl}_2:\text{Mn}^{2+}$ quando o Cd era substituído por Ca^{2+} e Sb^{3+} e a emissão final era branca. Em 1952 chegaram as lâmpadas deluxe, que era composta de uma mistura de três materiais ($\text{MgWO}_4 + \text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+} + \text{CaSiO}_3:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$). As descobertas avançaram rapidamente e 1972 vieram as lâmpadas contendo íons lantanídeos. Koedam e Thornton combinaram três materiais com emissão nas cores primárias para obter uma luz branca no final: $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ emitindo azul, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ emitindo verde e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ emitindo no vermelho. A incorporação mais íons lantanídeos trouxe uma melhoria nas linhas de emissão e rendimento da lâmpadas, além de uma maior variedade de compostos como, por exemplo, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (emissão em 450 nm), $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ (emissão em 490 nm), $(\text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (emissão em 545 nm), $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Tb})\text{PO}_4$ (emissão em 545 nm) ¹⁵.

Os diodos emissores de luz (LED) também avançaram desde sua descoberta. Em 1991 um material a base de $(\text{In}, \text{Ga})\text{N}$ que emitia luz azul foi desenvolvido por uma corporação japonesa. Somente em 1993 que o primeiro LED branco foi desenvolvido, este era composto de $(\text{In}, \text{Ga})\text{N}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Devido a sua alta eficiência e alta segurança, os LEDs vem substituindo as lâmpadas dentro de vários ramos da indústria, principalmente automobilístico,

associado à crescente demanda a compostos mais econômico permitiu o desenvolvimento de novos produtos como, por exemplo, silicatos e sulfetos de gálio, a maioria dopados com Eu^{2+} para emissão no amarelo, os oxissulfetos dopados com Eu^{2+} com emissão no vermelho e apatitas e aluminatos dopados com Eu^{2+} e Mn^{2+} para emissão no azul ^{15,16}.

É importante destacar que a luminescência não é uma característica limitada aos compostos inorgânicos. Compostos orgânicos também são usados como materiais luminescentes, e com elevada intensidade de emissão. Neste caso, a luminescência resulta de elétrons π localizado em moléculas discretas. E é classificada de duas maneiras: a primeira, a permitida por spin, que envolve a transição do estado excitado singlete (S_1), chamada de fluorescência; a segunda, proibida por spin, com decaimento a partir do estado excitado tripleto (T_1) e é denominada fosforescência ¹⁵. O diagrama de Jablonski (Fig. 2) mostra quais processos podem ocorrer durante a excitação de elétrons numa molécula orgânica. Essas transições também podem ser descritas de acordo com a teoria de orbital molecular ¹⁷.

Figura 2: Diagrama de Jablonski, onde 1 representa a absorção de luz, 2 são processos de relaxação vibracional, 3 processo não radiativo de conversão interna, 4 processo não radiativo de conversão intersistemas, 5 transição radiativa, 6 transições não radiativas.

Fonte: Imagem adaptada da referência [15]

Frente aos compostos inorgânicos, os orgânicos saem em desvantagem quanto a estabilidade química perante a luz, pois são facilmente fotodegradados ¹⁸. Outra desvantagem

é a excitação, a maioria dos compostos orgânicos são excitados na mesma transição de emissão, o que pode causar sobreposição de sinal e dificultar algumas aplicações em meio biológico, por exemplo, causar emissão de fundo. Já os compostos inorgânicos, variados em sua composição e íons emissores, podem ser excitados desde o raios X até o infravermelho ampliando as possibilidades de aplicações ^{15,19}.

Uma vantagem dos compostos orgânicos está no fato que a luminescência é mantida em diferentes estados físicos – vapor, líquido ou sólido – pois, o mecanismo de luminescência depende da estrutura molecular discreta. Por outro lado, a luminescência dos compostos inorgânicos depende muito da fase cristalina ou geometria local, assim, quando um material se amorfiza ou funde a eficiência de emissão pode ser reduzida ou totalmente suprimida ¹⁵.

Na literatura há diversos trabalhos mostrando o uso de luminóforos orgânicos. Alguns exemplos são citados a seguir. J. Zhao ²⁰ mostra uma serie de cromóforos orgânicos, entre eles dioís, benzoxazol e quinolonas, usados como sondas moleculares. L. R. Dalton ²¹ reporta o uso de compostos orgânicos como material fotônico. S. Kula ²² explica como imidazóis podem ser aplicados em OLED. Células solares também podem ter sua eficiência e tempo de vida melhorados com o uso de alguns corantes orgânicos como a cumarina ¹⁸.

1.2. Materiais Inorgânicos

Dentro da gama de possíveis matérias luminescentes inorgânicos três classes são as que mais chamam atenção e os próximos tópicos serão dedicados a elas.

1.2.1. Semicondutores

Os materiais semicondutores podem ser aplicados em diferentes áreas, como a fotocatalise ²³, aplicações biológicas ²⁴ e células solares ²⁵. Esse último será tema de um dos tópicos dessa introdução. Alguns materiais inorgânicos mais utilizados para esse fim são ZnO ^{26,27}, TiO₂ ²⁸ e silício ²⁹. Eles apresentam um band gap, diferença de energia entre a banda de condução e valência, com menor energia quando comparados aos materiais isolantes. Por exemplo, o diamante, material isolante tem E_g 5,5 eV enquanto o silício tem E_g 1,1 eV.

A condução de carga em semicondutores ocorre quando um pequeno número de elétrons passa da banda de valência para a banda de condução. A ausência de elétrons na

banda de valência gera alguns espaços vazios que chamamos de buracos. Assim sendo, tanto os elétrons na banda de condução quanto os buracos, na banda valência, servem como condutores de carga ³⁰.

Quando esses materiais contêm impurezas, essas podem aumentar o número de elétrons na banda de condução, quando essa impureza é um átomo doador - tipo-n - ou pode aumentar o número de buracos na banda de valência por meio de uma impureza receptora de carga - tipo-p ³⁰.

O perfil espectral de absorção de semicondutores puro é ilustrado na Fig. 3 e cada uma das regiões pode ser atribuída a certo fator.

Figura 3: Espectro de absorção de um semicondutor hipotético.

Fonte: Imagem adaptada da referência [30]

A absorção fundamental é dada pela transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução e produz uma larga banda no espectro de absorção na região do ultravioleta, mas que pode se estender até o visível ou infravermelho. A banda de borda de absorção aparece devido a energia necessária para mover um elétron através do gap mínimo de energia. Junto com essa banda é possível observar as referentes aos éxcitons. Transições eletrônicas dentro das bandas de valência e de condução podem ocorrer. Com isso, bandas de absorção em comprimentos de onda maiores que chegam a se estender até a região de micro-

ondas surgem no espectro; são as absorções *free-carrier*. Interações físicas entre fônons e os modos vibracionais da matriz pode surgir como bandas de absorção na região entre 50-20 μm . Caso o semiconductor contenha alguma impureza a presença dessas será visível no espectro de absorção por meio de bandas na região de 10^{-2} eV. Quando as impurezas são paramagnéticas, linhas de absorção devido ao campo magnético e de ressonância ciclotrônica – movimentação em um caminho circular de interação de forças externas com partículas carregadas por um campo magnético ³¹ – aparecerão.

As emissões, como em vários materiais, podem acontecer de forma radiativa emitindo fótons, ou não radiativa. A partir das emissões radiativas, observa-se em materiais sólidos vários processos como ilustrado na Fig. 4.

Figura 4: Transições que produzem emissões de fóton em sólidos semicondutores.

Fonte: Imagem adaptada da referência [30]

Os processos **A** e **B** representam as transições dos elétrons na banda de condução até uma região mais baixa dentro da mesma. Se os fótons emitidos tiverem energia maior que o band gap ele pode causar uma reabsorção de outro elétron para a banda de condução. **C** é a recombinação de elétrons e buracos com a emissão de fótons, é o processo menos comum, está mais presente em semicondutores com alta pureza. **D** também é observado em cristais a baixa temperatura. O decaimento de éxciton livres são observados desde que os níveis de éxciton sejam bem definidos e as emissões desse tipo são bem estruturadas. **E** e **F** é muito comum em materiais sólidos. A transição está relacionada com as bordas das bandas -

valência e condução – e os doadores e aceptores. Essas transições podem ser assistidas por fônons. Em **G** um elétron se move de um doador neutro para um aceptor neutro após isso ambos, doador e aceptor estão ionizados ³⁰.

1.2.2. Metais d

Os metais de transição do bloco d também possuem propriedade luminescentes que podem ser aplicadas em diversas áreas. Devido a distribuição eletrônica desses metais suas emissões sofrem variações de acordo com os íons ou ligantes vizinhos e também de acordo com a geometria local, já que os elétrons d não são protegidos de interações do campo ligante e podem interagir fortemente com a matriz hospedeira ^{12,19}. A curva de energia potencial para esses metais mostra um deslocamento entre os máximos de absorção e emissão, chamado de deslocamento Stokes.

Figura 5: Curva de energia potencial para os metais de transição do bloco d.

Fonte: Imagem adaptada da referência [19]

Esses metais podem tanto ser utilizados como dopantes ou como constituinte de uma matriz em materiais luminescentes. Um exemplo muito utilizado é o íon Cr^{3+} que em uma matriz de Al_2O_3 , formando o rubi, que foi utilizado como o primeiro cristal para emissão

carga, no qual os elétrons são transferidos de um orbital ligante para um antiligante¹². Devido ao largo deslocamento Stokes, eles também apresentam uma larga banda de emissão. O trabalho de Xiu Li-Lou³³ mostra a banda de emissão para uma matriz de BiVO₄ com máximo em aproximadamente 645 nm e Zhendong Liu³⁴ mostra em seu trabalho que um CeVO₄ possui uma banda larga de emissão em aproximadamente 580 nm. Essa diferença pode ser relacionada à mudança de interação entre os orbitais dos átomos vizinhos e também da geometria.

Complexos também podem ser formados com os metais de transição do bloco d e aplicados como materiais luminescentes. O trabalho de Kenneth Lo³⁵ mostra alguns complexos de rutênio, irídio e platina que podem ser aplicados em sondas luminescentes.

A variação espectral desses complexos tem relação com o tipo de ligante envolvido – doador ou receptor de elétrons - e também com o solvente onde o complexo é solvatado, causando um deslocamento batocrômico ou hipsocrômico³⁶.

Uma desvantagem desse tipo de material em relação aos materiais sólidos é a sua estabilidade química, já que envolve ligantes orgânicos que podem ser facilmente degradados³⁶.

1.2.3. Lantanídeos

Como principal componente dos materiais produzidos dentro desse trabalho, os íons lantanídeos merecem atenção especial quanto as suas aplicações e espectroscopia.

Terras raras correspondem ao grupo de 15 elementos da tabela periódica que inclui os metais lantanídeos, do cério ao lutécio, o lantânio e mais os elementos ítrio e escândio, que possuem propriedades físico-químicas parecidas com os lantanídeos³⁷. A similaridade na natureza química entre esses elementos é atribuída a distribuição eletrônica e a constância no estado trivalente dos íons, ainda que algumas diferenças possam ocorrer, como, por exemplo, a formação de íons tetravalentes como o Ce⁴⁺, único estável em meio aquoso, Pr⁴⁺, Tb⁴⁺, e também a formação de íon divalentes, como o Eu²⁺, Tm²⁺, Sm²⁺ ou Yb²⁺, que são reoxidados em solução aquosa^{10,38}.

A distribuição eletrônica para os átomos no estado fundamental é [Xe] 4fⁿ, 6s², 5d^x, onde *n* pode variar de 0 a 14 e *x* é igual a 1 para os átomos de La, Ce, Gd e Lu, e 0 para os demais. Os elétrons mais energéticos nesses elementos, orbital 4f, não são os encontrados na

camada mais externa como mostra a Fig. 7. Embora essa camada não seja a mais externa ou possua uma maior penetrabilidade em relação as camadas $6s$ e $5d$, para a formação dos cátions trivalentes há uma preferência na perda dos elétrons f em relação aos elétrons $5s$ e $5p$ mesmo esses últimos sendo mais externos que o orbital $4f$. Isso ocorre devido a uma maior penetrabilidade dos orbitais $5s$ e $5p$, o que não permite que eles percam um elétron na terceira ionização^{11,37}.

Com o gradativo preenchimento dos orbitais $4f$, que são mais internos e possuem uma menor blindagem em relação aos orbitais s , p e d , o aumento da repulsão intereletrônica é superado pelo aumento da carga nuclear. Por consequência os elétrons mais externos são atraídos mais intensamente devido a elevada carga nuclear efetiva provocando uma diminuição nos raios atômicos/iônicos. Esse efeito é conhecido como contração lantanídea^{11,37,38} e afeta não só os metais de transição interna como também os metais do bloco d . Como, por exemplo, o raio do zircônio é muito mais similar ao háfnio do que ao titânio.

Figura 7: Quadrado das funções de onda radial para os níveis $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ do íon Gd^{+} .

Fonte: Retirado da referência [39]

A distribuição radial e o efeito de blindagem dos orbitais $4f$ podem levar a uma diminuição no grau de covalência das ligações promovidas por esses elementos e suas ligações podem ser consideradas parcialmente iônicas formando complexos lábeis. Pela teoria

de Pearson esses elementos são considerados duros, tendo preferência por átomos altamente eletronegativos como, por exemplo, o flúor e o oxigênio. Essa tendência a formação de ligações iônicas já foi contestada por Judd-Offelt e Oscar Malta, que publicaram trabalhos trazendo parâmetros que levam em consideração a contribuição da covalência da ligação em compostos de lantanídeos^{10,37,40}.

Uma vez que os orbitais $4f$ são internos, a geometria dos compostos não é dependente de sua orientação, mas sim será determinada por fatores estéricos. Desta forma as propriedades eletrônicas podem ser descritas por meio da teoria do campo cristalino^{10,37}

Apesar de pequeno o papel dos orbitais $4f$ na formação de ligações, a interação do ambiente ligante sobre esses orbitais ainda é importante e a pequena interação com os ligantes faz com que os lantanídeos apresentem propriedades espectroscópicas distintas, como, por exemplo, espectros de linhas finas, que são atribuídas as transições intraconfiguracional $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ ^{38,41}.

A degenerescência da configuração $4f^n$ é parcialmente ou totalmente quebrada por diversas perturbações sob o íon Ln^{3+} . Por exemplo, interação do campo central (H_0), a repulsão intereletrônica (H_{RE}), a interação spin-orbital (H_{SO}) e a perturbação do campo cristalino (H_{CF}). Os níveis de energia do íon livre são descritos por um Hamiltoniano na equação 2 e o fator relativo da quebra de degenerescência no íon ligado é ilustrado na figura 8⁴².

$$H_{\text{ion livre}} = H_0 + H_{RE} + H_{SO} \quad (\text{Equação 2})$$

O termo H_0 descreve o hamiltoniano de campo central e está relacionado as configurações eletrônicas de cada elemento e separa os níveis de energia numa ordem de 10^5 cm^{-1} . H_{RE} descreve a quebra da degenerescência dos níveis energéticos do campo central devido a repulsão entre os elétrons e dá origem aos níveis $(2S+1)L$, separados por uma ordem de grandeza de 10^4 cm^{-1} , onde os níveis com maior multiplicidade são os menos energéticos. H_{SO} descreve a combinação dos momentos angulares de spin e orbital, que quebram mais uma vez a degenerescência dos níveis $(2S+1)L$ com relação aos componentes $2S+1$ dando origem aos termos $(2S+1)L_J$ separados por uma ordem de energia de 10^3 cm^{-1} . E por fim, H_{CF} é resultado do ambiente químico no qual o íon está inserido, e a quebra de degenerescência deve-se a interação dos elétrons $4f$ com os elétrons do ligante. Essa quebra de

degenerescência dos níveis $(^{2S+1})L_J$ gera componentes com separação energética da ordem de 10^2 cm^{-1} chamados de componentes Stark dado por $(^{2S+1})L_{(2J+1)}$ ^{10,40,42}.

A somatória de todos esses efeitos descritos na equação 2 dá origem a níveis com notação de momento angular descritos como $(^{2S+1})L_J$, onde S é o número quântico de momento de spin total, L é número quântico do momento angular de orbital total e J é o número quântico do momento angular total que leva em consideração o acoplamento de S e L, sendo que J pode assumir valores de (L+S) a (|L-S|)^{40,42}.

