Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

"Tantalatos e niobatos de terras raras luminescentes: síntese, propriedades e aplicações em Fotônica"

Fernanda Hediger Borges

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

RIBEIRÃO PRETO -SP

2019

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VERSÃO CORRIGIDA

Fernanda Hediger Borges

Tantalatos e niobatos de terras raras luminescentes: síntese, propriedades e aplicações em Fotônica

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, obtido no Programa de Pós-Graduação em Química

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Rogéria Rocha Gonçalves

Ribeirão Preto - SP
2019

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

Borges, Fernanda Hediger
Tantalatos e niobatos de terras raras luminescentes: síntese, propriedades e aplicações em Fotônica. Ribeirão Preto, 2019.

212 p. : il. ; 30cm

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

Orientadora: Gonçalves, Rogéria Rocha.

1. Espectroscopia. 2. Terras raras. 3. Luminescência. 4.Biofotônica.

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais,
Jáder e Priscilla, por todo o apoio e incentivo
sempre, me ensinando o valor do conhecimento.

Agradecimentos

Primeiro, eu gostaria de agradecer aos meus pais, Jáder e Priscilla, por todo amor, pelo suporte e apoio que sempre me deram em fazer o que eu mais gostava e seguir adiante. Agradeço a vocês pelo exemplo que vocês são em minha vida de perseverança e de coragem, além de me ensinarem desde pequena o caminho a trilhar. Agradeço também à minha querida "ermã", Juliana, que desde pequenas e entre beliscões, fomos criando uma parceria e amizade sólidas.

Quero agradecer ao Filipe por cada momento que passamos juntos, pelo seu cuidado, carinho, risadas, apoio, incentivo, por me ensinar tantas coisas e a promessa futura de ser assim até o fim das nossas vidas.

Quero agradecer imensamente à minha orientadora, Prof.ª Dr.ª Rogéria, que nos leva sempre mais além e nos faz voar cada vez mais alto. Obrigada por cada oportunidade que a senhora me proporcionou e ainda proporciona para o meu crescimento não só na área profissional, mas também na área pessoal.

Ao grupo Mater Lumen, pela amizade e colaboração, aos antigos e aos presentes: Fábio Caixeta, Mateus, Luiz Fernando, Karmel, Rafael, Silvana, Felipe, Lucas, Hayra, Vitor, Victor, Luiz Fernando Tomazzini, Ramon, Denis, Leonardo Rosa, Leonardo André, Diego e Carol. Em especial, queria agradecer ao Rafa e a Sil por terem me acompanhado desde o comecinho e me ensinarem os primeiros conceitos do mundo dos terras raras; ao Caixeta por me ajudar e acompanhar todo o trabalho, ao Mateus por ajudar demais com as discussões e correções do trabalho e a Hayra, por me ajudar sempre que preciso.

A Prof.ª Dr.ª Maria Rute Ferreira e ao Prof. Dr. Luis Carlos, por ter nos recebido em seu grupo de pesquisa na Universidade de Aveiro e ter nos ensinado muito, propondo novos desafios e acrescentando muito ao trabalho. A todos do grupo Phantom-G, por serem receptivos e nos ajudarem quando precisávamos. Especialmente à Joana e Carlos Brites, obrigada pela paciência de nos acompanhar mais de perto.

Ao grupo NanoLum e seus integrantes, em especial ao Prof. Dr. José Maurício Caiut, incluindo sua contribuição junto ao exame de qualificação. Ao Prof. Dr. Jefferson

Ferrari que também contribuiu ao trabalho neste exame. Ao Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro e ao Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da Unesp em Araraquara, pela disponibilização dos equipamentos. Aos técnicos Lourivaldo, José Augusto e Cláudio pela ajuda com as medidas.

Às agências de fomento FAPESP (2017/10424-3, 2018/04587-0 (BEPE), 2017/11301-2) e CNPq (131168/2017-7) pelas bolsas concedidas e Capes pelo auxílio financeiro.

Quero ainda agradecer aos meus amigos da turma 50, que desde o comecinho estão no caminho junto comigo: Alexia Marques, Douglas Negri, Marcela Torricillas, Maraiane Masson, Fernando Fugita. Ao povo da ABU (Aliança Bíblica Universitária), com quem trabalhei e que moram no meu coração. Às meninas de casa: Líria, Vanessa, Bia, Cecília e Juliana, com quem dividi momentos gostosos e amizades que se fortaleceram com a convivência no dia-a-dia. Às amigas queridas Rafaela, Bruna e Net. Ao Airton, por ter nos ajudado muito quando chegamos em Portugal, pelas viagens que fizemos divertidas e pelo companheirismo. Ao pessoal da Gafanha da Nazaré, cidadezinha perto de Aveiro, que me receberam em suas casas e suas famílias de braços abertos. Em especial à Rosa e ao Vitor, a Diana e o Levi, Jónatas e Ana (e Lia), David, Pedro e Suzana, portugueses que me fizeram deixar uma parte enorme do meu coração por lá. A todos os demais que contribuíram com o trabalho e acrescentaram nessa caminhada, meu muito obrigada.

Por fim, quero agradecer a Deus, que me ensina a ver Sua grandeza e Sua beleza através da Química. À Ele toda glória!

Epígrafe

"(...) Sabe, coisas extraordinárias só acontecem a pessoas extraordinárias, vai ver é um sinal que você tem um destino extraordinário, algum destino maior do que você pode ter imaginado."

- C. S. Lewis (As Crônicas de Nárnia)

Sumário

1. Introdução 26
1.1 Aplicação biológica de sistemas luminescentes 26
1.2 Terras raras 31
1.2.1 Íon Eu^{3+} 38
1.2.2 Íons Er^{3+} e Yb^{3+} 39
1.2.3 Conversão ascendente de energia (*upconversion*) 41
1.2.4 Nanotermometria 44
1.3 Matrizes escolhidas 48
1.3.1 Tantalato de Ítrio 51
1.3.2 Niobato de Ítrio 54
1.3.3 Síntese Tantalatos e Niobatos de Terras raras 56
1.3.4 Dopagem 57
1.4 Processo Sol-gel 59
2. Objetivos 63
3. Parte experimental 65
3.1 Síntese de Tantalatos/Niobatos de ítrio puro e dopados com íons Ln^{3+} 65
3.2 Caracterizações 67
3.2.1 Difração de Raios X (DRX) 67
3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 67
3.2.3 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) 67
3.2.4 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman 67
3.2.5 Reflectância difusa 68
3.2.6 Espectroscopia de fotoluminescência 68
3.2.7 Rendimento quântico absoluto 69
3.2.8 Medidas de Conversão ascendente de energia 69
4. Tantalatos de ítrio dopados com íons Eu^{3+} 72
4.1 Propriedades estruturais 72
4.2 Propriedades vibracionais 85
4.3 Propriedades luminescentes 92
5. Tantalatos de ítrio dopados com íons Er^{3+} e Er^{3+}/Yb^{3+} 132
5.1 Propriedades estruturais 132
5.2 Propriedades vibracionais 134

5.3 Propriedades luminescentes 136
5.3.1 Emissão no infravermelho próximo 136
5.3.2 Conversão ascendente de energia 149
6. Niobato de ítrio co-dopado com íons Er^{3+}/Yb^{3+} 172
6.1 Propriedades estruturais 172
6.2 Propriedades luminescentes 173
6.2.1 Emissão no infravermelho próximo 173
6.2.2 Conversão ascendente de energia 176
6.2.3 Estudo de termômetros primários 178
7. Estudo morfológico de sistemas nanoestruturados de Tantalatos e Niobatos de ítrio 186
7.1 Parte experimental 187
7.1.1 Síntese de tantalatos e niobatos de ítrio co-dopados com íons Er^{3+}/Yb^{3+} .. 187
7.2 Resultados e discussões 188
(i) Tantalato de ítrio: Arginina como catalisador básico em meio aquoso 188
(ii) Tantalato de ítrio: Catálise básica utilizando TMAH 190
(iii) Tantalato de ítrio: Catálise básica assistida por surfactante 191
(iv) Niobato de ítrio: Precipitação homogênea 192
8. Conclusões e perspectivas 195
8.1 Conclusões 195
8.2 Perspectivas 198
9. Referências bibliográficas 199

Lista de Figuras

Figura 1. Imagem de fluorescência de *quantum dots* de CdTe injetados *in vivo* com acúmulo na área tumoral (em vermelho). 27
Figura 2. Profundidade de penetração das diferentes radiações na pele humana..... 28
Figura 3. Perda óptica da pele humana destacando as janelas de transparência na região do infravermelho próximo. 30
Figura 4. Tabela periódica com destaque na posição dos elementos terras raras..... 32
Figura 5. Distribuição de carga radial dos orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do íon Gd^{3+} em função da distância r do núcleo. 33
Figura 6. Raios iônicos dos elementos terras raras (NC=8). 34
Figura 7. Hamiltoniano de campo central e quebras de degenerescência causadas pelas diferentes perturbações. 36
Figura 8. Diagrama dos níveis de energia dos íons Ln^{3+} em $LaCl_3$. 37
Figura 9. Diagrama de energia parcial do íon Eu^{3+}. 39
Figura 10. Diagrama parcial de energia dos íons Er^{3+}..... 40
Figura 11. Mecanismos de conversão ascendente de energia (a) ETU, (b) ESA, (c) sensibilização cooperativa, (d) luminescência cooperativa, (e) GSH e (f) excitação por absorção de dois fótons. 41
Figura 12. Mecanismo de relaxação cruzada. 43
Figura 13. Classificação dos termômetros luminescentes. 45
Figura 14. Esquema de diagrama de energia parcial de um íon luminescente genérico. 46
Figura 15. Diagrama de energia parcial dos níveis dos íons Er^{3+}/Yb^{3+} usados para termometria. 47
Figura 16. Célula unitária da estrutura cristalina Y_3TaO_7. 52
Figura 17. Sítios de simetria dos átomos de Ta e Y na matriz Y_3TaO_7.....53
Figura 18. Célula unitária de M'-$YTaO_4$. 54
Figura 19. Célula unitária M-$YNbO_4$. 56
Figura 20. Esquematização das mudanças na rede cristalina pela substituição de (a) um íon menor ou (b) um íon maior homo-valente; pela combinação de substituição com um íon dopante hetero-valente e (c) a ocupação intersticial de um íon extra ou (d) vacância para compensação de carga; (e) pela ocupação intersticial por um íon dopante menor.....58

Figura 21. Algumas rotas de processo sol-gel e respectivos produtos obtidos. 61
Figura 22. Fotografia do sistema utilizado para fazer as medidas de conversão ascendente de energia. (A) Sistema completo e (B) evidenciando a placa onde era colocada a amostra e o termopar em contato com a placa. 70
Figura 23. Difratogramas de raios X das amostras de tantalatos de ítrio (A) sem dopagem (S0) e das amostras dopadas com íons Eu^{3+} (B) S05 (0,5 % em mol), (C) S5 (5 % em mol), (D) S10 (10 % em mol) e (E) S20 (20 % em mol) em diferentes temperaturas de tratamento térmico.....72
Figura 24. Difratogramas de Raios-X das amostras de tantalatos de ítrio sem dopagem e dopadas com menores concentrações de íons Eu^{3+} (0-5 % em mol) tratadas termicamente a (A) 900 e (B) 1100 °C. Os planos cristalinos referentes à fase $YTaO_4$ estão marcadas (*).....76
Figura 25. Difratogramas de raios-X das amostras de Y_3TaO_7 dopadas com maiores concentrações de íons Eu^{3+} (7-50 % em mol) tratadas a (A) 900 e (B) 1100 °C. 77
Figura 26. Deslocamento 2θ das amostras de Y_3TaO_7 dopadas com 7-50 % em mol Eu^{3+} tratadas a (A) 900 e (B) 1100 °C. 79
Figura 27. Micrografias obtidas por MET das amostras de tantalatos de ítrio sem dopagem tratadas termicamente a (A) 900 °C e a (B) 1100 °C por 2h. 80
Figura 28. Micrografias da amostra S20 (A) sem tratamento térmico e após tratadas termicamente a (B) 900 °C e (C) 1100 °C obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). 80
Figura 29. (A) e (C) Espectros de reflectância difusa e (B) e (D) *band gap* das amostras de tantalatos de ítrio sem dopagem e dopadas com menores concentrações de íons Eu^{3+} tratadas termicamente a 900 e a 1100 °C por 2h. 81
Figura 30. (A) e (C) Espectros de reflectância difusa e (B) e (D) *band gap* das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com maiores concentrações de íons Eu^{3+} tratadas termicamente a 900 e a 1100 °C por 2h. 83
Figura 31. Espectros de FTIR das amostras de tantalatos de ítrio sem dopagem e dopadas com diferentes concentrações de íons Eu^{3+} (A, B) sem tratamento térmico e após tratamento térmico a (C, D) 900 e a (E, F) 1100 °C por 2h. 85
Figura 32. Espectro Raman da amostra sem dopagem tratada a 900 e a 1100 °C. 87
Figura 33. Espectros de FT-Raman para todas as amostras dopadas com Eu^{3+} (S05-S50) tratadas a 900 e a 1100 °C. 90

Figura 34. Espectros de excitação com emissão fixada na transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ das amostras dopadas com menores concentrações de Eu^{3+} tratadas a (A) 900 e a (B) 1100 °C. 92
Figura 35. Espectros de excitação com emissão fixada na transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ das amostras dopadas com maiores concentrações de Eu^{3+} tratadas a (A) 900 e a (B) 1100 °C. 93
Figura 36. Espectros de emissão sob excitação em (A, B) 285 nm, (C, D) 394 nm e (E, F) 464 nm das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com menores concentrações de Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C, como indicado. 94
Figura 37. (A) Espectros de emissão sob diferentes comprimentos de onda e (B) espectros de excitação fixando a emissão em diferentes comprimentos de onda para a amostra S01 tratada a 1100 °C. 98
Figura 38. Espectros de emissão sob excitação em (A, B) 275 nm, (C, D) 394 nm e (E, F) 464 nm das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com maiores concentrações de Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C, como indicado. 100
Figura 39. Espectros de emissão sob diferentes comprimentos de onda de excitação da amostra S15 tratada termicamente a 1100 °C, submetidos a uma manipulação matemática para mostrar os diferentes sítios de simetrias presentes nesta amostra. 103
Figura 40. (A) Espectros de excitação com emissão fixada em 607 e 611,5 nm. (B) Espectros de emissão sob excitação em 392,5 e 394 nm. (C) Espectros de emissão resolvidos no tempo sob excitação em 393 nm. Os tempos de coleta dos espectros foram 0,5; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 ms. Todas essas medidas foram feitas na amostra S15 tratada a 1100 °C. 104
Figura 41. Espectros de excitação com emissão fixada em 605,5 e 612,0 nm da amostra S7 tratada a 1100 °C medida a 15 K.....106
Figura 42. Espectros de emissão sob excitação em 247 e 267 nm da amostra S7 tratada a 1100 °C medida a 15 K. 107
Figura 43. (A) Magnificação das transições $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ dos dois espectros de excitação com emissão fixada em 605,5 (em preto) e em 612 nm (em vermelho). (B) Espectros de emissão com excitação em 392,0 e 395,5 nm. (C) Espectros de emissão com ênfase na transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ com excitação em 392,0 e 395,5 nm. Todas são medidas da amostra S7 tratada a 1100 °C realizadas a 15 K. 108
Figura 44. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^5D_0$ dos íons Eu^{3+} sob excitação em (A, B) banda de TC, (C, D) 393 nm e (E, F) 464 nm das amostras

de tantalato de ítrio dopadas com menores concentrações de íons Eu^{3+} (S01-S5) tratadas a 900 e a 1100 °C..... 109

Figura 45. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^5D_0$ dos íons Eu^{3+} sob excitação em (A, B) banda de TC, (C, D) 393 nm e (E, F) 464 nm das amostras de tantalato de ítrio dopadas com maiores concentrações de íons Eu^{3+} (S7-S50) tratadas a 900 e a 1100 °C. 110

Figura 46. Valores de tempo de vida ($\tau_{1/e}$) em função da concentração de Eu^{3+} nas amostras de tantalatos de ítrio dopadas tratadas a (A) 900 e (B) 1100 °C. 116

Figura 47. Tempo de vida (τ_{obs}) em função da concentração de Eu^{3+} nas amostras de tantalatos de ítrio dopadas tratadas a (A, C, E) 900 e (B, D, F) 1100 °C sob excitação em (A, B) 270 nm, (C, D) 393 nm e (E, F) 464 nm, com emissão fixada em 607 nm. 118

Figura 48. Diagrama de cromaticidade CIE das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com menores concentrações de Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C, sob excitação em 393 nm. 127

Figura 49. Diagrama de cromaticidade CIE das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com maiores concentrações de Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C, sob excitação na banda de TC. 127

Figura 50. Espectros de emissão sob excitação na região do UV (comprimento de onda correspondente ao *band gap* de cada amostra, entre 237 e 258 nm) das amostras sem dopagem e com menores concentrações de Eu^{3+} tratadas a (A) 900 e a (B) 1100 °C...129

Figura 51. Diagrama de cromaticidade CIE das amostras de tantalatos de ítrio sem dopagem e dopadas com menor concentração de Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C, sob excitação com energia correspondente ao *band gap* de cada amostra. 130

Figura 52. Difratogramas de raios-X das amostras de Y_3TaO_7 dopadas com íons Er^{3+} (0,5-5 % em mol) tratadas a (A) 900 e (B) 1100 °C..... 133

Figura 53. Difratogramas de raios-X das amostras de Y_3TaO_7 co-dopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratadas a (A) 900 e (B) 1100 °C. 133

Figura 54. Espectros FTIR das amostras Y_3TaO_7 dopadas com 0,5-5 % em mol Er^{3+} (A) sem tratamento térmico e tratados a (B) 900 °C e (C) 1100 °C. 135

Figura 55. Espectros FTIR das amostras Y_3TaO_7 co-dopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} (A) sem tratamento térmico e tratados a (B) 900 °C e (C) 1100 °C. 136

Figura 56. Espectros de excitação com emissão fixada em 1534 nm das amostras dopadas com Er^{3+} tratadas termicamente a (A) 900 °C e (B) 1100 °C. 137

Figura 57. Espectros de excitação com emissão fixada em 980 e em 1532 nm das amostras co-dopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} tratadas termicamente a (A) e (B) 900 °C e (C) e (D) 1100 °C. 138

Figura 58. Diagrama de energia parcial dos íons Er^{3+} e Yb^{3+}. 139

Figura 59. (A) Espectros de excitação com emissão fixada 1531 nm da amostra dopada com $0{,}5Er^{3+}$ (E05) e da amostra co-dopada com $0{,}5Er^{3+}/1{,}5Yb^{3+}$ (E05Y) tratadas termicamente a 1100 °C. (B) Espectros de excitação com emissão fixada em 973 nm da amostra dopada com 2 % em mol de Yb^{3+} tratada a 1100 °C.....140

Figura 60. Espectros de emissão sob excitação em 267 e 378 nm das amostras dopadas com Er^{3+} tratadas termicamente a (A) 900 °C e (B) 1100 °C. 141

Figura 61. Espectros de emissão sob excitação em 265 e 378 nm das amostras co-dopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} tratadas termicamente a (A) 900 °C e (B) 1100 °C..... 142

Figura 62. Espectros de emissão sob excitação em 270 das amostras dopadas com 2 % em mol de íons Er^{3+}ou 2 % em mol de íons Yb^{3+} tratadas termicamente a 900 °C.....143

Figura 63. (A) Espectros de emissão sob excitação em 265 (preto) e 378 nm (vermelho) da amostra com $2Er^{3+}$ (E2) e da amostra co-dopada com $2Er^{3+}/6Yb^{3+}$ (E2Y) tratada termicamente a 1100 °C. (B) Espectros de emissão sob excitação em 377 nm das amostras E2 e E2Y tratadas a 900 °C.....144

Figura 64. Espectros de emissão sob excitação em 980 nm das amostras co-dopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} tratadas termicamente a (A) 900 °C e (B) 1100 °C..... 145

Figura 65. Curvas de decaimento de emissão do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} com excitação em (A, C) 260 nm e (B, D) 378 nm das amostras de tantalato de ítrio co-dopadas com íons Er^{3+}/Yb^{3+} tratadas a (A, B) 900 e a (C, D) 1100 °C. 146

Figura 66. Tempo de vida (τ_{obs}) em função da concentração de Ln^{3+} nas amostras de tantalatos de ítrio co-dopadas com íons Er^{3+}/Yb^{3+} tratadas a (A) 900 e (B) 1100 °C sob excitação em 265 e 378 nm. 147

Figura 67. Fotografia da amostra E05Y tratada a 900 °C apresentando forte luminescência na região do visível após excitação em 980 nm. 150

Figura 68. Espectros de luminescência na região do visível decorrentes de processos de conversão ascendente de energia das amostras E05Y, E2Y e E5Y tratadas a 900 e a 1100 °C, sob excitação em 980 nm em diferentes densidades de potência (P_D) de excitação. 151

Figura 69. Diagramas de cromaticidade 1931 CIE das amostras E05Y, E2Y e E5Y tratadas a 900 e a 1100 °C variando a potência. 152
Figura 70. Gráfico log-log da área integrada em função da densidade de potência do laser para as transições (A, C) $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e (B, D) $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ das amostras E05Y, E2Y e E5Y tratadas a (A, B) 900 e (C, D) 1100 °C. 153
Figura 71. Mecanismos de conversão ascendente de energia envolvendo os íons Er^{3+} e Yb^{3+} com emissão na região do verde: (A) ESA e (B) e (C) ETU. 154
Figura 72. Mecanismos de conversão ascendente de energia mostrando as transições envolvendo os íons Er^{3+} e Yb^{3+} com emissões na região do vermelho: (A)ETU (*n*=2) e (B) Transferência de energia com relaxação cruzada (*n*=1,5). 155
Figura 73. Espectros de luminescência na região do visível decorrentes de processos de conversão ascendente de energia das amostras E05, E1, E2, E5, E05Y, E1Y, E2Y e E5Y tratadas a 900 e a 1100 °C, sob excitação em 980 nm em uma potência de excitação de 428 mW. 158
Figura 74. Diagramas de cromaticidade 1931 CIE das amostras E05, E1, E2, E5, E05Y, E1Y, E2Y e E5Y tratadas a 900 e a 1100 °C com potência fixa em 428 mW. 158
Figura 75. Espectros de conversão ascendente de energia das amostras E05Y tratadas a (A) 900 e a (B) 1100 °C em uma faixa de temperatura de 303 – 373 K sob excitação em 980 nm. Densidade de potência em (A) 86,6 ± 4,5 W cm^{-2} e (B) 27,4 ± 1,7 W cm^{-2}. . 160
Figura 76. Áreas integradas das transições I_S e I_H em função da temperatura das amostras E05Y tratadas a (A) 900 e a (B) 1100 °C. 161
Figura 77. Espectro de emissão na região das transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ das amostras E05Y tratadas a (A) 900 °C e a (B) 1100 °C. Os espectros foram ajustados com funções gaussianas, em que as linhas coloridas são as gaussianas e a linha rosa representa o ajuste cumulativo das funções, denominado por envelope (r^2>0,999). 162
Figura 78. Valores de ΔE obtidos pelo ajuste linear dos valores obtidos de ln(Δ) em função de *1/T* das amostras E05Y tratadas a 900 e a 1100 °C. 163
Figura 79. Sensibilidade térmica relativa das amostras E05Y tratadas a 900 °C (preto) e a 1100 °C (vermelho). As zonas sombreadas correspondem aos respectivos erros. 164
Figura 80. Incerteza da temperatura calculada usando os valores obtidos de S_r anteriores para as amostras E05Y tratadas a 900 °C e a 1100 °C. 166

Figura 81. Ciclagem do parâmetro termométrico em dois valores de temperaturas médio em 303 e 343 K, para as amostras E05Y tratada a 900 °C (preto) (P_D = 41 ± 1 W cm^{-2}) e a 1100 °C (vermelho) (P_D = 16,8 ± 0,5 W cm^{-2}). 167

Figura 82. Evolução do parâmetro termométrico com a densidade de potência do laser para as amostras E05Y tratadas em 900 °C e a 1100 °C. A linha sólida é o melhor ajuste linear dos pontos experimentais (r^2>0,98). 168

Figura 83. Valores do parâmetro termométrico Δ em função da temperatura das amostras E05Y tratadas a 900 e a 1100 °C. 169

Figura 84. Temperatura calculada (*y*) em função da temperatura experimental (dada pelo termopar, *x*) para as amostras E05Y tratadas a (A) 900 °C e a (B) 1100 °C. As linhas sólidas nos gráficos são um guia que corresponde à reta *x*=*y*. 170

Figura 85. Difratograma de raios-X da amostra de niobato de ítrio co-dopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratada a 1100 °C. 172

Figura 86. Espectro de excitação com emissão fixada em 1536 nm da amostra YN01 tratada termicamente a 1100 °C. 173

Figura 87. Espectros de emissão sob excitação em (A) 276 e 378 nm e (B) em 979 nm da amostra YN01 tratada a 1100 °C. 174

Figura 88. Curvas de decaimento de emissão dos estados excitados (A) $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} e (B) $^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} com excitação em 276, 378 e 520 nm da amostra YN01. 175

Figura 89. (A) Espectros de emissão na região do visível decorrentes de processos de conversão ascendente de energia da amostra YN01A sob excitação em 980 nm variando a potência. (B) Gráfico log-log da área integrada em função da densidade de potência do laser para as transições $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (verde) e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (vermelho). 177

Figura 90. Diagrama de cromaticidade 1931 CIE da amostra YN01 tratada a 1100 °C variando a potência. 178

Figura 91. (A) Espectros de conversão ascendente de energia das amostras YN01 em uma faixa de temperatura de 303 – 373 K sob excitação em 980 nm, em uma densidade de potência (P_D) de 22,6 ± 0,7 W cm^{-2}. (B) Áreas integradas das transições I_S e I_H em função da temperatura da amostra YN01. 179

Figura 92. Espectro de emissão na região das transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ da amostra YN01 tratada a 1100 °C, ajustados com funções gaussianas, cujas linhas

coloridas representam as gaussianas e a linha rosa, o ajuste cumulativo das funções, denominado por envelope (r^2>0,998). 180

Figura 93. Valores de ΔE obtidos pelo ajuste linear dos valores obtidos de ln(Δ) em função de *1/T* da amostra YN01 tratada a 1100 °C. 181

Figura 94. Sensibilidade térmica relativa da amostra YN01A. A zona sombreada corresponde ao respectivo erro. 182

Figura 95. Incerteza da temperatura calculada usando o valor obtido de S_r para a amostra YN01 tratada a 1100 °C. 182

Figura 96. Ciclagem do parâmetro termométrico em dois valores de temperaturas médio em 303 e 343 K para a amostra YN01 tratada a 1100 °C (P_D = 22,6 ± 0,7 W cm^{-2}). .. 183

Figura 97. Evolução do parâmetro termométrico com a densidade de potência do laser para a amostra YN01 tratada a 1100 °C. A linha sólida é o melhor ajuste linear dos pontos experimentais (r^2>0,98). 184

Figura 98. (A) Valores do parâmetro termométrico Δ em função da temperatura e (B) temperatura calculada (*y*) em função da temperatura experimental (dada pelo termopar, *x*) para a amostra YN01 tratada a 1100 °C. A linha sólida no gráfico é um guia que corresponde à reta *x=y*. 184

Figura 99. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra de Y_3TaO_7 co-dopada com íons Er^{3+}/Yb^{3+} sintetizados pela metodologia de sol-gel (A) sem tratamento térmico e (B) após tratamento térmico a 900 °C. 186

Figura 100. Micrografias das amostras (A) T1 e (B) T1_900 obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). 189

Figura 101. Difratograma de raios-X da amostra de Tantalato de ítrio codopada com íons Er^{3+}/ Yb^{3+} tratado termicamente a 900 °C. 189

Figura 102. Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras (A) T2 e (B) T2_900. 190

Figura 103. Difratograma de raios-X da amostra T2 codopadas com íons Er^{3+}/ Yb^{3+} tratado termicamente a 900 °C e a 1100 °C. 191

Figura 104. Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras (A) T3 e (B) T3_900. 192

Figura 105. Micrografias eletrônica de transmissão da amostra de (A) T4 e (B) T4_900. 193

Lista de Tabelas

Tabela 1. Produtos obtidos de acordo com a taxa relativa de hidrólise e condensação. 60

Tabela 2. Listagem e designação das amostras de tantalatos e niobatos de ítrio dopados com íons Ln^{3+} e respectiva concentração. 66

Tabela 3. Valores de energia de *band gap* óptico obtido por Tauc plot para as amostras de tantalatos de ítrio sem dopagem e dopadas com íons Eu^{3+} tratadas termicamente a 900 e a 1100 °C por 2h. 84

Tabela 4. Número de onda dos fônons (cm^{-1}) e atribuição dos modos vibracionais da amostra sem dopagem (S0) tratada a 900 e a 1100 °C em comparação com a literatura. 89

Tabela 5. Razão da intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com íons Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C, sob diferentes comprimentos de onda de excitação. 97

Tabela 6. Razão da intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ para as diferentes concentrações de Eu^{3+} sob diferentes comprimentos de onda de excitação das amostras S7-S50. 102

Tabela 7. Tempo de vida (ms) do estado excitado $^5D_0$ das amostras de tantalato de ítrio dopadas com Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C em diferentes comprimentos de onda, com emissão fixada em 607 nm. 112

Tabela 8. Valores de tempo de vida encontrado para compostos Ln_3TaO_7 na literatura. 114

Tabela 9. Tempo de vida (ms) do estado excitado $^5D_0$ das amostras de tantalato de ítrio dopadas com Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C sob excitação em 393 e 464 nm e emissão fixada em 611,5 nm. 115

Tabela 10. Valores de tempo de vida encontrados para ortotantalatos e ortoniobatos na literatura. 115

Tabela 11. Valores de concentração de supressão de alguns ortotantalatos dopados com Eu^{3+} na literatura. 117

Tabela 12. Probabilidade das transições e tempos de vida do estado excitado $^5D_0$ com excitação em 393 nm das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com Eu^{3+} com predominância da fase Y_3TaO_7. 121

Tabela 13. Probabilidade das transições e tempos de vida do estado excitado $^5D_0$ com excitação em 393 nm das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com Eu^{3+} das amostras com predominância da fase M'-$YTaO_4$. 122
Tabela 14. Parâmetros de intensidade das amostras de tantalato de ítrio dopadas com Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C. 124
Tabela 15. Valores de rendimento quântico (%) na região do visível das amostras S7, S10, S20 e S50 tratadas a 900 e a 1100 °C. 126
Tabela 16. Valores de FWHM na região de 1530 nm com excitação em 980 nm das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com íons Er^{3+}/Yb^{3+}. 145
Tabela 17. Tempos de vidas do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} com excitação em 265 e 378 nm das amostras de tantalato de ítrio co-dopadas com íons Er^{3+}/Yb^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C. 147
Tabela 18. Valores de rendimento quântico (RQ, %) na região do IV próximo das amostras E05Y, E2Y e E5Y tratadas a 900 e a 1100 °C e YN01 tratada a 1100 °C.... 149
Tabela 19. Coeficiente linear calculado para as emissões no verde ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e no vermelho ($^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) de cada amostra. 153
Tabela 20. Valores de rendimento quântico (%) dos processos de conversão ascendente de energia das amostras E05Y, E2Y e E5Y. 156
Tabela 21. Máxima sensibilidade térmica relativa (S_m) e os valores de temperatura para a qual ocorrem (T_m). 164
Tabela 22. Valores de Δ_0 obtidos e T_0 a para as amostras E05YA e E05YB. 168
Tabela 23. Tempos de vidas dos estados excitados $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} e $^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} com excitação em diferentes comprimentos de onda da amostra YN01. 175

Resumo

BORGES, Fernanda Hediger. **Tantalatos e niobatos de terras raras luminescentes: síntese, propriedades e aplicações em Fotônica**. 2019. 212 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

Este trabalho tem como foco principal a preparação de nanopartículas luminescentes de tantalatos e niobatos de terras raras dopados com íons terras raras (TR) e o estudo de suas propriedades estruturais e espectroscópicas visando sua aplicação em áreas como Óptica, Fotônica e Biofotônica, especialmente em setores de Saúde, Energia e Telecomunicações. Os materiais foram sintetizados utilizando-se o método sol-gel, sendo suas propriedades estruturais e ópticas caracterizadas em função de sua composição, dopagem e temperatura de tratamento térmico.

Os tantalatos de ítrio dopados com íons Eu^{3+}, Er^{3+} e Yb^{3+} foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos e suas propriedades estruturais foram avaliadas por meio de técnicas como difração de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho e espectroscopia de espalhamento Raman. As fases cristalinas formadas para as diferentes amostras foram a fase ortorrômbica Y_3TaO_7 e a fase monoclínica M'-$YTaO_4$, sendo sua formação dependente da concentração dos íons Ln^{3+} presentes nas amostras, para os materiais sintetizados por esta metodologia. Para menores concentrações de íons Ln^{3+}, pôde ser observada a decomposição da fase Y_3TaO_7 e formação da fase secundária M'-$YTaO_4$. Com maiores concentrações de Ln^{3+}, a fase Y_3TaO_7 passa a ser estabilizada. As propriedades luminescentes foram avaliadas correlacionando-as com a estrutura da matéria.

Foi feito o estudo da otimização da concentração de íons Eu^{3+} nos tantalatos de ítrio e foi observado que a dopagem com estes íons influencia significativamente no processo de cristalização, podendo atrasar o processo de formação da fase M'-$YTaO_4$ ou estabilizar a fase Y_3TaO_7 formando uma solução sólida. Os espectros de emissão mostraram bandas largas de emissão, indicando que os íons Eu^{3+} estão distribuídos em diferentes sítios de simetria na matriz Y_3TaO_7. Com maior presença da fase cristalina M'-$YTaO_4$ (concentração de 1 a 5 % em mol de Eu^{3+}), os perfis espectrais de luminescência modificaram-se, indicando que o Eu^{3+} passa a ocupar outros tipos de sítios de simetria nesta estrutura, assumindo um sítio de simetria C_2. A supressão da luminescência é significante apenas para amostras com as mais altas concentrações de Eu^{3+} (30 e 50 % em

mol). Valores de eficiência quântica maiores que 60% foram encontrados para estas amostras, assim como valores de rendimento quântico absoluto de até 30%.

Os tantalatos de ítrio dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} foram utilizados para investigação da emissão na região do infravermelho próximo e intensa emissão foi observada na região de 1,5 μm com valores de tempo de vida de até aproximadamente 8 ms para amostras com menor concentração de Ln^{3+}. Foi estudada a emissão na região do visível decorrente de processos de conversão ascendente de energia. Para as menores concentrações de Ln^{3+}, observou-se a emissão preferencial na região do verde, enquanto que o aumento da concentração levou a processos de relaxação cruzada resultando em predominância da emissão na região do vermelho. Valores de rendimento quântico absoluto na região do infravermelho de até 18% e na região do visível de até 0,016% foram obtidos para estas amostras sob excitação em 980 nm, superiores a outros valores encontrados na literatura.

Os niobatos de ítrio dopados com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} foram estudados com o mesmo propósito de investigar emissão nas regiões do infravermelho próximo e do visível. O material tratado a 1100 °C apresentou a fase cristalina cúbica de Y_3NbO_7. Foi observada intensa emissão em 1,5 μm e valores de tempo de vida de aproximadamente 5 ms. Valores maiores de rendimento quântico absoluto foram obtidos para esta amostra, 18% na região do infravermelho próximo e 0,0020% na região do visível, decorrente de processos de conversão ascendente de energia.

Foi avaliado o potencial como termômetros primários das amostras dopadas com 0,5 Er^{3+}/1,5 Yb^{3+} de tantalatos de ítrio tratados a 900 e a 1100 °C e niobato de ítrio tratado a 1100 °C. A sensibilidade térmica máxima foi de 1,01 ± 0,01, 1,14 ± 0,01 e 1,13 ± 0,02 % K^{-1} para estas amostras, respectivamente, os melhores valores reportados até hoje para estas matrizes hospedeiras dopadas com Er^{3+}/Yb^{3+}. A repetibilidade das amostras calculada foi superior a 98% para todas as amostras. As três amostras analisadas apresentaram bom desempenho como termômetros primários.

A dependência das propriedades luminescentes em função das diferentes estruturas cristalinas gera também uma variação na cor de emissão. Todos estes materiais apresentaram grande potencialidade para aplicação destes em diversas áreas tecnológicas, especialmente como marcadores biológicos e nanotermômetros.

Algumas alterações nos parâmetros e metodologias de síntese foram realizadas visando a obtenção de nanopartículas esféricas com menor dimensão, uniformidade da

distribuição e dispersáveis. Neste contexto, a utilização de arginina como catalisador básico em meio aquoso para formar tantalatos de ítrio foi a metodologia de síntese que resultou em nanopartículas mais uniformes e dispersas.

Palavras-chave: Espectroscopia. Terras raras. Biofotônica.

Abstract

BORGES, F. H. **Luminescent rare earth tantalate and niobate: synthesis, properties and applications in Photonics.** 2019. 212 f. Dissertação (Mestrado)- Departamento de Química, FFCLRP, USP, Ribeirão Preto, 2019.

This study focuses on the development of luminescent rare earth (RE) tantalate and niobate nanoparticles doped with lanthanide ions and on their structural and spectroscopic properties, aiming at their applications in Optics, Photonics and Biophotonics, especially in the areas of Health, Energy, and Telecommunication. The materials were synthesized through the sol-gel method, and their structural and optical properties were characterized as a function of their composition, doping, and annealing temperature.

The Eu^{3+}-, Er^{3+}-, and Yb^{3+} -doped yttrium tantalates were annealed at different temperatures and their structural properties were evaluated by X-ray diffraction, infrared absorption spectroscopy, and Raman scattering spectroscopy. The samples displayed the orthorhombic phase Y_3TaO_7 and the monoclinic phase M'-$YTaO_4$. The crystalline phase strongly depends on the RE^{3+} ion concentration. The luminescent properties were strongly correlated with to the structural properties.

The optimum Eu^{3+} ion concentration in the yttrium tantalate samples was studied. Eu^{3+} doping significantly influences the crystallization process; its presence can delay M'-$YTaO_4$ formation or stabilize Y_3TaO_7 phase as a solid solution. Broad emission bands suggest that the Eu^{3+} ions are distributed in different symmetry sites in the Y_3TaO_7 host. A higher $YTaO_4$ crystalline phase amount (Eu^{3+} ions concentration from 1 up to 5 mol %) changes the shape of the luminescence spectra, indicating that the Eu^{3+} ions occupy another symmetry site in this host, assuming C_2 symmetry site. The samples prepared herein provided quantum efficiency values of over 60% and absolute quantum yield values of up to 30%. Luminescence quenching only occurred for the samples with the highest Eu^{3+} concentration (30 and 50 mol %), which highlight the high solubility of the Eu^{3+} ions in the yttrium tantalate host.

The Er^{3+}/Yb^{3+}-doped yttrium tantalates were used to investigate the near infrared (NIR) emission. An intense emission with lifetime up to 8 ms emerged in the region of 1.5 μm for the samples doped with the lowest RE^{3+} concentrations. The emission of these materials due to the upconversion process was also studied in the visible range. At lower RE^{3+} concentrations, there was preferential emission in the green region, whereas with

increasing RE^{3+} concentrations led to cross relaxation processes, which resulted in the prevalence of red emission. Excitation at 980 nm provided absolute quantum yield values of up to 18% and 0,016% in the NIR and visible range, respectively. These values were higher than the values reported for other materials.

Er^{3+}/Yb^{3+}-doped yttrium niobate was also studied. The compound was annealed at 1100 °C, which gave a cubic Y_3NbO_7 crystalline phase. This compound displayed an intense emission at 1.5 μm with lifetime values of 5 ms. This sample provided higher absolute quantum yield values: 18% in the NIR region and 0.0020% in the visible region (due to upconversion processes).

The potential of 0.5 Er^{3+}/1.5 Yb^{3+} co-doped yttrium tantalates annealed at 900 °C and 1100 °C and of yttrium niobate annealed at 1100 °C as primary thermometers was also evaluated. The maximum thermal sensitivity of the samples was 1.01 ± 0.01, 1.14 ± 0.01, and 1.13 ± 0.02 % K^{-1}, respectively; these are the best values reported for these host lattices doped with Er^{3+}/Yb^{3+} ions. Repeatability was higher than 98% for all the samples. The three samples performed well as primary thermometers.

The dependence of luminescent properties on crystalline structure modifies the emission color. All the materials presented properties based on the tunability of their emission color through manipulation of their crystalline structure, including their technological applications, especially as biomarkers and nanothermometers.

Some synthesis parameters and methodologies were changed in order to obtain smaller, uniformly distributed, and dispersible spherical nanoparticles. In this context, the use of arginine as alkaline catalyst in aqueous medium resulted in the most uniform and disperse nanoparticles.

Keywords: Spectroscopy. Rare earths. Biophotonics.

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

1.1 Aplicação biológica de sistemas luminescentes

Nos últimos anos, uma área que tem mostrado interesse científico e tecnológico crescente é a de Biofotônica, que pode ser definida como a aplicação da Fotônica em sistemas biológicos.

O bioimageamento tem sido uma ferramenta muito importante utilizada para investigação de fenômenos biológicos e diagnóstico de algumas doenças. As técnicas de diagnóstico e monitoramento (de células cancerígenas, por exemplo) por imageamento óptico é baseada no monitoramento da distribuição das espécies luminescentes com auxílio de microscopia confocal de fluorescência. Um dos grandes desafios desta área é o desenvolvimento e o aprimoramento de biosensores que permitam a formação de imagens melhores e detecção mais eficiente e seletiva, já que, quanto mais cedo for realizado o diagnóstico de determinadas doenças, maiores as chances de o paciente se recuperar totalmente (BOUZIGUES *et al.*, 2011; HEMMER *et al.*, 2016).

Materiais que atuam como biosensores e marcadores ópticos necessitam ter alta estabilidade química e física, sensibilidade, seletividade, elevada eficiência de luminescência, resistência à fotodegradação (*photobleaching*) e, portanto, adaptados para seus usos, principalmente, na área da saúde (SHEN *et al.*, 2008; BOUZIGUES *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2016).

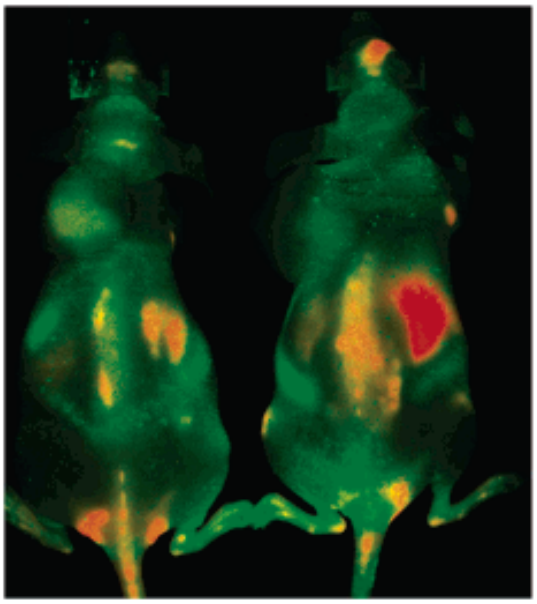
Pigmentos orgânicos e proteínas fluorescentes estão entre as espécies mais usadas como biomarcadores ópticos na técnica de imageamento óptico por possuírem alta eficiência quântica e terem uma detecção muito sensível. No entanto, alguns fatores fazem com que ocorram alguns problemas e a necessidade de desenvolvimento de novos materiais nesta área. Um destes problemas está relacionado à rápida fotodegradação, tempo de vida muito curto e características espectroscópicas de bandas largas, o que dificulta e limita a detecção (SHEN *et al.*, 2008).

A fim de contornar alguns destes problemas, outro tipo de material que vem sendo explorado na literatura são os *quantum dots* (QDs), que possuem altos coeficientes de extinção, largura de bandas mais estreitas, relativa fotoestabilidade, controle sobre as propriedades luminescentes e tamanho próximo ao de biomoléculas (<10 nm) (SHEN *et al.*, 2008; KELKAR e REINEKE, 2011). A Figura 1 representa um exemplo da aplicação

destas nanopartículas, usando especificamente *quantum dots* para a marcação e identificação de células tumorais.

Como fronteira de conhecimento, hoje uma das principais estratégias reportadas na literatura mais recente usa específicos microRNAs (miRNA) como base para diagnóstico e tratamento de câncer. Embora escassos, alguns trabalhos na literatura recente reportam a utilização de *quantum dots* para marcação óptica de microRNA para diagnóstico de câncer (GENG *et al.*, 2013; QIU e HILDEBRANDT, 2015). Porém, a limitação do uso deste tipo de material está em sua alta citotoxicidade, uma vez que a maioria são compostos contendo metais pesados em sua composição, além de selênio e telúrio.

Figura 1. Imagem de fluorescência de *quantum dots* de CdTe injetados *in vivo* com acúmulo na área tumoral (em vermelho).

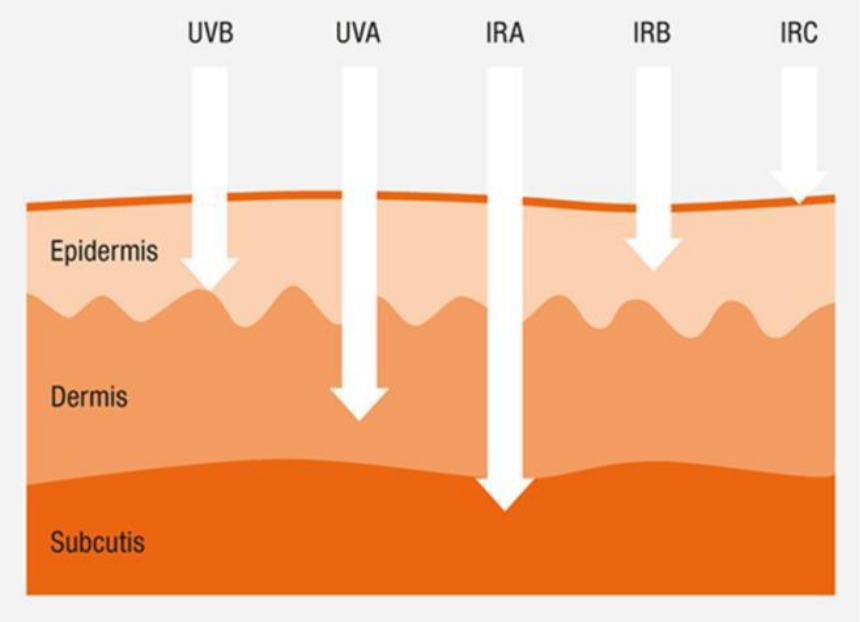


Fonte: CAI *et al.* (2006).

Outro fator que compromete a análise utilizando estes dois tipos de biomarcadores é o comprimento de onda de excitação dos fluoróforos. Normalmente são utilizadas como fonte de excitação radiação no ultravioleta ou visível, podendo ocorrer simultânea excitação de biomoléculas (macromoléculas) presentes nos sistemas biológicos analisados, levando a uma luminescência do tecido biológico juntamente com a emissão do fluoróforo, comprometendo o resultado esperado das imagens. Além disso, a luz UV apresenta fototoxicidade ao ser irradiada em material biológico (*in vivo*).

Outro problema apresentado pela escolha da radiação de luz UV ou visível em medidas *in vivo* se deve à baixa penetrabilidade destes comprimentos de onda na pele, dificultando a formação de imagem em tecidos mais profundos (vide Figura 2). Porém, a demanda atual por maneiras mais eficientes, confiáveis e abrangentes de detecção de imagens e diagnósticos, exige que essas dificuldades sejam superadas.

Figura 2. Profundidade de penetração das diferentes radiações na pele humana.



Fonte: PEREIRA (2016).

Uma alternativa recentemente explorada para minimizar as desvantagens dos fluoróforos extrinsecos a base de moléculas orgânicas ou *quantum dots* é a incidência e/ou emissão na região do infravermelho próximo (NIR – *Near Infrared*), correspondente a janelas de transparência biológica. Na região entre 650 e 900 nm, que corresponde a primeira janela de transparência biológica (Figura 3), há menor absorção por parte de moléculas como a água e a hemoglobina, presentes em grande quantidade no ser humano (WEISSLEDER, 2001). Desta forma, sistemas que possam ser excitados na região do infravermelho próximo ou então que emitam nesta região, representam uma alternativa viável para a minimização dos problemas. Uma segunda abordagem relatada na literatura, é a imagem com resolução temporal, quando espécies luminescentes com tempo de vida de estados excitados mais longos são utilizadas.

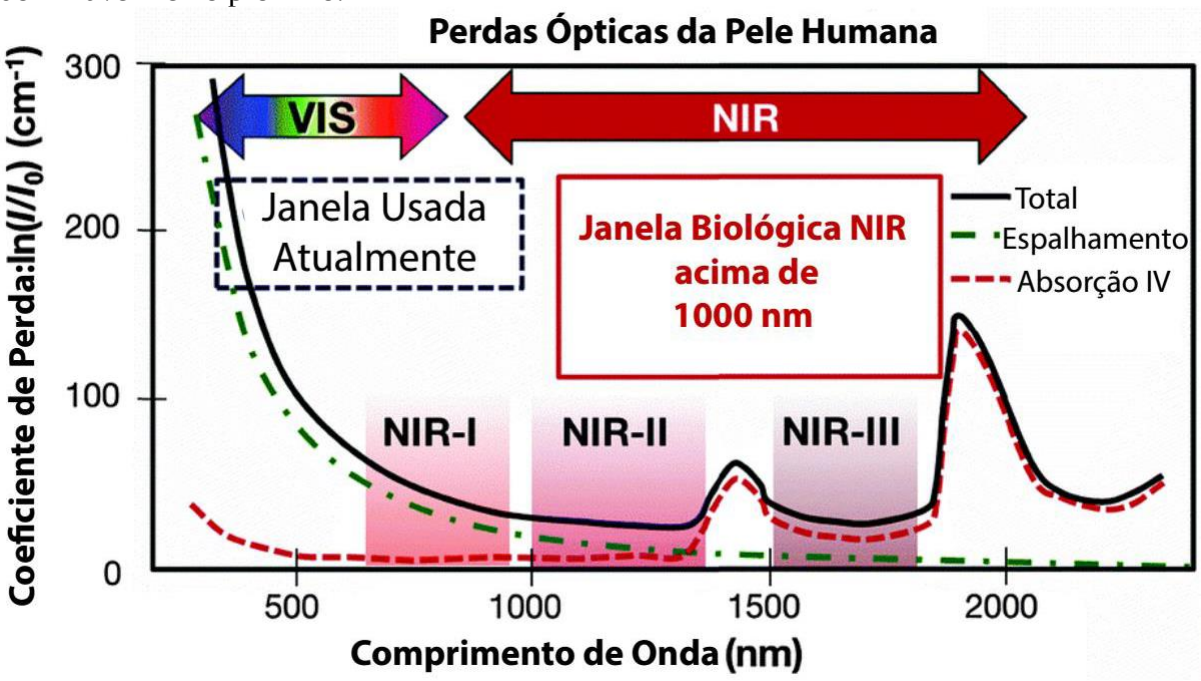
Dentro deste contexto, as nanopartículas dopadas com íons terras raras (TR) possuem diversas vantagens frente aos biomarcadores supracitados, pois possuem bandas

finas de emissão, tempo de vida longo, controle e manipulação dos comprimentos de onda de excitação e emissão, alta fotoestabilidade, baixa toxicidade, baixa fluorescência de fundo, autofluorescência reduzida e a região do infravermelho próximo pode ser explorada tanto para a excitação como emissão (CHENG *et al.*, 2013; HEMMER *et al.*, 2016).

Com relação a estes materiais, podem-se abordar três diferentes aspectos para o desenvolvimento dos materiais e monitoramento da marcação óptica, cada uma com suas peculiaridades. A primeira seriam os materiais dopados com íons Eu^{3+} ou Tb^{3+}, onde são exploradas as emissões no visível com excitação no UV-Vis e as imagens são adquiridas resolvidas no tempo. Isto é possível devido aos longos tempos de vida dos íons TR (da ordem de ms) comparados às biomoléculas. Outra forma de evitar a fluorescência de fundo das outras espécies no sistema biológico é utilizar materiais dopados com íons TR que apresentam conversão ascendente de energia (*upconversion*), ou seja, que emitem radiação no visível ou infravermelho próximo (NIR) após incidência de radiação no NIR. Pode ser observado em materiais dopados com certos íons TR, como em alguns óxidos dopados com íons Er^{3+} e Er^{3+}/Yb^{3+}. A terceira e última estratégia, baseia-se na excitação e imageamento utilizando NIR. Discutiremos este tópico a seguir uma vez que temos objetivo neste trabalho de desenvolvimento de materiais emissores no NIR, além da conversão ascendente de energia do infravermelho próximo ao visível.

A radiação no NIR tem sido utilizada no lugar da radiação UV e visível, principalmente se o comprimento de onda escolhido pertence a uma das janelas de transparência biológicas, ou seja, regiões em que se tem um mínimo de absorção da luminescência por materiais biológicos. A primeira janela se encontra na região entre 700 e 950 nm (NIR-I), a segunda situa-se entre 1000 e 1350 nm (NIR-II) e a terceira, de 1550 a 1870 nm (NIR-III) (HEMMER *et al.*, 2016). As três regiões aparecem de forma esquematizada na Figura 3 a seguir.

Figura 3. Perda óptica da pele humana destacando as janelas de transparência na região do infravermelho próximo.



Fonte: Adaptado de HEMMER *et al.* (2016).

As nanopartículas dopadas com íons TR apresentam grande potencial para aplicações biomédicas pois além de apresentarem as características supracitadas como possibilidade de eliminação de autofluorescência de sistemas biológicos, fotoestabilidade, pode ainda exibir a possibilidade de preparação em escala nanométrica. Dependendo da escolha do íon TR dopante, pode ser explorada a emissão em maiores comprimentos de onda, atingindo a segunda e a terceira janela biológica, reduzindo o espalhamento (possibilidade de mudança de direção e de frequência da luz ao interagir com o meio) e aumentando a profundidade atingida pela luz ao se utilizar de comprimentos de onda maiores.

A funcionalização determinará como a partícula poderá se ligar especificamente em componentes celulares, como proteínas, enzimas, macromoléculas, entre outros, dando um caráter seletivo na marcação. Como uma única partícula pode ser excitadas e emitir em diferentes comprimentos de onda, leva a uma multifuncionalidade, fazendo com que estes possam ser usados em Teranóstica, área que une o diagnóstico e o tratamento de alguma doença em um mesmo sistema, seja utilizando a própria radiação gerada como terapia ou por "*drug delivery*" (KELKAR e REINEKE, 2011).

Com relação a aplicação biológica destes materiais, pode ser citada a utilização deste

em dois tipos de tratamento de câncer, principalmente: terapia fotodinâmica e terapia fototérmica.