Figura 8: Representação dos efeitos de interações intra-atômica e de campo cristalino atuando numa configuração $4f^n$

Fonte: Imagem retirada da referência [10]

A natureza do campo cristalino tem um pequeno efeito sobre as energias finais dos níveis $(^{2S+1})L_J$. Como resultado, as transições $f-f$ tendem a ter energias que pouco variam em relação ao ambiente ligante no qual estão inseridas. Desta forma, é possível criar um diagrama de energia (Fig. 9) como inicialmente proposto por Dieke, que permite uma rápida identificação dos níveis de energia para os lantanídeos, já que os valores de energia pouco se alteram com a mudança da matriz. Os dados coletados por Dieke foram feitos a partir de uma

matriz de LaCl_3 com sítios de simetria C_{3h} . Entretanto era necessário que matrizes com melhores propriedades óticas, principalmente na região do UV, e melhor estabilidade química fossem utilizadas. Foi então que Bill Carnall propôs a utilização de matrizes de LaF_3 com simetria C_{2v} para um melhor resultado. Porém, os dados de Carnall perdiam a acurácia quando estendidos acima de 40.000 cm^{-1} . Mais tarde foram publicados trabalhos que usavam radiação síncrotron e espectros multifonon para estender as medidas de Carnall.^{10,43}

Figura 9: Diagrama mostrando os níveis de energia para os íons Ln^{3+} .

Fonte: Imagem retirada da referência [43]

Os elementos lantânio e lutécio não são descritos no diagrama, bem como os elementos escândio e ítrio. Para o estado de oxidação 0, o primeiro possui a configuração $[\text{Xe}] 4f^0, 6s^2, 5d^1$ e o segundo $[\text{Xe}] 4f^{14}, 6s^2, 5d^1$. Por apresentarem orbital f vazio e completo, respectivamente, eles não exibem transições $f-f$. Já o escândio e o ítrio tem configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ e $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$, respectivamente, não apresentam orbitais f , portanto, essas transições não são observadas. Em suma esses íons podem ser considerados inertes¹⁰

Além dessas transições interconfiguracionais, transições $4f^n \leftrightarrow 4f^n 5d$ e transferências de carga podem ser observadas. Ao contrário das transições $f-f$, essas são permitidas por

paridade gerando absorções e emissões intensas e bandas alargadas com um menor tempo de vida. Porém, essas bandas, geralmente, se encontram em região de mais alta energia, como UV e UV do vácuo ³⁸.

Devido a todas essas características e por possuírem baixa energia de fônon os elementos de terras raras, juntamente com os íons dos metais alcalinos terrosos, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e alguns metais de transição, como o Zr^{4+} e o Ti^{4+} , que possuem raios iônicos semelhantes, formam boas matrizes inorgânicas que são frequentemente utilizadas em processos de conversão ascendente de energia ⁴¹.

1.3. Espectroscopia dos íons lantanídeos

No processo de fotoluminescência, descrito na figura 1, a energia do fóton absorvido e emitido deve ser igual. Contudo, usualmente isso não ocorre, existe uma diferença de energia entre os estados que pode ser entendida pela análise do diagrama de Franck-Condon.

A Fig. 10 representa o deslocamento para compostos envolvendo elementos do bloco d ou fluoróforos orgânicos. É possível notar um desvio na distância internuclear dos poços de potencial entre o estado de equilíbrio fundamental e o excitado, essa distância é devido a uma maior separação internuclear da espécie ¹⁰

Figura 10: Diagrama de energia potencial ilustrando o deslocamento entre o máximo de absorção e emissão para fluoróforos orgânicos.

Fonte: Imagem adaptada da referência [10]

Para transições eletrônicas denominadas como deslocamento Stoke. Os elétrons do estado eletrônico fundamental são promovidos ao estado eletrônico e vibracionalmente excitado, fora da sua posição de equilíbrio ($v' \neq 0$). Em seguida ocorre um decaimento não-radiativo até o menor nível vibracional do estado excitado ($v'=0$), para, subsequentemente, ocorrer um decaimento na forma radiativa. O fóton liberado tem comprimentos de onda de menor energia em relação ao comprimento de onda usado na excitação⁹.

Para os lantanídeos, devido à baixa contribuição do orbital $4f$ nas ligações químicas, dado a blindagem desses orbitais, a representação é feita através de um oscilador harmônico (Fig. 11) e as configurações das posições de equilíbrio são praticamente as mesmas^{9,10}.

Figura 11: Diagrama de energia potencial ilustrando o máximo de absorção e emissão para os lantanídeos.

Fonte: Imagem adaptada da referência [10]

Como resultado os espectros apresentam linhas finas e as transições ocorrem quase sem variação vibracional. O elétron no estado eletrônico fundamental é promovido a um estado eletrônico excitado. Em seguida ocorre um decaimento radiativo até o estado eletrônico e vibracional fundamental, ou seja, não ocorrendo decaimento do estado excitado para outros níveis excitados $(2S+1)L_J$, o decaimento é observado em comprimentos de onda similares à excitação ^{9,11}.

Outro processo não obedece à regra de Stokes, envolvendo estados eletrônicos diferentes, é a emissão a partir dos níveis $4f5d$ em íons lantanídeos, muito comum em materiais contendo íons Pr^{3+} , Ce^{3+} e Eu^{2+} . Nesse caso, as emissões ocorrem a partir do estado de maior energia até o estado fundamental de menor energia como mostrado na Fig. 12. No espectro essas bandas aparecem de forma alargada devido a posição dos osciladores e ser permitida pela regra de seleção de Laporte. Na banda de absorção, referente a esse caso, há uma sobreposição de algumas transições eletrônicas e na emissão o estado final é composto por diferentes multipletos do nível fundamental ^{9,10}.

Figura 12: Diagrama de energia potencial ilustrando o envolvimento de diferentes níveis de energia.

Fonte: Imagem adaptada da referência [10]

1.4. Mecanismos de conversão de energia para lantanídeos

Alguns materiais inorgânicos, e especial atenção é dispensada aqueles constituídos por íons Ln^{3+} , podem emitir fótons via conversão ascendente de energia (*upconversion*) ou conversão descendente de energia (*downconversion*). Eles podem ser inseridos nos materiais para conversão de energia como constituintes das matrizes, como íons ativadores, que emite a radiação, ou como sensibilizadores, que absorve e transfere energia ⁴¹. Tudo isso devido a algumas características como, por exemplo, o caráter parcialmente proibido das transições *f-f* pela regra de Laporte, que aumenta o tempo de vida do estado excitado, uma vez que possuem estados intermediários metaestáveis ⁴⁴. E o fato da camada 4*f* ser mais interna apresentando um espectro de linhas finas ^{38,41}.

1.4.1. Conversão descendente de energia

O processo de conversão descendente de energia ocorre quando um luminóforo absorve um fóton de maior energia e em seguida dois fótons de menor energia são emitidos via processo radiativo.

O termo *downconversion* foi utilizado até a descoberta do *quantum cutting* via transferência de energia sequencial em dois passos utilizando os íons Gd^{3+} - Eu^{3+} com eficiência quântica de 190%^{45,46}. *Quantum cutting* é uma aproximação do mecanismo de *downconversion*. É caracterizado pela transferência de energia entre um íon doador excitado por um fóton e outros dois íons aceptores. Cada íon aceptor recebe a energia equivalente à metade da energia do fóton absorvido pelo íon doador. É por essa razão que se utiliza o termo *cutting*, já que um único fóton absorvido pode ser dividido em dois de menor energia. Em 1957 Dexter propôs que esse tipo de material pode ter uma eficiência quântica acima de 100%. Em 1974 essa teoria foi provada experimentalmente por Sommerdijk *et al.* e Piper *et al.* usando $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ ⁴⁵.

Alguns mecanismos do processo de *quantum cutting* são ilustrados na Fig. 13.

Na parte **a** é exemplificado um esquema para um único íon lantanídeo, único centro de luminescência com um nível intermediário. Nesse processo um fóton de maior energia é absorvido e os elétrons são excitados a um nível de mais alta energia. Em seguida os elétrons decaem radiativamente à níveis intermediários de energia, e novamente decaem de forma radiativa para estado fundamental emitindo, no total, um número maior de fótons (de menor energia) que o número de fótons absorvido⁴⁵.

Figura 13: Mecanismos de conversão descendente de energia.

Fonte: Imagem retirada da referência [45]

Dos esquemas **b** até o **d** mais centros luminescentes são envolvidos. O esquema 13b ilustra um mecanismo de cross relaxação entre os íons I e II (denotado pelo número 1) seguido de uma transferência de energia do íon I ao íon II (denotado pelo número 2).

Um mecanismo de transferência de energia única é mostrado na figura 13c e d e nesses casos ambos os íons emitem fótons.

No esquema 13c o mecanismo de relaxação cruzada ocorre entre o estado excitado do íon I para o estado intermediário do íon II.

No esquema 13d a transferência de energia ocorre entre os estados intermediários dos íons I e II.

1.4.2. Conversão ascendente de energia

Esse processo de conversão é um dos mais estudados dentro da ótica não-linear. A primeira proposta de UC foi feita em 1959 e depois foi aperfeiçoada por Auzel e Ovsyankin e Feofilov em 1960. O luminóforo absorve dois ou mais fótons de baixa energia, via um estado intermediário metaestável, seguido da emissão de um fóton de maior energia ⁴¹.

Os três principais mecanismos são sumarizados na Fig. 14. São eles ESA (2º da esquerda para a direita), ETU, sensibilização cooperativa, luminescência cooperativa, geração de segundo harmônico (G.S.H.) e excitação por absorção de dois fótons. E todos eles envolvem absorção sequencial de dois ou mais fótons.

Figura 14: Diferentes processos de conversão ascendente de energia.

Fonte: Imagem adaptada da referência [47]

O mecanismo mais simples é o ESA (*excited state absorption*), absorção no estado excitado. Nesse caso um único íon absorve fótons de forma sequencia por um processo denominado GSA (*ground state absorption*), absorção no estado fundamental, até um nível metaestável e então mais um fóton, até alcançar o nível de maior energia (E2) quando então ocorre a emissão radiativa, com fóton de maior energia ^{41,47}.

No mecanismo ETU (*energy transfer upconversion*), primeiramente, um elétron é excitado até o estado intermediário meta estável por meio do processo GSA. Em sequência, um dos íons relaxa ao estado fundamental e transfere energia para o outro íon por um processo não-radiativo, promovendo esse segundo ao estado excitado de maior energia. O processo se repete duas ou três vezes, populando níveis excitados de alta energia do segundo íon. Esse mecanismo foi proposto em 1960 por François Auzel nomeado como APTE (*addition de photon par transferts d'énergie*) ^{41,47}.

O processo de sensibilização cooperativa envolve dois íons doadores e um acceptor. Os íons doadores absorvem fótons por meio do processo GSA. Em seguida o ion acceptor recebe fótons dos doadores mais próximos por meio de um processo ESA. Esse mecanismo foi observado por Ovsyankin e Feofilov numa matriz de $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ⁴⁷⁻⁴⁹.

O fenômeno de luminescência cooperativa foi observado pela primeira vez numa matriz de YbPO_4 . Ele vem da emissão de um fóton de maior energia quando um par de íons aceptores são excitados por cooperação. Nesse exemplo, dois íons Yb^{3+} absorvem fótons em 998 nm e emitem na região do azul, que é o dobro da energia do fóton absorvido ^{47,50}.

Os processos G.S.H. e excitação por absorção de dois fótons envolvem níveis de energia virtuais e a ocorrência desses fenômenos é mais rara ⁴⁷.

1.5. Células solares

Desde que o consumo de energia global vem aumentando, cada vez mais no ano, o movimento para geração de energia de um modo limpo e sustentável vem crescendo a fim de suprir a alta demanda e prevenir problemas ambientais. Uma das alternativas renováveis é o uso de radiação solar. A captura, conversão e armazenamento de energia solar em energia elétrica é uma das mais promissoras, visto que é uma das fontes capazes de atender a longo prazo a demanda mundial ⁴⁵

Segundo EPE (Empresa de Pesquisa Energética) o consumo de energia renovável no Brasil cresceu 2,2% de 2015 para 2016. Dentre as opções disponíveis, o consumo de energia solar cresceu 44,7% nesse mesmo período ⁵¹.

Células fotovoltaicas são aplicadas para esse fim. Capturar e converter a luz solar em energia elétrica de modo sustentável. Um dos problemas para esse tipo de tecnologia é o alto custo por kilowatt/hora, e uma das estratégias para redução de custos é elevar a eficiência na conversão de energia ⁴⁵.

Células solares são compostas por um material semicondutor capaz de absorver luz solar. Um semicondutor dopado pode gerar dois tipos de transportadores de carga: o transportador de carga positiva (p-type) ou o de carga negativa (n-type). Quando os dois tipos de transportadores de carga são utilizados temos o que se chama de junção p-n. ⁴⁶ Silício mono e policristalino são os materiais mais utilizados para compor as células fotovoltaicas. A eficiência desses dispositivos depende do band gap dos semicondutores utilizados, que só conseguem converter fótons com energia semelhantes ao gap energético. O silício possui band gap com energia de 1,1 eV, correspondente a fótons com comprimento de onda de 1100 nm. Contudo, a eficiência desse material, entre fótons incidentes utilizados na conversão de corrente elétrica, é de apenas 30%. ^{45,52,53}.

Quando fótons da luz solar incidem sobre a célula solar, os elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução num estado de maior energia. Assim esses elétrons podem ser utilizados para criar corrente elétrica ⁴⁶.

Fótons com energia diferentes do band gap não contribuem ou pouco contribuem com a eficiência da célula. Como ilustrado na Fig. 15 a região aproveitada pelas células solares, parte em verde na imagem, vai de pouco acima de 200 nm até quase 1200 nm, porém com valor de irradiância menor que o espectro solar. As áreas em vermelho, roxo e azul não são aproveitadas pelo silício, porém com algumas modificações essas regiões podem se tornar proveitosas na conversão de energia.

Figura 15: Espectro da radiação solar. Em verde a fração absorvida pela matriz de silício. Em roxo a fração que pode ser utilizada por meio de quantum-cutting. Em vermelho a fração que pode ser utilizada por meio de upconvesion.

Fonte: Imagem adaptada da referência [46]

Já células de silício cristalino c-Si tem uma maior eficiência na região de 950 nm a 1100 nm, porém essa região não mostra uma boa resposta espectral na luz solar.

Alguns mecanismos de perda de energia são ilustrados na Fig. 16. Os três primeiros casos são chamados de perdas espectrais, é quando há uma irregularidade entre o band gap do semiconductor e a radiação espectral incidente; essas perdas podem totalizar até 50% ⁴⁵. O caso 1 mostra o processo de termalização da rede: é quando o material absorve um fóton de alta energia capaz de criar um par elétron-buraco. Rapidamente esse par perde a energia que excede o band gap na forma de calor por termalização das bordas das bandas de condução e valência. O processo 2 refere-se a perda de energia quando um fóton com menor energia é

incidido sobre o a célula solar. Ele não é absorvido, consequentemente não contribui com o transporte e geração de energia. A perda por recombinação do par elétron-buraco próximo ou na superfície é o processo 3, esse processo ocorre mais comumente com fótons de menor comprimento de onda que são absorvidos pela superfície. Os processos 4 e 5 ilustram a perda de fótons por recombinação radiativa e inclui queda de junção (4) e nas tensões dos contatos (5) ^{45,52}.

Figura 16: Processos de perda de energia pelas células fotovoltaicas: 1 Perda por termalização da rede. 2 Perda por transparência. 3 Perda por recombinação. 4 Perda por junção. 5 Perda por tensões dos contatos.

Fonte: Imagem adaptada da referência [52]

Para evitar perdas por termalização da rede e perda por transparência, a incorporação de camadas de materiais luminescentes vem sendo aplicada no que é chamado de terceira geração de células fotovoltaicas^{54,55}. Os três processos de luminescência, *upconversion*, *quantum-cutting* e *down-shifting* ajudam no aumento da eficiência de células solares de junções simples. Alguns exemplos para materiais de terceira geração serão citados nos itens 1.5.1 e 1.5.2.