Na terapia fotodinâmica, normalmente é utilizado um fotossensibilizador que gera oxigênio singlete e radicais livres (espécies reativas de oxigênio) sob ativação através de luz que induzem a apoptose destas células. Este fotossensibilizador pode então ser ligado a superfícies das nanopartículas de conversão ascendente de energia, que, quando excitadas em 980 nm, transferem energia para o fotossensibilizador (IDRIS *et al.*, 2012). No segundo caso, a terapia fototérmica é baseada em materiais que convertem a energia da luz absorvida em calor para então matar as células cancerígenas termicamente. Um outro desafio desta alternativa terapêutica é a precisão na forma de medir a temperatura do local para ter controle durante o tratamento. Uma das propostas apresentadas em trabalhos recentes é justamente ter um único sistema de materiais dopados com íons TR que possam tanto realizar a conversão de energia em calor quanto agir como um termômetro da temperatura local (NACZYNSKI *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2017).

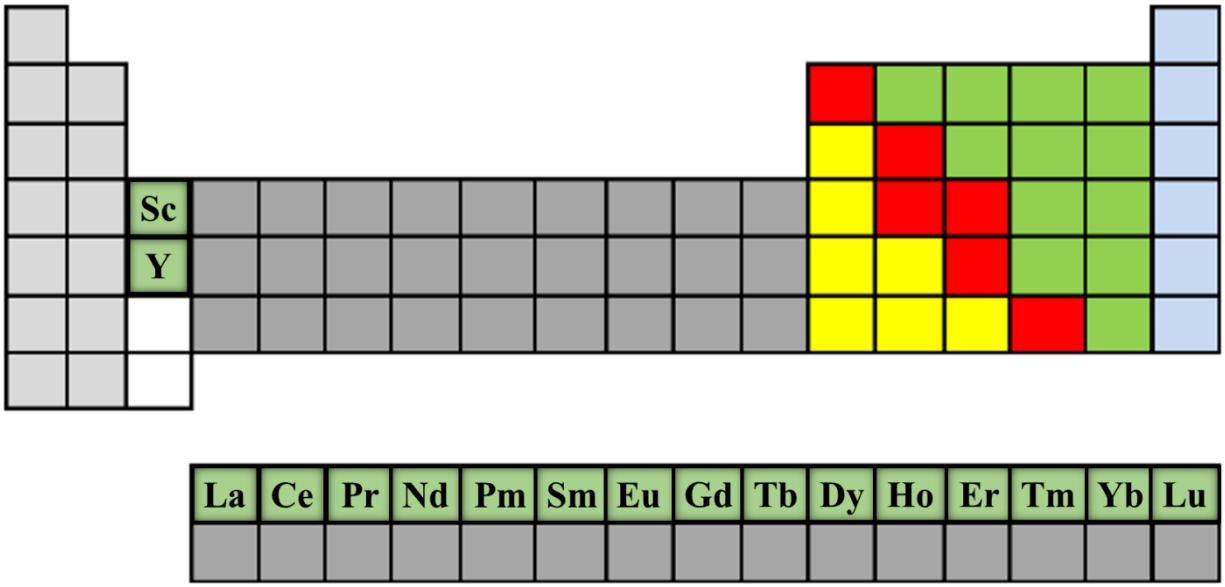
Todos estes fatores combinados revelam uma significativa vantagem das nanopartículas dopadas com íons TR em comparação aos métodos convencionais utilizados em ensaios biológicos e imageamento biomédico, bem como sua abrangência de aplicações nesta área.

1.2 Terras raras

Os elementos conhecidos como Terras Raras (TR) correspondem aos metais lantanídeos (Ln), que vão desde o Lantânio (Z=57) ao Lutécio (Z=71), além de incluir o Escândio (Z=21) e o Ítrio (Z=39). A Figura 4 mostra a posição destes elementos na tabela periódica, em destaque. Esse conjunto de elementos possui propriedades químicas e físicas muito semelhantes devido às suas configurações eletrônicas, principalmente que a maioria deles se encontra no estado de oxidação +3, salvo algumas exceções, e o tamanho de seus raios iônicos são semelhantes.

O uso destes elementos se dá em diversas áreas como catalisadores e craqueamento do petróleo, produção de magnetos e aplicações tecnológicas de materiais luminescentes em lâmpadas, monitores, LEDs, na dopagem de fibras ópticas, biomarcadores, concentradores e conversores solares, entre muitas outras aplicações (MARTINS e ISOLANI, 2005; SOUSA FILHO e SERRA, 2014).

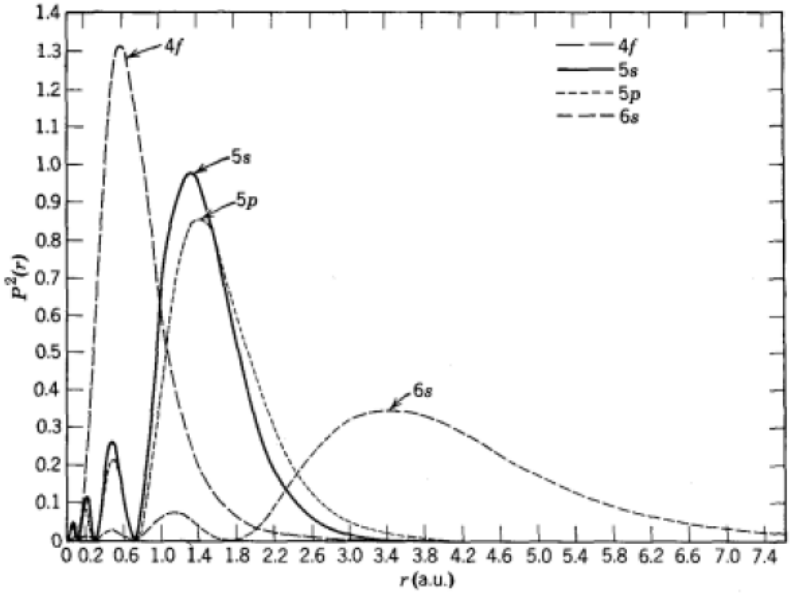
Figura 4. Tabela periódica com destaque na posição dos elementos terras raras.



Fonte: Adaptado de CAIXETA (2016).

A distribuição eletrônica dos lantanídeos neutros, em ordem energética, se apresenta na forma [Xe] $6s^2$ $4f^n$ $5d^{0/1}$, em que n varia de 0 a 14 com o preenchimento progressivo desta camada por elétrons f indo do La ao Lu. O elétron mais energético da distribuição não é o que se encontra na camada mais externa do átomo. Os elétrons que se encontram nas camadas mais externas 5s e 5p propiciam a blindagem dos elétrons da camada 4f. Assim, os níveis eletrônicos dos elétrons 4f são apenas ligeiramente afetados pelo campo cristalino. A distribuição da parte radial dos orbitais 4f, 5s, 5p e 6s estão evidenciadas na Figura 5. Estes elementos também são conhecidos como elementos de transição interna. Deste fenômeno decorre, principalmente, duas importantes propriedades: a contração lantanídica e as características espectroscópicas destes elementos.

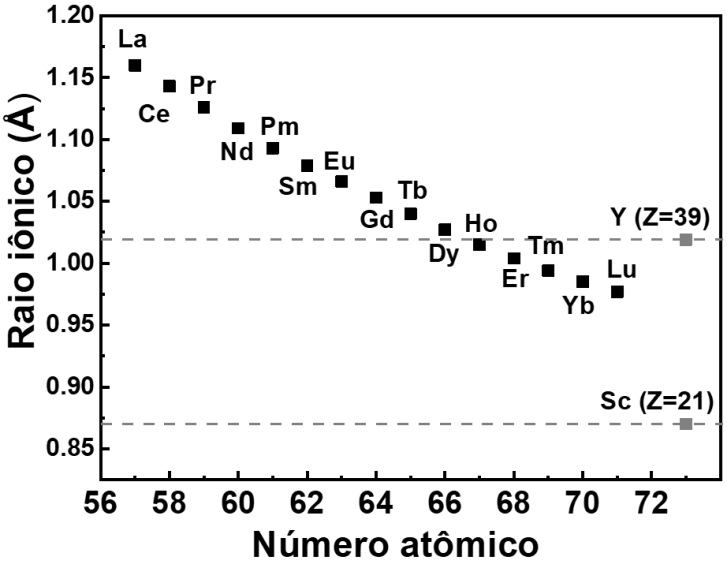
Figura 5. Distribuição de carga radial dos orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do íon Gd^{3+} em função da distância r do núcleo.



Fonte: WYBOURNE (1965).

O fenômeno da contração lantanídica é conhecida como sendo uma pequena diminuição no raio atômico conforme o número atômico aumenta ao longo do período e há preenchimento progressivo dos orbitais 4f. Estes orbitais possuem uma menor capacidade de blindagem do que os elétrons de orbitais *s*, *p* ou *d*. Assim, a carga nuclear efetiva que estes orbitais mais externos 5s, 5p e 6s sentem uma atração mais intensa e há uma diminuição dos raios iônicos e atômicos. A Figura 6 apresenta as semelhanças dos tamanhos dos raios iônicos dos elementos com número de coordenação (NC) igual a 8 A grande dificuldade de separação destes elementos para que se obtenha-os individualmente se deve à essas propriedades muito parecidas. Por causa disso, a substituição de um TR por outro em retículos cristalinos é mais fácil (SOUSA FILHO e SERRA, 2014).

Figura 6. Raios iônicos dos elementos terras raras (NC=8).



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Como já foi dito, os elétrons 4f são blindados pelos orbitais mais externos, e, portanto, sofrem pouca influência do campo cristalino, o que confere um caráter praticamente iônico das ligações químicas e resulta em espectros eletrônicos com banda das transições f-f estreitas (SOUSA FILHO e SERRA, 2014). Apesar de serem blindados, os elétrons 4f podem sofrer pequenas perturbações pelo campo ligante, que gera diferenças no número de componentes Stark e nas intensidades relativas das transições, como será apresentado com mais detalhes a seguir.

De maneira geral, é possível descrever os níveis de energia de um íon ou átomo TR livre pela equação de Schröedinger:

$$H\Psi = E\Psi$$

Como no caso dos TR o sistema é multieletrônico, admite-se que cada elétron 4f sofre a influência do núcleo e dos demais elétrons e utiliza-se a aproximação do campo central. O Hamiltoniano de campo central (H_0) é descrito levando em conta as energias das possíveis configurações eletrônicas de para cada íon (GONÇALVES, 2001; LIU, 2005).

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 - \sum \frac{ze^2}{r_i}$$

O Hamiltoniano de campo central sofre perturbações da repulsão coulombiana (H_{RE}) e do acoplamento spin-órbita (H_{SO}). Desta forma, o Hamiltoniano do íon livre (H_{IL}) é dado por:

$$H_{IL} = H_0 + H_{RE} + H_{SO}$$

O Hamiltoniano de repulsão intereletrônica (H_{RE}) quebra a degenerescência das configurações nos termos ^{2S+1}L, sendo L o momento orbital total e S o momento de spin total. Estes termos são escritos em função dos parâmetros de Racah.

$$H_{RE} = \sum_{i>j=1} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Ainda, o Hamiltoniano de acoplamento spin-órbita (H_{SO}), que é o operador de interação entre o spin e a órbita do elétron, atua quebrando a degenerescência dos termos ^{2S+1}L em diversos valores de J, que varia em 2J+1 (MALTA, 2003).

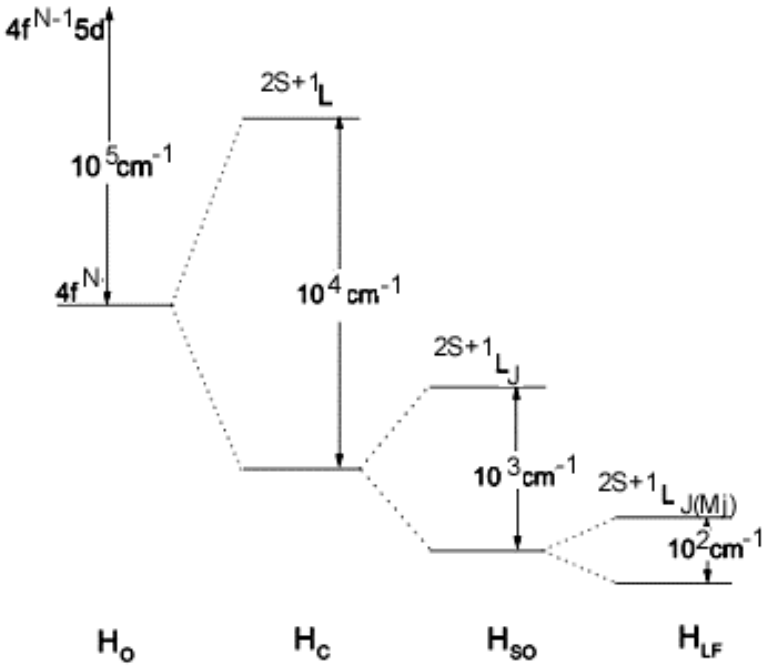
$$H_{SO} = \sum_{i=1}^{N} \xi\,(r_i)(l_i.s_i)$$

Quando inserido em um ambiente químico, o íon TR deixa de possuir uma simetria esférica com degenerescência (2J+1), mas passará a ter a simetria imposta pelo meio em que se encontra. Portanto, a quebra da degenerescência dos termos $^{2S+1}L_J$ será dependente da simetria em questão e os estados com essa diferença energética são chamados de componentes Stark. No caso de J inteiro, a degenerescência é de 2J+1 e para J semi-inteiro, é J+1/2. Assim, o operador que descreve a perturbação causada pelo campo ligante (H_{CL}) somada com o Hamiltoniano de íon livre passa a ser o Hamiltoniano que descreve o sistema (GONÇALVES, 2001).

$$H = H_{IL} + H_{CL}$$

Um esquema representando o Hamiltoniano de campo central e das quebras de degenerescência causadas pelos diferentes Hamiltonianos (repulsão intereletrônica, acoplamento spin-órbita e campo ligante), indicando a ordem de grandeza de cada, está apresentado na Figura 7.

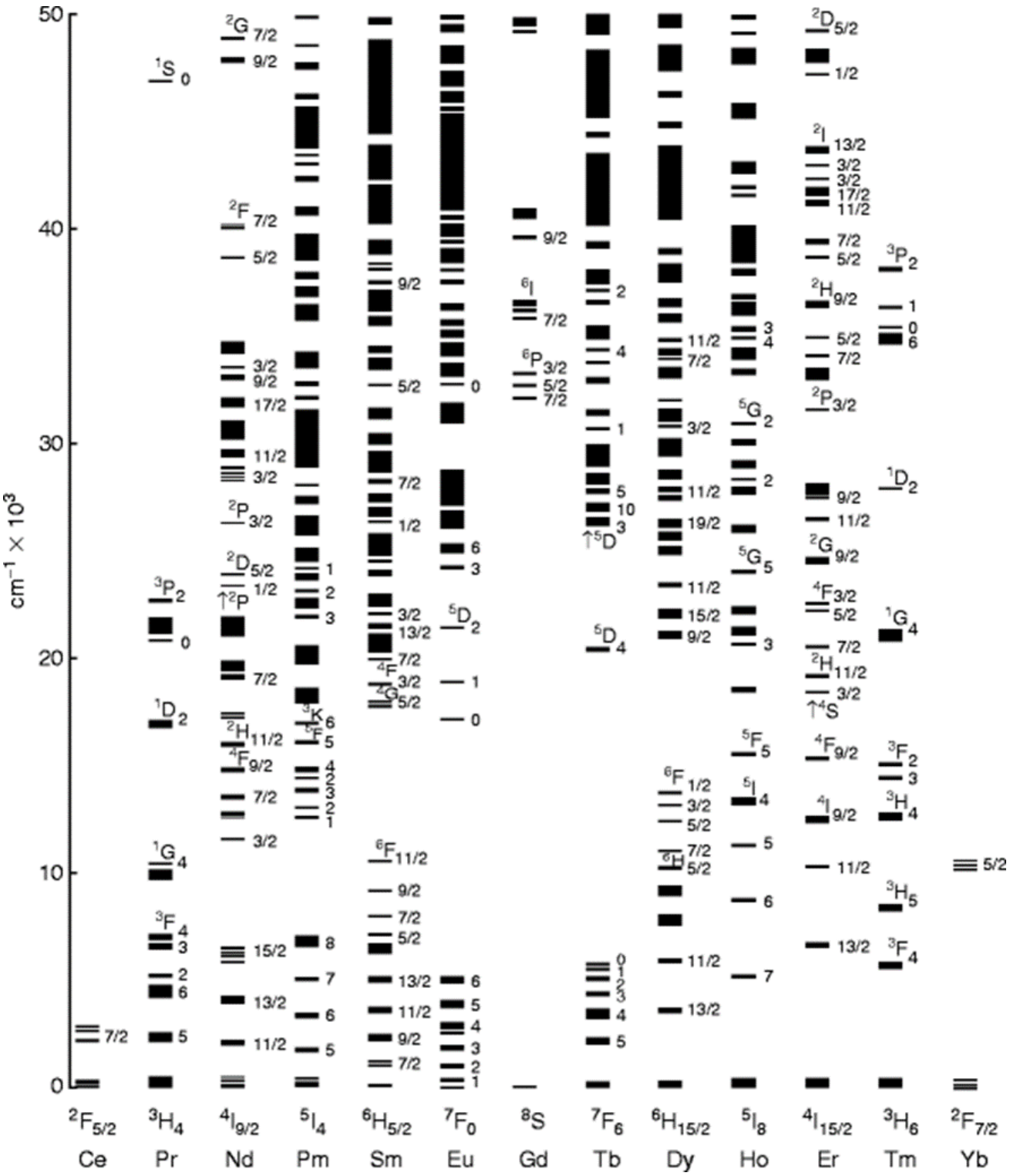
Figura 7. Hamiltoniano de campo central e quebras de degenerescência causadas pelas diferentes perturbações.



Fonte: Adaptado de MALTA (2003).

Devido à blindagem dos elétrons da camada 4f, estes sofrem apenas pequenas perturbações pelo campo ligante. Isto gera diferenças no número de componentes Stark e nas intensidades relativas das transições, que dependem da simetria do sítio em que o lantanídeo se encontra e sua vizinhança. Como são apenas pequenas variações na energia, a atribuição das transições eletrônicas dos íons lantanídeos é baseada no diagrama de níveis de energia de Dieke, ilustrado na Figura 8.

Figura 8. Diagrama dos níveis de energia dos íons Ln^{3+} em $LaCl_3$.



Fonte: Adaptado de DIEKE (1968).

1.2.1 Íon Eu^{3+}

O európio possui configuração eletrônica [Xe] $4f^6$ e estados de oxidação +2 e +3, porém o íon Eu^{3+} é mais estável. As bandas de emissão deste íon apresentam-se em uma faixa entre o visível e o infravermelho próximo. A análise das intensidades relativas das transições eletrônicas $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (sendo J=0-6) do íon Eu^{3+}, bem como o número de componentes Stark dos níveis $^7F_{0\text{-}4}$, permitem a exploração da estrutura local e chegar à simetria dos sítios em que estes íons lantanídeos estão localizados (GONÇALVES, 2001). Com base nos espectros de emissão é possível ainda calcular os parâmetros de intensidade, valores de tempo de vida radiativo e eficiência quântica de emissão (CARLOS *et al.*, 2009).

A luminescência dos íons Eu^{3+} na região do vermelho é devido principalmente à transição eletrônica $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, para sistemas sem centro de inversão. Em sistemas óxidos, a excitação desse íon pode ser feita diretamente em níveis excitados do íon lantanídeo ou por uma transferência de carga, devido à deslocalização de elétron da camada cheia 2p do O^{2-} para a camada parcialmente preenchida 4f do Eu^{3+} (SIQUEIRA *et al.*, 2015).

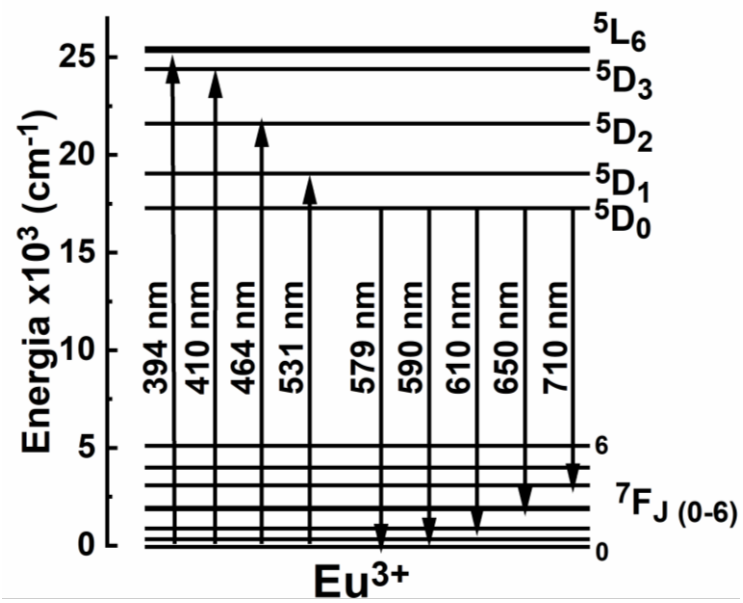
A perturbação do campo ligante leva a um desdobramento dos níveis de até 2J+1 componentes Stark. A quebra de degenerescência do estado excitado $^5D_0$ resulta em apenas um nível emissor, já que 2.0+1=1. No caso dos outros íons TR, a quebra da degenerescência resulta em múltiplos níveis.

A partir disso, sabe-se que as emissões a partir do estado excitado $^5D_0$ para os níveis ^7F_J, representadas na Figura 9, fornecem muitas informações a respeito da vizinhança do íon Eu^{3+}, das quais três transições merecem maior destaque. A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é estritamente proibida pela teoria de Judd-Ofelt e é permitida apenas por dipolo elétrico (DE). Esta transição só ocorre quando o íon Eu^{3+} está em sítios de simetria não centrossimétricos, ou seja, que não possuem centro de inversão e fornece indicações diretas de quantos sítios diferentes o íon Eu^{3+} ocupa na rede cristalina, já que a quebra de degenerescência desta transição também resulta em apenas um único nível (ELISEEVA e BUNZLI, 2010).

A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida por dipolo magnético (DM), permitida pela regra de seleção de Laporte, e sua intensidade não depende da simetria e do campo cristalino, sendo usada, portanto, como referência na comparação com outras transições. A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ também é permitida por DE e é conhecida como "hipersensível" e sua

intensidade depende fortemente do sítio de simetria e da natureza dos ligantes, mais que as outras transições de DE (BINNEMANS, 2015). Quando o ambiente químico é um sítio de baixa simetria, isso leva a uma relaxação da regra de seleção de Laporte e a uma transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ bem intensa (CARLOS *et al.*, 2009). Além disso, a razão entre as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (a transição hipersensível) e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (cuja intensidade independe do ambiente químico) permite, portanto, determinar qualitativamente o grau de simetria do sítio ocupado pelo íon. De uma maneira geral, os valores mais próximos de 1 representam sítios de mais alta simetria e valores próximos a 10, sítios de mais baixa simetria (REISFELD *et al.*, 2004). Todas as informações sobre estas transições juntas direcionam a um estudo completo sobre a simetria local dos íons Eu^{3+} na matriz.

Figura 9. Diagrama de energia parcial do íon Eu^{3+}.



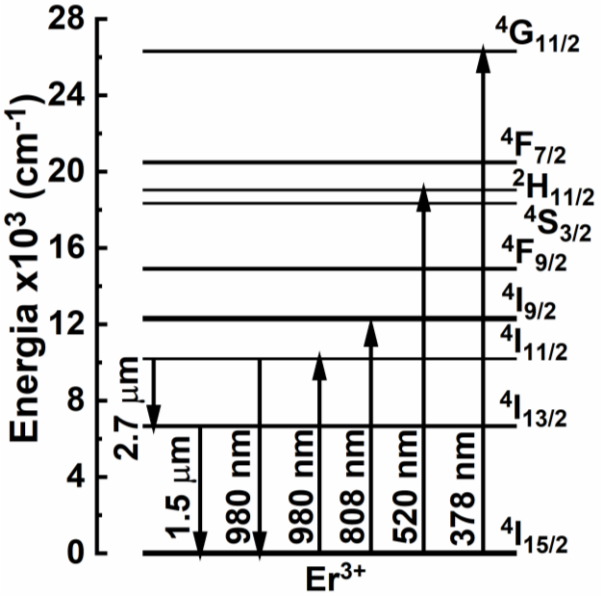
Fonte: Adaptado de CAIXETA (2016).

1.2.2 Íons Er^{3+} e Yb^{3+}

O érbio possui configuração eletrônica [Xe] $4f^{11}$ e estado de oxidação +3. As bandas de emissão deste íon na região do infravermelho próximo têm sido amplamente exploradas para área de telecomunicações, lasers, conversão de energia solar, biomarcadores, entre outros (BÜNZLI e ELISEEVA, 2010). A emissão dos íons Er^{3+} mais estudada para aplicações em Fotônica é a transição $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, em aproximadamente 1,5 μm, região em que se encontra a terceira janela das comunicações ópticas, a banda C, e na terceira janela de transparência biológica (NIR-III). A transição

$^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+}, em 2,7 μm, tem começado a ganhar mais atenção, mas é necessário que a matriz hospedeira tenha baixa energia de fônon e que haja completa remoção de grupos OH para que haja boa emissão (CHAI *et al.*, 2013). Este íon também é amplamente utilizado para processos de conversão ascendente de energia (seção 1.2.3), também para aplicações tecnológicas e biológicas. A Figura 10 mostra o diagrama de energia dos íons Er^{3+} com destaque para as emissões na região do infravermelho próximo.

Figura 10. Diagrama parcial de energia dos íons Er^{3+}.



Fonte: Adaptado de DIEKE (1968).

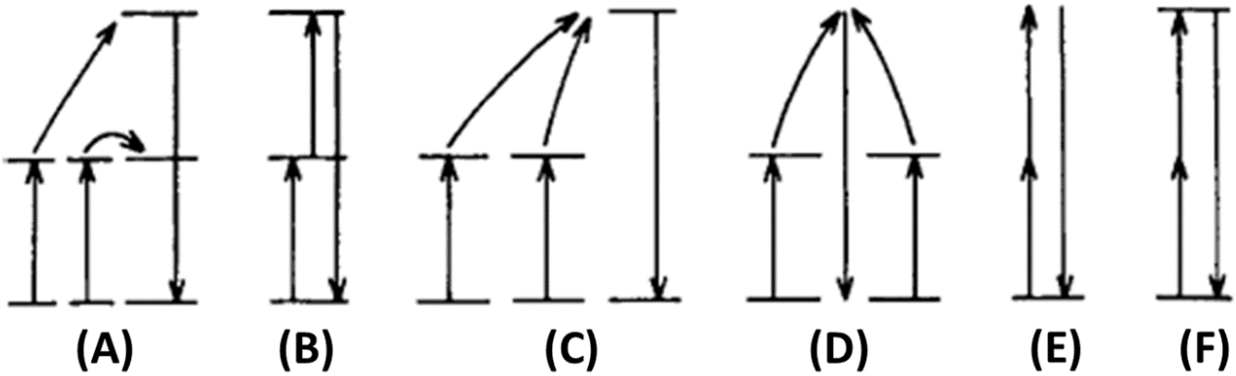
O itérbio possui configuração eletrônica [Xe] $4f^{13}$ e estado de oxidação +3. O íon Yb^{3+} apresenta apenas uma única transição, $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, em 980 nm. A presença de íons Yb^{3+} em concentrações adequadas pode aumentar a intensidade da emissão de diferentes íons TR nas regiões do visível e infravermelho próximo. Este íon pode atuar como sensibilizador, transferindo energia para o íon Er^{3+}, uma vez que a transição $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} é ressonante em energia à transição $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} (PEREIRA, 2016). Essa eficiência na transferência de energia resulta em intensificação da emissão, devido à seção de choque dos íons Yb^{3+} ($11{,}7.10^{-21}$ cm^2) ser cerca de dez vezes maior em 980 nm do que dos íons Er^{3+} ($1{,}7.10^{-21}$ cm^2) possibilitando uma maior absorção dos fótons de excitação (HEHLEN *et al.*, 1997; AQUINO, 2013; REIS *et al.*, 2018).

1.2.3 Conversão ascendente de energia (*upconversion*)

O fenômeno conhecido como conversão ascendente *(upconversion)* é um processo de óptica não-linear, que ocorre quando dois ou mais fótons de menor energia são absorvidos e um fóton de maior energia é emitido, denominado emissão anti-Stokes (ZHOU *et al.*, 2015). Este processo foi inicialmente investigado por Bloembergen há 60 anos e, na década de 1960, Auzel, Ovsyankin e Feofilov desenvolveram, independentemente, estudos mais detalhados a respeito deste assunto (AUZEL, 2004; SUN *et al.*, 2017).

A Figura 11 apresenta diferentes mecanismos básicos de transferência de energia entre íons de processos envolvendo dois (ou mais) fótons. São estes: conversão ascendente por transferência de energia (ETU – *Energy Transfer Upconversion*) – também conhecido como APTE (*Addition de Photon par Transferts d'Energie*), absorção do estado excitado (ESA – *Excitated State Absorption*) ou absorção em dois passos (*two-step absorption*), sensibilização cooperativa, luminescência cooperativa, geração de segundo harmônico (GSH) e excitação por absorção de dois fótons. Estes mecanismos podem acontecer através da combinação de alguns deles ou independentemente (AUZEL, 2004).

Figura 11. Mecanismos de conversão ascendente de energia (a) ETU, (b) ESA, (c) sensibilização cooperativa, (d) luminescência cooperativa, (e) GSH e (f) excitação por absorção de dois fótons.



Fonte: Adaptado de AUZEL (2004).

Dentre estes, os principais mecanismos discutidos neste trabalho são o ESA e o ETU. O mecanismo denominado ESA é caracterizado pela absorção sucessiva de, pelo

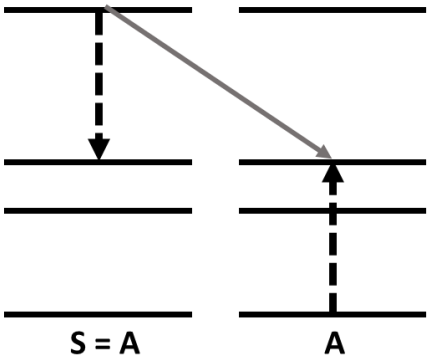
menos, dois fótons em um único íon (Figura 11b). Primeiramente, um fóton é absorvido a partir do estado fundamental (GSA – *Ground State Absorption*), passando para um estado excitado metaestável, E1. O tempo de vida relativamente longo deste estado permite que mais um fóton seja absorvido, promovendo para um estado de ainda maior energia, E2. O fóton emitido a partir do retorno deste estado para o estado fundamental é de maior energia do que o fóton absorvido. Este tipo de mecanismo normalmente tem uma baixa eficiência devido à baixa seção de choque de um único íon como o Er^{3+} (SUN *et al.*, 2017; AUZEL, 2004).

O mecanismo ETU também ocorre pela absorção sequencial de dois ou mais fótons, promovendo a população do estado excitado de mais alta energia metaestável. Porém, neste caso, envolve um par de íons. Um íon sensibilizador (que pode ser do próprio lantanídeo ou de um diferente) absorve a maioria dos fótons e transfere energia de forma não-radiativa para o íon emissor. Primeiramente, os íons vizinhos vão ao primeiro estado excitado metaestável E1 ao absorverem um fóton. Em seguida, o íon sensibilizador, ao voltar para o estado fundamental, transfere esta energia para o íon emissor, que atinge então o estado excitado de maior energia E2, do qual decai radiativamente.

Em geral, a eficiência do mecanismo ETU tem uma estrita relação com a distância entre os íons dopantes, ou seja, conforme a distância entre eles é diminuída, mais favorável é este processo. Esta distância pode ser menor conforme há um aumento da concentração dos íons dopantes (DACOSTA *et al.*, 2014). Porém, outros processos podem acontecer com o aumento demasiado da concentração destes íons, como a migração de energia seguida de desativação por defeitos na rede e a relaxação cruzada (CR – *Cross Relaxation*). No caso da relaxação cruzada, a energia do íon sensibilizador é transferida para ao íon ativador vizinho, levando-o ao estado excitado de mais alta energia, enquanto aquele íon decai a um estado excitado de mais baixa energia. Os dois íons, então, se encontram em estados excitados intermediários em relação aos estados iniciais. Para que aconteça este fenômeno, a diferença de energia entre os níveis pode ser a mesma ou então dependente de fônons da rede (denominadas assistida por fônon). Normalmente envolve um determinado íon que desempenhará tanto o papel de sensibilizador quanto de ativador (AQUINO, 2013). Esta transferência de energia não-radiativa depende fortemente da distância entre os íons, ou seja, é significativo muitas vezes para a supressão da luminescência. Em geral, este tipo de processo é indesejado

em sistemas que visam gerar conversão ascendente de energia, evitando uma concentração de íons dopantes muito alta, a não ser que seja usado para mudar a cor de emissão dos materiais, por exemplo. A Figura 12 mostra um esquema geral de como acontece esta transferência de energia.

Figura 12. Mecanismo de relaxação cruzada.



Fonte: Autora (F. H. Borges), adaptada de AUZEL (2004).

A emissão por conversão ascendente de energia é um processo não-linear, na qual o aumento da intensidade da emissão depende da densidade de potência da radiação incidente, através de uma lei de potência ($I=P^n$), podendo variar o número de fótons envolvidos (n). O rendimento quântico de conversão ascendente de energia é dependente da densidade de potência e seus valores são relativamente baixos, menores que 1 %. Quando se trata de escala nanométrica, este valor ainda é menor do que quando comparados com seus respectivos *bulks*. Wilhelm elencou em seu trabalho diferentes materiais dopados com íons Ln^{3+} com diferentes concentrações, em sua maioria fluoretos. Para a maior parte dos materiais com dimensões menores que 100 nm, os valores de rendimento quântico eram menores que 0,5 % (WILHELM, 2017).

Na seção seguinte, será abordada outra propriedade decorrente também de processos de conversão ascendente de energia. A relação das duas transições na região do verde $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} varia com a temperatura e pode conferir propriedades de nanotermômetros aos materiais dopados com este íon (BRITES *et al.*, 2010).

1.2.4 Nanotermometria

A temperatura é um conceito fundamental da termodinâmica e um parâmetro que influencia fortemente processos químicos e físicos (BRITES *et al.*, 2013; QUINTANILLA e LIZ-MARZÁN, 2018). As técnicas convencionais utilizadas para a medição de temperatura consistem na troca de calor ocasionada pelo contato entre o sistema de interesse e o termômetro utilizado (BRITES *et al.*, 2016). Porém, ao reduzir a escala para micro ou nanométrica, estas técnicas apresentam muitas limitações, como por exemplo, o tamanho dos termômetros e o difícil acesso à área de interesse da medição (QUINTANILLA e LIZ-MARZÁN, 2018). Este foi o desafio que impulsionou o desenvolvimento de novos termômetros que sejam precisos e que não houvesse contato necessariamente, com precisão e alta resolução espacial na nova escala proposta (BRITES *et al.*, 2013).

A nanotermometria, então, tem como objetivo, extrair informações sobre a temperatura local de um dado sistema em escala de resolução espacial sub-micrométrica (JAQUE e VETRONE, 2012). Questões relacionadas à temperatura em tecidos biológicos, fornecendo maior entendimento de mecanismos por trás de diferentes doenças ou auxiliando tratamentos térmicos em tecidos mais profundos, podem ser respondidas por meio de materiais que atuam como nanotermômetros. Assim, surge como uma potencial ferramenta na área biotecnológica e médica (ZHOU *et al.*, 2016).

A nanotermometria óptica tem como base a análise de alterações nas propriedades ópticas inerentes do material causadas pela mudança de temperatura (JAQUE e VETRONE, 2012). Assim, sensores ópticos têm sido amplamente desenvolvidos e exibem diversas vantagens frente a outros tipos de sensores, como por exemplo, sensoriamento remoto (sem contato), tempo de resposta rápido, menor influência do ambiente em questão, entre outros (SANTOS, 2015). O progresso de diferentes técnicas de medição de temperatura sem contato promove um monitoramento mais rápido, preciso e não invasivo, principalmente quando se trata de medidas dentro do corpo de seres vivos (BRITES *et al.*, 2013).

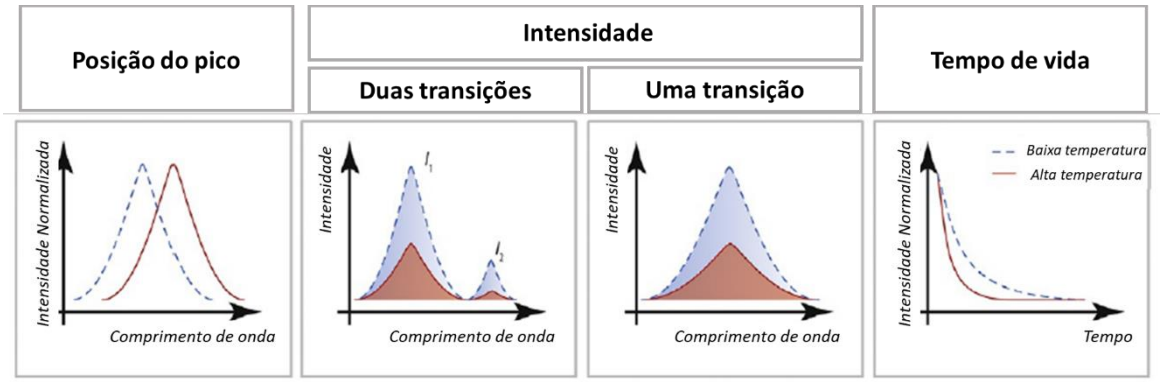
Dentre classes de técnicas não invasivas de medir a temperatura local está a nanotermometria luminescente. As propriedades dos fótons emitidos nos fenômenos de luminescência dependem das propriedades dos estados eletrônicos envolvidos nesta emissão, que, por sua vez, dependem da temperatura local. Assim, a nanotermometria

luminescente explora a relação entre a temperatura e as propriedades luminescentes dos materiais a fim de obter o sensoriamento térmico a partir de análises espectroscópicas (JAQUE e VETRONE, 2012).

Entre os exemplos de materiais que se enquadram nesta classe de nanotermômetros estão os pigmentos orgânicos, polímeros, *quantum dots* semicondutores, materiais dopados com Ln^{3+}, entre outros. Todas as vantagens citadas anteriormente dos materiais dopados com Ln^{3+} frente a estes outros também são aplicados nesta área. Os materiais dopados com Ln^{3+} são bem versáteis, possuem bandas de emissão finas com alto rendimento quântico de emissão em geral, e são estáveis (BRITES *et al.*, 2016).

Das abordagens mais utilizadas com os materiais luminescentes estão o deslocamento espectral de uma transição, medida da intensidade de emissão de uma ou duas transições e medidas de tempo de vida de estado excitado, conforme mostra a Figura 13 (BRITES *et al.*, 2016). O método utilizado neste trabalho foi o de medir a temperatura absoluta a partir da relação de intensidade de dois níveis de energia em equilíbrio térmico.

Figura 13. Classificação dos termômetros luminescentes.



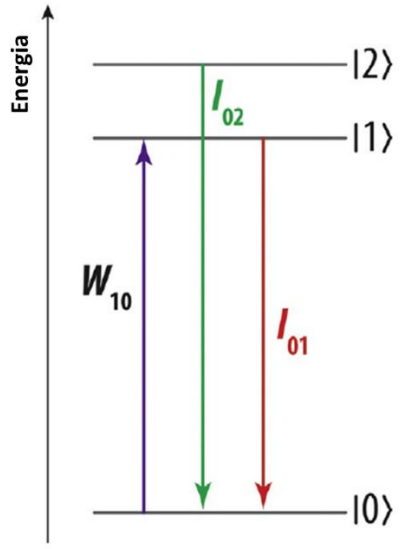
Fonte: Adaptado de BRITES *et al.* (2016).

Os sistemas termométricos podem ser classificados como sendo primários ou secundários. Os chamados termômetros primários são aqueles que podem ser caracterizados por equações bem estabelecidas que são diretamente relacionadas com os valores obtidos com a temperatura absoluta, sem a necessidade de calibração. Os termômetros secundários, por outro lado, necessitam ter uma temperatura bem determinada em sua calibração e, por este fator, são difíceis de serem calibrados em nanoescala, mas são bastante utilizados como sensores apenas (BRITES *et al.*, 2012). Por

isso, os termômetros primários apresentam a grande vantagem de poderem operar em diferentes meios.

Termômetros primários baseados em um único centro emissor são sistemas nos quais a temperatura é calculada a partir da razão das intensidades de emissão de duas diferentes transições do mesmo centro emissor. Estes dois estados excitados possuem energia próxima e a razão entre as transições pode ser racionalizada assumindo o modelo de equilíbrio térmico de Boltzmann (BRITES *et al.*, 2016). A Figura 14 mostra estes estados de um íon genérico.

Figura 14. Esquema de diagrama de energia parcial de um íon luminescente genérico.



Fonte: Adaptado de BRITES *et al.* (2016).

Se estes dois estados |1> e |2> estiverem em equilíbrio térmico, ou seja, chamados de estados termicamente acoplados, a população destes níveis pode ser descrita por:

$$N_2 = N_1 \left(\frac{g_2}{g_1}\right) exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)$$

Em que N_1 e N_2 são as populações dos estados |1> e |2>, g_1 e g_2 são a degenerescência dos níveis 1 e 2, ΔE é a diferença de energia entre os baricentros das bandas de emissão das transições 2→0 e 1→0, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

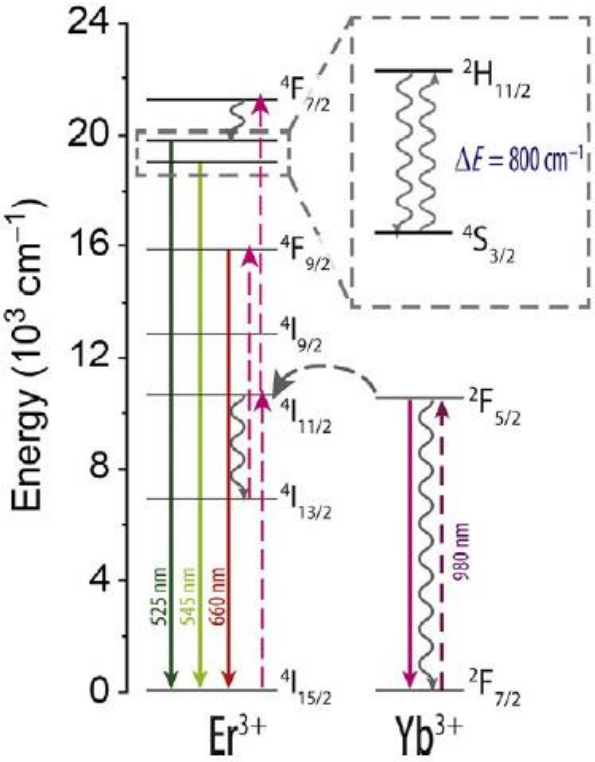
A razão de intensidade entre as bandas das duas transições, chamado de parâmetro termométrico (Δ), então, é descrito por:

$$\Delta = \frac{I_{02}}{I_{01}} = Bexp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)$$

Em que B é uma constante que depende da degenerescência dos dois estados excitados, da taxa de emissão espontânea total, da razão de desdobramento das transições relativas ao estado fundamental e da frequência angular das transições (BALABHADRA *et al.*, 2017).

O exemplo mais comum deste tipo de termômetro primário são os materiais co-dopados com os íons Er^{3+}/Yb^{3+}, embora haja outros trabalhos com íons diferentes (Tm^{3+}, Ho^{3+}, Dy^{3+}, Eu^{3+}, etc.). Neste caso, o parâmetro termométrico é obtido a partir das transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+}. Os estados $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ são energeticamente próximos, com uma diferença de energia de aproximadamente 800 cm^{-1}, que permite que o estado $^2H_{11/2}$ seja populado a partir do estado $^4S_{3/2}$ por meio de agitação térmica. A Figura 15 mostra o digrama de energia parcial com enfoque nos dois estados termicamente acoplados.

Figura 15. Diagrama de energia parcial dos níveis dos íons Er^{3+}/Yb^{3+} usados para termometria.



Fonte: BRITES *et al.* (2016).

A comparação entre a performance dos termômetros é quantificada a partir de alguns parâmetros, independentemente de sua natureza: sensibilidade térmica relativa, incerteza da temperatura, resolução espacial e temporal e repetibilidade e reprodutibilidade (BRITES *et al.*, 2016).

A sensibilidade térmica indica a variação relativa de Δ por mudança no grau de temperatura, definido por:

$$S_r = \frac{1}{\Delta}\left|\frac{\delta\Delta}{\delta T}\right|$$

A incerteza da temperatura (δT) é a menor diferença na temperatura que pode ser detectada em uma dada medida. Também é chamada de resolução da temperatura. É dada por:

$$\delta T = \frac{1}{S_r}\frac{\delta\Delta}{\Delta}$$

Em que $\delta\Delta$ é a incerteza na determinação de Δ.

A repetibilidade refere-se à variação na repetição das medidas feitas sob condições idênticas e reprodutibilidade, por outro lado, refere-se à variação na medida sob diferentes condições, como por exemplo, diferentes instrumentos, diferentes métodos, diferentes observadores, entre outros (BRITES *et al.*, 2016).

Neste trabalho, serão estudados todos estes parâmetros para avaliação dos tantalatos e niobatos de ítrio dopados com íons Er^{3+}/Yb^{3+} como termômetros primários.

1.3 Matrizes escolhidas

As propriedades luminescentes dos íons TR dependem do ambiente químico: dos modos vibracionais da matriz, do índice de refração, da estrutura e de como esses íons estão distribuídos na matriz hospedeira (sítios de simetria e distância entre os íons terras raras). Para isso, a escolha dessa matriz é muito importante, pois é necessário que ela possua uma alta estabilidade química, baixa energia de fônon (para que não haja decaimento não radiativo por relaxação multifônica) (ZHOU *et al.*, 2015), transparência na região de absorção e emissão, elevado índice de refração, elevada solubilidade ou boa distribuição de íons terras raras, apresentando, portanto, aspectos favoráveis aos processos de conversão ascendente de energia.

Materiais inorgânicos têm sido extensivamente usados como matrizes hospedeiras para íons lantanídeos. Matrizes compostas de óxidos metálicos (M_xO_y) são amplamente

empregadas para este propósito por apresentarem variadas estruturas, serem química e termicamente estáveis, exibirem ampla transparência nas regiões de UV, visível e IV, possuírem alto índice de refração, baixa energia de fônon e favorecerem a solubilidade de íons TR, entre outras propriedades, as quais possibilitam a aplicação destes materiais em Fotônica em larga escala (RAO, 1989; KANKE e NAVROTSKY, 1998; DE LA ROSA-CRUZ *et al.*, 2004).

O óxido de tântalo (Ta_2O_5) tem propriedades compatíveis com essas condições, pois tem estabilidade química, alto índice de refração (n~2,15), energia de fônon relativamente baixa (700 cm^{-1}) e transparência em uma ampla janela espectral (incluindo regiões do visível e do infravermelho próximo) (CARDOSO *et al.*, 2016). O óxido de nióbio (Nb_2O_5) também possui resistência mecânica, elevados índices de refração, estabilidade térmica, baixa energia de fônon e possibilidade de inserção de íons lantanídeos sem grandes distorções na rede cristalina (PEREIRA, 2016). Além disso, com o ítrio presente nesta estrutura, pode haver não só a incorporação de íons ativos na matriz, como também pode ocorrer uma substituição do ítrio por estes outros elementos, tais como outros íons terras raras (Eu^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, entre outros) (MURESAN *et al.*, 2016). Essa substituição acontece mais facilmente pois são elementos que possuem propriedades físico químicas semelhantes, inclusive o raio iônico que eles têm. Quando analisados todos esses parâmetros para o tantalato de ítrio, podemos considerá-lo como uma matriz hospedeira favorável a íons ativos espectroscopicamente (WALASEK *et al.*, 2007).

Estruturas cristalinas derivadas da fluorita (CaF_2) têm recebido atenção considerável e estão sendo amplamente utilizadas como matrizes para os íons TR (MICHEL *et al.*, 1976; ROSSELL, 1979b; a; KRIVOVICHEV, 1999; DOI *et al.*, 2009; HINATSU *et al.*, 2009; PAYNE *et al.*, 2013; SIQUEIRA *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2014; FRANCIS *et al.*, 2016), como por exemplo as estruturas do tipo pirocloro, weberita e a própria fluorita (cúbica).

A estrutura da fluorita cúbica tem composição geral de M_4O_8 por célula unitária, sendo M um metal tetravalente. Compostos derivados da estrutura fluorita têm ganhado interesse crescente: muitos materiais podem ser sintetizados por substituição dos cátions M^{4+} por íons de diferentes valências. Estas substituições geram vacâncias de oxigênio por compensação de carga (SICKAFUS *et al.*, 2007; CAI e NINO, 2009; FRANCIS *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014), que são defeitos intrínsecos de cada material, ou seja, essas

vacâncias de oxigênio não são produzidas devido à fatores externos como a dopagem (RODRIGUES, 2012).

Compostos de fórmula geral $A_2M_2O_7$ (A=TR e M=Ti, Sn, Zr, Hf) são classificados como óxidos com estrutura relacionada à fluorita (MCCAULEY e HUMMEL, 1973). Dependendo da razão entre os raios iônicos de A^{3+} e M^{4+} (r_A/r_M), o composto geralmente cristaliza como estrutura fluorita (para razões menores) ou pirocloro (para razões maiores) (STANEK *et al.*, 2009). Para esta última estrutura citada, M^{4+} e A^{3+} estão coordenados a seis e oito átomos de oxigênio, respectivamente (SUBRAMANIAN *et al.*, 1983). A substituição introduz duas vacâncias de oxigênio para compensar a carga. As estruturas pirocloro e weberita (outro tipo de estrutura cristalina com a mesma estequiometria que a estrutura pirocloro -$A_2M_2O_7$), são superestruturas relacionadas a fluorita ânion-deficiente (CAI e NINO, 2009). Somente poucos trabalhos recentes sobre estruturas relacionadas à fluorita dopadas com alta concentração de íons TR foram publicadas até o momento (POKHREL *et al.*, 2017; WAHID *et al.*, 2017).

Compostos ternários de TR (TR_3MO_7) também são estruturas relacionadas à fluorita e tem estrutura parecida com a weberita, da qual deriva, porém as substituições são diferentes. Os quatro íons M^{4+} da célula unitária da fluorita são substituídas por três íons TR^{3+} e por um íon M^{5+} (M = Nb, Ta, Sb, Ru, Ir, Os, Re, etc.) e uma vacância de oxigênio aparece por célula de fluorita (CAI e NINO, 2009; HINATSU *et al.*, 2009). As diferenças significativas entre os raios iônicos dos íons TR^{3+} e M^{5+} levam à um ordenamento no sítio do metal e assim a vacância de oxigênio é gerada no sítio do ânion (HINATSU *et al.*, 2009; SIQUEIRA *et al.*, 2013). Esta estrutura exibe configurações diferentes para os íons TR^{3+}, íons coordenados a sete ou oito oxigênios que se encontram em cadeias paralelas com MO_6 (CAI e NINO, 2009).

Dependendo dos íons TR^{3+} e M^{5+}, a estrutura e o grupo espacial no qual o composto TR_3MO_7 cristaliza varia e muitas modificações polimórficas podem ser obtidas baseado apenas nas condições do processo de cristalização (SIQUEIRA *et al.*, 2014). As propriedades magnéticas de materiais derivados da estrutura da fluorita estão sendo bastante estudados e sua alta versatilidade foi demonstrada por suas aplicações em diferentes áreas (HARADA e HINATSU, 2001; WAKESHIMA *et al.*, 2004; DOI *et al.*, 2009; HINATSU *et al.*, 2009; WAKESHIMA e HINATSU, 2010; HINATSU e DOI, 2013).

1.3.1 Tantalato de Ítrio

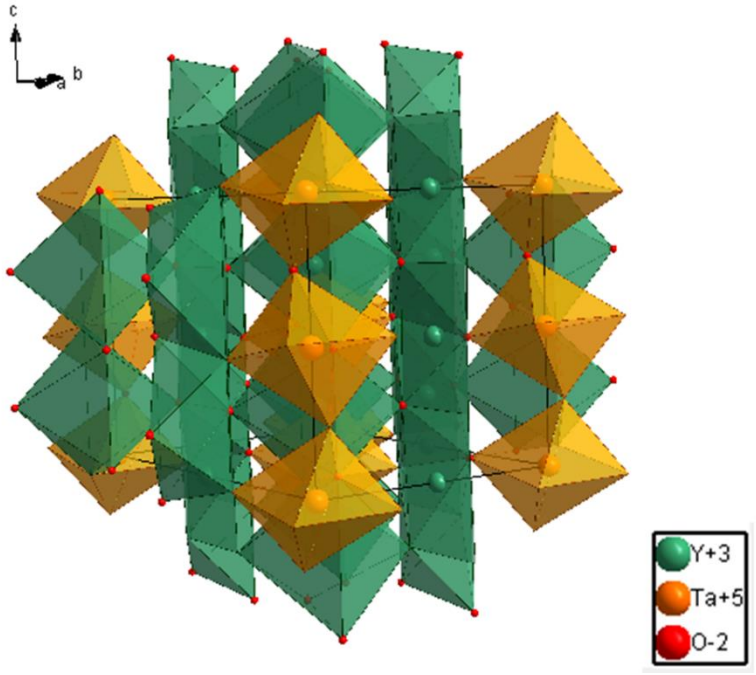
De acordo com Yokogawa *et al.*, o diagrama de fases do sistema Y_2O_3-Ta_2O_5 apresenta quatro tipos de fases cristalinas diferentes para os tantalatos de ítrio. Os diferentes polimorfos são: $YTaO_4$, YTa_3O_9, YTa_7O_{19} e Y_3TaO_7 (YOKOGAWA e YOSHIMURA, 1991). Mesmo com o número de estudos sobre materiais de formula geral TR_3MO_7 (TR= íons terras raras e M=Ta, Nb ou Sb) crescente (DU *et al.*, 2013; SIQUEIRA *et al.*, 2013; FRANCIS *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014; FRANCIS *et al.*, 2016), poucos trabalhos tem explorado o composto Y_3TaO_7. Em 1979, Rossell foi o primeiro a reportar esta fase cristalina (ROSSELL, 1979b; a). A escassez de informações a respeito do composto Y_3TaO_7 na literatura culmina em desacordos sobre o grupo espacial correspondente e outras características estruturais. Siqueira *et al.* (SIQUEIRA *et al.*, 2013) reportou em detalhes sobre as divergências com relação à definição do grupo espacial dos materiais Ln_3MO_7 (M = Nb, Ta ou Sb).

Rossell et al. (ROSSELL, 1979b; a) reportou que esta fase Y_3TaO_7 cristaliza em uma estrutura ortorrômbica, de grupo especial $C222_1$ e dimensões da célula unitária iguais a a = 10.476, b = 7.424 e c = 7.452 Å, que é uma fase relacionada à fluorita (ROSSELL, 1979a). Yokogawa *et al.* (YOKOGAWA *et al.*, 1987) explicou das diferenças nos tipos de estrutura para íons terras raras maiores (por exemplo, La^{3+}), que formam uma estrutura tipo weberita, ortorrômbica. Para íons menores e mais pesados (como Ho^{3+}), a estrutura formada é uma weberita cúbica. Como o íon Y^{3+} é um íon com raio iônico de tamanho médio, a estrutura do tantalato de ítrio corresponde à uma estrutura ortorrômbica relacionada à fluorita. Francis, Du e Wakeshima (WAKESHIMA *et al.*, 2004; DU *et al.*, 2013; FRANCIS *et al.*, 2016) também descreveram esta fase cristalina como sendo de grupo espacial $C222_1$. Abe *et al.* (ABE *et al.*, 2006) classificou Y_3TaO_7 como uma estrutura de fluorita cúbica. No entanto, Fu et al (FU e IJDO, 2009), reportaram um outro grupo espacial para os compostos Y_3MO_7 (M=Ta, Sb) como sendo mais adequado para descrever suas estruturas.