A Fig. 17 exemplifica como esses processos atuam na célula fotovoltaica. O sistema para o processo de *upconversion* inclui uma célula solar bifacial com junção simples e uma camada inferior de material para *upconversion*. A emissão de um fóton com maior energia que o band gap é capaz de ser absorvido pela célula e criar o par elétron-buraco. Esse mecanismo é explorado para minimizar as perdas por transparência. A eficiência máxima calculada foi de 47,6% ⁵⁶.

Para *quantum-cutting* a camada do material para conversão de energia se situa na parte superior da célula. Esse processo visa minimizar a perda de energia por termalização da rede. A eficiência máxima para esse regime é de 38,6%⁵⁷. No sistema de *down-shifting* no qual fóton de alta energia é absorvido e um de menor energia é emitido, num processo que obedece a regra de Stokes, a eficiência da conversão não excede 100%, porém o mecanismo de aproveitamento de fótons é muito semelhante ao *quantum-cutting*. Essa técnica pode ser responsável por aumentar a absorção de fótons em maiores comprimentos de onda onde a célula solar tem maior resposta espectral.

Figura 17: Projeto de conversão espectral para aplicação fotovoltaica envolvendo materiais luminescentes para down-shifting, quantum-cutting e upconversion.

Fonte: Imagem adaptada da referência [46]

Os íons lantanídeos são ótimos candidatos para serem empregados na conversão espectral, como único íon por *down-shifting*, ou em conjunto de dois ou mais íons como dopantes em matrizes para conversão de energia via *quantum-cutting* ou *upconversion*. Isso deve-se à grande quantidade de níveis de energia, como observado pelo diagrama de níveis de energia (Fig. 9) que facilita a transferência de energia. Na literatura já existem vários trabalhos utilizando lantanídeos para aplicação de células solares como mostrado no artigo publicado por C. Strümpel *et al*⁵⁸.

1.5.1. RE³⁺ em processos de conversão ascendente de energia

Como mencionado, o processo de conversão ascendente de energia pode minimizar a perda de energia devido a transparência em células solares. O conjunto de íons lantanídeos

mais estudado para esse fim é o $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ com absorção de fótons na região do infravermelho próximo e emissão na região do visível.

Gibert *et al*⁵⁹ foi o primeiro a utilizar esse par em uma célula solar ultrafina de GaAs, revestida na parte posterior por um material vitroceramico e recoberto com um espelho de ouro. A deposição do material contendo $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ era feita na vitroceramica. Quando exposto a radiação de 892 nm a eficiência da célula era de 2,5%⁵⁹.

Chen *et al*⁶⁰ reportou o uso de uma matriz de óxido nanocristalino, $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-dopadas com Li^+ . Resultados mostram que uma co-dopagem com 5% mol de Li^+ , a intensidade da emissão do Er^{3+} na região do visível aumenta em até três vezes em relação ao material sem Li^+ no bulk e até 25 vezes no material nanoparticulado⁶⁰.

Mais tarde pesquisas trouxeram a matriz de NaYF_4 como a mais promissora para esse fim, é considerado um bom material por ter baixa energia de fônon, cerca de 400 cm^{-1} . O trabalho de M. Haase *et al*⁶¹ mostra como ocorre a transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e Er^{3+} e é ilustrado na Fig. 18.

Figura 18: Mecanismo de conversão de energia entre os íons Yb^{3+} e Er^{3+} .

Fonte: Imagem adaptada da referência [61]

O processo ocorre com a absorção de fótons com comprimento de onda em 980 nm, equivalente a transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} . Essa transição tem uma energia um pouco maior

que a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ do Er^{3+} , assim, quando relaxado ao nível fundamental, o íon Yb^{3+} transfere energia para o Er^{3+} , promovendo a população do nível $^4I_{11/2}$ do íon Er^{3+} , o processo de absorção do Yb^{3+} ao nível ($^2F_{5/2}$) se repete e novamente poderá ocorrer a transferência de energia, agora proporcionando a transição do elétron do íon Er^{3+} do nível $^4I_{11/2}$ para o nível $^4F_{7/2}$. Processos de relaxação podem ocorrer até os níveis $^2H_{11/2}$, a partir do qual a emissão na região do verde ocorre, e $^4F_{9/2}$, onde a emissão na região do vermelho acontece ^{61,62}.

Outro par de íons que pode ser usado na conversão de fóton de menor energia em fótons de maior energia é o par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ como mostrado no trabalho de C. Yang *et al*⁶³, que também utiliza uma matriz de NaYF_4 . O mecanismo seguido para essa conversão é fotoavalanche e é ilustrado na Fig. 19.

Figura 19: Mecanismo de transferência de energia entre os íons Pr^{3+} Yb^{3+} .

Fonte: Imagem adaptada da referência [64]

O primeiro passo é a absorção de fótons com comprimento de onda 850 nm responsável por popular o nível 1G_4 do íon Pr^{3+} . Em seguida (passo 2) uma transição ressonante do 1G_4 para os estados mais excitados 3P_0 , 3P_1 e 1I_6 acontece. Desses estados há uma transferência de energia para o íon Yb^{3+} vizinho excitando-o ao $^2F_{5/2}$ e deixando o íon Pr^{3+} no estado 1G_4 (passo 3). Por sua vez o íon Yb^{3+} transfere energia para outro íon Pr^{3+} vizinho excitando-o também ao nível 1G_4 (passo 4). Por último, uma eficiente absorção ocorre

populando os níveis mais excitados do íon Pr^{3+} (passo 5). As emissões ocorrem a partir do nível $^3\text{P}_0$ do Pr^{3+} em comprimento de onda de 491, 520, 605, 635 e 720 nm^{63,64}.

1.5.2. RE^{3+} em processos de conversão descendente de energia

Os íons Pr^{3+} e Yb^{3+} também podem ser usados no processo de *quantum-cutting*, como mostram os trabalhos das referências^{65–67}. A excitação ocorre com bombeio de fótons na região do visível e a emissão ocorre na região do infravermelho próximo. A transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ do Pr^{3+} tem quase o dobro de energia que a transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} . E a transferência de energia, por uma das vias, só é possível em virtude do estado intermediário $^1\text{G}_4$ ⁴⁵.

Figura 20: Mecanismo de quantum-cutting para os íons Pr^{3+} e Yb^{3+}

Fonte: Imagem adaptada da referência [66]

O processo pode acontecer de duas maneiras. A primeira chamada de transferência de energia cooperativa ocorre por meio da absorção de um fóton na região do azul e populando os níveis de maior energia do Pr^{3+} ($^3\text{P}_J$) seguida de uma transferência para o nível $^2\text{F}_{5/2}$ de dois íons Yb^{3+} vizinhos, a partir dos quais acontece a emissão próximo à 1000 nm.

O segundo processo, Fig. 20, chamado de transferência de energia ressonante em dois passos acontece com a absorção de fótons na região do azul populando o nível $^3\text{P}_0$. Em

seguida um decaimento não radiativo ocorre populando o nível intermediário 1G_4 , onde acontece uma transferência de energia ressonante para o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} .

O trabalho proposto por A. Meijerink *et al*⁶⁸ propõe o uso dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} numa matriz de YF_3 para conversão descendente de energia em células solares, Fig. 21. O processo é a transferência de energia sequencial em dois passos.

Figura 21: Mecanismo de quantum-cutting para os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} .

Fonte: Imagem adaptada da referência [68]

Uma absorção de fótons na região do azul, ~470 nm, popula o nível $^4G_{9/2}$ do Nd^{3+} . Parte dessa energia é transferida para o íon Yb^{3+} por meio de um processo de cross-relaxação onde o Nd^{3+} decai até o estado $^4F_{3/2}$ e o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} é populado. A energia excedente no estado $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} pode ser transferida, em um segundo passo, para outro íon Yb^{3+} . Desta maneira ambos os íons Yb^{3+} podem emitir fótons com aproximadamente 1000 nm. Existe também a probabilidade de ocorrer um decaimento $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ do Nd^{3+} com emissão de fótons em aproximadamente 870 nm⁶⁸.

1.6. Cintiladores e luminóforos para raio X

Cintiladores são muito utilizados para detecção de radiação ionizante tanto na técnica de contagem como na de integração. As aplicações vão desde a astrofísica até no âmbito de imageamento – medicina-^{69,70}.

Com o passar das décadas o número de materiais cintiladores cresceu. A linha do tempo (Fig. 22) mostra evolução das descobertas dos materiais cintiladores que pode ser dividida em três fases. A primeira que começa em 1900 com a descoberta do primeiro material, o CaWO_4 , e durou até por volta da metade do século passando. A segunda fase começou quando Hofstadter desenvolveu iodeto de sódio dopado com tálio. Nessa época foram estudadas as propriedades de cintilação da maioria dos cristais de haletos alcalinos, tanto puro quanto dopados. A terceira fase começa com a evolução de materiais contendo metais do bloco d, fluoretos, calcogênios, materiais contendo terras raras até híbridos orgânicos/inorgânicos e peroviskitas ⁶⁹.

Figura 22: Linha do tempo da descoberta dos principais materiais cintiladores

Fonte: Figura retirada da referência [69]

As espécies luminescentes de cintiladores podem ser classificadas em dois tipos: intrínseca, quando envolve recombinação elétron-buraco, luminescência de éxciton por armadilha de defeito, transição de elétrons por par doadores e aceptores ou transição de transferência de carga com complexos moleculares. E extrínseco, quando a luminescência é associada a impurezas ou defeitos e ativadas por íons dopantes. Na função de ativador um íon dopante deve ser a espécie luminescente ou deve promover a luminescência em caso de impurezas ⁶⁹.

O material pode assumir várias formas para esse tipo de aplicação, desde cristais até fibras ou filmes⁶⁹. Para a detecção de nêutrons é necessário que o material contenha um íon com alta absorção de nêutrons como ⁶Li, ¹⁰B ou ¹⁵⁷Gd ⁷¹.

Para ser considerado um bom material cintilador, este deve possuir algumas características químicas e físicas como: a estabilidade de alguns fatores deve ser conhecida, como por exemplo, a durabilidade química, a resistência mecânica a choques, a variação da emissão de luz com o tempo e a temperatura, a estabilidade ao ar, umidade e a luz e a ausência de planos de clivagem em cristais. Um tempo rápido de resposta também deve ser avaliado, ele é importante para uma boa resolução de temporização e altas taxas de contagens. Uma alta densidade e um alto número atômico são importante para reduzir a quantidade de material cintilador necessário e uma eficiente detecção de raios gama ^{69,71}.

De uma lado materiais como NaI:Tl, CsI: Tl, CsI:Na e CdWO₄ tem rendimento de >10⁴ fótons/MeV, mas um tempo de decaimento >200 ns. Por outro lado, materiais como BaF₂, CsF, CeF₃ e CsI tem um tempo de decaimento entre 1 ns a 30 ns, porém o rendimento é de somente alguns fótons por MeV⁷¹. Como intermediário aparece o GSO:Ce com tempo de decaimento de 60 ns e rendimento de 8000 fótons/MeV ⁶⁹.

Existem alguns mecanismos para obtenção de cintiladores rápidos, um deles e o mais promissor é a transição, permitida pelas regras espectroscópicas, 4*f*-5*d* que os íons lantanídeos apresentam. A resposta para o tempo de decaimento para materiais que apresentam essas características é de 10 ns a 100 ns e o rendimento fica em torno de 20000 fótons/MeV ⁷¹.

O propósito é adicionar Ln³⁺ em matrizes cristalinas de modo que os orbitas 4*f* e o 5*d* de menor energia estejam entre as bandas de condução de valência. O íon mais comumente usados para esse fim é o Ce³⁺ como mostra o trabalho de van Eijik *et al* ⁷². Contudo, os íons Pr³⁺ e Nd³⁺ também vem ganhando espaço. A Fig. 23 mostra alguns dos materiais usados como cintiladores contendo esses íons.

Figura 23: Lista de compostos cintiladores dopados com Nd^{3+} e Pr^{3+} . Valores apresentados são para uma temperatura de 293 K.

	CONC. mol%	λ nm	LIGHT YIELD photons/MeV	τ ns	DENSITY g/cm ³
$\text{LaF}_3:\text{Nd}$	20	173 >350	700 ~70	5 ~300	5.9
$\text{LiYF}_4:\text{Nd}$	1	183 >350	≥ 150 ≤ 200	<42 $3 \cdot 10^4$	4.0
$\text{CsY}_2\text{F}_7:\text{Nd}$	3	186 >350	≥ 300 ≤ 200	11 $2 \cdot 10^3$	4.8
$\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Nd}$	11	188 >350	800 250	~16 $1 \cdot 10^4$	5.1
$\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Pr}$	2	230,260	350 6500	20 afterglow	3.1
$\text{YPO}_4:\text{Pr}$	1	232-272			
$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}$	~1	280,315	7000	30,slow	4.4
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$	0.8	316,380	8000 7000	~18 > 10^4	4.5
$\text{YAlO}_3:\text{Pr}$		240-320	5000 12000 1500	~14 > 10^4 > 10^4	5.6
$\text{Lu}_3\text{Al}_4\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{12}:\text{Pr}$	<1	300-400	1000/10000	~10/~300	6.7 71
$\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}$	<1	275,315	~18000	~10	7.4

Fonte: Imagem retirada da referência [73]

A diferença de energia entre os orbitais $4f$ e $5d$ tornam-se menores quando um íon Ln^{3+} é incluído na rede cristalina, isso porque a nuvem eletrônica se expande ⁷³. A Fig. 24 mostra essa diferença de energia para os íons Ce^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} . A diferença entre esses níveis é maior para o Nd^{3+} e menor para o Ce^{3+} . No caso do Pr^{3+} o nível $^1\text{S}_0$ está localizado acima da parte mais baixa do orbital $5d$.

Figura 24: Esquema dos níveis 4f e bandas 5d para os íons Ce^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} .

Fonte: Imagem adaptada da referência [73]

Um elétron do orbital $4f$ pode ser excitado até um orbital $5d$ vazio. Em sequência, uma transição permitida por dipolo elétrico pode gerar uma emissão com tempo de vida entre 10 ns e 100 ns. É importante que não haja nenhum nível $4f$ excitado entre os estados fundamentais e excitado, pois, dessa maneira, a emissão ocorreria de forma não radiativa até esse nível excitado causando uma supressão na luminescência ⁷¹⁻⁷³.

A emissão desses materiais ocorre com a formação de uma banda larga no espectro como mostrado no tópico 1.3 pela Fig. 12. As bandas de excitação e de emissão podem se sobrepor, em consequência de uma distância menor entre os osciladores, causando uma reabsorção dos fótons emitidos por um íon vizinho. No entanto, uma distância muito grande entre os osciladores pode extinguir as transições eletrônicas ^{71,73}.

A interação da radiação com o cristal pode gerar uma grande quantidade de pares elétron-buraco termalizados. Um elétron e um buraco podem se mover de forma independente ou como um par – chamado de éxciton - através da rede e transferir energia para o dopante. A energia também pode ser transferida para o íon Ln^{3+} , por meio de uma interação multipolo vindo de um centro de emissão. Os dois meios podem resultar numa excitação do nível $5d$ resultando uma rápida emissão de fótons. A eficiência da transferência de energia pode ser

afetada por alguns mecanismos como, por exemplo, o aprisionamento de elétrons e buracos numa matriz regular, ou uma recombinação sem radiação. Outro mecanismo que afeta a transferência de energia é a geração de éxciton *self-trapped*, que a temperatura ambiente pode ter tempo de decaimento de algumas centenas de nanosegundos, suprimindo a luminescência. Assim sendo, é importante a garantia da pureza do material e o caráter de crescimento do cristal ⁷³.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência do pH na síntese da matriz de fosfato de lantânio produzidas por metodologia hidrotermal. Além da caracterização estrutural comparativa da matriz perante duas vias sintéticas distintas - hidrotermal e pirólise de aerossol. Por fim, estudar o perfil espectroscópico de partículas de LaPO_4 dopadas com íons Ln^{3+} que emitem radiação na região do UV ao IV, permitindo aplicação desse material em diferentes áreas, sendo ele multifuncional.

2.2. Objetivos Específicos

- Síntese de partículas $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ e $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ via síntese hidrotermal em diferentes pH,
- Síntese de partículas $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ e $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ através da metodologia de pirólise de aerossol;
- Caracterização estrutural e morfológica das matrizes;
- Estudos espectroscópicos dos sistemas dopadas com íons terras raras.

3. Materiais e Métodos

As soluções aquosas de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ foram preparadas através da digestão ácida de seus respectivos óxidos em quantidade estequiométrica de HNO_3 concentrado. A solução de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ foi preparada a partir da dissolução do sal hidratado em água deionizada. As concentrações das soluções foram determinadas por titulação complexométrica utilizando uma solução padrão de EDTA, solução tampão (ácido acético glacial/acetato de sódio) de pH 6 e alaranjado de xilenol como indicador.

3.1. Síntese hidrotermal de partículas de $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ e $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$

Para o preparo da amostra $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ - numa dopagem de 2 % mol/mol com relação ao La^{3+} de acordo com estudo previamente feito pelo grupo de pesquisa como mostrado no artigo de Caiut *et al* ⁷⁴. - em um béquer de 100 mL, sob agitação, foram adicionados, 30 mL de água deionizada, 0,84 mL solução aquosa de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 mol.L⁻¹, pH = 5), 0,85 mL $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (0,01 mol.L⁻¹ pH = 5) e 2,5 mL de Na_2HPO_4 (0,2 mol.L⁻¹). O pH do meio reacional foi ajustado através da adição de uma solução aquosa de NaOH (4,0 mol.L⁻¹) visando manter o valor de pH em diferentes valores, como 1 ou 3 ou 5 ou 7 na intenção de estudar a influência do pH do meio na formação do material final. O coloide formado foi colocado em um recipiente de teflon de 100 mL acoplado numa autoclave, seguido de tratamento térmico à 180°C por 20h. A suspensão final foi centrifugada a 14500 rpm por 15 minutos e lavada com água deionizada três vezes. O produto obtido foi seco à pressão reduzida à 80°C por 12h. Uma alíquota do produto foi tratada termicamente a 1000°C por 24h.

Para o preparo da amostra $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ - com uma dopagem de 2% mol/mol para cada dopante em relação do La^{3+} - em um béquer de 100 mL, sob agitação, foram adicionados, 30 mL de água deionizada, 0,82 mL solução aquosa de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 mol.L⁻¹), 0,85 mL $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (0,01 mol.L⁻¹ pH = 5), 33,5 µL de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (0,25 mol.L⁻¹ pH = 5), e 2,5 mL de Na_2HPO_4 (0,2 mol.L⁻¹ pH = 5). O pH do meio reacional foi ajustado através da adição de uma solução aquosa de NaOH (4,0 mol.L⁻¹) visando manter o valor de pH em diferentes valores, como 1 ou 3 ou 5 ou 7. A sequência de procedimentos foi mantida como na síntese anterior.

As condições específicas para obtenção de diferentes amostras, bem como o teor de dopagem dos íons Pr^{3+} e Gd^{3+} em relação a concentração molar de La^{3+} na matriz estão descritos na tabela 1.

Tabela 1: Condições de síntese para a obtenção das partículas de $\text{LaPO}_4:\text{TR}^{3+}$ via hidrotermal.

Nome	pH	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	Na_2HPO_4	% Pr^{3+}	% Gd^{3+}
		0,25 mol.L^{-1}	0,5 mol.L^{-1}	0,01 mol.L^{-1}	0,2 mol.L^{-1}	(mol/ mol)	(mol/ mol)
$\text{LaPO}_4:\text{Pr1Hidro}$	1	-	0,84 mL	0,85 mL	2,5 mL	2%	0%
$\text{LaPO}_4:\text{Pr3Hidro}$	3	-	0,84 mL	0,85 mL	2,5 mL	2%	0%
$\text{LaPO}_4:\text{Pr5Hidro}$	5	-	0,84 mL	0,85 mL	2,5 mL	2%	0%
$\text{LaPO}_4:\text{Pr7Hidro}$	7	-	0,84 mL	0,85 mL	2,5 mL	2%	0%
$\text{LaPO}_4:\text{PrGd1Hidro}$	1	33,5 μL	0,82 mL	0,85 mL	2,5 mL	2%	2%
$\text{LaPO}_4:\text{PrGd3Hidro}$	3	33,5 μL	0,82 mL	0,85 mL	2,5 mL	2%	2%
$\text{LaPO}_4:\text{PrGd5Hidro}$	5	33,5 μL	0,82 mL	0,85 mL	2,5 mL	2%	2%
$\text{LaPO}_4:\text{PrGd7Hidro}$	7	33,5 μL	0,82 mL	0,85 mL	2,5 mL	2%	2%

Fonte: A autora

3.2. Síntese via pirólise aerossol de partículas de $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ e $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$

A síntese por pirólise aerossol foi a segunda via sintética escolhida para produção dos materiais. Diferente da síntese hidrotermal, que a morfologia era variada, esse método permite a obtenção de partículas esféricas de tamanho que pode variar de nano a submicrométrico. Por esta razão a mudança de pH não se fez necessária. O esquema do sistema montado para a síntese é ilustrado na Fig. 25.

O processo de pirólise de aerossol pode ser dividido em três estágios. O primeiro é a geração do aerossol. Por meio de uma pastilha piezoelétrica uma onda de ultrassom produz um evento chamado de cavitação na solução precursora. Por sua vez, essa gera um gêiser que libera micro gotas da solução – aerossol – que são conduzidas por um gás de arraste pelo sistema. O segundo estágio são os processos térmicos. Na zona de secagem a temperatura de 150°C propicia a evaporação do solvente formando um precipitado inicial. Na zona de decomposição uma temperatura de 700°C permite que o precipitado se transforme no produto final. O terceiro estágio é o recolhimento do material sólido em um filtro eletrostático que atinge uma diferença de potencial de dezenas de quilovolts.

Figura 25: Representação do esquema de pirólise de aerossol.

Fonte: Imagem retirada da referência [75]

Para o preparo da amostra $\text{LaPO}_4\text{:Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ - com dopagem de 2% mol/mol em relação ao La^{3+} - em um bquer de 100 mL, sob agitação, foram adicionados 0,33 mL de uma solução de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (0,25 mol.L⁻¹ pH = 5), 4,1 mL $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (1 mol.L⁻¹ pH = 5), 0,43 mL

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ pH = 5) e 0,73 mL de trietilfosfato. Foi obtido uma solução límpida. A solução foi transferida para um nebulizador para dar início a síntese. As condições de temperatura das sínteses foram mantidas para todas as amostras. A temperatura da zona de secagem foi mantida em 150°C , a temperatura do forno foi mantida a 700°C . A diferença de potencial do filtro variou de 8kV a 11kV e a temperatura foi de 150°C .

Uma alíquota do produto foi tratada termicamente, de forma adicional, a 1000°C por 24h.

As condições específicas para obtenção de diferentes amostras, bem como o teor de dopagem dos íons Pr^{3+} e Gd^{3+} em relação a concentração molar de La^{3+} na matriz estão descritos na tabela 2.

Tabela 2: Condições de síntese para a obtenção das partículas de $\text{LaPO}_4:\text{TR}^{3+}$ via pirolise aerossol

Nome	pH	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 0,25 mol.L^{-1}	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 1 mol.L^{-1}	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 mol.L^{-1}	Trietil fosfato	% Pr^{3+} (mol/mol)	% Gd^{3+} (mol/mol)
$\text{LaPO}_4:\text{PrSP}$	5	-	4,2 mL	0,43mL	0,73 mL	2%	0%
$\text{LaPO}_4:\text{PrGdSP}$	5	0,33 mL	4,1 mL	0,43 mL	0,73 mL	2%	2%

Fonte: A autora

4. Caracterização

A análise de difração de raios X de pó foi realizada na Universidade de Franca utilizando um Miniflex do modelo Rigaku II, com fonte de radiação Cu-K α e $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, a temperatura ambiente.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas na FMRP adquiridas utilizando um JEOL JEM - 100CX II. As amostras foram suspensas em água.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada nas amostras em pó recobertas com ouro e carbono por um Bal-Tec SCD 050 e as imagens obtidas por um Zeiss EVO 50. O equipamento se encontra no departamento de química da FFCLRP.

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier foram medidos no Departamento de Química FFCLRP utilizando um IRPrestige-21 - Shimadzu. As pastilhas foram feitas com KBr padrão espectroscópico Sigma-Aldrich. A região analisada foi de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} com uma definição de $2,0 \text{ cm}^{-1}$. As análises foram feitas a temperatura ambiente.

Os espectros Raman das amostras em pó foram adquiridos utilizando um MicroRaman – LabRAM HR (Horiba Jobin-Yvon) com um laser de 632,8 nm. A região analisada foi de 100 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} . As análises foram feitas a temperatura ambiente. O equipamento se encontra no laboratório multiusuário do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

Os espectros de luminescência das amostras em pó foram obtidos utilizando um Fluorog-3 FL-3 122 (Horiba Jobin-Yvon) no Instituto de Química da Unesp em Araraquara e na Universidade de Franca. Com fonte de excitação foi utilizado uma lâmpada. As análises foram realizadas a temperatura ambiente.

Os dados de termogravimetria foram coletados por um TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA (Thermal Analyst 2100) com rampa de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de ar sintético utilizando $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como padrão.

Os dados de XEOL foram obtidos através de um equipamento montado no laboratório do Prof. Dr. Oswaldo Baffa Filho do Departamento de Física da FFCLRP, usando um Ocean Optics como detector e uma fonte de tungstênio com energia de 49kV e corrente de 0,2 mA. O tempo de aquisição dos espectros foi de 60 s.

As espectroscopias no ultravioleta no vácuo foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron usando a linha TGM. A faixa de energia utilizada para as análises foram de 6

– 10 eV. Foi utilizado como padrão o salicilato de sódio e como filtro laminas de quartzo e de fluoreto de magnésio.

5. Resultados de Discussões

5.1. Caracterização da Matriz de fosfato de lantânio (LaPO₄) e estudo da influência da dopagem sobre a estrutura.

O trabalho foi desenvolvido visando obter a matriz de LaPO₄ cristalina com estrutura monoclinica, como em trabalhos anteriores do grupo. Estudos foram realizados para compreender o papel dos dopantes na estrutura cristalina final, bem como, a dimensão das partículas obtidas. Por fim, o perfil espectroscópico dos íons presentes na matriz foi estudado.

5.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão

De acordo com alguns dados apresentados na literatura ^{76, 77} a variação de pH testada nas síntese dos materiais poderá afetar diretamente na morfologia das partículas sintetizados via síntese hidrotermal. Desta forma, a análise por microscopia eletrônica de transmissão, Fig. 26 e 27, permitirá analisar se a morfologia das partículas de LaPO₄ foi dependente do pH do meio reacional.

Figura 26: Microscopia eletrônica de transmissão para as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro}$ em diferentes valores de pH (a) igual a 1, (b) 3, (c) 5 e (d) 7 antes do tratamento térmico.

Fonte: A autora

Figura 27: Microscopia eletrônica de transmissão para as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro}$ obtidas em diferentes valores de pH (a) igual a 1, (b) 3, (c) 5 e (d) 7 antes do tratamento térmico.

Fonte: A autora

A síntese das partículas ocorreu em meio ácido e a variação do pH – 1,0 a 7,0 – contribuiu para a obtenção de produtos com diferentes morfologias. Para pH igual a 1,0 ou 3,0 formou-se nanoagulhas - partículas do tipo 1D – já as micrografias para pH maiores, Fig 26c, 27c e 26d, 27d, indicaram a ocorrência de uma aglomeração das nanoagulhas em estruturas irregulares.

O aumento da concentração de íons lantanídeos, nas amostras $\text{LaPO}_4\text{Pr}^{3+}\text{Gd}^{3+}$, em relação ao íon La^{3+} , indicou um favorecimento a agregação já em pH igual a 3,0, como mostra a figura 27b.

Essa mudança na morfologia foi estudada por Rousien Zhou ⁷⁶ e Xiaoyan Wang ⁷⁸ em seus artigos. Zhou explicou que a formação da matriz ocorre através de uma atração coulombica entre os íons de PO_4^{3-} e os íons La^{3+} resultando na formação de LaPO_4 conforme as reações abaixo:

A concentração de íons PO_4^{3-} será afetada pela concentração de íons H^+ como mostrado na Eq. (3). Os íons PO_4^{3-} gerados em solução são absorvidos na superfície dos núcleos de LaPO_4 (recém-formados), quando em moderada concentração de íons H^+ , a formação de nanoagulhas (1D) é possível. Contudo, a concentração excessiva de íons H^+ leva a um decréscimo na concentração de íons PO_4^{3-} , que se torna insuficiente para o crescimento de nanoagulhas, resultado na formação de grânulos irregulares. Assim a morfologia esférica foi atribuída, no trabalho de Zhou, a autoagregação das nanopartículas a partir dessa baixa disponibilidade de íons PO_4^{3-} .

Um fato a ser levado em consideração sobre esse trabalho ⁷⁶, deve-se ao fato que os autores não avaliam a mudança de pH propriamente dita. E através dos dados fornecidos, por exemplo, o volume adicionado de HNO_3 (concentração desconhecida) durante a síntese, não foi possível calcular o valor de pH teórico para comparar com os resultados encontrados nesse projeto. Assim, a morfologia apresentada por Zhou se difere parcialmente da morfologia apresentada nesse trabalho de mestrado. Para os autores citados, baixa adição de ácido – 1 mL – a morfologia do material foi esférica; volume intermediário – 3 mL – Zhou obtém

nanobastões. Já em volumes maiores de ácido – 5 mL – a morfologia foi de grânulos irregulares.

Por meio dos estudos de Wang ⁷⁸, a formação de agulhas de LaPO_4 – para a fase monoclinica – deve-se a um crescimento preferencial da matriz em direção aos planos (031) e (110). Esses planos produzem faces polares que deixam expostos átomos de oxigênio. Quanto mais ácido o meio, maior será a quantidade de íons H^+ disponíveis para se ligarem aos átomos de oxigênio. Essa ligação causa uma mudança na energia de superfície do material, que favorece um crescimento em forma de agulha. Quanto menos ácido o meio, mais átomos de oxigênio (dos planos (031) e (110)) estarão expostos e a energia da superfície tenderá a ser maior, diminuindo a probabilidade de existência dessa face no cristal. Contudo, o trabalho proposto por Wang não apresenta uma discussão aprofundada a respeito de resultados experimentais de difração de raios X, correlacionando com a variação na intensidade dos picos relativos aos planos (031) e (110) - esses planos foram determinados por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução – com a variação do pH em seu trabalho.

Como será apresentado na discussão de difração de raios X de pó, os planos (031) e (110) nos difratogramas mantiveram intensidade relativa quase que constante durante a mudança de pH indicado que as partículas podem se agregar por forças coulômbicas elevando o volume das partículas ao invés de ocorrer um empilhamento preferencial sobre esses planos, que faria com que a intensidade dos picos referente a tais planos aumentasse.

Com o propósito de confirmar esses estudos, foram realizadas, para as amostras de pH 1 sem tratamento térmico, análise de potencial zeta. Desta maneira, foi possível confirmar se as partículas se aglomeram por conta de forças colômbicas como propôs Wang, por diferença na concentração dos reagentes como propôs Zhou ou por uma diferença no potencial de superfície das partículas.

Ta-Wui Cheng ⁷⁹ em seu trabalho mostrou que monazitas tem um potencial de carga zero em pH 5,3. Já Xin Wang⁸⁰ mostrou que fosfatos de lantânio sem dopagem possuem um potencial de carga zero em pH ~8,5. Para pH menores o potencial é positivo e para pH maiores potencial é negativo.

Figura 28: Potencial zeta para as amostras sem tratamento (a) $\text{LaPO}_4\text{Pr1Hidro}$ (b) $\text{LaPO}_4\text{PrGd1Hidro}$

Fonte: A autora

Os potenciais de carga zero variaram conforme a dopagem, sendo em um pH menor, aproximadamente 6,8, para a amostra dopada apenas com Pr^{3+} , e um pH maior, em torno de 8,5, para a amostra dopadas com Pr^{3+} e Gd^{3+} .