De acordo com Fu *et al*. (FU e IJDO, 2009), a melhor forma de descrever o grupo espacial da fase Y_3TaO_7 é o *Ccmm* ao invés de seu subgrupo $C222_1$. Os parâmetros da célula unitária do grupo *Ccmm* são relacionados ao da fluorita cúbica ($a_{fluorita\ cúbica}$ = 5.3 Å), em que a relação é a = $2a_{fc}$, b = $\sqrt{2}a_{fc}$ e c = $\sqrt{2}a_{fc}$ para a estrutura cristalina

Y_3TaO_7. Os valores numéricos da célula unitária são a = 10.486, b = 7.426 e c = 7.448 Å. A célula unitária desta matriz está apresentada na Figura 16.

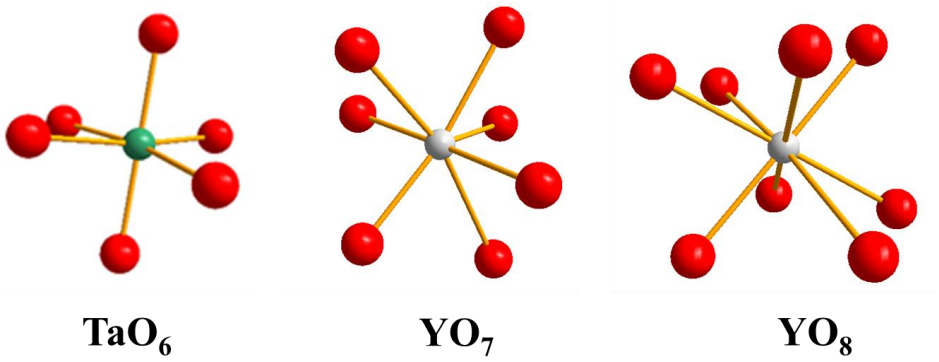
Figura 16. Célula unitária da estrutura cristalina Y_3TaO_7.



Fonte: Autora (F.H. Borges)

Esse tipo de estrutura apresenta cada átomo de tântalo coordenado a seis átomos de oxigênio, formando cadeias de octaedros TaO_6, que são mais simétricos no grupo espacial *Ccmm* do que no grupo espacial $C222_1$. As distâncias da ligação Ta-O também refletem de forma mais satisfatória a realidade no grupo *Ccmm*. O átomo de ítrio pode ser encontrado coordenado a sete (YO_7) ou a oito átomos de oxigênio (YO_8), gerando cadeias paralelas de YO_7 e YO_8. O íon Y^{3+} de coordenação iguais a 7 e 8 são arranjados como um cubo deformado faltando um oxigênio e um cubo levemente deformado, respectivamente (FU e IJDO, 2009). Os sítios de simetria destas amostras estão apresentados na Figura 17. Mesmo em literatura recente, ambos os grupos espaciais *Ccmm* e $C222_1$ são usados para descrever os compostos Y_3TaO_7, o que mostra que a definição da estrutura cristalina dos tantalatos ainda é bastante controversa. Nos últimos anos, tem sido reportado o uso do composto Y_3TaO_7 como um fotocatalisador (ABE *et al.*, 2004; ABE *et al.*, 2006) e como um material magnético, optoeletrônico (FRANCIS *et al.*, 2016) e fotoluminescente.

Figura 17. Sítios de simetria dos átomos de Ta e Y na matriz Y_3TaO_7.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Por outro lado, a estrutura cristalina $YTaO_4$ tem sido investigada desde 1962 (KELLER, 1962). Três fases cristalinas diferentes são reportadas para $YTaO_4$. A fase tetragonal (T) é formada em altas temperaturas, é chamada de estrutura scheelita, com grupo espacial $I4_1/a$. Há duas fases monoclínicas, uma chamada de fergusonita (M), de grupo espacial *I2/a* e outra chamada de fase M', de grupo espacial *P2/a*, que é formada abaixo de 1400 °C (WOLTEN, 1968; BRIXNER e CHEN, 1983; BRIXNER, 1987; ISSLER e TORARDI, 1995; SIQUEIRA e DIAS, 2014). A transformação da fase M' para a fase T ocorre em, aproximadamente, 1450 °C e depois, através do resfriamento da fase T, a fase M é obtida (ISSLER e TORARDI, 1995).

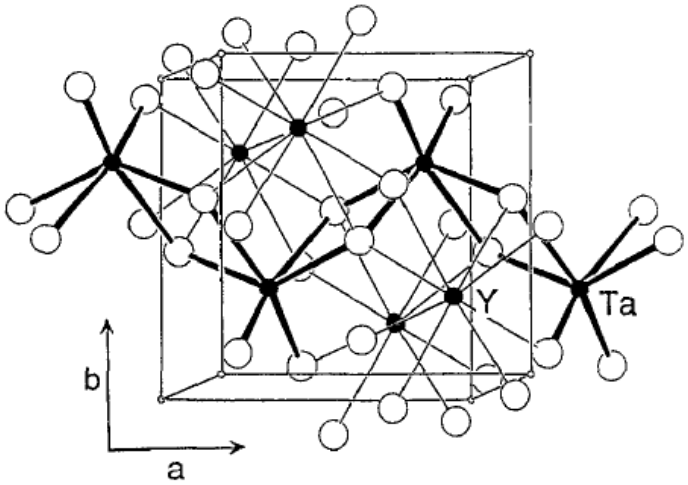
Na estrutura M'-$YTaO_4$ o átomo de Ta está coordenado com seis átomos de oxigênio, sendo duas ligações Ta-O mais longas (2,23 Å) e quatro destas ligações mais curtas (1,86 e 1,95 Å), arranjados em um octaedro distorcido (BRIXNER e CHEN, 1983). Estas unidades TaO_6 se ligam uma na outra compartilhando arestas formando colunas de octaedros. Os átomos de ítrio são coordenados a oito átomos de oxigênio e há uma interconexão destes com as cordas de Ta-O (ISSLER e TORARDI, 1995) e cada célula unitária de M'-$YTaO_4$ possui dois átomos de Y (BRIXNER e CHEN, 1983). A Figura 18 apresenta a célula unitária desta matriz.

Na estrutura tipo M o átomo de Ta está coordenado a quatro átomos de oxigênio e a distância média das ligações Ta-O na estrutura tipo M é maior do que na estrutura tipo M'. Deste fato decorre em diferenças significativas nas propriedades luminescentes destes materiais. Como Li constatou para os compostos M-$GdTaO_4$ e M'-$GdTaO_4$, por exemplo, a banda de transferência de carga observada no espectro de excitação apresentava um deslocamento para maiores energias na fase M' em relação a fase M. A

banda de transferência de carga no grupo TaO_4^{3-} se dá pela transferência de um elétron 2p de O^{2-} para um orbital 5d vazio de Ta^{5+} e quanto menor a distância das ligações Ta-O, maior a diferença de energia entre os elétrons Ta 5d e O 2p. Assim, a banda na fase M' apresenta um deslocamento para o azul quando comparada com a banda da fase M (LI *et al.*, 2000a).

Dentre as principais aplicações da fase M'-$YTaO_4$ estão incluídas a aplicação como luminóforos em raios X para substituir $CaWO_4$ (HWANG e KIM, 2008; ZHAO *et al.*, 2017), cintiladores (VOLOSHYNA *et al.*, 2013) e como revestimento de barreira termica devido a suas propriedades ferroelásticas (FENG *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2016).

Figura 18. Célula unitária de M'-$YTaO_4$.



Fonte: (ISSLER e TORARDI, 1995).

1.3.2 Niobato de Ítrio

Dentro do grupo dos compostos ternários de TR, estão os niobatos, de estrutura RE_3NbO_7. Estes têm estrutura tipo weberita, também derivada da fluorita, com deficiência de ânions (vacâncias). Assim como os tantalatos, os niobatos também exibem modificações polimórficas conforme o tamanho do íon TR^{3+} da matriz e há muitas divergências na literatura sobre a atribuição do grupo espacial destes. Para íons TR^{3+} maiores (TR=La-Nd), a estrutura formada é ortorrômbica de grupo espacial *Pmcn*, para os íons TR^{3+} intermediários (TR=Sm-Tb), a estrutura é ortorrômbica *Ccmm* e, para os íons menores tal estrutura e para os íons menores (TR=Dy-Lu), a estrutura formada é cúbica, de grupo espacial *Fm-3m* (SIQUEIRA *et al.*, 2014). A melhor maneira de

descrever a estrutura dos niobatos de ítrio é como uma fluorita cúbica defeituosa, de grupo espacial *Fm-3m*. O parâmetro da célula unitária é a = 5,2534 Å (CAI e NINO, 2007).

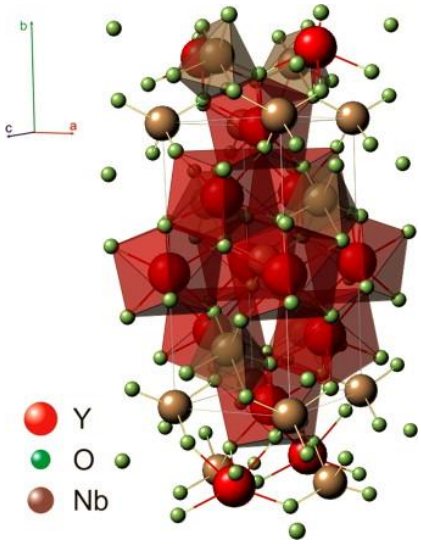
Em muitos trabalhos reportados na literatura, é observado que as palavras "desordem estrutural" sempre estão relacionadas a este composto (WALASEK *et al.*, 2007; DOI *et al.*, 2009; CHESNAUD *et al.*, 2015). Nesta estrutura, os íons Ln^{3+} e Nb^{5+} ocupam de forma aleatória os sítios do cátion no centro de um cubo em uma proporção de 3:1. Além disso, existe uma vacância de oxigênio a cada oito átomos de oxigênio que estão nos cantos do cubo ao redor do metal. Essa distribuição não é regular ou ordenada e as vacâncias ficam preferencialmente localizadas em torno do sítio do cátion.

A existência destas vacâncias de oxigênio por causa da desordem no sítio do cátion tem sido a razão pela qual muitos pesquisadores têm se dedicado à pesquisa destes compostos, pois confere propriedades interessantes a estes materiais, como por exemplo, que exibem uma condutividade do íon oxigênio significativa (LÓPEZ-CONESA *et al.*, 2013; CHESNAUD *et al.*, 2015) (em uma ampla faixa de pressão parcial de oxigênio). Além disso, parece ser uma matriz com potencial de apresentar conversão ascendente de energia eficiente (WALASEK *et al.*, 2007). Ainda, esta é uma matriz muito estável a altas temperaturas e em atmosfera oxidante ou redutora (LÓPEZ-CONESA *et al.*, 2013).

Outro composto que é formado a partir do sistema Y_2O_3-Nb_2O_5 é o $YNbO_4$. Para este material são reportadas duas fases cristalinas. A primeira é conhecida como fase scheelita tetragonal (fase T), formada a maiores temperaturas e a segunda é fase fergusonita monoclínica (fase M), formada em temperaturas menores. A transição das duas fases ocorre de forma reversível em uma faixa de 500 a 800 °C (HIRANO e ISHIKAWA, 2016).

Na fase M, mais comumente estudada, pertence ao grupo espacial *C2/c*. Os átomos de Y estão coordenados a 8 átomos de oxigênio em um cubo distorcido com uma distância de ligação Y-O média de 2,35 Å. O átomo de Nb é coordenado a 6 átomos de oxigênio, duas mais longas (2,43 Å) e quatro mais curtas (1,94 e 1,83 Å) (ARELLANO *et al.*, 2010), pode ser considerado tetra-coordenado em um sítio altamente distorcido (STUBIČAN, 1964; SINGH *et al.*, 2013). A Figura 19 apresenta a célula unitária desta fase.

Figura 19. Célula unitária M-$YNbO_4$.



Fonte: ĐAČANIN *et al.* (2014).

O $YNbO_4$ é muito explorado devido à sua banda larga de emissão na região do azul (~405 nm) quando excitado em comprimentos de onda de aproximadamente 250 nm. Esta propriedade luminescente está associada à presença dos grupos NbO_4^{3-} da própria matriz, tendo origem nas transferências de carga entre Nb^{5+} e O^{2-}. Além disso, exibem boa luminescência na região do visível após excitação por raios X, o que faz estes materiais serem promissores cintiladores para aplicação na área de diagnósticos médicos.

Muitos estudos das propriedades luminescentes destes compostos dopados com diferentes íons Ln^{3+} já estão reportados na literatura. Já existem trabalhos que reportam propriedades de nanotermometria destes compostos dopados com íons Eu^{3+} e Sm^{3+}, que tem maior sensibilidade térmica para temperaturas próximas a 500 K (ĐAČANIN *et al.*, 2014) e dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} com sensibilidade térmica a 470 K (SINGH *et al.*, 2013).

1.3.3 Síntese Tantalatos e Niobatos de Terras raras

Tantalatos e niobatos de terras raras são preparados, principalmente, através da reação de estado sólido (BLASSE, 1966; LI *et al.*, 1999; WAKESHIMA *et al.*, 2004; CAI e NINO, 2007; FU e IJDO, 2009; ARELLANO *et al.*, 2010; SIQUEIRA *et al.*, 2015; FRANCIS *et al.*, 2016), em que o respectivo óxido (tântalo ou nióbio) é misturado com óxido de terra rara e em seguida calcinado a temperaturas superiores a 1000 °C com longos tempos de reação.

Várias metodologias têm sido propostas para contornar estas desvantagens, incluindo o processo hidrotermal (DU *et al.*, 2013; HIRANO e DOZONO, 2013), síntese por sais fundidos (HUO *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2017), pelo método de Pechini (WALASEK *et al.*, 2007), por ativação *mechanochemical* (MOLCHANOV *et al.*, 2004) (ĐAČANIN, *et al.*, 2014), pelo método de polimerização complexa (ABE *et al.*, 2006), co-precipitação (XIAO e YAN, 2011) e por modificações durante a reação de estado sólido (e.g., usando um agente de fluxo) (HWANG e KIM, 2008; HRISTEA *et al.*, 2009; ARELLANO *et al.*, 2010; NAZAROV, 2010; KARSU *et al.*, 2011; AYVACıKLı *et al.*, 2012). Outro problema que precisa ser contornado em relação aos tantalatos é a dificuldade de obter uma única fase pura por meio destas rotas sintéticas, já que este composto tende a assumir diferentes polimorfos (SIQUEIRA e DIAS, 2014).

Neste trabalho, é reportado a síntese de tantalatos e niobatos de ítrio por meio de outra rota sintética, preparando os materiais pelo método sol-gel. Por meio deste, foi possível obter os materiais requeridos com sucesso, oferecendo vantagens em relação à outros tipos de reações, já que a reação se deu em temperatura ambiente.

1.3.4 Dopagem

As propriedades de compostos no estado sólido são determinadas pela sua estrutura cristalina e suas ligações. Assim, defeitos na estrutura dos sólidos influenciam significativamente diversas propriedades físico-químicas dos materiais como as eletrônicas, ópticas e magnéticas. Estes defeitos são chamados de defeitos extrínsecos, e podem ser de diferentes tipos, como por exemplo, um átomo da matriz que está faltando (vacâncias) ou pode ser um átomo de um elemento diferente (dopantes ou impurezas) (ISSLER e TORARDI, 1995; CHEN e WANG, 2013).

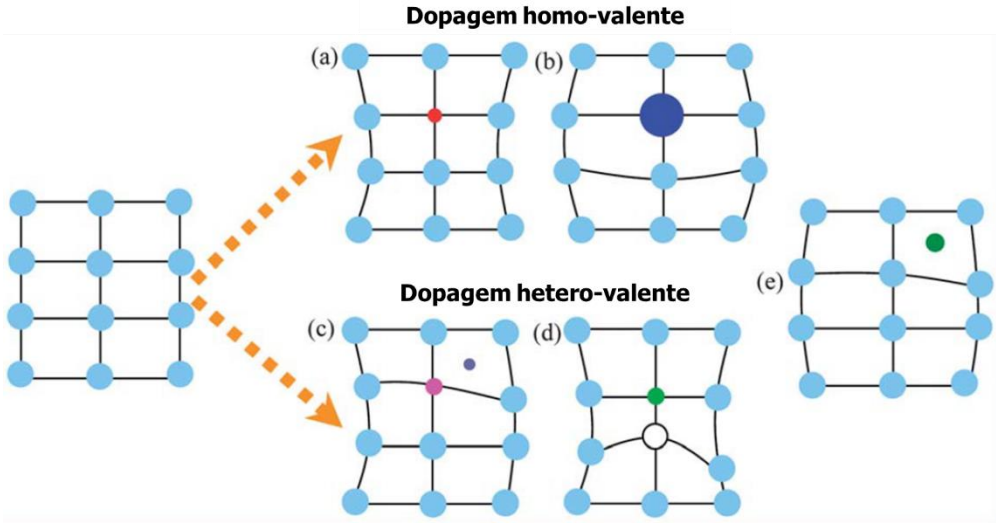
A incorporação intencional de impurezas, ou seja, introdução de íons dopantes na rede cristalina, tem sido amplamente usada para controlar as propriedades do material, Tem sido observado como a dopagem exerce uma grande influência na nucleação e no crescimento de diversos nanomateriais, ou seja, é um respaldo fundamental para mostrar como a presença de dopantes podem modificar a estrutura cristalina, transição de fase, o tamanho, a forma e a configuração eletrônica dos nanocristais (CHEN e WANG, 2013).

Os compostos dopados com metais de transição e com íons TR são os que merecem maior destaque neste sentido. Muitas das propriedades luminescentes do material advêm da incorporação destes dopantes na estrutura. Um exemplo clássico disto

é o rubi ($Al_2O_3:Cr^{3+}$). A alumina em sua forma pura é incolor, mas a presença de uma pequena quantidade de íons Cr^{3+} inseridos na matriz dá a cor vermelha ao material.

Os principais casos de dopagem estão esquematizados na Figura 20 a seguir. O caso mais comum de dopagem é aquele em que os íons dopantes têm valência igual aos íons da matriz (homo-valente) e que tenham raios iônicos similares. Assim, a mudança que acontecerá na matriz será apenas de contração ou expansão da rede cristalina, dependendo se o íon dopante tem raio maior ou menor que o íon substituído. Em casos de dopagem hetero-valente, ou seja, com valências diferentes entre os íons dopantes e os da matriz, a mudança na rede cristalina é mais complexa, já que podem ser criadas vacâncias extras ou íons intersticiais durante a nucleação e o crescimento, devido a compensação de carga. Também há a possibilidade de os íons dopantes serem incorporados em posições intersticiais.

Figura 20. Esquematização das mudanças na rede cristalina pela substituição de (a) um íon menor ou (b) um íon maior homo-valente; pela combinação de substituição com um íon dopante hetero-valente e (c) a ocupação intersticial de um íon extra ou (d) vacância para compensação de carga; (e) pela ocupação intersticial por um íon dopante menor.



Fonte: Adaptado de CHEN e WANG (2013).

As concentrações de dopantes podem ser pequenas ou podem chegar até mais que 50 %, em alguns casos, em que acaba sendo formadas soluções sólidas. O dopante pode ser parcial ou totalmente solúvel na rede da matriz, formando uma solução sólida e estabilizando uma fase cristalina. Sendo assim, as propriedades de uma solução sólida podem ser manipuladas para aplicações específicas.

Como já foi dito, a escolha do dopante é baseada em similaridades entre os dopantes e os íons da rede, como raio iônico, valência e propriedades químicas (RANI *et al.*, 2004; SETIAWATI e KAWANO, 2008; CHEN e WANG, 2013). No caso do presente trabalho, foram utilizados como íons dopantes os íons TR com valência 3+, igual ao do íon Y^{3+} da matriz que serão substituídos. Além disso, o raio iônico destes elementos é muito similar ao do Y^{3+}, como pode ser visto na Figura 6. Neste sentido, a dopagem com íons Ln^{3+} na matriz de tantalato de ítrio foi usada não só para estudo das propriedades luminescentes, mas também para melhor controle da estrutura cristalina. Este fato é importante, uma vez que existe uma grande dificuldade de obtenção de uma fase pura de tantalato de ítrio já que apresenta polimorfismo, como reportado na literatura em trabalhos usando outras metodologias de síntese (YOKOGAWA e YOSHIMURA, 1991; SIQUEIRA e DIAS, 2014).

Alguns trabalhos sobre materiais de estrutura relacionada à fluorita dopadas com TR^{3+} e têm mostrado que os íons TR^{3+} são consideravelmente solúveis nestas matrizes. Além de zirconatos e hafnatos (POKHREL *et al.*, 2017; WAHID *et al.*, 2017), já existem trabalhos com alta concentração de TR^{3+} em tantalatos, niobatos e antimonatos (FRANCIS *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014; FRANCIS *et al.*, 2016).

1.4 Processo Sol-gel

O processo sol-gel tem sido amplamente empregado como rota sintética de materiais inorgânicos nas últimas décadas. Este método oferece diversas vantagens frente a outros, pois possibilita a formação de sistemas multi-componentes homogêneos que podem ser facilmente obtidos e controlados em nível molecular a partir de reações de hidrólise e condensação de precursores em solução. Em geral, o processo envolve baixo custo e as temperaturas utilizadas na síntese dos materiais é mais baixa do que as exigidas para outros métodos tradicionais, como por exemplo, a reação de estado sólido.

Pode-se definir um “sol” como uma dispersão de partículas coloidais sólidas de dimensões nanométricas em um fluido e o “gel” como o sistema de uma estrutura rígida destas partículas coloidais (ou cadeias poliméricas) que contém solvente em seus interstícios (HIRATSUKA *et al.*, 1995; AQUINO, 2013). Este processo pode ocorrer em água ou em solventes orgânicos e os precursores mais utilizados são sais inorgânicos e alcóxidos metálicos. Reações de hidrólise e condensação ocorrem através de mecanismos

de substituição nucleofílica que resultam na formação do sol e que, por interações fracas se converte em uma rede integrada, o gel (SAMIEY *et al.*, 2014).

A versatilidade do método sol-gel está diretamente relacionada com a taxa de hidrólise e condensação, que são controladas a partir de parâmetros de síntese, tal como temperatura, quantidade de água, forma de homogeneização, pH da solução, concentração dos reagentes, utilização ou não de agentes complexantes, pode definir a nano e microestrutura dos materiais coloidais formados no início do processo de hidrólise e condensação, etc. Portanto, pode-se controlar a estrutura final dos materiais, permitindo a obtenção destes com diferentes morfologias. A Tabela 1 mostra os diferentes produtos que podem ser obtidos através da diferença no controle das taxas de hidrólise e condensação.

Tabela 1. Produtos obtidos de acordo com a taxa relativa de hidrólise e condensação.

Taxa de Hidrólise	Taxa de Condensação	Resultado
Lenta	Lenta	Colóides/sóis
Rápida	Lenta	Géis poliméricos
Rápida	Rápida	Géis coloidais ou precipitado gelatinoso
Lenta	Rápida	Precipitação controlada

Fonte: Adaptado de LIVAGE *et al.* (1988).

Os alcóxidos metálicos são bastante utilizados como precursores na rota sol-gel, pois são reagentes de levada pureza, alto rendimento, seletividade na síntese, possibilidade de agregar grupos funcionais e alta reatividade (AQUINO, 2013). Porém, além de terem um custo maior, estes compostos são muito reativos com a umidade do ar e hidrolisam rapidamente. Para poder controlar melhor a hidrólise, alguns recursos são empregados, tais como manipular o composto em câmara seca, utilizar agentes estabilizadores, solventes, entre outros (LIVAGE *et al.*, 1988).

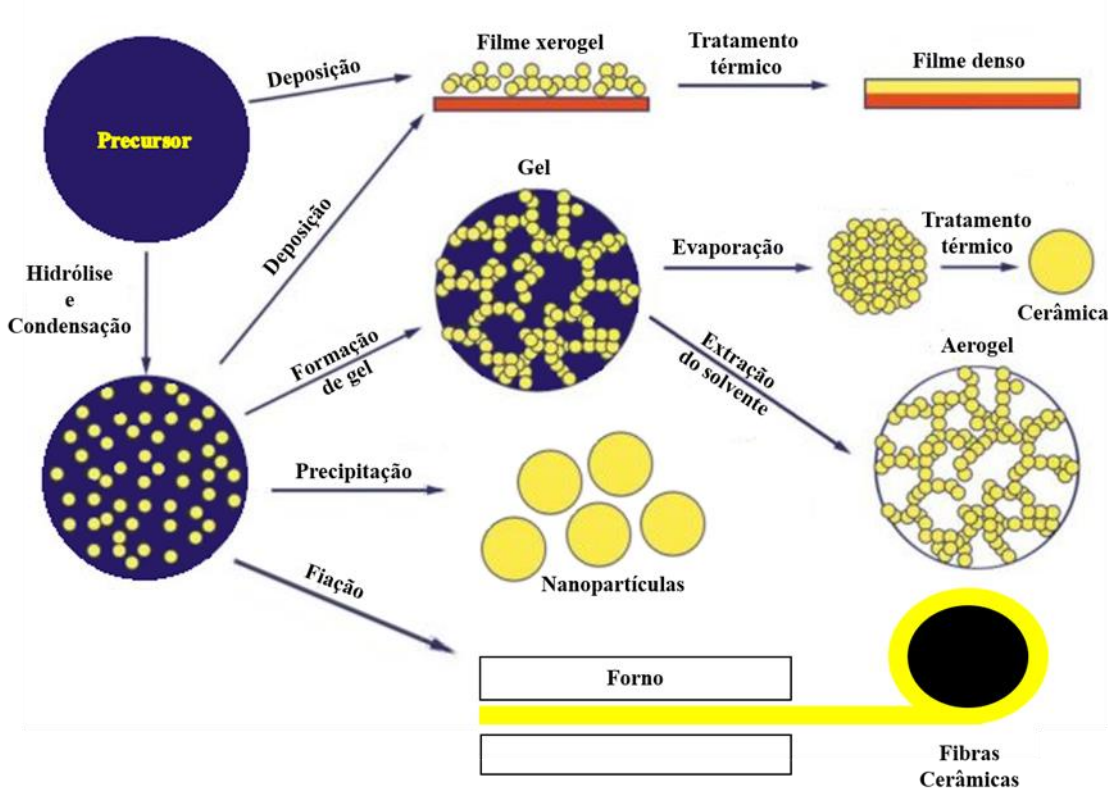
O valor de pH do meio em que a hidrólise dos alcóxidos ocorre resulta em processos bem diferentes. Sob condições de catálise ácida, a cinética do processo de hidrólise é lenta e o material tende a formar cadeias poliméricas, formando uma estrutura final de baixo volume de poros e maior densidade. Em catálises alcalinas, os ligantes hidroxo são desprotonados e formam espécies altamente nucleofílicas, como mostrado a seguir

(BRINKER e SCHERER, 1990). A cinética de condensação aumenta em relação a cinética de hidrólise e a adição de base forte faz com que a reação seja direcionada para o meio ao invés das extremidades das cadeias, gerando estruturas mais ramificadas e espécies mais compactas.

$$M-OH + :B \longrightarrow M-O^{-} + BH$$

Como foi discutido, o processo sol-gel é um método bem versátil, em que diferentes produtos são formados, como por exemplo, partículas, filmes, ceramicas, fibras, vidros, xerogéis, aerogéis, entre outros. A Figura 21 apresenta alguns produtos obtidos por diferentes rotas do processo sol-gel.