Esse resultado mostra que as nanoagulhas podem se aglomerar por uma mudança de potencial da superfície conforme o pH da síntese aumenta. Quanto mais próximo ao ponto de carga zero maior a tendência de atração e quanto mais longe maior a tendência a se repelirem.

Após o tratamento térmico realizado, uma coalescência das partículas foi observada. Para o pH 1 de ambas as dopagens, figuras 29a e 29b, as nanoagulhas obtidas possuem um tamanho em comprimento menor do que antes do tratamento térmico variando de 160 nm até 600 nm e o número de aglomerados aumentou. Para o pH 7, figuras 29c e 29d, já é possível observar, além dos aglomerados, a formação de nanoesferas densas e alguns nanobastões em substituição às nanoagulhas.

Figura 29: Microscopia eletrônica de transmissão das amostras sintetizadas via hidrotermal após tratamento térmico de 1000°C por 24h (a) $\text{LaPO}_4\text{:Pr1Hidro}$ (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGd1Hidro}$ (c) $\text{LaPO}_4\text{:Pr7Hidro}$ (d) $\text{LaPO}_4\text{:PrGd7Hidro}$

Fonte: A autora

Para os materiais sintetizados via pirolise aerossol o estudo da mudança de pH do meio foi dispensável, uma vez que a morfologia do material será sempre esférica, e principalmente o meio precursor deve ser mantido uma suspensão estável para ser nebulizada, o que reduz a possibilidade de variação de pH.

As micrografias apresentas na Fig. 30 mostram os resultados para os dois materiais sintetizados por essa rota, LaPO_4PrSP e $\text{LaPO}_4\text{PrGdSP}$.

Figura 30: Microscopia eletrônica para as amostras obtidas via pirolise aerossol. Micrografia (MET) (a) referente a amostra de LaPO_4PrSP sem tratamento térmico. Micrografia (MET) (b) referente a amostra $\text{LaPO}_4\text{PrGdSP}$ sem tratamento térmico (c) Micrografia (MET) referente a amostra $\text{LaPO}_4\text{PrGdSP}$ tratada termicamente (d) e Microscopia eletrônica de varredura para a amostra de $\text{LaPO}_4\text{PrGdSP}$ tratada termicamente

Para essa via de síntese foi observado a formação de esferas com dimensões submicrométricas. Para as amostras sem tratamento térmico o tamanho médio das esferas foram de 995 nm para LaPO_4PrSP e 1,9 μm para $\text{LaPO}_4\text{PrGdSP}$. Após o tratamento térmico o tamanho médio das esferas foi de 923 nm LaPO_4PrSP e 1,3 μm para $\text{LaPO}_4\text{PrGdSP}$. Todos os valores foram medidos pelo programa ImageJ com um número médio de inspeções de 20 partículas.

Também foi constatado através dessa técnica e também de microscopia eletrônica de varredura (Fig. 30d) algumas esferas ocas sendo possível observar que são constituídas de cristalitos na forma de bastão medindo em média 54 nm de comprimento e 26 nm de largura, como mostrado na figura 22c e 22d. Essa última medida está em concordância com os resultados de tamanho de cristalito mostrados na tabela 4 para os planos (120) e (211).

A figura 31 mostra como partículas ocas podem ser formadas por meio da pirólise de aerossol. No momento da evaporação do solvente há formação de gradiente de concentração de soluto. Quando não há tempo o bastante para a difusão do soluto na gotícula, ele precipita na superfície supersaturada formando uma crosta. Se essa crosta for impermeável ao solvente, há um acúmulo de pressão no interior da partícula. Se essa pressão for alta, após o aquecimento adicional, as partículas se rompem formando fragmentos. No entanto, se a pressão não for alta o suficiente, os gases serão aprisionados dentro da gota e após o tratamento adicional ela não se romperá, formando partículas inteiras e ocas^{81,82}.

Figura 31: Evolução para a formação de partículas densas ou ocas por pirólise de aerossol.

Fonte: Imagem adaptada da referência ⁸²

5.1.2. Difração de raios X

De acordo com a literatura, fosfatos de lantânio podem ser encontrados nas suas fases hexagonal, quando hidratado, ou então na fase monoclinica, quando anidro ^{83 84 85}. Para a fase hexagonal (JCPDS 46-1439), o grupo espacial identificado é $P6_222$ ⁸³. Essa fase só é estável até 600°C ⁸⁶. Enquanto isso, a fase monoclinica (JCPDS 84-0600), possui grupo espacial $P2_1/n$ ^{83, 87, 88} e é formada a temperaturas maiores que 600°C . A fase monoclinica também foi retratada no artigo de Wang, o qual foi usado como base experimental para esse projeto (Ref ⁷⁸)

Figura 32: Simulação da estrutura cristalina para as duas possíveis fases da matriz LaPO_4 . (a) e (b) representam a fase hexagonal (c) e (d) a fase monoclínica

Fonte: Imagem retirada da referência ⁸⁵

Nas Fig 33a e 34a são mostrados os difratogramas das amostras preparadas via síntese hidrotermal com diferentes dopagens e pH antes do tratamento térmico. As figuras 33b e 34b mostram a evolução da fase dos diferentes materiais após o tratamento térmico.

Figura 33: Difração de raios X referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro}$ a diferentes pH (a) sem tratamento térmico, (b) após tratamento térmico à $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Fonte: A autora

Figura 34: Difração de raios X referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro}$ a diferentes pH (a) sem tratamento térmico, (b) após tratamento térmico à $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$

Fonte: A autora

É possível observar a partir das figuras 33a e 34a. Uma mistura de fases – hexagonal e monoclinica – antes das amostras serem submetidas ao tratamento térmico. A presença do pico em aproximadamente 15° referente ao plano (100) confirma a presença de material na fase hexagonal. O alargamento e deslocamento dos picos nas regiões em aproximadamente 28° e 42° podem indicar a presença de fase monoclinica. O trabalho publicado por Hongpeng

You⁸⁵ apresenta a mudança de fase conforme o aumento de temperatura para as sínteses hidrotermais. You mostra que a partir dos 160°C a fase monoclinica já começa a ser formada, e a 210°C não é mais observado a formação da fase hexagonal.

Após o tratamento térmico (Fig 33b e 34b), realizado a 1000°C por 24h, a fase observada é somente a monoclinica. Esse fato também é mostrado a partir das análises de FTIR (Fig 39).

Para as amostras sintetizadas via pirolise de aerossol antes e após o tratamento térmico é observado somente a formação da fase monoclinica (Fig 35). Antes do tratamento térmico o material ainda não está em sua fase cristalina, assim os picos do difratograma se apresentam de forma mais alargada.

A temperatura do forno no momento da síntese – 700°C – que estava acima da temperatura de mudança de fase da matriz, como será discutido nos resultados de termogravimetria (seção 5.1.3), poderia justificar a ausência de fase hexagonal, contudo o pH do meio reacional e a velocidade que o pó passou pela zona de pirólise possa ter dificultado a cristalização da fase hexagonal.

Figura 35: Difração de raios X referente as amostras de (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrSP}$ (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP}$.

Fonte: A autora

Devido à ausência de nanoagulhas e a formação de partículas esféricas geradas, aparentemente, por nanocristais. Os picos observados nos difratogramas foram utilizados para

calcular o tamanho do cristalito nas amostras obtidas por pirólise de aerossol utilizando a equação de Debye-Scherrer:

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (\text{Equação 5})$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação da fonte de raios X, nesse caso uma fonte de cobre (1,54 Å), β é a largura integrada, k é o coeficiente de forma da rede recíproca (0,91979) e θ é o ângulo de difração.

As tabelas 3 e 4 mostra os valores de D encontrados para os planos (200), (120), (211) e para os diferentes materiais sintetizados.

Tabela 3: Valores do diâmetro de cristalito para a amostra de LaPO₄:PrSP

	(200)	(120)	(211)
DISTÂNCIA (nm)	20,89	17,72	20,59

Fonte: A autora

Tabela 4: Valores do diâmetro de cristalito para a amostra de LaPO₄:PrGdSP

	(200)	(120)	(211)
DISTÂNCIA (nm)	32,59	25,45	27,45

Fonte: A autora

Os resultados obtidos pelos cálculos do tamanho de cristalito podem ser considerados razoáveis levando em consideração que os materiais são policristalinos. As dimensões medidas pelo programa ImageJ dão uma média de comprimento de 44,5 nm e de largura de 18,7 nm, levando em consideração um número de inspeções igual a 20 partículas. Considerando que a acurácia da medida por esse método é menor, os valores estão dentro da média encontrada pelo cálculo de Debye-Scherrer.

5.1.3. Análise termogravimétrica

Análises termogravimétricas foram realizadas nas amostras a fim de verificar possíveis mudanças de fase dos materiais. As curvas obtidas para os materiais sintetizados via síntese hidrotermal a diferentes pH foram iguais. Também foi possível observar uma semelhança na curva de TGA e DTA para ambas as dopagens, como mostrado na Fig. 36. Para essas curvas

foi possível observar a ocorrência de dois eventos endotérmicos. O primeiro na faixa de 50°C que pode estar associado a perda de água adsorvida e de água de hidratação. O segundo evento ocorre na faixa dos 200°C e pode ser associado a perda de água na desidratação da fase hexagonal ^{86,89}. Além disso, as curvas de DTA mostram uma mudança discreta acima 600°C que pode indicar uma transição de fase, uma conversão estrutural endotérmica do material da fase hexagonal à monoclinico.

Figura 36: Curvas de TGA e DTA obtidas sob fluxo de ar sintético das amostras de (a) $\text{LaPO}_4\text{:Pr1Hidro}$ sem TT e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGd7Hidro}$ sem TT.

Fonte: A autora

Para as amostras sintetizadas via pirolise de aerossol não foi observado os dois eventos endotérmicos a 50°C e 200°C referente as perdas de água isso acontece devido a temperatura do forno no momento da síntese.

Figura 37: Curvas de TGA e DTA obtidas sob fluxo de ar sintético das amostras de (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrSP}$ sem TT e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP}$ sem TT.

Fonte: A autora

Em ambos os casos, nas curvas de DTA, foi observado um evento discreto que se inicia a 600°C e se estende até próximo de 1000°C, indicando possivelmente uma conversão estrutural da fase cristalina do material de hexagonal a monoclinico^{86, 89}.

A partir desses resultados foi possível justificar o tratamento térmico realizado nas amostras que foi de 1000°C por 24h, visto que a conversão de fase da matriz só termina pouco dessa temperatura.

5.1.4. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho também pode dar informações quanto a fase da matriz. Isso porque o número de bandas pode aumentar com o abaixamento de simetria.

A matriz pode ser encontrada em duas fases, a hexagonal onde grupos PO_4^{3-} ocupam sítios com simetria C_2 estando o lantânio coordenado a oito átomos de oxigênio^{83, 84} e todas as vibrações são permitidas e ativas no infravermelho, e a monoclinica onde grupos PO_4^{3-} ocupam sítios de simetria C_1 estando o lantânio coordenado a nove átomos de oxigênio^{76, 83}, onde todas as vibrações são permitidas e ativas no infravermelho⁸⁴.

Para as amostras sintetizadas via hidrotermal (Fig 38a e 38b), antes do tratamento térmico foi possível observar duas bandas referentes vibrações da ligação P-O. A primeira larga e intensa na região de $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento assimétrico (ν_3) e a segunda pouco intensa na região de $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento simétrico (ν_1). Para as ligações O-P-O são retratadas três bandas nas regiões de $\sim 615\text{ cm}^{-1}$, $\sim 570\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 540\text{ cm}^{-1}$ referentes a deformação assimétrica (ν_4)^{83 84 85}. Por estar em sua forma hidratada é possível verificar a presença do estiramento ($\sim 3460\text{ cm}^{-1}$) e deformação ($\sim 1640\text{ cm}^{-1}$) da ligação O-H.

Figura 38: Espectros de FTIR das amostras sintetizadas pelo método hidrotermal antes do tratamento térmico. A imagem (a) é referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro}$. A imagem (b) é referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro}$.

Fonte: A autora

Esse resultado nos indicava que a fase da matriz é a hexagonal com grupos PO_4^{3-} ocupando sítios de simetria C_2 .

Para as amostras tratadas termicamente a 1000°C por 24h (Fig 39a e 39b) é possível observar uma mudança no perfil das bandas do grupo PO_4^{3-} . Agora em fase monoclinica – desidratada- as bandas referentes a ligação O-H não estão mais presentes. O estiramento assimétrico (ν_3) da ligação P-O passou de uma banda larga para um conjunto de bandas ocupando a região entre $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ e 990 cm^{-1} , juntamente com a banda em $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento simétrico (ν_1) da mesma ligação. Para os estiramentos referentes as

ligações O-P-O, tem-se um segundo conjunto de quatro bandas na região entre $\sim 615\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 540\text{ cm}^{-1}$, é referente a deformação assimétrica (ν_4).

Figura 39: Espectros de FTIR das amostras sintetizadas pelo método hidrotermal após o tratamento térmico de 1000°C a 24h. A imagem (a) é referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro}$. A imagem (b) é referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro}$.

Fonte: A autora

Esse aumento no número de bandas indica um abaixamento de simetria. Agora grupos PO_4^{3-} ocupam sítios de simetria C_1 na fase monoclínica e não mais C_2 como antes do tratamento.

Para as amostras sintetizadas via pirolise de aerossol, antes do tratamento térmico já era possível observar um pequeno desdobramento das bandas em $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento assimétrico (ν_3) da ligação P-O, como observado na figura 32. Esse alargamento e pequenos desdobramentos indicam uma fase monoclínica amorfizada do material, fato também observado pela técnica de difração de raios X.

Isso vem do fato do material ter passado num forno a 700°C . Temperatura superior ao início da transição de fase, como mostrado no termograma (Fig. 37).

Figura 40: Espectros de FTIR das amostras sintetizadas pelo método pirólise aerossol antes do tratamento térmico. O espectro (a) é referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrSP}$. O espectro (b) é referente as amostras de $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP}$.

Fonte: A autora

As demais bandas presentes também são referentes ao estiramento simétrico (ν_1) da ligação P-O em $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ e a deformação assimétrica (ν_4) das ligações O-P-O nas regiões de $\sim 615 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ ^{83 84 90}.

Após o tratamento térmico realizado, a definição das bandas referente ao estiramento simétrico (ν_3) da ligação P-O, região de $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ e 990 cm^{-1} , aumentou, indicando uma completa organização da fase monoclinica. Há também uma banda em $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento assimétrico (ν_3) da mesma ligação. Para as ligações O-P-O, há um conjunto de quatro bandas na região entre $\sim 615 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ referente a deformação assimétrica (ν_4) ^{76 83 86}.

Figura 41: Espectros de FTIR das amostras sintetizadas pelo método pirólise aerossol após tratamento térmico 1000°C por 24h. O espectro (a) é referente as amostras de LaPO₄:PrSP. O espectro (b) é referente as amostras de LaPO₄:PrGdSP.

Fonte: A autora

5.1.5. Espectroscopia Raman

Outra técnica que permite avaliar a fase em que a matriz se encontra é a espectroscopia vibracional Raman.

Como discutido anteriormente a transição da fase hexagonal para a monoclínica leva a um abaixamento de simetria dos grupos PO₄³⁻ de C_2 para C_1 , e essa mudança gera um desdobrando nos modos vibracionais da matriz que de acordo com a literatura também pode notado no espectro Raman. A Fig. 42 mostra os resultados dos espectros Raman para os materiais sem dopagens e sem tratamento térmico.

Figura 42: Espectros Raman das amostras LaPO_4 sem tratamento térmico (a) sintetizada via hidrotermal (b) sintetizada via pirolise aerossol

Fonte: A autora

Para a amostra sintetizada via síntese hidrotermal (Fig. 42a) foi possível observar com clareza apenas duas bandas. A primeira em 465 cm^{-1} referente a torção (ν_2) da ligação O-P-O e a segunda em 965 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico (ν_1) da ligação P-O. Para a amostra sintetizada via pirolise aerossol (Fig. 42b), devido a luminescência de fundo não foi possível observar com clareza nenhuma das bandas.

Embora os resultados apresentados não nos mostraram com nitidez as bandas referentes aos modos vibracionais do grupo PO_4^{3-} na sua forma hexagonal, na literatura esses modos são bem definidos em quatro conjuntos de bandas. Os dois primeiros são referentes a torção da ligação O-P-O. Estando o primeiro conjunto de quatro bandas na região entre $\sim 220\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ (ν_2) e o segundo conjunto de três bandas na região entre $\sim 540\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 625\text{ cm}^{-1}$ (ν_4). Os outros dois últimos conjuntos são referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico, respectivamente, da ligação P-O. Sendo a primeira banda em $\sim 974\text{ cm}^{-1}$ (ν_1) e o último conjunto de três bandas na região entre $\sim 1027\text{ cm}^{-1}$ e 1086 cm^{-1} (ν_3). Também é observado a presença de modos vibracionais da matriz em menores frequências (100 cm^{-1} e 200 cm^{-1})^{91, 92, 93, 94, 95}

Após o tratamento térmico, o perfil espectral de ambas as amostras mudou, condizente agora com uma amostra cristalina e também foi possível ver com mais clareza os conjuntos de bandas.

A matriz em sua fase monoclinica possui um número maior de bandas referentes a flexão (ν_4) e ao estiramento simétrico (ν_1). O resultado é mostrado na Fig. 43.

Figura 43: Espectros Raman das amostras LaPO_4 tratadas termicamente a 1000°C por 24h (a) sintetizada via hidrotermal (b) sintetizada via pirolise aerossol.

Fonte: A autora

Para esse caso, também foi possível observar a presença de modos vibracionais da matriz em menores frequências (100 cm^{-1} e 200 cm^{-1}) e outros quatro conjuntos de bandas. Os dois primeiros são referentes a torção da ligação O-P-O. Estando o primeiro conjunto de quatro bandas na região entre $\sim 260\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 465\text{ cm}^{-1}$ (ν_2) e o segundo conjunto com quatro bandas na região entre $\sim 530\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ (ν_4). Os outros dois últimos conjuntos são referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico, respectivamente, da ligação P-O. Sendo um com duas bandas na região entre $\sim 965\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 990\text{ cm}^{-1}$ (ν_1) e o último conjunto de três bandas na região entre $\sim 1025\text{ cm}^{-1}$ e 1072 cm^{-1} (ν_3)^{91, 92 93, 94, 95}

Esse conjunto de resultados referente a caracterização da matriz LaPO_4 nos permite confirmar que a fase obtida, por ambos os métodos de sínteses propostos, após do tratamento térmico foi a monoclinica e que o material não está na sua forma amorfa e sim cristalina, corroborando com os resultados encontrados na literatura. O estudo da influência do pH na síntese mostrou que diferentes conformações podem ser obtidas com a variação do pH do meio reacional. E para agregar ainda mais resultados aos já contidos na literatura, os

resultados de potencial zeta foram incorporados mostrando que há uma mudança no potencial da superfície das partículas. Em razão disso há uma mudança na morfologia.

5.2. Estudo espectroscópico dos íons Pr^{3+} e Gd^{3+} na matriz de fosfato de lantânio (LaPO_4)

Tendo caracterizado a matriz e mostrado as diferenças entre os produtos obtidos em ambos os métodos de síntese e também a diferença dos materiais após serem submetidos ao tratamento térmico, é primordial o estudo e a caracterização espectroscópica dos íons terras raras utilizados como dopantes. Cabe ressaltar que o perfil de emissão apresentado pelas amostras só foi possível após tratamento térmico à 1000°C por 24h, as amostras obtidas após as sínteses e sem tratamento térmico posterior apresentaram intensidades de emissão muito fracas.

5.2.1. Luminescência na região do ultravioleta no vácuo

Alguns íons lantanídeos podem apresentar transições do nível fundamental $4f$ para níveis de maior energia, como, por exemplo, níveis $5d$. A energia da transição $4f \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ depende do íon Ln^{3+} e da natureza do ambiente cristalino. A energia dos níveis $5d$ depende da natureza dos ligantes, diminuindo a energia quando o íon passa do estado gasoso à um sistema cristalino, bem como a natureza dos ligantes (efeito nefelauxético), ao passar de um fluoreto ao óxido, a energia dos orbitais $5d$ também reduz ⁹⁶. Ou seja, a distância metal-ligante (relacionado ao grau de recobrimento orbital) e eletronegatividades dos ligantes influenciam na energia da transição $4f \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ ⁹⁶, transições permitidas pela regra de seleção de paridade, contudo a energia dessa transição dependerá da natureza do íon lantanídeo, figura 44.

Figura 44: Energia dos níveis $4f^n$ no estado fundamental e representação da energia da energia do estado excitado $4f^{n-1} 5d$ para os íons Ln^{3+} .

Fonte : Imagem retirada da referência ⁹⁷

A partir do estado fundamental $4f$, as transições permitidas $4f \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ ou transferência de carga (Ligante $\rightarrow \text{Ln}^{3+}$) apresentaram energias dependentes da natureza do íon, por exemplo, os íons trivalentes Ce, Pr e Tb que se oxidam facilmente à Ln^{4+} apresentam transições $4f \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ em menor energia que os íons Eu^{3+} e Sm^{3+} , já esses últimos apresentam energia baixa para um transição resultante da transferência de carga (Ligante $\rightarrow \text{Ln}^{3+}$) ¹²

O estudo sobre os processos de absorção e transferência de energia na matriz inorgânica luminescente na região do UV e UV do vácuo dependerá da diferença de energia entre o topo da banda de valência e o estado fundamental $4f$ para os íons lantanídeos ⁹⁸. Estes processos podem ser estudados a partir um diagrama de níveis para cada íon, construído em relação a uma determinada matriz.

O diagrama HRBE (*host referred binding energy*) apresenta a posição dos níveis $4f^n$ e $4f^{n-1} 5d$ para todos os divalentes e trivalentes dos lantanídeos relativo ao topo a banda de valência da matriz. E a escala VRBE (*vacuum referred binding energy*) representa a energia de um elétron em repouso no vácuo a uma distância infinita.

Para matriz de LaPO_4 o diagrama é representado pela figura 45. As linhas **a** (-▼-) e **b** (-▲-) são referentes ao *double zigzag* relacionado ao VRBE para os elétrons no estado fundamental dos íons lantanídeos em seus estados trivalentes e divalentes, respectivamente. As linhas **c** (-○-) e **d** (-○-) são também relacionadas ao VRBE para o mais baixo estado $5d$ ⁹⁹.

Figura 45: Diagrama de níveis VRBE e HRBE para a matriz de LaPO_4 . As linhas (a) e (b) estão relacionadas ao VRBE para os elétrons no estado fundamental dos íons tri e divalentes. As linhas (c) e (d) estão relacionadas ao VRBE para o nível 5d de mais baixa energia

Fonte: Imagem adaptada da referência ⁹⁹

Figura 46: Espectros de excitação de luminescência total na região do UV-Vácuo para as amostras tratadas termicamente a 1000°C por 24h de LaPO₄:PrHidro (a, b); LaPO₄:PrGdHidro (c, d) e LaPO₄:PrSP (e, f). Para as amostras obtidas via síntese hidrotermal, as linhas pretas (pH = 1,0), linhas vermelhas (pH = 3,0), linhas azuis (pH = 5,0) e linhas rosas (pH = 7,0).

Fonte: A autora

Com base na figura 45, a energia da transição $4f \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ para o Pr^{3+} é aproximadamente 6 eV e a transferência de carga (banda de valência $\rightarrow \text{Pr}^{3+/2+}$) 8 eV, valores em acordo com os observado na literatura¹⁰⁰, considerando que o band gap da matriz está na mesma ordem de grandeza ~8 eV.

O perfil espectroscópico das amostras na região do UV do vácuo foi analisado, figura 46, lembrando que os espectros de absorção foram obtidos utilizando filtro de quartzo para analisar a região entre 4,2 eV e 8,2 eV (Fig. 46 a, c, e) e espectros utilizando filtro de MgF_2 para analisar a região entre 6 eV e 10 eV (Fig. 46 b, d, f). Tornando possível identificar a energia do band gap da matriz e também observar o perfil de excitação a partir da transição $4f5d$ do íon Pr^{3+} . Em concordância com a fase cristalina similar (fase monoclinica; JCPDS 84-0600) para as amostras $\text{LaPO}_4\text{:Pr}$ e $\text{LaPO}_4\text{:PrGd}$ ambas obtidas via síntese hidrotermal e a amostra $\text{LaPO}_4\text{:Pr}$ obtida via pirólise de aerossol, os valores observados para a transição $4f \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ foram muito próximos, aproximadamente 5,8 eV, o que está de acordo com observado por Pieter Dorenbos¹⁰¹.

Uma banda em aproximadamente 7,5 eV, com um ombro em 7,1 eV foi atribuída ao band gap do LaPO_4 fase monoclinico⁹⁹, e a componente em menor energia à banda de éxciton¹⁰⁰.

A energia do band gap variou em relação ao pH da síntese e podem ser correlacionados a cristalinidade das amostras. Por exemplo, a amostra $\text{LaPO}_4\text{:Pr}$ (pH= 7,0 síntese hidrotermal) tem o menor valor observado ~7,25 eV. Como previamente discutido na análise dos difratogramas de raios X, o aumento do pH dificulta a formação de LaPO_4 cristalino⁷⁸. Por outro lado, a diferença observada entre valores da literatura 8 eV⁹⁹ e os valores próximos à 7,5 eV deste trabalho podem ser resultados da estrutura nanométrica dos materiais.

Para as amostras $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro}$, $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro}$ e $\text{LaPO}_4\text{:PrSP}$, espectros de emissão em 3D foram obtidos. Conforme a energia e excitação foi variando entre 4,2 eV e 10 eV, uma sequência de espectros de emissão foi adquirida, Fig. 47.

Figura 47: Espectros de emissão em 3D referente as amostras tratadas termicamente a 1000°C por 24 h. (a) filtro de quartzo analisando a região de 4,2 eV a 8,2 eV (b) filtro de MgF₂ analisando a região de 6 eV a 10 eV. Os dados foram corrigidos com base num padrão de salicilato de sódio.

LaPO₄:Pr Hidro (pH = 1,0)

LaPO₄:Pr Gd Hidro (pH = 1,0)

LaPO₄:Pr SP

Fonte: A autora

Os perfis de emissão das amostras dopadas apenas com íons Pr^{3+} , independente da metodologia de síntese ser hidrotermal ou pirólise de aerossol, foram dependentes da região de excitação. Quando excitado em alta energia, acima de 7 eV diretamente no band gap, as amostras apresentaram uma banda larga e intensa entre 200 e 300 nm, referente as transições a partir do nível $4f^1 5d^1$ para os níveis $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_5$, $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$ e $^3\text{F}_3$ ¹⁰².

Ao excitar em energia compatível a transição $4f \rightarrow 4f^{n-1} 5d$, próximo a 5,8 eV, novamente as bandas mais intensas são resultado das transições $4f^1 5d^1 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_5$, $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$ e $^3\text{F}_3$, entre 200 e 300nm. Contudo, o nível $^1\text{S}_0$ para o íon Pr^{3+} apresenta energia próxima a energia da transição $4f \rightarrow 4f^{n-1} 5d$, desta forma, transições intra-configuracional $^1\text{S}_0 \rightarrow 4f$ podem ser observadas, em menor intensidade ¹⁰². Entre 400 e 500 nm, foram observadas bandas menos intensas referentes as transições $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ e $4f^1 5d^1 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_J$.

Para a amostra co-dopada Pr^{3+} e Gd^{3+} obtida por síntese hidrotermal, novamente a banda larga entre 200 e 300 nm referente a transição inter-configuracional $4f \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ foi observada. Entretanto, a transição $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} ocorre com maior intensidade, evidenciando a transferência de energia entre a matriz de LaPO_4 e o íon Gd^{3+} , e neste caso, nenhuma emissão do íon Pr^{3+} no visível foi observada. Essa transferência de energia dos níveis $4f 5d$ do íon Pr^{3+} para o nível excitado $^6\text{P}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} , foi corroborada, Fig 47 e 48. Quando excitado em 5,8 eV, a amostra contendo apenas Pr^{3+} apresenta uma emissão resultante da transição $4f 5d$. Já no caso da amostra co-dopada $\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, excitando em 5,8 eV (abaixo do band gap da matriz), uma banda intensa em 312 nm referente a transição $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} está presente. Esse fato também é observado quando o material é excitado utilizando raios X (Fig. 51).

Figura 48: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 5,8$ eV das amostras sintetizadas via hidrotermal. (a) $\text{LaPO}_4:\text{Pr1Hidro TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$ e (b) $\text{LaPO}_4:\text{PrGd1Hidro TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$

Fonte: A autora

5.2.2. XEOL

Visando um estudo mais completo foram realizadas medidas de luminescência com excitação no raios X (XEOL), utilizando como fonte de radiação um filamento e alvo de tungstênio, o qual apresentou banda larga de emissão centrada em 16 keV, energia inferior a borda K do íon Pr^{3+} , aproximadamente 42 keV¹⁰³. Os perfis de bandas apresentados pelos materiais foram compatíveis com o da literatura, incluindo um trabalho anterior realizado pelo grupo de pesquisa [ref⁷⁴].

Diferente das análises via excitação no UV vácuo, as análises XEOL apresentaram intensidades comparáveis para as bandas resultantes das transições $4f \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ e $f-f$, figura 49.

Figura 49: Espectro de luminescência excitado na região de raios X (XEOL) para as amostras (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro}$ tratada termicamente a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrSP}$ tratada termicamente a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Fonte: A autora

Os espectros para as amostras dopadas apenas com íons Pr^{3+} estão evidentes as bandas relativas as transições $4f^15d^1 \rightarrow {}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_5, {}^3\text{H}_6, {}^3\text{F}_2$ e ${}^3\text{F}_3$, entre 200 e 300nm. E as bandas referentes as transições ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^1\text{I}_6, 4f^15d^1 \rightarrow {}^1\text{I}_6, {}^3\text{P}_J, {}^3\text{P}_J \rightarrow {}^3\text{H}_5$ e ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$; entre 400 e 650 nm¹⁰².

Figura 50: Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as amostras (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro}$ tratada termicamente a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrSP}$ tratada termicamente a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Fonte: A autora

O diagrama de cromaticidade 1931 CIE para os espectros das diferentes amostras ilustrados na figura 50 indicam que a cor observada para as emissões no visível estão entre um limiar das cores azul e rosa, mas para a amostra obtida via pirolise aerossol e amostras via síntese hidrotermal nos pH 5 e 7, a cor se aproxima do branca.

Como nos espectros de emissão via excitação no UV do vácuo, nas análises XEOL para os materiais dopados com os íons Pr^{3+} e Gd^{3+} , Fig. 50, a banda dominante foi referente a transição $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} . Além das bandas relativas ao íon Pr^{3+} já atribuídas na figura 49.

Figura 51: Espectro de luminescência excitado na região de raios X (XEOL) para as amostras de (a) $\text{LaPO}_4:\text{PrGdHidro}$ tratada termicamente a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ (b) $\text{LaPO}_4:\text{PrGdSP}$ tratada termicamente a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Fonte: A autora

Uma maior intensidade relativa da banda referente a transição $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} pode ser relacionada a uma transferência de energia entre os níveis $4f5d$ e o estado excitado $^6\text{P}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} .

O diagrama de cromaticidade 1931 CIE para esses espectros (Fig. 52) mostram que a cor das emissões para as sínteses hidrotermal os pH 3 e 5 também fica no limiar entre as cores rosa e azul, porém nesse caso o pH 1 tem um deslocamento maior para a região do azul e o pH 7 um deslocamento maior para a região do rosa. Já para a síntese por pirolise aerossol

possui uma cor mais próxima a obtido pelas emissões de pH 7 com um deslocamento para a região rosa.

Figura 52: Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as amostras (a) $\text{LaPO}_4:\text{PrGdHidro}$ tratada termicamente a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ (b) $\text{LaPO}_4:\text{PrGdSP}$ e tratada termicamente a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Fonte: A autora

5.2.3. Luminescência na Região do Visível

Analisando o estudo espectroscópico de fotoluminescência na região do visível, todas as amostras sintetizadas, em ambos os métodos de sínteses, estão em concordância com o perfil de emissão para os íons Pr^{3+} .