Figura 21. Algumas rotas de processo sol-gel e respectivos produtos obtidos.



Fonte: Adaptado de SAMIEY *et al.* (2014).

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é a preparação de materiais nanoestruturados luminescentes de tantalatos e niobatos dopados com íons TR através de novas rotas sintéticas, utilizando a metodologia sol-gel e precursores alcóxidos. As propriedades morfológicas, estruturais e espectroscópicas destes materiais foram a base do estudo realizado, a fim de avaliar o desempenho dos materiais e aprimorá-los para aumentar seu potencial de aplicação tecnológica.

Os objetivos específicos são:

- Preparação de tantalatos e niobatos de terras raras com diferentes concentrações de íons TR ativos (Eu^{3+}, Er^{3+}, Er^{3+}/Yb^{3+})
- Estudo sistemático correlacionando-se as propriedades estruturais, vibracionais e morfológicas dos materiais com as propriedades espectroscópicas
- Estudos espectroscópicos dos materiais dopados com íons Eu^{3+}, utilizando-os como sondas estruturais e avaliando o efeito destes quando inseridos na matriz, utilizando diferentes concentrações
- Estudo espectroscópico de luminescência no infravermelho próximo dos materiais dopados com íons lantanídeos de diferentes composições e dopagens
- Estudos de processos de conversão ascendente de energia. Analisar efeito de co-dopagem, composição da matriz e demais parâmetros de síntese nos mecanismos de emissão e de transferência de energia.
- Estudo dos materiais dopados com íons Er^{3+}/Yb^{3+} como nanotermômetros primários.
- Quantificação da emissão (rendimento quântico);
- Preparação de nanopartículas (<100 nm) a base de tantalatos e niobatos a partir de rotas alternativas de síntese.

Capítulo 3

Parte experimental

3. Parte experimental

3.1 Síntese de Tantalatos/Niobatos de ítrio puro e dopados com íons Ln^{3+}

Todos os compostos (dopados com íons Ln^{3+} ou não) foram preparados pelo método sol-gel. Etóxido de tântalo/nióbio (Sigma-Aldrich, 99,98%) e $Y(NO_3)_3$ (Sigma-Aldrich, 99,8%) foram utilizados como precursores. Em um béquer de 25,0 mL foram adicionados 1,81 mL de 2-etoxietanol (Sigma-Aldrich, 99%), 0,7 mmol (182 μL) de etóxido de tântalo/nióbio, 0,7 mmol $Y(NO_3)_3$, $LnCl_3$ ou $Ln(NO_3)_3$ e etanol. Os volumes utilizados dos nitratos e cloretos de TR foram calculados de acordo com a concentração desejada. O conteúdo deste béquer foi adicionado a um segundo béquer contendo de 10 mL de uma solução etanólica básica, sendo a proporção 9:1 etanol/hidróxido de amônio (v/v) e a concentração de NH_4OH de 0,56 mol L^{-1}. A mistura permaneceu sob agitação durante 1h, a temperatura ambiente, e então o sólido foi lavado com etanol, centrifugado e seco a 60 °C por 24h.

As soluções de $LnCl_3$ ou $Ln(NO_3)_3$ foram preparadas a partir da dissolução dos óxidos precursores de cada íon Ln^{3+} (Ln_2O_3) em ácido (HCl ou HNO_3). Em seguida, o excesso de ácido e água foram eliminados aos poucos em ~80 °C, sob agitação. Foi adicionado etanol anidro até que se completasse o volume para se obter uma solução estoque de 0,1 mol L^{-1}.

A quantidade de íon dopante adicionada à primeira solução foi calculada de forma a estar relacionada com à quantidade molar total da soma de Y+Ta(Nb). A Tabela 2 lista as amostras preparadas, bem como as concentrações de cada íon Ln. Todas as amostras foram tratadas termicamente a 900 e a 1100 °C por 2h com rampa de aquecimento de 5 °C/min.

Tabela 2. Listagem e designação das amostras de tantalatos e niobatos de ítrio dopados com íons Ln^{3+} e respectiva concentração

Tantalatos de ítrio (Y_3TaO_7/$YTaO_4$)	**Concentração Ln^{3+} (% em mol)**	**Nome das amostras**
Eu^{3+}	0,1	S01
	0,5	S05
	1,0	S1
	2,0	S2
	5,0	S5
	7,0	S7
	10,0	S10
	15,0	S15
	20,0	S20
	30,0	S30
	50,0	S50
Er^{3+}	0,5	E05
	1,0	E1
	2,0	E2
	5,0	E5
Er^{3+}/Yb^{3+}	0,5/1,5	E05Y
	1,0/3,0	E1Y
	2,0/6,0	E2Y
	5,0/15,0	E5Y
Niobatos de ítrio (Y_3NbO_7/$YNbO_4$) Er^{3+}/Yb^{3+}	0,5/1,5	YN01

Fonte: Autora (F. H. Borges)

3.2 Caracterizações

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A estrutura cristalina dos materiais obtidos foi caracterizada por difratometria de raios X, utilizando um difratômetro Siemens-Bruker D5005 com radiação de cobre Kα, com λ = 1,5418 Å, monocromador de grafite com passo de 0,02/s numa faixa de 2θ entre 5 e 90°.

As análises de difração de raios X das amostras dopadas com íons Eu^{3+} em que se variou a temperatura de tratamento foram obtidas em um difratômetro Panalytical X'Pert PRO com ampola de cobre, com radiação de cobre Kα, com passo de 0,02/s numa faixa de 2θ entre 5 e 90°. As temperaturas variaram entre 600 a 1300 °C, obtendo os difratogramas a cada 50 °C, em que a amostra permanecia na temperatura de análise por 30 minutos. Essas medidas foram feitas na Universidade de Aveiro, Portugal.

3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-100CX II 100 kV. As amostras na forma de pó foram dispersadas em etanol e depositado em grades de cobre recobertas com carbono.

3.2.3 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FTIR)

As medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (em inglês, FTIR) das amostras sem dopagem e dopadas com menores concentrações de Eu^{3+} (S0-S5) foram realizadas na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} utilizando um espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21, com resolução de 2 cm^{-1}, usando pastilhas de KBr espectroscópico (Sigma-Aldrich, ≥ 99%). As demais amostras tiveram suas medidas de FTIR feitas em um espectrômetro Perfin-Elmer FT-IR Spectrum Two na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1}, usando pastilhas de KBr espectroscópico.

3.2.4 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Os espectros de espalhamento Raman das amostras sem dopagem tratadas a 900 e a 1100 °C foram realizados em um espectrômetro Micro-Raman LABRAMHR

HORIBA Jobin Yvon, na faixa entre 50 e 1400 cm^{-1}, com resolução de 0,3 cm^{-1} e laser He-Ne operando em 632,8 nm, medidas realizadas no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Como os íons Eu^{3+} presentes nas amostras S01-S50 apresentam emissão sob excitação em 632,8 nm, foram realizadas medidas de FT-Raman em um espectrômetro RAMII Bruker, na faixa entre 40 a 1200 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1}, usando um laser de Nd:YAG operando em 1064 nm com potência de 1000 mW, no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

3.2.5 Reflectância difusa

Os espectros de refletância difusa foram obtidos em um espectrômetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR na região de 250 a 600 nm, realizadas no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

3.2.6 Espectroscopia de fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência na região do visível dos materiais dopados com Eu^{3+} foram realizadas em um espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon SPEX TRIAX FLUOROLOG 3 equipado com monocromador duplo de excitação F182D e fotomultiplicadora Hamamatsu R928P não refrigerada. Para os espectros de excitação e emissão foi utilizada lâmpada contínua e para as curvas de decaimento de emissão (das amostras S01 a S5) e espectros resolvidos no tempo (amostra S15) uma lâmpada pulsada de Xe de 450 W.

As medidas de fotoluminescência na região do visível da amostra S7 a baixa temperatura foram feitas em um espectrofluorímetro Fluorolog3 Horiba Scientific (modelo FL3-2T) com um monocromador de emissão TRIAX 320, acoplado a fotomultiplicadora R928 Hamamatsu, usando um criostato de ciclo fechado de hélio com um sistema a vácuo de cerca de $5x10^{-6}$ mbar com controle de temperatura (Lakeshore 331) e resistência de aquecimento. As medidas de fotoluminescência das amostras dopadas com íons Er^{3+}/Yb^{3+} na região do infravermelho foram obtidas no mesmo equipamento, porém utilizando com detector uma fotomultiplicadora Hamamatsu H10330A. A fonte de excitação usada para medir os espectros de emissão e excitação foi uma lâmpada de Xe de 450 W e para as medidas de decaimento de emissão (para cálculo

do tempo de vida) da amostra de niobato de ítrio co-dopada com íons Er^{3+} e Yb^{3+} foi utilizada uma lâmpada pulsada Xe-Hg.

Medidas de tempo de vida na região do visível para as amostras S7-S50 e na região do infravermelho próximo para as amostras de tantalato de ítrio co-dopadas com íons Er^{3+}/Yb^{3+} foram feitas em um espectrofluorímetro Fluorolog 3 Horiba Scientific (modelo FL3-22) equipado com monocromador duplo de excitação, um monocromador duplo de emissão e fotomultiplicadora Hamamatsu R928 (visível) e H10330-75 (infravermelho próximo), tendo como fonte de excitação uma lâmpada pulsada de Xe de 450 W.

3.2.7 Rendimento quântico absoluto

As medidas de rendimento quântico absoluto de emissão foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando um sistema de medida de rendimento quântico C13534 Hamamatsu com uma lâmpada de Xe de 150 W acoplado a um monocromador e esfera integradora como câmara de amostras e dois analisadores multi-canais para detecção do sinal nas regiões do visível e do IV próximo. Para excitação em 980 nm, um laser diodo externo (FC-980-5W, CNI Lasers) foi usado. Três medidas foram realizadas para cada amostra e o valor médio foi o reportado. O método é preciso em 10%. Essas medidas foram feitas no grupo Phantom-G, no CICECO-*Aveiro Institute of Materials*, na Universidade de Aveiro, Portugal.

3.2.8 Medidas de Conversão ascendente de energia

Os espectros de conversão ascendente de energia das amostras de tantalato de ítrio dopados com Er^{3+} e co-dopados com Er^{3+}/Yb^{3+} foram obtidos no espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon SPEX TRIAX Fluorolog 3 equipado com monocromador duplo de excitação F182D e fotomultiplicadora Hamamatsu R928P não refrigerada., utilizando um laser de diodo CrystaLaser (DL980) de comprimento de onda em 980 nm com potência de 428 mW.

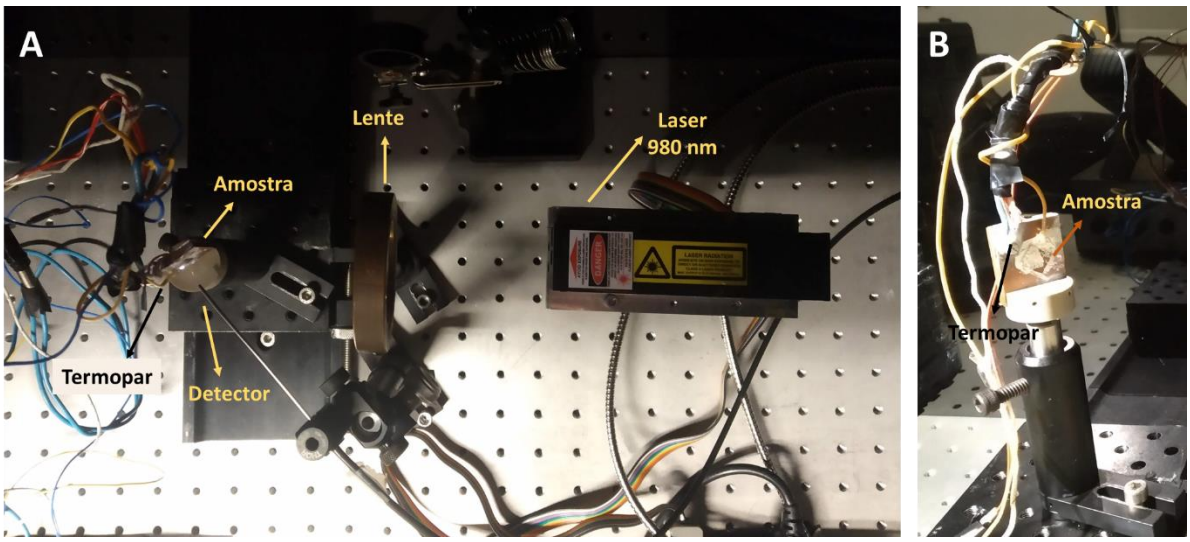
Os espectros de conversão ascendente de energia variando a potência da excitação foram obtidos à temperatura ambiente com excitação de um laser compacto de estado sólido emitindo a 980 nm (CrystaLaser DL980). Os espectros de emissão foram adquiridos por um espectrômetro portátil (Maya 2000Pro, Ocean Optical). O

espectrômetro era controlado por uma rotina de controle no MatLab© desenvolvida pelo grupo Phantom-G para obter os espectros de emissão, em um intervalo de 60 s e com um passo de 0,250 s.

Para o estudo de termometria, as amostras foram colocadas em uma pequena placa de Cu por meio de uma pasta térmica (WLP 500, Fischer Elektronik). O incremento da temperatura foi feito usando um aquecedor *thermofoil* Kapton (Minco) sob uma placa de Cu e acoplado a um controlador de temperatura (IES-RD31). A temperatura foi medida usando um termopar Barnant 100 (modelo 600-2820) com uma precisão de 0,1 K, de acordo com o fabricante.

A Figura 22 apresenta uma fotografia do sistema utilizado para obtenção das medidas de conversão ascendente de energia. Essas medidas foram feitas no grupo Phantom-G, no CICECO- *Aveiro Institute of Materials*, na Universidade de Aveiro, Portugal.

Figura 22. Fotografia do sistema utilizado para fazer as medidas de conversão ascendente de energia. (A) Sistema completo e (B) evidenciando a placa onde era colocada a amostra e o termopar em contato com a placa.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Capítulo 4

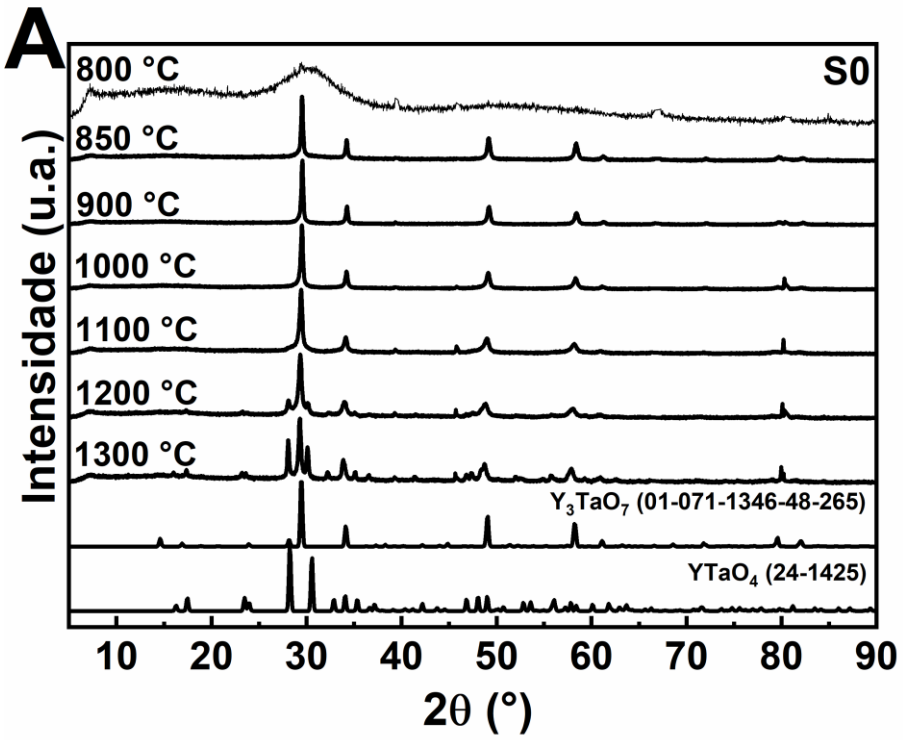
Tantalatos de ítrio dopados com íons Eu^{3+}

4. Tantalatos de ítrio dopados com íons Eu^{3+}

4.1 Propriedades estruturais

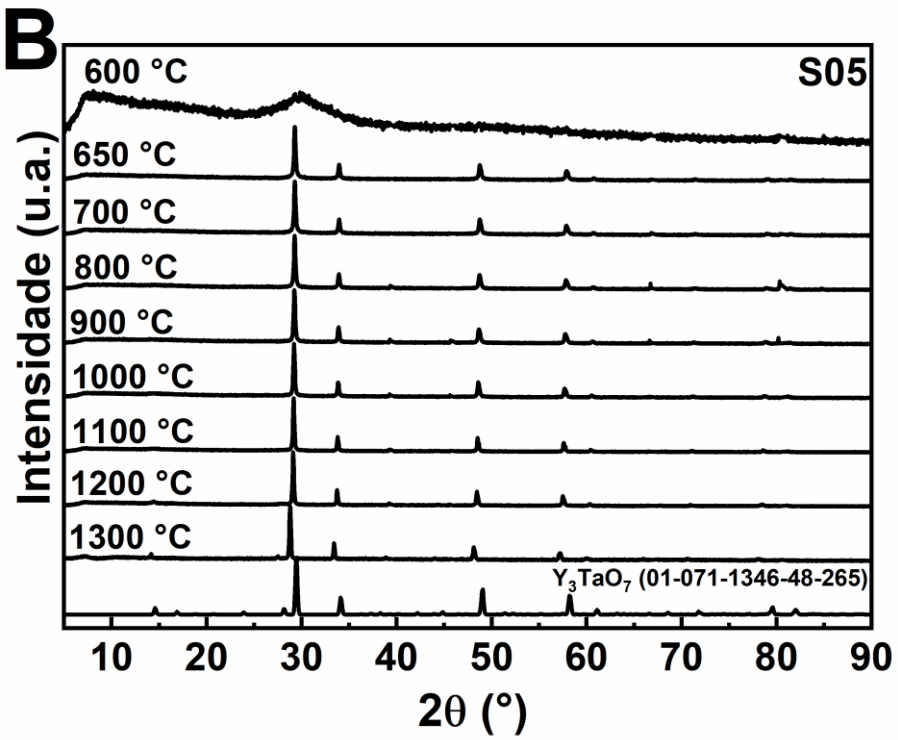
A Figura 23 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as amostras de tantalato de ítrio sem dopagem e dopadas com 0,5, 5, 10 e 20 % em mol de Eu^{3+}. Cada amostra foi aquecida lentamente até 1300 °C, obtendo-se o difratograma a cada 50 °C, após 30 minutos em cada temperatura. Neles podem ser observadas as mudanças nas fases cristalinas obtidas para todas as amostras em função da temperatura de tratamento térmico.

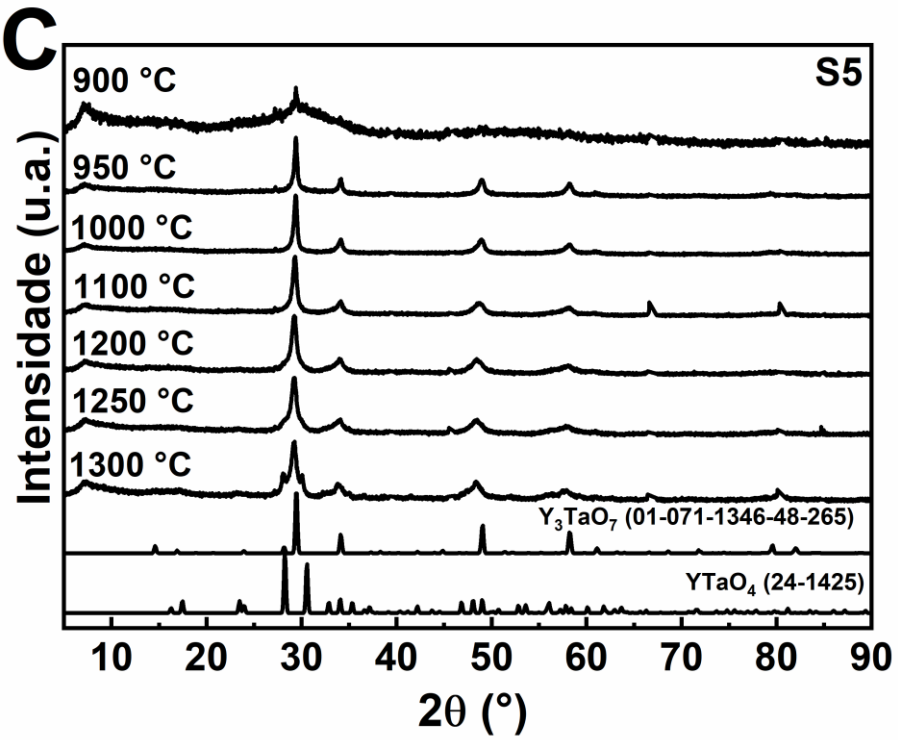
Figura 23. Difratogramas de raios X das amostras de tantalatos de ítrio (A) sem dopagem (S0) e das amostras dopadas com íons Eu^{3+} (B) S05 (0,5 % em mol), (C) S5 (5 % em mol), (D) S10 (10 % em mol) e (E) S20 (20 % em mol) em diferentes temperaturas de tratamento térmico.



Continua

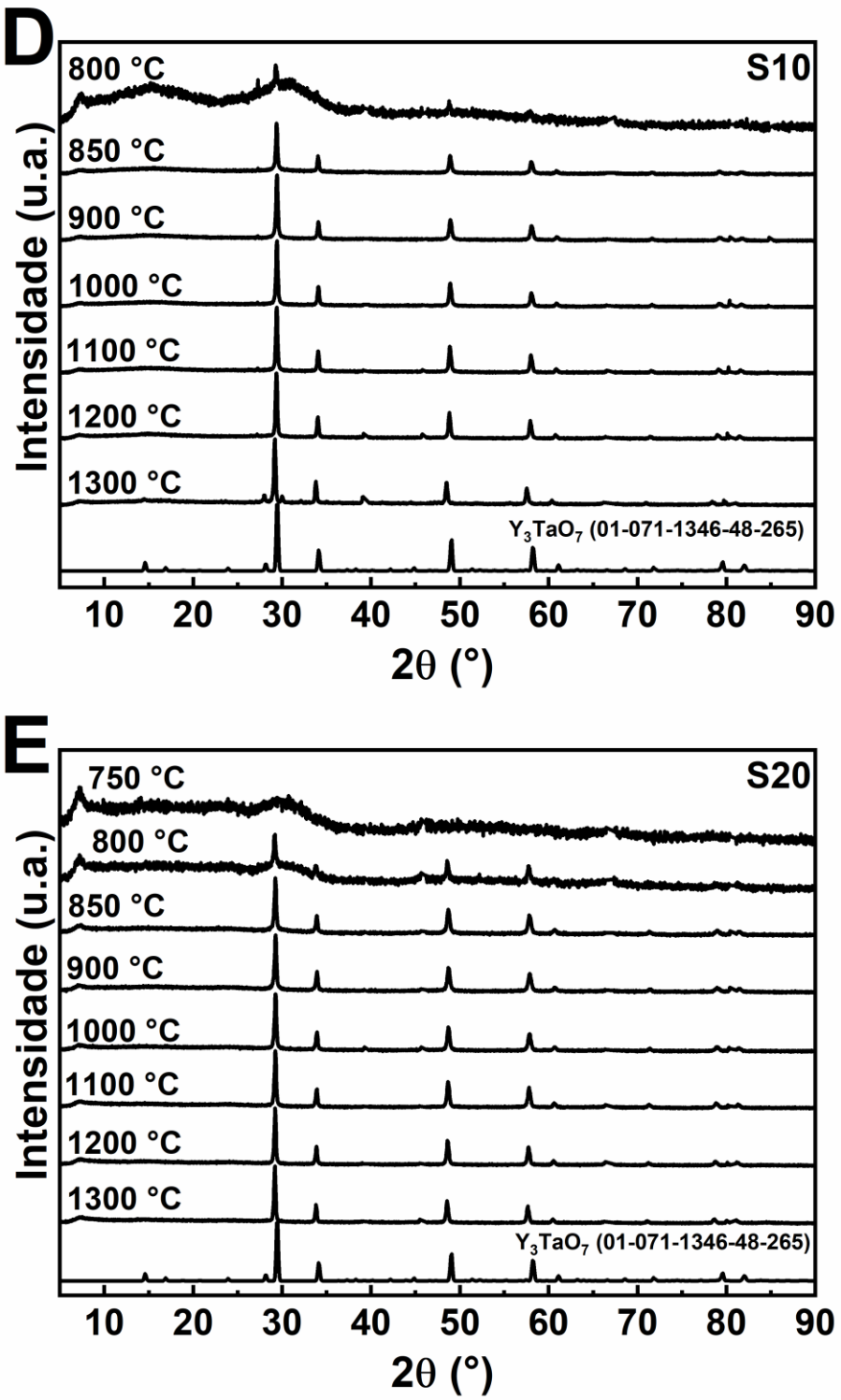
Continuação





Continua

Continuação



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Nos difratogramas apresentados na Figura 23, pode ser verificada a formação de material amorfo para todas as amostras antes do tratamento térmico e em menores

temperaturas de tratamento. O início da cristalização de todas as amostras ocorreu acima de 800 °C, sendo a amostra S05 a única exceção, a qual cristalizou entre 600 e 650 °C.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico e início da cristalização dos materiais, todas as amostras apresentaram primeiramente planos cristalinos referentes à fase cristalina ortorrômbica Y_3TaO_7 (JCPDS 01-071-1346- 48-265), pertencente ao grupo espacial *Ccmm* (FU e IJDO, 2009). Os valores numéricos da célula unitária são a = 10,486, b = 7,426 e c = 7,448 Å. Esse tipo de estrutura apresenta cada átomo de tântalo coordenado a seis átomos de oxigênio, formando cadeias de octaedros TaO_6. O átomo de ítrio pode ser encontrado coordenado a sete (YO_7) ou a oito átomos de oxigênio (YO_8), gerando cadeias paralelas de YO_7 e YO_8. O íon Y^{3+} de coordenação iguais a 7 e 8 são arranjados como um cubo deformado faltando um oxigênio e um cubo levemente deformado, respectivamente (FU e IJDO, 2009).

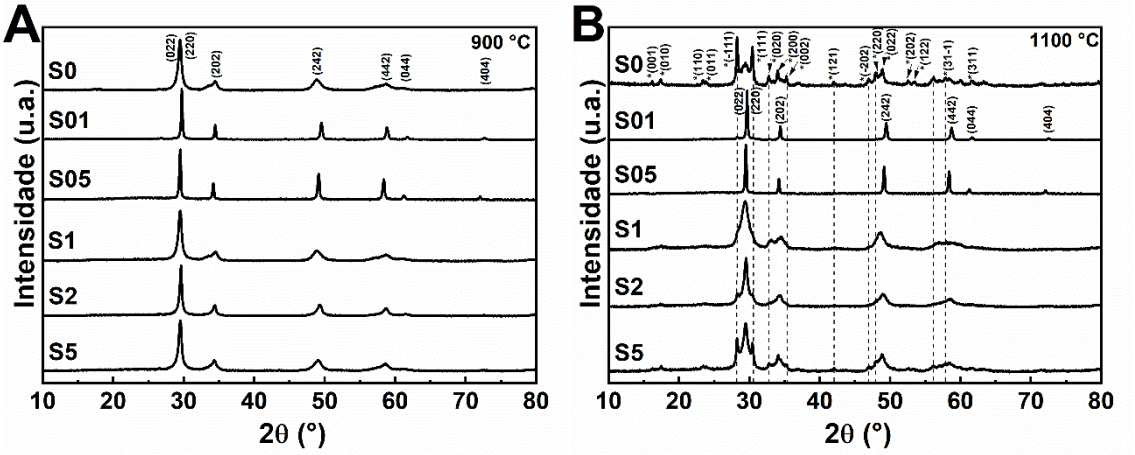
À medida em que se aumenta a temperatura do tratamento térmico, tem-se o início da formação de uma segunda fase cristalina, que é atribuída à fase monoclínica $YTaO_4$ (JCPDS 24-1425). A fase M'-$YTaO_4$, também chamada de ortotantalato, tem estrutura de fergusonita e pertence ao grupo espacial *P12/a1* cujos parâmetros da célula unitária são a = 5,298, b = 5,451 e c = 5,111 Å, β = 96,44° (WOLTEN, 1968). O átomo de tântalo é coordenado por seis átomos de oxigênio (TaO_6), arranjado como um octaedro distorcido, e o átomo de ítrio é cercado por oito átomos de oxigênio (YO_8) formando um antiprisma quadrado distorcido (BRIXNER e CHEN, 1983).

De acordo com Molchanov *et al.* (MOLCHANOV *et al.*, 2004), esta fase cristalina Y_3TaO_7 é considerada uma solução sólida. Após calcinação deste material a 906,85 °C, as duas fases cristalinas, Y_3TaO_7 e M'-$YTaO_4$, aparecem no difratograma. Para calcinação a uma maior temperatura (986,85 °C), somente a fase M'-$YTaO_4$ existe na amostra. Isto acontece porque a solução sólida começa a se decompor na primeira temperatura de calcinação levando à precipitação de Ta_2O_5 que, em seguida, reage com Y_3TaO_7 restante resultando na formação da fase $YTaO_4$.

Para as amostras S0 e S5, há maior formação da fase secundária M'-$YTaO_4$ com o aumento da temperatura de tratamento, como esperado devido à decomposição da fase Y_3TaO_7 em altas temperaturas. Já as amostras S05, S10 e S20 apresentam estabilização total da fase Y_3TaO_7 em todas as temperaturas observadas, sem formação de fase secundária.

A estabilização de uma ou de outra fase cristalina se mostrou sensível à concentração de Eu^{3+} em cada amostra. Em detrimento de um estudo mais detalhado em função da concentração, foram selecionadas duas diferentes temperaturas de tratamento térmico, 900 e 1100 °C, para todas as amostras (S0-S50). As amostras permaneceram nestas temperaturas por 2 h. Os difratogramas das amostras de tantalatos de ítrio dopados com menores concentrações de Eu^{3+} (0-5 % em mol) tratados termicamente a 900 °C e 1100 °C por 2h são mostrados na Figura 24**.**

Figura 24. Difratogramas de Raios-X das amostras de tantalatos de ítrio sem dopagem e dopadas com menores concentrações de íons Eu^{3+} (0-5 % em mol) tratadas termicamente a (A) 900 e (B) 1100 °C. Os planos cristalinos referentes à fase $YTaO_4$ estão marcadas (*).



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Todas as amostras tratadas termicamente a 900 °C apresentaram a fase cristalina Y_3TaO_7, de modo semelhante ao observado na análise anterior. Na Figura 24A, as amostras com menores concentrações de íons Eu^{3+} (0,1 e 0,5 % em mol) mostraram Y_3TaO_7 como uma fase pura. As amostras S0, S1, S2 e S5 se comportam de forma diferente: estas amostras apresentaram picos mais largos do que as amostras S01 e S05, provavelmente por causa da nova fase cristalina que começa a ser formada. A Figura 24B, por sua vez, apresenta o difratograma da amostra S0 (sem dopagem) tratada termicamente a 1100 °C, que mostra que a formação da fase monoclínica M'-$YTaO_4$.

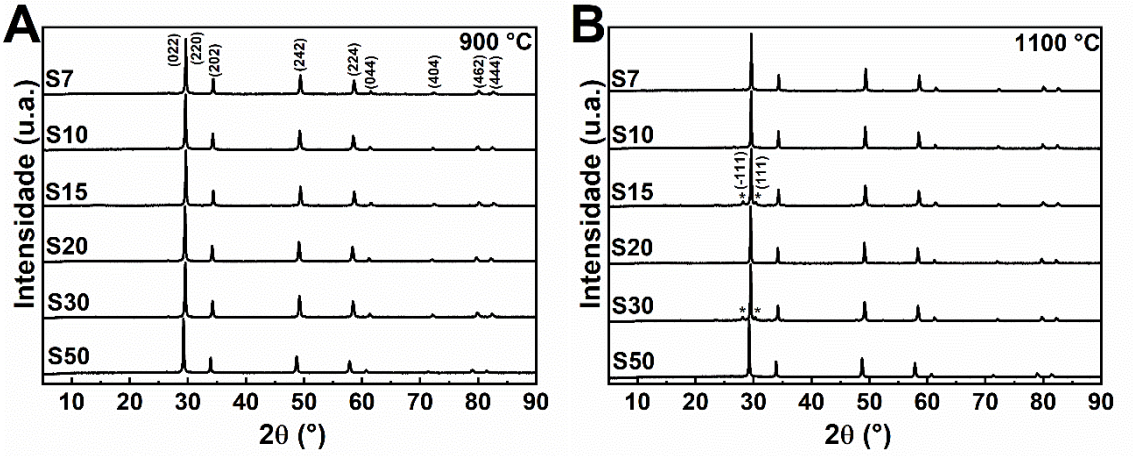
A formação do ortotantalato é nítida para as amostras tratadas termicamente a 1100 °C e com concentração de Eu^{3+} maior que 1,0 % em mol. Para as mesmas amostras tratadas a 900 °C, o alargamento dos picos que podem ser vistos na Figura 24A, já é um indicativo de que a fase cristalina secundária irá se formar. Para as amostras tratadas

termicamente a 1100 °C e com baixa concentração de Eu^{3+} (0,1 e 0,5 % em mol), a fase Y_3TaO_7 é pura e apresenta picos finos.

O fato de os íons Y^{3+} e Eu^{3+} possuírem raio iônicos de tamanho similar indica que o Eu^{3+} pode substituir o Y^{3+}. A incorporação de íons Eu^{3+} na matriz de tantalato de ítrio afeta o processo de cristalização e retarda a formação da outra fase cristalina, o que confirma a substituição dos íons Y^{3+} pelos íons Eu^{3+} na matriz, como reportado em diversos trabalhos. De acordo com Hirata *et al.* (HIRATA *et al.*, 2005), a inserção de Eu^{3+} na matriz de Al_2O_3 inibe a formação da fase-α. Zhang *et al.* (ZHANG *et al.*, 2003) mostrou que a transformação de fase de anatase para rutila de TiO_2 com a temperatura depende na porcentagem de Eu^{3+} e que é mais alta que 1,0 % em mol de Eu^{3+} na amostra de TiO_2. Zhang explicou que a substituição dos íons Ti^{4+} pelos íons Eu^{3+} gera uma ligação Ti-O-Eu. Consequentemente, a rede de Eu_2O_3 bloqueia as espécies Ti-O e evita a transformação de anatase para rutila. Semelhantemente, a incorporação de íons Eu^{3+} na matriz de tantalato de ítrio deve inibir a formação de $YTaO_4$. Para a amostra S0, a formação da fase cristalina $YTaO_4$ ocorre independentemente da temperatura de tratamento térmico, enquanto que, para as amostras S01 e S05, somente a fase Y_3TaO_7 pura é formada para ambas as temperaturas de tratamento térmico.

Os difratogramas das amostras de tantalatos de ítrio dopados com maiores concentrações de Eu^{3+} (7-50 % em mol) tratados termicamente a 900 °C e 1100 °C por 2h são mostrados na Figura 25.

Figura 25. Difratogramas de raios-X das amostras de Y_3TaO_7 dopadas com maiores concentrações de íons Eu^{3+} (7-50 % em mol) tratadas a (A) 900 e (B) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

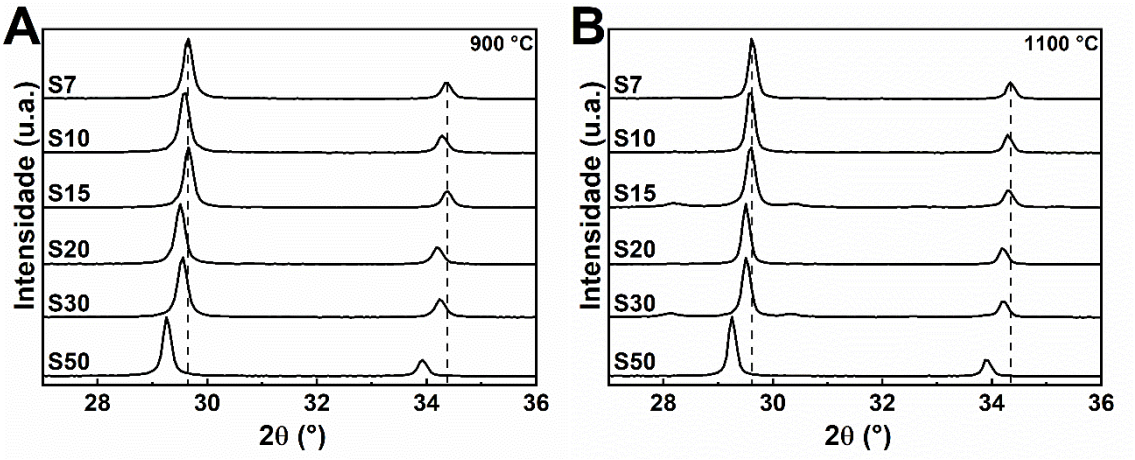
Os padrões de difração para as amostras S7-S50 em ambas as temperaturas de tratamento térmico são atribuídos à fase cristalina ortorrômbica Y_3TaO_7. Para o regime de menores concentrações de Eu^{3+} (S01-S5) (BORGES *et al.*, 2018), a fase cristalina secundária M'-$YTaO_4$ formava conforme aumentava a concentração de Eu^{3+} na matriz. Em um regime de maior concentração de íons Eu^{3+}, a partir de 7 % em mol, foi observada a estabilização da fase cristalina Y_3TaO_7, sem formação de fases secundárias. Mesmo para altas concentrações de Eu^{3+}, nenhum pico de difração pode ser atribuído a outras fases cristalinas, indicando que os íons Eu^{3+} estão homogeneamente distribuídos na matriz, resultando em soluções sólidas. Esse fato mostra a alta solubilidade dos íons Ln^{3+} na matriz Y_3TaO_7. Para a amostra S15 e S30 tratadas a 1100 °C é possível observar picos de difração de baixa intensidade que podem ser observadas com a ampliação da linha base, referentes à uma fase secundária M'-$YTaO_4$, que aparece apenas como impureza. Os planos cristalinos referentes a esta fase cristalina estão identificados com um asterisco (*) nos difratogramas da Figura 25B.

Todos os picos de difração apresentam um deslocamento para menores valores de 2θ conforme a concentração de Eu^{3+} aumenta, o que, de acordo com a Lei de Bragg (Equação 1), indica um aumento no espaço entre os planos cristalinos (d) da estrutura Y_3TaO_7.

$$n\lambda = 2\ d\ sen\theta \qquad \textbf{(1)}$$

Este aumento é devido ao raio iônico do Eu^{3+} ser ligeiramente maior do que o do Y^{3+} (1,066 e 1,019 Å, respectivamente (SHANNON, 1976). O deslocamento dos picos de difração para menores ângulos confirma a formação de uma solução sólida substitucional homogênea $(Y\text{-}Eu)_3TaO_7$. A pequena diferença entre os raios iônicos do Eu^{3+} e do Y^{3+} na substituição leva à uma pequena expansão da rede cristalina. A Figura 26 é uma ampliação da região 2θ = 27–36° dos difratogramas das amostras S7-S50 tratadas a 900 e 1100 °C.

Figura 26. Deslocamento 2θ das amostras de Y_3TaO_7 dopadas com 7-50 % em mol Eu^{3+} tratadas a (A) 900 e (B) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Para o regime de menor concentração de Eu^{3+} (BORGES *et al.*, 2018), foi reportado que a incorporação de íons Eu^{3+} na matriz de tantalato de ítrio afeta a cristalização e retarda a formação de M'-$YTaO_4$ como uma fase cristalina secundária quando comparada com uma amostra não dopada. Conforme a concentração de Eu^{3+} aumenta até 5 % em mol, ocorre nitidamente a formação de M'-$YTaO_4$. A decomposição e reação de Y_3TaO_7 com Ta_2O_5 precipitado leva à formação de $YTaO_4$ (MOLCHANOV *et al.*, 2004), o que ocorre neste caso, como mostra a reação abaixo.

$$Y_3TaO_7 + Ta_2O_5 \rightarrow 3\ YTaO_4$$

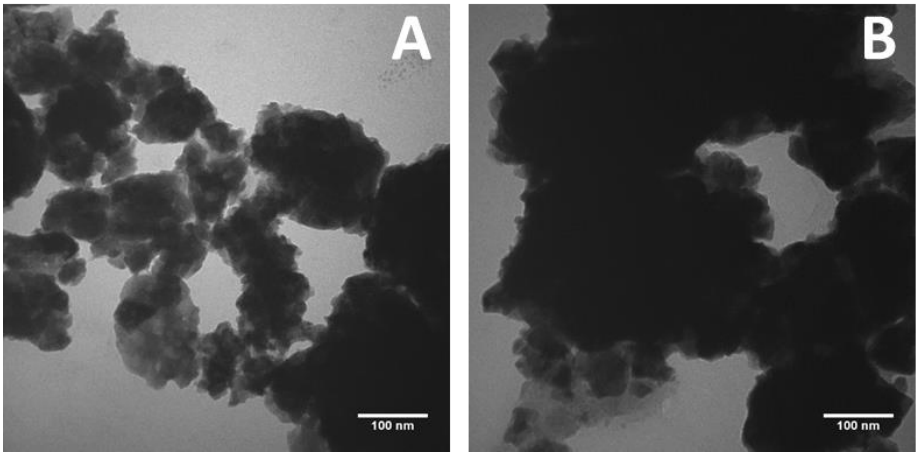
Porém, para uma quantidade de dopante maior do que 5 % em mol, induz-se a estabilização da fase Y_3TaO_7 formando uma solução sólida. Provavelmente, a solução sólida se forma em uma faixa específica de concentração de Eu^{3+} maior do que 5 % em mol.

Como discutido anteriormente, o íon Y^{3+} possui dois sítios de coordenação diferentes na célula unitária da fase Y_3TaO_7, em que um terço dos íons Y^{3+} são octa-coordenados e dois terços são hepta-coordenados. Hinatsu et al. (HINATSU e DOI, 2016) recentemente reportou a substituição em uma matriz LnY_2TaO_7 por lantanídeos. Quando íons maiores estão substituindo os íons Y^{3+}, estes preferem ocupar os sítios octa-coordenados enquanto, por outro lado, os íons menores tendem a ocupar os sítios hepta-coordenados. Desta maneira, os parâmetros da célula unitária da matriz em que Ln=Eu

são a=10,5287, b= 7,4554 e c=7,4926 Å (HINATSU e DOI, 2016), isto é, as dimensões da célula unitária aumentaram dada a presença de íons Eu^{3+} maiores na rede cristalina.

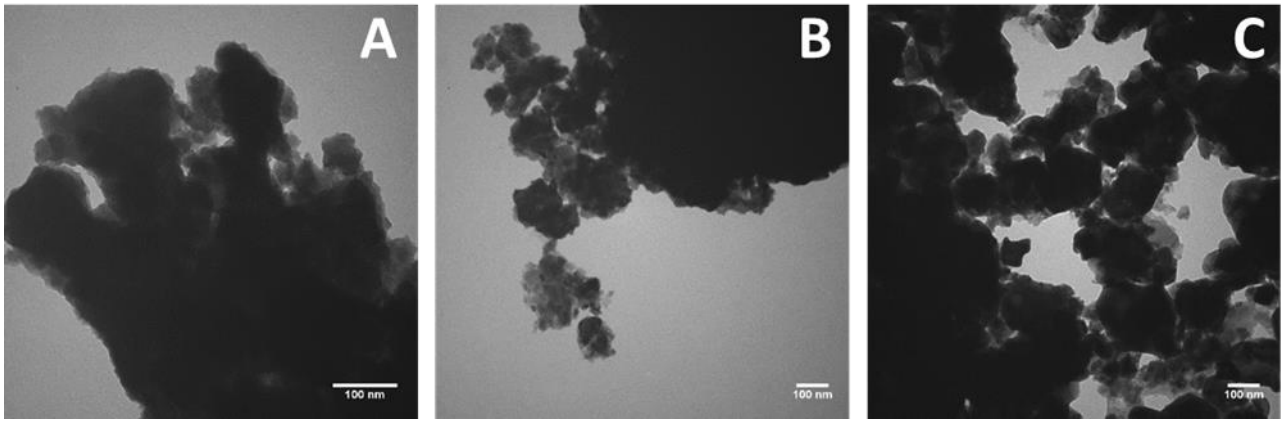
Com o objetivo de analisar as morfologias obtidas nos pós de tantalatos de ítrio, foram obtidas imagens por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras sem dopagem e S20, mostradas nas Figuras 27 e 28.

Figura 27. Micrografias obtidas por MET das amostras de tantalatos de ítrio sem dopagem tratadas termicamente a (A) 900 °C e a (B) 1100 °C por 2h.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Figura 28. Micrografias da amostra S20 (A) sem tratamento térmico e após tratadas termicamente a (B) 900 °C e (C) 1100 °C obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).



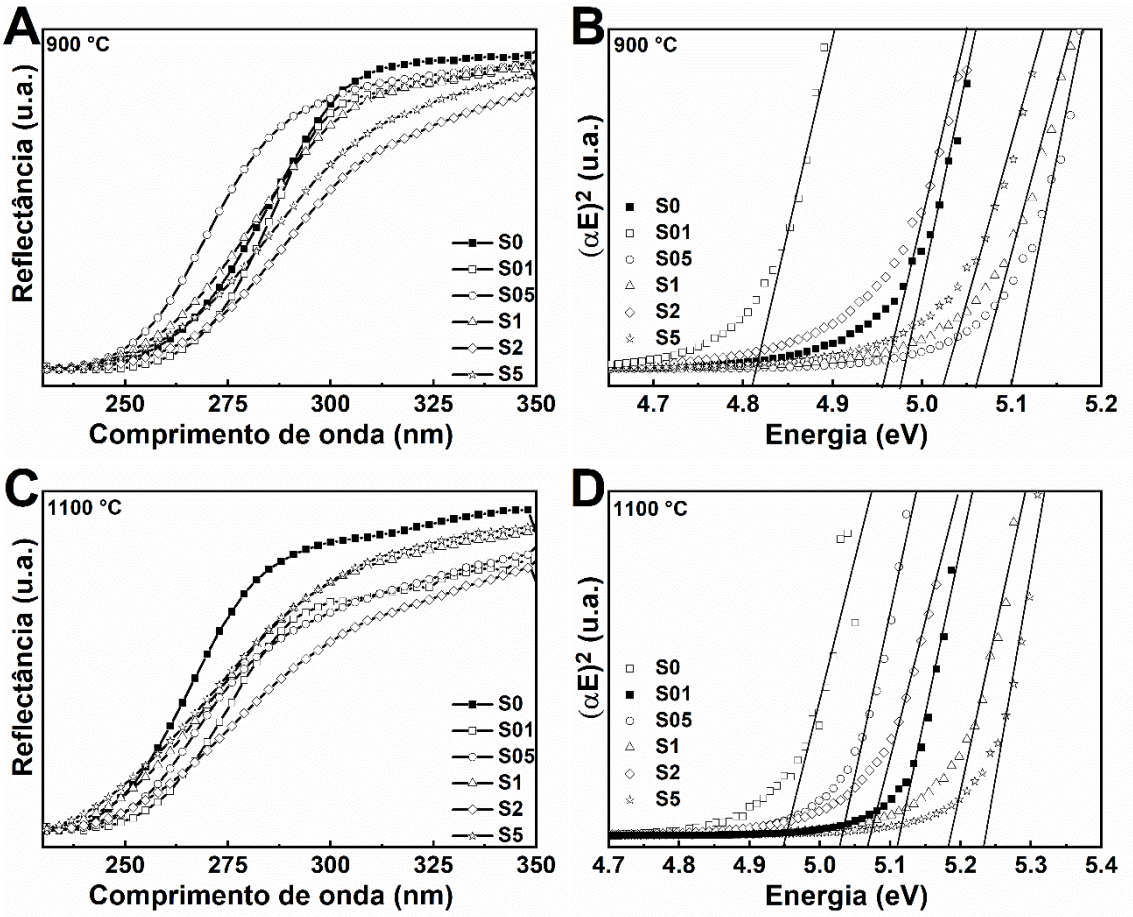
Fonte: Autora (F. H. Borges)

Pela observação das Figuras 27 e 28 pode-se confirmar que se formaram aglomerados sem forma definida, mesmo para as amostras antes do tratamento térmico

(Figura 28A). Após o tratamento térmico, as nanopartículas que formam permaneceram aglomeradas, mas o tamanho médio destas diminuiu. Estas micrografias são representativas para as demais amostras. Tentativas de obtenção de formas esféricas do composto Y_3TaO_7 foram parte do escopo do projeto e serão discutidas posteriormente.

As Figuras 29A e 29C contêm os espectros de Reflectância difusa da amostra sem dopagem e das amostras dopadas com menores concentrações de Eu^{3+} tratadas termicamente a 900 e a 1100 °C por 2h. Os valores de comprimento de onda de corte (λ_{cutoff}) encontram-se na Tabela 3, com variação entre 237 e 258 nm.

Figura 29. (A) e (C) Espectros de reflectância difusa e (B) e (D) *band gap* das amostras de tantalatos de ítrio sem dopagem e dopadas com menores concentrações de íons Eu^{3+} tratadas termicamente a 900 e a 1100 °C por 2h.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Pelos dados de reflectância e a equação de Kubelka-Munk (PATTERSON *et al.*, 1977) (Equação 2) possibilitam o cálculo do coeficiente de absorção (α).

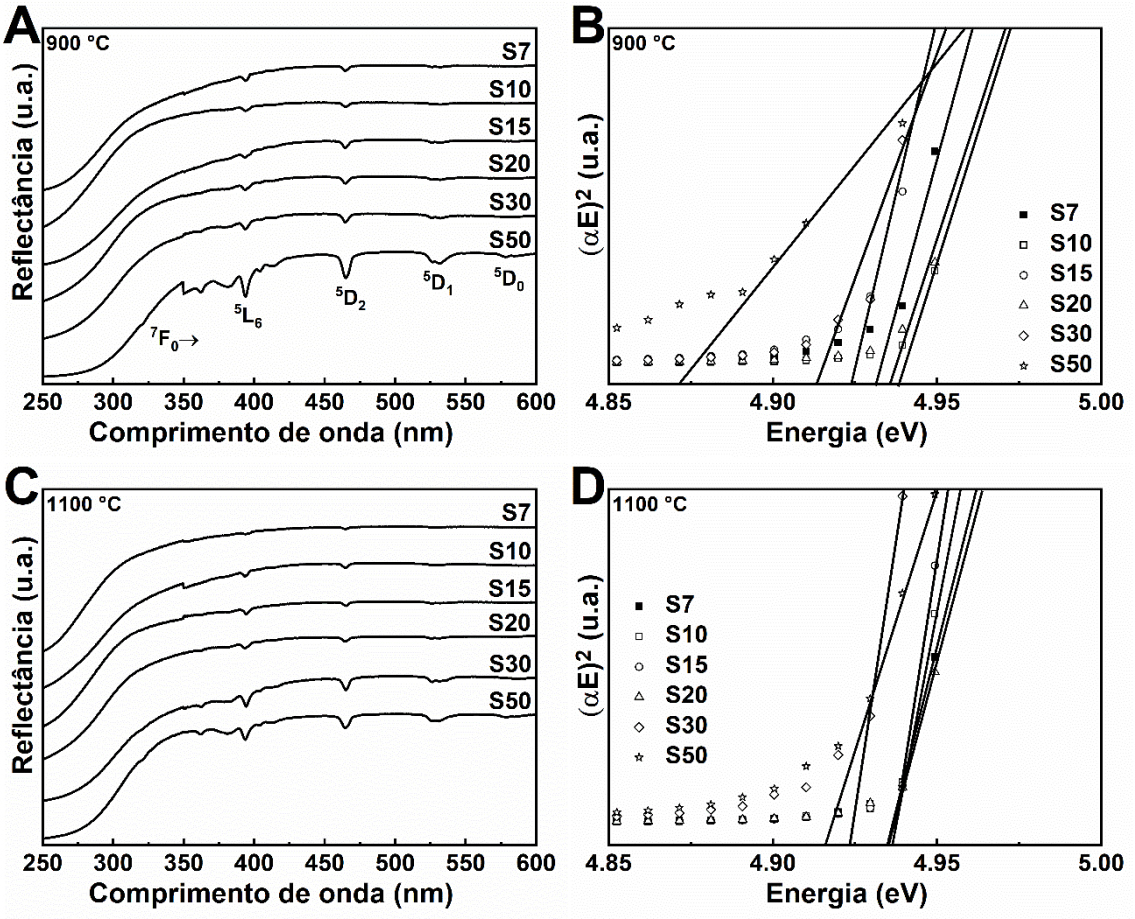
$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \qquad (2)$$

Os valores de *band gap* dos materiais estudados foram calculados considerando *band gap* direto, utilizando o coeficiente de absorção e o método de Tauc (Equação 3) (TAUC *et al.*, 1966). As Figuras 29B e 29D a Tabela 3 apresentam estes valores.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \qquad (3)$$

A energia de *band gap* varia entre 4,81 e 5,10 eV para as amostras tratadas a 900 °C e entre 4,95 a 5,23 eV para as amostras tratadas a 1100 °C. Com base nesses valores, as amostras tratadas a 1100 °C possuem menos defeitos estruturais. Os seguintes valores de *band gap* têm sido reportados na literatura: 4.6 eV para Y_3TaO_7 (ABE *et al.*, 2006) e 5.3-5.5 eV para ortotantalatos (M'-$GdTaO_4$ e M'-$LuTaO_4$) (GU *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2014). A incorporação de íons Eu^{3+} altera a estrutura dos materiais e, consequentemente, modifica a energia do *band gap* e as propriedades ópticas.

Figura 30. (A) e (C) Espectros de refletância difusa e (B) e (D) *band gap* das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com maiores concentrações de íons Eu^{3+} tratadas termicamente a 900 e a 1100 °C por 2h.



Fonte: Autora (F. H. Borges).

As Figuras 30A e 30C apresentam os espectros de reflectância difusa das amostras dopadas com maiores concentrações de Eu^{3+} (S7-S50) tratadas a 900 e a 1100 °C por 2h. Estas amostras apresentaram valores de λ_{cutoff} similares entre si, que estão entre 251 e 254 nm. Bandas de absorção aparecem em 394, 465, 530 e 580 nm, que são atribuídas às transições f-f do Eu^{3+} a partir do estado fundamental $^7F_0$ para os estados excitados $^5L_6$, $^5D_2$, $^5D_1$ e $^5D_0$, respectivamente. Os valores de energia do *band gap* destas amostras também foram determinados usando os coeficientes de absorção (estimados novamente a partir dos dados de refletância e a equação de Kubelka-Munk (PATTERSON *et al.*, 1977) e o método de Tauc (TAUC *et al.*, 1966). Foi assumido o *band gap* direto para estes cálculos também. O valor de *band gap* calculado foi praticamente o mesmo, sendo a pequena variação de 4,88 a 4,94 eV para as amostras tratadas a 900 °C e de 4,92 a 4,94 eV para as amostras tratadas a 1100 °C (Tabela 3). Novamente, o valor encontrado na

literatura para o *band gap* de Y_3TaO_7 é 4,6 eV (ABE *et al.*, 2006) e um maior valor que este foi visto para a solução sólida formada nestas amostras. A incorporação de Eu^{3+} na rede da matriz afeta a energia do *band gap*. Para as amostras S7-S50, os valores de *band gap* muito próximos mostram que estas possuem estrutura similar, ou seja, a solução sólida $(Y\text{-}Eu)_3TaO_7$ estabilizada.