Através da excitação direta nos níveis f-f, em 441 nm (transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$) foi possível observar as bandas relativas aos decaimentos dos níveis excitados, por exemplo, transição $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (482 nm), transições $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (523 e 537 nm), $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (606 nm), $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ (640 nm) e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (721 nm) ^{104,105}.

Figura 53: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 441 \text{ nm}$ das amostras sintetizadas via hidrotermal em diferentes valores de pH. (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$ e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$

Fonte: A autora

Figura 54: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 441 \text{ nm}$ das amostras sintetizadas via pirólise aerossol. (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrSP TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$ e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$

Fonte: A autora

Nesse processo há um acoplamento entre os níveis $^3\text{P}_2$ e $^3\text{P}_1$ devido à proximidade em energia entre eles, assim um decaimento não-radiativo desses níveis para o nível $^3\text{P}_0$ é muito eficiente quando realizada a análise a temperatura ambiente devido ao alto valor de energia de fônon da matriz ¹⁰⁴.

Para os espectros de emissão com excitação no nível 3P_0 (482 nm) foi possível observar bandas relativas ao decaimento dos níveis excitados como, por exemplo, transições $^3P_J \rightarrow ^3H_5$ (523 nm) $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ (537 nm), $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ (606 nm), $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ (640 nm) e $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ (721 nm)^{104,105}

Figura 55: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 482$ nm das amostras sintetizadas via hidrotermal em diferentes valores de pH. (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro}$ TT 1000° C/24h e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro}$ TT 1000° C/24h

Fonte: A autora

Figura 56: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 482$ nm das amostras sintetizadas via pirólise aerossol. (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrSP}$ TT 1000° C/24h e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP}$ TT 1000° C/24h.

Fonte: A autora

Fazendo uma comparação em termos de intensidade relativa, quando normalizados os espectros, os materiais sintetizados via hidrotermal para o pH 7 apresentam eficiência maior quando excitado no nível 3P_0 (482 nm), para os demais pH e para a síntese via pirolise aerossol a eficiência é maior quando excitados no nível 3P_2 (441 nm).

Os espectros de excitação para as amostras obtidas por ambos os métodos de síntese estão dispostos nas figuras 57 e 58. Estes espectros ilustram as bandas de excitação relativas as transições $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$, $^3H_4 \rightarrow ^3P_1 + ^1I_6$, $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ em 441 nm, 471 nm e 482 nm, respectivamente.

Figura 57: Espectros de excitação com $\lambda_{\text{emissão}} = 606$ nm das amostras sintetizadas via hidrotermal em diferentes valores de pH. (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro}$ TT 1000° C/24h e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro}$ TT 1000° C/24h

Fonte: A autora

Figura 58: Espectros de excitação com $\lambda_{\text{emissão}} = 606 \text{ nm}$ das amostras sintetizadas via pirólise aerossol. (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrSP TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$ e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$

Fonte: A autora

Nestes espectros não foram observadas bandas relativas as transições da matriz para o íon Pr^{3+} , como por exemplo, $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$, $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ em 400 e 340 nm, respectivamente¹⁰⁶. Nesta fase cristalina, monoclinica, ocorre a diminuição da energia do nível 5d que passa a ter energia menor que o nível $^1\text{S}_0$ do íon Pr^{3+} , sendo este último de menor energia, Fig. 59. E como a transição a partir do nível 4f5d é permitida, ocorre o processo de avalanche decaindo diretamente para os níveis fundamentais, $^3\text{F}_{4,3}$, $^3\text{F}_2$, $^3\text{H}_6$, $^3\text{H}_5$ e $^3\text{H}_4$; não ocorrendo decaimento para os níveis excitados $^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6$ e $^3\text{P}_0$, desta forma a banda de excitação no nível 4f5d não é observada no espectro de excitação monitorando a transição em 606 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$).

Figura 59: Níveis de energia para o íon Pr^{3+} em (esquerda) matriz com band gap em região de baixa energia; (direita) exemplo do $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ monoclinico, com inversão entre os níveis 4f5d do íon Pr^{3+} e $^1\text{S}_0$ da matriz.

Fonte: Imagens adaptadas das referências [74] e [107]

5.2.4. Luminescência na Região do Infravermelho

O estudo espectroscópico na região do infravermelho também mostrou um perfil em concordância com as bandas do íon Pr^{3+} para ambos os métodos de síntese.

As amostras quando excitadas nos níveis $f-f$, em 441 nm (transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$) e em 482 nm (transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$) apresentaram quatro bandas de emissão. A primeira mais intensa e alargada, centrada na região de 1021 nm, foi atribuída a um conjunto de transições do íon Pr^{3+} : $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$. A segunda, uma banda larga no espectro entre 1400 nm e 1500 nm, referente a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$. A terceira e quarta banda em 1528 nm e 1575 nm são referentes as transições $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$ respectivamente [107–110].

Figura 60: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 441 \text{ nm}$ das amostras sintetizadas via hidrotermal. (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$ e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$

Fonte: A autora

Figura 61: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{exc}} = 482 \text{ nm}$ das amostras sintetizadas via hidrotermal para os diferentes valores de pH. (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$ e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$

Fonte: A autora

O mesmo perfil de baixa intensidade, inicialmente observado para os espectros na região do visível, também foi observado na região do infravermelho para as amostras sintetizadas via pirolise aerossol, quando comparado as amostras obtidas via hidrotermal, Sendo o material, as dopagens e o tratamento térmico os mesmos, pode-se inferir que esse

resultado foi proveniente da morfologia obtida por cada rota sintética, uma vez que as partículas obtidas por essa metodologia apresentam menor massa de LaPO_4 , por serem ocas.

Figura 62: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 441 \text{ nm}$ das amostras sintetizadas via pirólise aerossol. (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrSP TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$ e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$

Fonte: A autora

Figura 63: Espectros de emissão com $\lambda_{\text{excitação}} = 482 \text{ nm}$ das amostras sintetizadas via pirólise aerossol. (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrSP TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$ e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$

Fonte: A autora

Os espectros de excitação das amostras obtidas pelas diferentes vias sintéticas apresentam bandas de excitação referentes as transições na região do azul $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ em 441 nm, 471 nm e 482 nm, respectivamente, e uma banda na região do laranja 606 nm referente a excitação $^3\text{H}_4 \rightarrow ^5\text{D}_2$ ^{107,108}.

Figura 64: Espectros de excitação com $\lambda_{\text{emissão}} = 1023,5$ nm das amostras sintetizadas via hidrotermal em diferentes valores de pH. (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrHidro TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$ e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdHidro TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$

Fonte: A autora

Como nos espectros de emissão, o perfil das bandas obtidas para as amostras sintetizadas via pirolise aerossol foi menos definido quando comparado com os perfis das bandas das amostras sintetizadas via hidrotermal.

Figura 65: Espectros de excitação com $\lambda_{\text{emissão}} = 1023,5$ nm das amostras sintetizadas via pirólise aerossol. (a) $\text{LaPO}_4\text{:PrSP TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$ e (b) $\text{LaPO}_4\text{:PrGdSP TT } 1000^\circ \text{ C/24h}$.

Fonte: A autora

A partir do conjunto de resultados de luminescência no UV no vácuo, XEOL e no Visível e Infravermelho, foi possível confirmar a diminuição da energia do nível 5d e como consequência o nível $^1\text{S}_0$ passa a ter maior energia. Além do que, as energias observadas para transferência de carga estão em acordo com os resultados observados na literatura, e pouca influência existiu na forma das partículas, sendo o fator predominante a fase cristalina obtida. Os demais resultados de luminescência mostraram um perfil bem compatível com os encontrados na literatura para os íons Pr^{3+} e Gd^{3+} . A intensidade de emissão observada nos espectros variou conforme o método de síntese, sendo mais ruidoso e menos intenso para as amostras sintetizadas via pirólise de aerossol. Contudo, esse material apresentou perfis de emissão diferenciado, em relação a energia de excitação, em alta energia, prioritariamente, a emissão a partir dos níveis 4f5d são observadas, quando na ausência do íon Gd^{3+} . Por outro lado, as linhas espectrais no visível e infravermelho são preferencialmente excitadas na região do visível, e não foi observado transferência de energia dos íons Gd^{3+} para os íons Pr^{3+} , via emissão no visível.

6. Conclusões

Os resultados obtidos nesse trabalho foram positivos e contribuem com mais informações a respeito da matriz LaPO_4 e dos dopantes Pr^{3+} e Gd^{3+} .

O estudo morfológico sobre a influência do pH no meio reacional mostrou que foi possível obter uma diferença de morfologia com a variação do pH do meio reacional na obtenção do precursor, mas não necessariamente um controle morfológico. Como observado na Fig. 29, para pH mais ácido, a morfologia única foi a de agulhas, já quando o pH foi maior há uma ausência de uniformidade morfológica, onde estava presente bastões e também partículas sem forma definidas, esferoidais. O controle morfológico foi conseguido por meio da via de pirólise de aerossol, nele todas as partículas tiveram forma esférica.

Não foi observado uma mudança de fase cristalina com a mudança do pH do meio reacional. Embora, alguns artigos na literatura cite que pode haver essa mudança, a temperatura das sínteses realizadas não permitiu que esse fenômeno fosse observado. Uma possível amorfização para os materiais com pH maiores foi observada pela variação do valor do band gap calculado através do resultado de luminescência do UV-vácuo. A fase cristalina também foi mantida com a variação do tipo de síntese, mostrando que mesmo com uma variação na morfologia a fase cristalina era mantida. O tratamento térmico ajudou na completa cristalização do material e também na obtenção de uma única fase exclusivamente, a monoclinica.

O raio iônico dos íons La^{3+} , Pr^{3+} e Gd^{3+} são muito próximos, 1,03 Å, 1,0 Å, 0,94 Å, respectivamente. Desta forma, a variação de concentração nas dopagens não se mostrou um fator de impedimento para a formação da fase cristalina, nem na mudança morfológica.

A variação do método de síntese, além de trazer uma mudança na morfologia obtida, também trouxe uma mudança no perfil espectral dos materiais. Em todos os espectros obtidos na região do visível e infravermelho foi possível observar uma diminuição na intensidade de luminescência para as amostras sintetizadas por pirólise de aerossol.

As análises de luminescência completaram o estudo sobre o material proposto. As informações pertinentes retiradas desses resultados são: os valores do band gap da matriz e a diminuição da energia do nível 5d a partir dos resultados da luminescência no UV-vácuo; a excitação dos níveis 4f5d só foi possível quando a fonte era de alta energia, raios X ou UV-vácuo, isso provavelmente mostra que o estado excitado $^3\text{P}_0$ do íon Pr^{3+} não é estável

suficiente para acumular fótons e excitar o nível 4f5d - uma análise de tempo de vida se faz necessária os resultados também mostram que não foi possível obter emissões somente em uma região espectral. O íon Pr^{3+} possui um grande número de níveis desdobrado e as emissões podem acontecer de vários desses níveis tomando uma grande região do espectro.

Com isso, levando em consideração todas essas características estudadas, as possíveis aplicações para esse material seriam: uso de cintiladores, já que quando excitados na região do raios X, as transições observadas na região do visível produzem uma coloração final rosa; células solares, devido as emissões na região do infravermelho com excitação no visível; uso de LED e displays devido as emissões no visível. Para todas essas aplicações não será necessário um tamanho de partícula ou morfologia controladas. Porém, ainda serão necessários alguns estudos, como, tempo de vida das emissões e o mecanismo de transferência de energia.

7. Referências Bibliográficas

1. Zhang, F. *et al.* Mesoporous multifunctional upconversion luminescent and magnetic ‘nanorattle’ materials for targeted chemotherapy. *Nano Lett.* **12**, 61–67 (2012).
2. Zhou, S. *et al.* Multifunctional bismuth-doped nanoporous silica glass: From blue-green, orange, red, and white light sources to ultra-broadband infrared amplifiers. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1407–1413 (2008).
3. Sava, D. F., Rohwer, L. E. S., Rodriguez, M. A. & Nenoff, T. M. Intrinsic broad-band white-light emission by a tuned, corrugated metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3983–3986 (2012).
4. Vasin, A. V. *et al.* Broad band (UV–VIS) photoluminescence from carbonized fumed silica: Emission, excitation and kinetic properties. *J. Lumin.* **190**, 141–147 (2017).
5. Lin, Y. S. *et al.* Multifunctional composite nanoparticles: Magnetic, luminescent, and mesoporous. *Chem. Mater.* **18**, 5170–5172 (2006).
6. León-Luis, S. F. *et al.* Up-conversion and colour tuneability in Yb³⁺-Er³⁺-Tm³⁺-co-doped transparent nano-glass-ceramics. *J. Alloys Compd.* **479**, 557–560 (2009).
7. Santana-Alonso, A., Méndez-Ramos, J., Yanes, A. C., Del-Castillo, J. & Rodríguez, V. D. Up-conversion in sol-gel derived nano-glass-ceramics comprising NaYF₄ nano-crystals doped with Yb³⁺, Ho³⁺ and Tm³⁺. *Opt. Mater. (Amst.)* **32**, 903–908 (2010).
8. Bünzli, J. C. G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. *Acc. Chem. Res.* **39**, 53–61 (2006).
9. Valeur, B. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH **1**, (2001).
10. De Sousa Filho, P. C., Lima, J. F. & Serra, O. A. From lighting to photoprotection: Fundamentals and applications of rare earth materials. *J. Braz. Chem. Soc.* **26**, 2471–2495 (2015).
11. Cotton, S. *Lanthanide and actinide chemistry: inorganic chemistry*. (2006).
12. Blasse, G. & Grabmaier, B. C. *Luminescent Material*. Springer-Verlag (1994). doi:10.1007/978-3-642-79017-1
13. Feldmann, C., Jüstel, T., Ronda, C. R. & Schmidt, P. J. Inorganic luminescent materials: 100 Years of research and application. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 511–516 (2003).

14. Lastusaari, M. *et al.* The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material. *Eur. J. Mineral.* **24**, 885–890 (2012).
15. Weber, E. M. J., Kaminskii, A. A. & Weber, M. J. *PHOSPHOR Laser and Optical Science and Technology Series Physics and Chemistry of Photochromic Glasses*. (2007).
16. Höppe, H. A. Recent developments in the field of inorganic phosphors. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 3572–3582 (2009).
17. Daniel P. Hagberg, Tannia Marinado, Karl Martin Karlsson, K. N. & Peng Qin, Gerrit Boschloo, Tore Brinck, Anders Hagfeldt*, L. S. Tuning the HOMO and LUMO energy levels of organic chromophores for dye sensitized solar cells. *J. Org. Chem.* **72**, 9550–9556 (2007).
18. Fernandes, R. V. *et al.* Tuning the optical properties of luminescent down shifting layers based on organic dyes to increase the efficiency and lifetime of P3HT: PCBM photovoltaic devices. *J. Lumin.* **203**, 165–171 (2018).
19. Jüstel, T., Nikol, H. & Ronda, C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **37**, 3084–3103 (1998).
20. Zhao, J., Ji, S., Chen, Y., Guo, H. & Yang, P. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): From principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 8803–8817 (2012).
21. Dalton, L. R. *et al.* Synthesis and Processing of Improved Organic Second-Order Nonlinear Optical Materials for Applications in Photonics. *Chem. Mater.* **7**, 1060–1081 (1995).
22. Kula, S. *et al.* Phenanthro[9,10-d]imidazole with thiophene rings toward OLEDs application. *Dye. Pigment.* **159**, 646–654 (2018).
23. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69–96 (1995).
24. Bruchez Jr., M. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. *Science (80-.)*. **281**, 2013–2016 (1998).
25. Zeng, L. *et al.* Efficiency enhancement in Si solar cells by textured photonic crystal back reflector. *Appl. Phys. Lett.* **89**, (2006).
26. Tsay, C. Y., Wu, C. W., Lei, C. M., Chen, F. S. & Lin, C. K. Microstructural and

- optical properties of Ga-doped ZnO semiconductor thin films prepared by sol-gel process. *Thin Solid Films* **519**, 1516–1520 (2010).
27. Katsutoshi Takeda, K. (JP); & Masao Isomura, H. (JP). *Method for Forming Zno Film, Method for Forming Zno Semiconductor Layer, Method for Fabricating Semiconductor Device, and Semiconductor Device*. **2**, (2006).
28. Albu, S. P., Ghicov, A., Macak, J. M., Hahn, R. & Schmuki, P. Self-organized, free-standing TiO₂ nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications. *Nano Lett.* **7**, 1286–1289 (2007).
29. Dominey, R. N., Lewis, N. S., Bruce, J. A., Bookbinder, D. C. & Wrighton, M. S. Improvement of Photoelectrochemical Hydrogen Generation by Surface Modification of p-Type Silicon Semiconductor Photocathodes. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 467–482 (1982).
30. Bergman, L. & McHale, J. L. *Handbook of Luminescent Semiconductor Materials*. (2011). doi:10.1201/b11201
31. Vessecchi, R. *et al.* Nomenclaturas de espectrometria de massas em língua portuguesa. *Quim. Nova* **34**, 1875–1887 (2011).
32. Feofilov, S. P. & Kulinkin, A. B. On the possibility of laser cooling of Cr³⁺ ions doped crystals. *Opt. Mater. (Amst)*. **75**, 554–560 (2018).
33. Luo, X. L., Chen, Z. Y., Yang, S. Y. & Xu, Y. H. Two-step hydrothermal synthesis of peanut-shaped molybdenum diselenide/bismuth vanadate (MoSe₂/BiVO₄) with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of glyphosate. *J. Colloid Interface Sci.* **532**, 456–463 (2018).
34. Liu, Z., Sun, K., Wei, M. & Ma, Z. Phosphorus-doped cerium vanadate nanorods with enhanced photocatalytic activity. *J. Colloid Interface Sci.* **531**, 618–627 (2018).
35. Kenneth Kam-Wing Lo, * Alex Wing-Tat Choi and Wendell Ho-Tin Law. Applications of luminescent inorganic and organometallic transition metal complexes as biomolecular and cellular probes.pdf. *Dalt. Trans.* **41**, 6021 (2012).
36. Demas, J. N. & DeGraff, B. A. Design and Applications of Highly Luminescent Transition Metal Complexes. *Anal. Chem.* **63**, 829A–837A (1991).
37. P. C. de S. Filho; O. A. Serra. TERRAS RARAS NO BRASIL: HISTÓRICO, PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS. *Química Nova* **37**, 753–760 (2014).
38. KODAIRA, C. A. & Doutorado, T. De. Síntese e Espectroscopia de Sistema

- envolvendo Tungstato e íons Terras Raras. *Tese apresentada ao Inst. Química - Univ. São Paulo*. (2003). doi:10.11606/T.46.2003.tde-06032007-145553
39. Spector, N. Spectroscopic Properties of Rare Earths. Brian G. Wybourne. Interscience (Wiley), New York, 1965. x + 236 pp. Illus. \$10.50. *Science* (80-). **148**, 1082–1082 (1965).
 40. Jørgensen, C. K. & Reisfeld, R. Judd-Ofelt parameters and chemical bonding. *J. Less-Common Met.* **93**, 107–112 (1983).
 41. Wang, F. & Liu, X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 976–989 (2009).
 42. O. L. Malta; L. D. Carlos. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Quim. Nov.* **26**, 889–895 (2003).
 43. Peijzel, P. S., Meijerink, A., Wegh, R. T., Reid, M. F. & Burdick, G. W. A complete 4f energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. *J. Solid State Chem.* **178**, 448–453 (2005).
 44. Bettinelli, M., Carlos, L. & Liu, X. Lanthanide-doped upconversion nanoparticles. *Phys. Today* **68**, 38–44 (2015).
 45. Lian, H. *et al.* Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells. *Energy* **57**, 270–283 (2013).
 46. Huang, X., Han, S., Huang, W. & Liu, X. Enhancing solar cell efficiency: The search for luminescent materials as spectral converters. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 173–201 (2013).
 47. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **104**, 139–173 (2004).
 48. Ovsyakin, V. V. & Feofilov, P. P. Cooperative sensitization of luminescence_pdf.pdf. *ZHETF Pis'ma* **4**, 471–474 (1966).
 49. Salley, G. M. & Valiente, R. Phonon-assisted cooperative sensitization of Tb³⁺ in SrCl₂: Yb, Tb. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 5461–5475 (2002).
 50. Nakazawa, E. & Shionoya, S. Cooperative luminescence in YbPO₄. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1710–1712 (1970).
 51. Energia, M. E. Anuário Estatístico de Energia Elétrica. (2017).
 52. Richards, B. S. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 2329–2337 (2006).

-
53. Powell, D. M. *et al.* Crystalline silicon photovoltaics: A cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs. *Energy Environ. Sci.* **5**, 5874–5883 (2012).
 54. Conibeer, G. Third-generation photovoltaics. *Mater. Today* **10**, 42–50 (2007).
 55. Shalav, A., Richards, B. S. & Green, M. A. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 829–842 (2007).
 56. Trupke, T., Green, M. A. & Würfel, P. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light. *J. Appl. Phys.* **92**, 4117–4122 (2002).
 57. Trupke, T., Green, M. A. & Würfel, P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *J. Appl. Phys.* **92**, 1668–1674 (2002).
 58. Strümpel, C. *et al.* Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency-An overview of available materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 238–249 (2007).
 59. Gibart, P., Auzel, F., Guillaume, J. & Zahraman, K. Below Band-Gap IR Response of Substrate-Free GaAs Solar Cells Using Two-Photon Up- Conversion. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 4401 (1996).
 60. Chen, G., Liu, H., Liang, H., Somesfalean, G. & Zhang, Z. Upconversion Emission Enhancement in Yb ³⁺ / Er ³⁺ -Codoped Y ₂ O ₃ Nanocrystals by Tridoping with Li ⁺ Ions. 12030–12036 (2008).
 61. Heer, S., Kömpe, K., Güdel, H. U. & Haase, M. Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF₄ nanocrystals. *Adv. Mater.* **16**, 2102–2105 (2004).
 62. Van Der Ende, B. M., Aarts, L. & Meijerink, A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 11081–11095 (2009).
 63. Hao, S. *et al.* Tuning the size and upconversion emission of NaYF₄:Yb ³⁺ /Pr ³⁺ nanoparticles through Yb ³⁺ doping. *RSC Adv.* **4**, 56302–56306 (2014).
 64. Zellmer, H., Riedel, P. & Tünnermann, A. Visible upconversion lasers in praseodymium-ytterbium-doped fibers. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **69**, 417–421 (1999).
 65. Hu, J. *et al.* Synthesis and efficient near-infrared quantum cutting of Pr ³⁺ /Yb ³⁺ co-doped LiYF₄ single crystals. *J. Appl. Phys.* **112**, 073518 (2012).
 66. Van Der Ende, B. M., Aarts, L. & Meijerink, A. Near-infrared quantum cutting for

- photovoltaics. *Adv. Mater.* **21**, 3073–3077 (2009).
67. Zhou, X., Wang, G., Zhou, K. & Li, Q. Near-infrared quantum cutting in $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -co-doped transparent tellurate glass via two step energy transfer. *Opt. Mater. (Amst)*. **35**, 600–603 (2013).
68. Meijer, J. M., Aarts, L., Van Der Ende, B. M., Vlugt, T. J. H. & Meijerink, A. Downconversion for solar cells in $\text{YF}_3: \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 1–9 (2010).
69. Weber, M. J. Inorganic scintillators: Today and tomorrow. *J. Lumin.* **100**, 35–45 (2002).
70. van Eijk, C. W. E., Andriessen, J., Dorenbos, P. & Visser, R. Ce^{3+} doped inorganic scintillators. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **348**, 546–550 (1994).
71. Van Eijk, C. W. E. Inorganic-scintillator development. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **460**, 1–14 (2001).
72. Van Eijk, C. W. E. Development of inorganic scintillators. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **392**, 285–290 (1997).
73. Eijk, C. W. Fast lanthanide-doped inorganic scintillators. *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.* **2706**, 158–167 (1996).
74. Caiut, J. M. A., Lechevallier, S., Dexpert-Ghys, J., Caillier, B. & Guillot, P. UVC emitting phosphors obtained by spray pyrolysis. *J. Lumin.* **131**, 628–632 (2011).
75. Caiut, J. M. A. Estudo de aluminoxanos dopados com íons Eu^{3+} e preparação de híbridos orgânicos-inorgânicos . (2006).
76. Zhou, R., Lv, M. & Li, X. The effect of HNO_3 on morphology, phase transformation, and luminescence properties of $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors. *Opt. Mater. (Amst)*. **51**, 89–93 (2016).
77. Yu, L., Li, D., Yue, M., Yao, J. & Lu, S. Dependence of morphology and photoluminescent properties of $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ -nanostructures on synthesis condition. *Chem. Phys.* **326**, 478–482 (2006).
78. Wang, X., Zhang, L., Zhang, Z. & Wang, X. Effects of pH value on growth morphology of LaPO_4 nanocrystals: investigated from experiment and theoretical calculations. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **122**, 1–7 (2016).
79. Cheng, T. W., Holtham, P. N. & Tran, T. Froth flotation of monazite and xenotime.

- Miner. Eng.* **6**, 341–351 (1993).
80. Zheng, Q. *et al.* Synthesis and characterization of LaPO₄-coated γ -Al₂O₃ powders. *Ceram. Int.* **35**, 897–900 (2009).
81. Torkkeli, A. Droplet microfluidics on a planar surface. *VTT Publ.* **54**, 3–194 (2003).
82. Gurav, A., Kodas, T., Pluym, T. & Xiong, Y. Aerosol processing of materials. *Aerosol Sci. Technol.* **19**, 411–452 (1993).
83. Savchyn, P. *et al.* Vibrational properties of LaPO₄ nanoparticles in mid- and far-infrared domain. *J. Appl. Phys.* **112**, 124309-1-124309–6 (2012).
84. Hezel, A. & Ross, S. D. Forbidden transitions in the infra-red spectra of tetrahedral anions—III. Spectra-structure correlations in perchlorates, sulphates and phosphates of the formula MXO₄. *Spectrochim. Acta* **22**, 1949–1961 (1966).
85. Yang, M. *et al.* Selective synthesis of hexagonal and monoclinic LaPO₄:Eu³⁺+nanorods by a hydrothermal method. *J. Cryst. Growth* **311**, 4753–4758 (2009).
86. Yang, M. *et al.* Morphology controllable and highly luminescent monoclinic LaPO₄:Eu³⁺+microspheres. *J. Alloys Compd.* **582**, 603–608 (2014).
87. Shaik, N. P., Poornachandra Rao, N. V. & Murthy, K. V. R. Photoluminescence properties of Eu³⁺, Ce³⁺ doped LaPO₄ phosphors. *Adv. Mater. Lett.* **5**, 722–727 (2014).
88. Yunxiang Ni, Hughes, J. M. & Mariano, A. N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *Am. Mineral.* **80**, 21–26 (1995).
89. Colomer, M. T. & Ortiz, A. L. Effect of Tb³⁺-doping and self-generated pressure on the crystallographic/morphological features and thermal stability of LaPO₄·nH₂O single-crystal nanorods obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis. *Ceram. Int.* **42**, 18074–18086 (2016).
90. Assaaoudi, H., Ennaciri, A. & Rulmont, A. Vibrational spectra of hydrated rare earth orthophosphates. *Vib. Spectrosc.* **25**, 81–90 (2001).
91. ZHANG, Z., SHI, J., WANG, X., LIU, S. & WANG, X. Vibrational and luminescent properties of LaPO₄:Eu³⁺+with different preparation conditions. *J. Rare Earths* **34**, 1103–1110 (2016).
92. Errandonea, D. *et al.* High-pressure structural and vibrational properties of monazite-type BiPO₄, LaPO₄, CePO₄, and PrPO₄. *J. Phys. Condens. Matter* **30**, 065401 (2018).

-
93. Colomer, M. T., Bartolomé, J., Ortiz, A. L. & de Andrés, A. Raman characterization and photoluminescence properties of $\text{La}_{1-x}\text{TbxPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{La}_{1-x}\text{TbxPO}_4$ phosphor nanorods prepared by microwave-assisted hydrothermal synthesis. *Ceram. Int.* **43**, 10840–10847 (2017).
 94. Thi Lien, D., Mai Huong, D. T., Van Vu, L. & Ngoc Long, N. Structure and photoluminescence characterization of Tb^{3+} -doped LaPO_4 nanorods prepared via the microwave-assisted method. *J. Lumin.* **161**, 389–394 (2015).
 95. Huong, D. T. M., Trang, L. T., Vu, L. Van & Long, N. N. Structural and optical properties of terbium doped lanthanum orthophosphate nanowires synthesized by hydrothermal method. *J. Alloys Compd.* **602**, 306–311 (2014).
 96. Blasse, G. & Bril, A. Investigations of Tb^{3+} - activated phosphors. *Philips Res. Reports* **22**, 481–502 (1967).
 97. Energie, T. D. *et al.* I. P. M. - 91406 ORSAY CEDEX a. (1995).
 98. Dorenbos, P. Absolute location of lanthanide energy levels and the performance of phosphors. *J. Lumin.* **122–123**, 315–317 (2007).
 99. Dorenbos, P. The electronic level structure of lanthanide impurities in REPO_4 , REBO_3 , REAlO_3 , and RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{La, Gd, Y, Lu, Sc}$) compounds. *J. Phys. Condens. Matter* **25**, (2013).
 100. Nakazawa, E. & Shiga, F. Lowest 4f-to-5d and charge-transfer transitions of rare-earth ions in LaPO_4 and related host-lattices. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **42**, 1642–1647 (2003).
 101. Dorenbos, P. The $4f_n \leftrightarrow 4f_{n-1}5d$ transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides. *J. Lumin.* **91**, 91–106 (2000).
 102. Srivastava, A. M. *et al.* The influence of the $\text{Pr}^{3+}4f^{15}d^1$ configuration on the $^1\text{S}_0$ emission efficiency and lifetime in LaPO_4 . *Opt. Mater. (Amst)*. **33**, 292–298 (2011).
 103. Ghigna, P., Pin, S., Speghini, A., Bettinelli, M. & Tsuboi, T. Unusual Ln^{3+} substitutional defects: The local chemical environment of Eu^{3+} and Er^{3+} in nanocrystalline Nb_2O_5 by Ln-K edge EXAFS. *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 400–403 (2010).
 104. Horchani, K. . *et al.* Luminescence properties of $\text{CsPrP}_4\text{O}_{12}$ and $\text{RbPrP}_4\text{O}_{12}$. *J. Lumin.* **94–95**, 69–72 (2001).

-
105. Velázquez, J. J. *et al.* Transparent oxyfluoride glass-ceramics with NaGdF₄nanocrystals doped with Pr³⁺ and Pr³⁺-Yb³⁺. *J. Lumin.* **193**, 61–69 (2018).
 106. Srivastava, A. M. Inter- and intraconfigurational optical transitions of the Pr³⁺ ion for application in lighting and scintillator technologies. *J. Lumin.* **129**, 1419–1421 (2009).
 107. Chivian, J. S., Case, W. E. & Eden, D. D. The photon avalanche: A new phenomenon in Pr³⁺-based infrared quantum counters. *Appl. Phys. Lett.* **35**, 124–125 (1979).
 108. Liu, X., Chen, B. J., Pun, E. Y. B. & Lin, H. Ultra-broadband near-infrared emission in praseodymium ion doped germanium tellurite glasses for optical fiber amplifier operating at E-, S-, C-, and L-band. *J. Appl. Phys.* **111**, 111–114 (2012).
 109. Zhang, G., Liu, C., Wang, J., Kuang, X. & Su, Q. A dual-mode solar spectral converter CaLaGa₃S₆O:Ce³⁺,Pr³⁺: UV-Vis-NIR luminescence properties and solar spectral converting mechanism. *J. Mater. Chem.* **22**, 2226–2232 (2012).
 110. Yu, D. C., Chen, Q. J., Lin, H. H., Wang, Y. Z. & Zhang, Q. Y. New insight into two-step near-infrared quantum cutting in Pr³⁺ singly doped oxyfluoride glass-ceramics. *Opt. Mater. Express* **6**, 197 (2016).