Todas as amostras dopadas com Eu^{3+} exibiram grande transparência na região do UV, o que dá mais respaldo para o fato de ser negligenciável a supressão de luminescência devido à absorção da matriz.

Tabela 3. Valores de energia de *band gap* óptico obtido por Tauc plot para as amostras de tantalatos de ítrio sem dopagem e dopadas com íons Eu^{3+} tratadas termicamente a 900 e a 1100 °C por 2h.

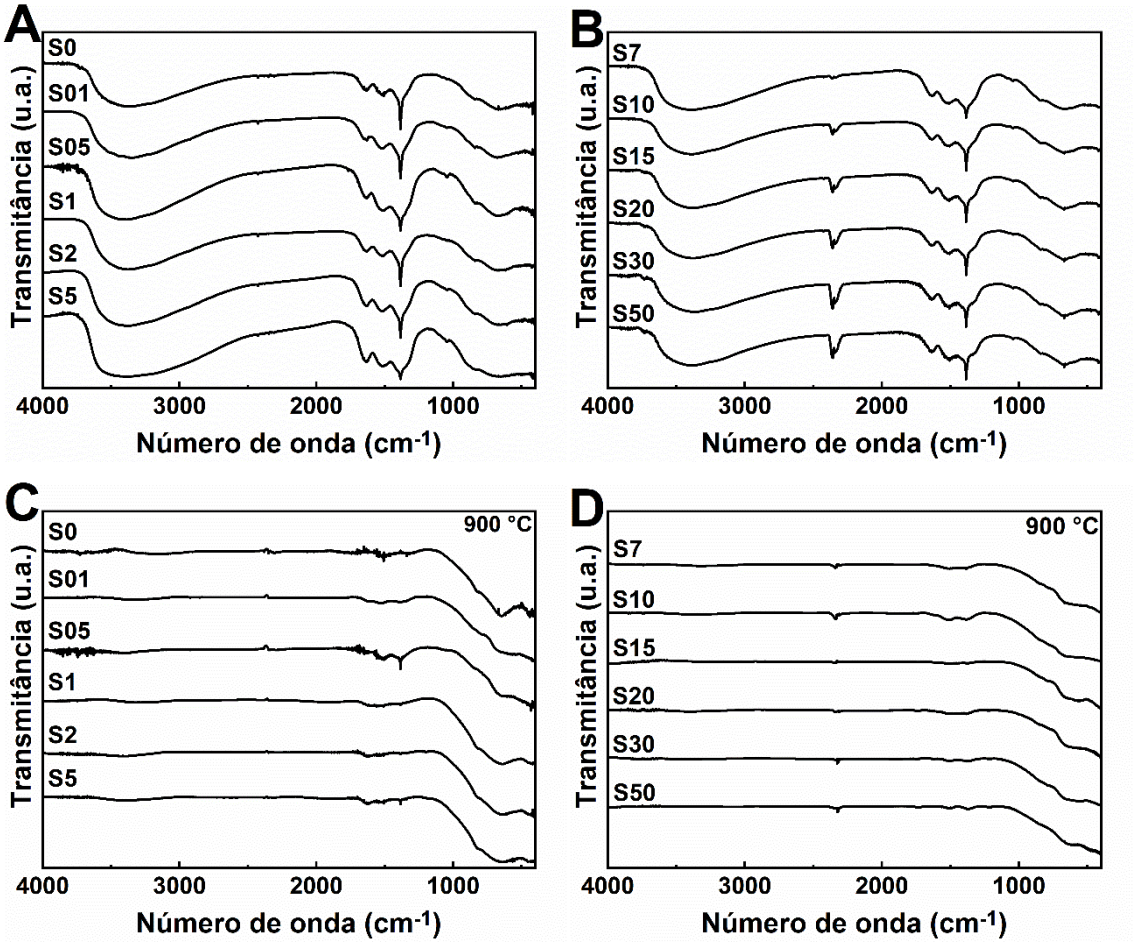
Amostras	**Absorção da matriz (eV)**	
	900 °C	**1100 °C**
S0	4,98	5,11
S01	4,81	4,95
S05	5,10	5,03
S1	5,06	5,07
S2	4,96	5,18
S5	5,02	5,23
S7	4,93	4,93
S10	4,94	4,94
S15	4,92	4,94
S20	4,93	4,93
S30	4,92	4,92
S50	4,88	4,92

Fonte: Autora (F. H. Borges)

4.2 Propriedades vibracionais

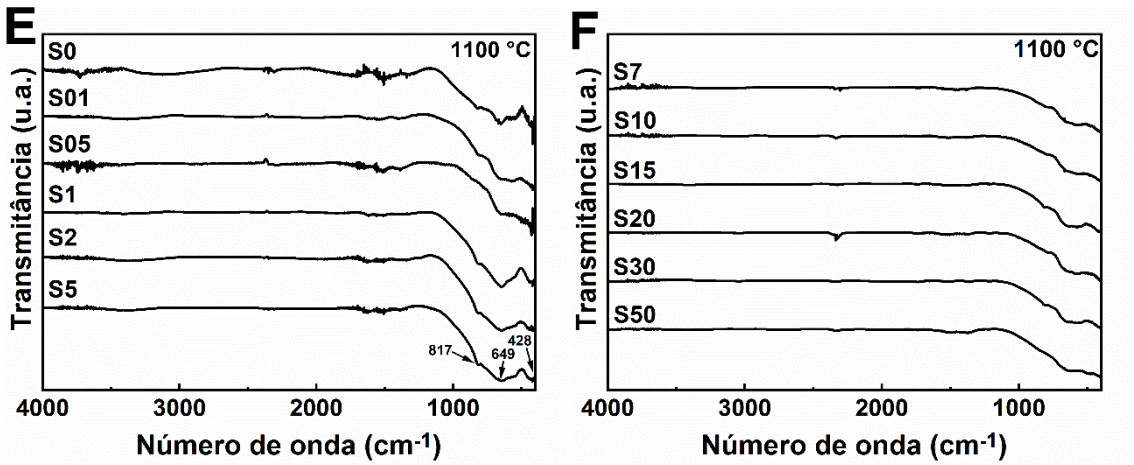
As Figuras 31 A-C ilustram os espectros de FTIR das amostras de tantalato de ítrio sem dopagem e dopadas com diferentes concentrações de íons Eu^{3+} (S0-S50) sem tratamento térmico e tratadas a 900 °C e a 1100 °C por 2h.

Figura 31. Espectros de FTIR das amostras de tantalatos de ítrio sem dopagem e dopadas com diferentes concentrações de íons Eu^{3+} (A, B) sem tratamento térmico e após tratamento térmico a (C, D) 900 e a (E, F) 1100 °C por 2h.



Continua

Continuação



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Para as amostras sem tratamento térmico, bandas largas entre 3700 e 2700 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento de grupos OH e CH. As bandas em 1640, 1520 e 1380 cm^{-1} são referentes às deformações angulares de H-OH, deformações de C-H e modos vibracionais ν_3 de grupos carbonatos, respectivamente, advindos da água e de resíduos orgânicos (NEUMAYER e CARTIER, 2001; FERRARI *et al.*, 2011).

No caso das amostras tratadas a 900 e a 1100 °C, a maior temperatura de tratamento favorece a remoção de água e substâncias orgânicas, o que é provado pela ausência de modos vibracionais dos grupos hidroxila ou carbonato em frequências maiores e confere à matriz uma menor energia de fônon. Esta característica é interessante para propriedades luminescentes envolvendo íons lantanídeos, pois estes grupos mencionados são supressores de luminescência e a presença destes pode levar à desativação do estado excitado dos íons Eu^{3+} por meio de processos não radiativos, reduzindo, portanto, a eficiência quântica de luminescência.

As amostras S0-S50 tratadas a 900 (Figuras 31C e 31D) e a 1100 °C (Figuras 31E e 31F) apresentam espectros FTIR análogos. Os espectros das amostras que contêm maior quantidade da fase Y_3TaO_7 possuem bandas mais largas, o que dificulta na atribuição e correlação de todos os modos vibracionais. Esse alargamento pode estar associado aos átomos de ítrio ocuparem diferentes sítios na célula unitária. Como descrito para Y_3TaO_7, o Y^{3+} coordena com sete ou oito átomos de oxigênio, o que resulta em bandas largas.

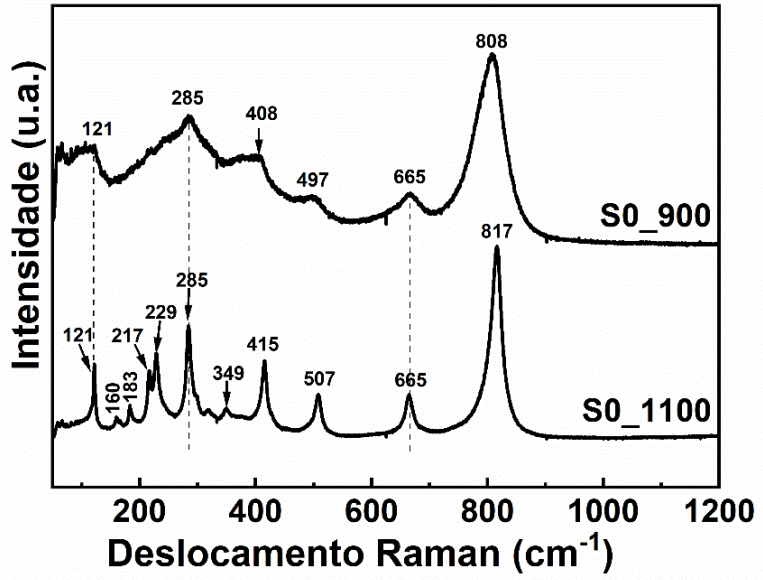
As bandas principais em 820 cm^{-1}, 660-620 e 440 cm^{-1} correspondem a vibrações Ta-O-Ta, como reportado na literatura para polimorfos que exibem o átomo de tântalo

em coordenação octaédrica TaO_6 (BLASSE e VANDENHE.GP, 1973; POPOVICI *et al.*, 2010). As bandas entre 520 e 410 cm^{-1} são atribuídas a ligação Y-O (MESAROS *et al.*, 2012). Novamente, o alargamento verificado nesta região, especialmente para as amostras tratadas a 900 °C, pode ser devido às diferentes coordenações que o íon Y^{3+} pode assumir. A banda de maior frequência em 817 cm^{-1} que aparece nas amostras tratadas termicamente são referentes ao estiramento Ta-O-Ta (WANG, J. *et al.*, 2017) e confirma que a matriz Y_3TaO_7 apresenta relativa baixa energia de fônon quando comparada a outros óxidos, apresentando, portanto, um grande potencial em aplicações fotônicas.

É possível observar mudanças nos espectros das amostras com maior presença da fase M'-$YTaO_4$, tais como uma maior resolução da banda larga abaixo de 500 cm^{-1} e o aparecimento de uma banda em 430 cm^{-1}. Em vanadatos de ítrio (YVO_4), a banda atribuída a ligação Y-O em octaedros YO_8 aparecem abaixo de 450 cm^{-1} (HIRANO *et al.*, 1996; SUN *et al.*, 2006); em $YNbO_4$, esta banda aparece em 452 cm^{-1} (YANG *et al.*, 2008). A banda em 430 cm^{-1} mais pronunciada nos espectros se deve, provavelmente, à presença de Y^{3+} octa-coordenado. Os espectros da amostra S0 tratada nas duas diferentes temperaturas são similares, com características mais parecidas com o citado para o $YTaO_4$ para ambas, sugerindo que o alargamento nos picos do difratograma da amostra S0 tratada a 900 °C refere-se à formação de $YTaO_4$.

A Figura 32 mostra os espectros Raman da amostra de tantalato de ítrio sem dopagem tratadas a 900 e a 1100 °C.

Figura 32. Espectro Raman da amostra sem dopagem tratada a 900 e a 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

É possível observar na Figura 32 que a estrutura do tantalato muda conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico, como discutido anteriormente. Em 1100 °C, os padrões de difração mostravam claramente uma grande quantidade da fase cristalina M'-$YTaO_4$ e que corresponde ao espectro Raman mais definido do que quando comparado com o da amostra tratada a 900 °C. Para a amostra tratada a 900 °C, tem-se um espectro Raman com bandas mais alargadas, que estão relacionados aos modos vibracionais da fase cristalina Y_3TaO_7. Porém, por causa da sensibilidade maior desta técnica, é possível observar claramente que a fase M'-$YTaO_4$ já está presente nesta amostra.

Abe (ABE *et al.*, 2006) sintetizou Y_3TaO_7 puro e encontrou apenas duas bandas alargadas em 700-900 e 200-500 cm^{-1} no espectro Raman. Francis (FRANCIS *et al.*, 2016) também sintetizou fase pura de Y_3TaO_7 e algumas diferenças entre o espectro obtido neste trabalho e o obtido para a amostra S0 a 900 °C podem ser vistas. A banda de maior frequência que a amostra de Francis apresentou estava situada em 792 cm^{-1} e, para a amostra S0, esta está em 808 cm^{-1}. Tem-se o indício que algumas bandas estão sobrepostas na amostra S0, uma vez que o máximo das bandas não corresponde aos encontrados por Francis. Além disso, duas bandas extras foram vistas para a amostra S0 a 900 °C que não aparecem no trabalho de Francis. No entanto, essas bandas foram observadas por Siqueira (SIQUEIRA *et al.*, 2011) para alguns ortotantalatos.

Siqueira (SIQUEIRA *et al.*, 2011) analisou uma sequência de ortotantalatos de lantanídeos, $LnTaO_4$ (Ln = La-Lu), sobre os quais foram reportados um estudo detalhado dos modos de fônon destes compostos. Os ortotantalatos com grupo espacial *P12/a1* têm 18 modos ativos no Raman ($8A_g + 10B_g$). Embora os estudos não mostraram o composto $YTaO_4$, os tantalatos preparados com os lantanídeos Dy e Ho, que possuem raio iônico com tamanho similar ao do Y^{3+} (r_{Dy} = 1.027, r_{Ho} = 1.015, r_Y = 1.019 Å, CN=8 (SHANNON, 1976) e pertencem ao mesmo grupo espacial (*P2/a*), podem ser usados para comparação com os ortotantalatos de ítrio deste trabalho. A Tabela 4 apresenta uma comparação entre as bandas dos espectros Raman de $LnTaO_4$ e S0 a 1100 °C. Como pode ser visualizado nesta tabela, a maior parte das bandas estão em acordo com as atribuições feitas por Siqueira (SIQUEIRA *et al.*, 2011). A atribuição feita por Nazarov (NAZAROV, 2010) para a fase M'-$YTaO_4$ também está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Número de onda dos fônons (cm^{-1}) e atribuição dos modos vibracionais da amostra sem dopagem (S0) tratada a 900 e a 1100 °C em comparação com a literatura.

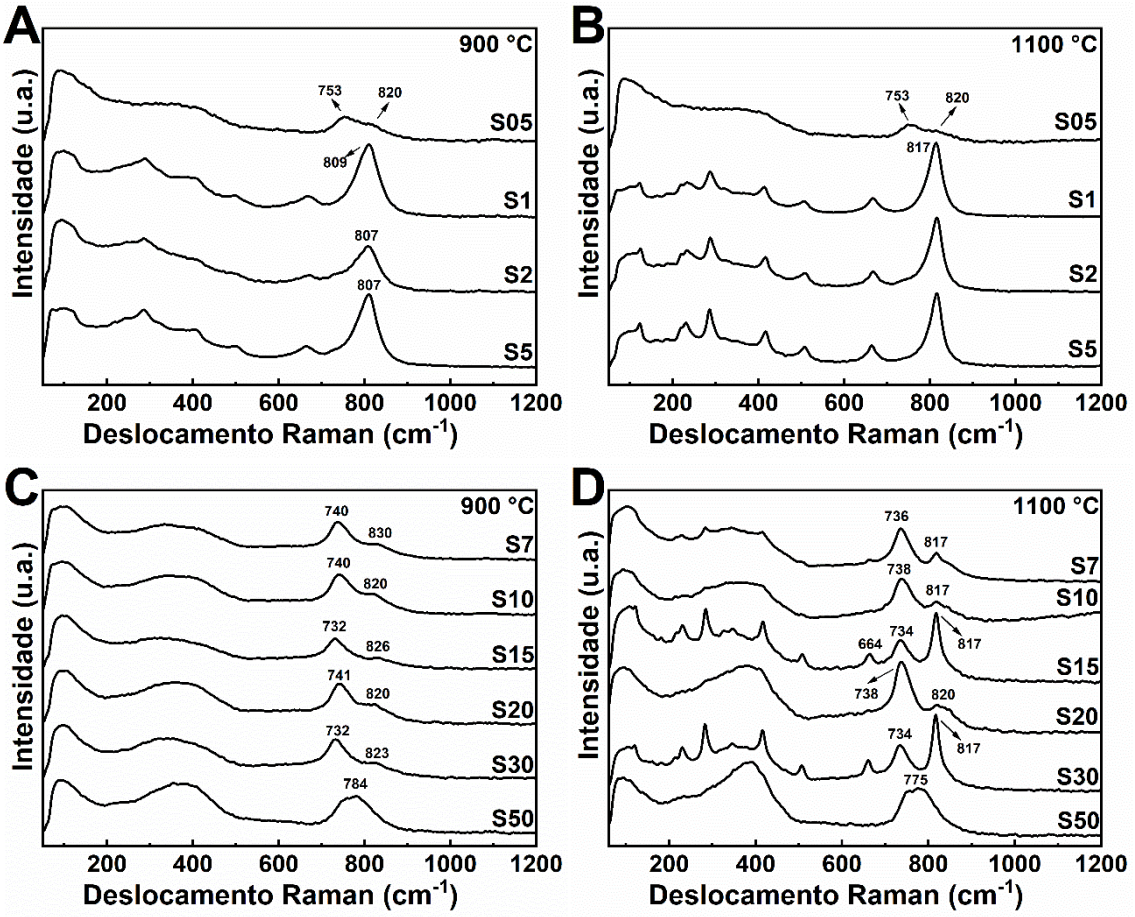
Banda	**Siqueira *et al.* (SIQUEIRA *et al.*, 2011)**			**Nazarov *et al.* (NAZAROV, 2010)**		**Este trabalho**
	$HoTaO_4$	$DyTaO_4$	Atribuição	$YTaO_4$	Atribuição	$YTaO_4$ (1100°C)
1	108,3	109,7	A_g	-		-
2	127,9	128,7	A_g	124		121
3	148,1	148,9	B_g	-		-
4	178,2	178,7	A_g	162		160
5	185,6	186,5	B_g	185	Vibrações da rede	183
6	219,6	220,9	B_g	217		217
7	228,8	231,2	A_g	233		229
8	283,7	283,1	B_g	285	ν_2 (estiramento simétrico das vibrações dos grupos TaO_4)	285
9	339,4	328,2	A_g	300		-
10	346,6	344,3	B_g	-		349
11	365,5	373,5	B_g	-		-
12	420,6	419,5	B_g	417	ν_4 (modos antissimétricos Ta-O) da estrutura tetraédrica TaO_4	415
13	429,7	451,8	B_g	-		-
14	510,9	510,9	A_g	508		507
15	622,1	597,6	B_g	-	ν_3 (estiramento antissimétrico Ta-O)	-
16	665,1	662,5	A_g	662		665
17	693,0	687,4	B_g	-		-
18	820,0	818,5	A_g	818	ν_1 (estiramento simétrico Ta-O)	817

Fonte: Autora (F. H. Borges)

Wang *et al*. (WANG, J. *et al.*, 2017) preparou $RETaO_4$ (RE = Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) utilizando a reação de estado sólido e obteve a fase cristalina monoclínica. Para a série Nd-Er, a fase obtida foi a tipo-M (*I2/a*) e para os tantalatos de Yb e Lu, a fase foi tipo-M' (*P2/a*). Entre 415-505 cm^{-1}, as bandas são referentes a vibrações de deformação das ligações RE-O.

A Figura 33 mostra os espectros de FT-Raman obtidos para todas as amostras de tantalato de ítrio dopadas com Eu^{3+} (S01-S50), tratadas a 900 e a 1100 °C.

Figura 33. Espectros de FT-Raman para todas as amostras dopadas com Eu^{3+} (S05-S50) tratadas a (A, C) 900 e (B, D)1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Pode ser observado que as amostras caracterizadas como contendo apenas fase Y_3TaO_7 possuem espectros com bandas alargadas. Mesmo para as amostras contendo pequena quantidade da fase cristalina M'-$YTaO_4$, observado nos difratogramas, revelam bandas mais estreitas e definidas. Essas amostras possuem um espectro semelhante ao da amostra S0 tratada a 1100 °C mostrada na Figura 32.

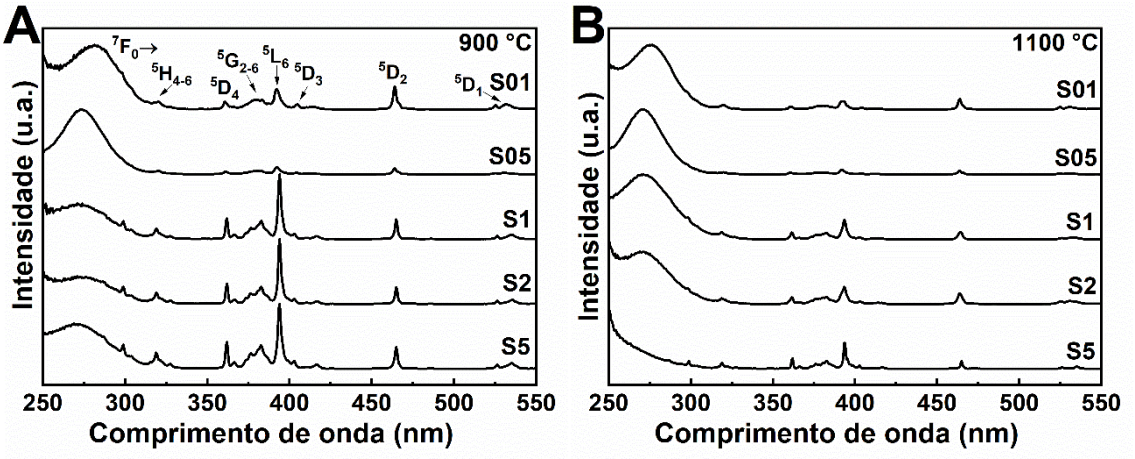
O grupo espacial *Ccmm*, ao qual o composto Y_3TaO_7 pertence, possui 27 modos ativos no Raman ($8A_g + 8B_{1g} + 4B_{2g} + 7B_{3g}$) (SIQUEIRA *et al.*, 2013). As duas bandas de maior frequência ν_1 (A_{1g}) estão relacionadas a estiramentos Ta-O. A banda em 810 cm^{-1} é característica da estrutura weberita, atribuída às vibrações de ligações Ta-O-Ta colineares em octaedro TaO_6, é fraca em estruturas desordenadas e muito sensível à ordenação estrutural (KOVYAZINA *et al.*, 2003; FRANCIS *et al.*, 2014; FRANCIS *et al.*, 2016). A banda em torno de 820 cm^{-1} é alargada e parece ser uma sobreposição desta banda fraca e o começo da banda de alta intensidade em 817 cm^{-1} da fase M'-$YTaO_4$ emergindo. A banda em 730-750 cm^{-1} é referente à vibração Ta-O. A banda por volta de 380-440 cm^{-1} é característica da estrutura ortorrômbica *Ccmm*, já que há, relativamente, um alto número de modos ativos nesta região (SIQUEIRA *et al.*, 2013; SIQUEIRA *et al.*, 2014).

Não há bandas abaixo de 800 cm^{-1} para a estrutura M'-$YTaO_4$ (Figura 32). Quanto mais desta estrutura é formada, a intensidade relativa das bandas em ~740 cm^{-1} e ~817 cm^{-1} varia e a intensidade desta última banda aumenta. A espectroscopia Raman é muito sensível para determinação de estrutura, por isso, é possível observar claramente as amostras que possuem uma mistura das fases cristalinas Y_3TaO_7 e M'-$YTaO_4$.

4.3 Propriedades luminescentes

A Figura 34 mostra os espectros de excitação com emissão fixada em 605 nm das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com menores concentrações de Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C.

Figura 34. Espectros de excitação com emissão fixada na transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ das amostras dopadas com menores concentrações de Eu^{3+} tratadas a (A) 900 e a (B) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

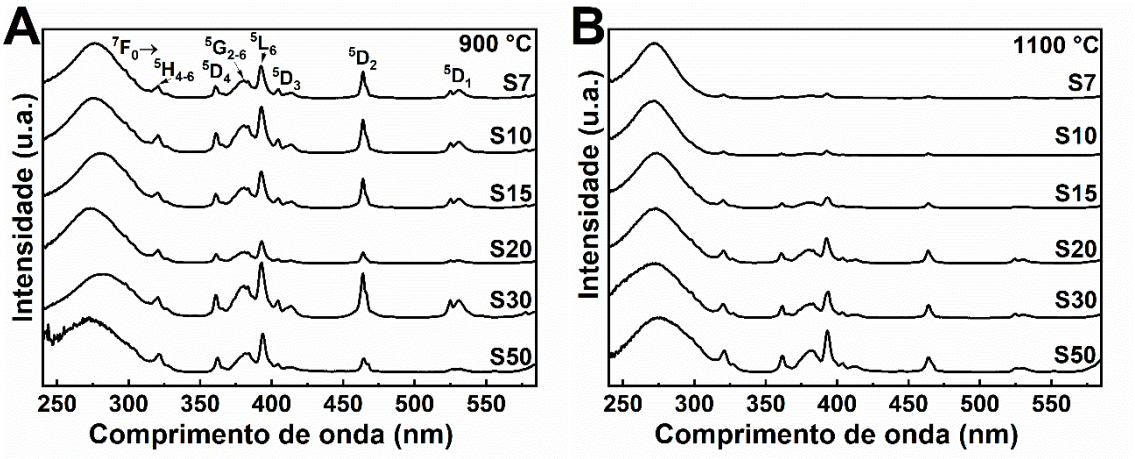
Todos os espectros contêm bandas alargadas abaixo de 350 nm e picos com máximos em 360, 394, 415, 462 e 529 nm, que correspondem às transições $^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ dos íons Eu^{3+}, respectivamente. A banda alargada pode ser atribuída à uma mistura de bandas de transferência de carga (TC) entre os orbitais 2p preenchidos do O^{2-} para os orbitais 4f parcialmente preenchidos do Eu^{3+} e entre o Ta^{5+} e o O^{2-} (SIQUEIRA *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2017).

A intensidade e a posição da banda de TC depende de duas variáveis: (i) quantidade de Eu^{3+} na amostra e (ii) da fase cristalina que predomina em cada amostra. Como discutido anteriormente, a fase cristalina secundária emerge conforme a concentração de Eu^{3+} aumenta. É possível observar como essa relação influencia significativamente na intensidade relativa entre a banda da matriz e as bandas f-f. As duas fases cristalinas, Y_3TaO_7 e M'-$YTaO_4$ contribuem de maneiras diferentes para a banda de TC. Estas contribuições serão discutidas com maiores detalhes a seguir.

Ao mesmo tempo, a razão entre as transições $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ também varia com maior concentração de Eu^{3+}, pois, conforme aumenta, a transição $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ se torna menos intensa enquanto que a transição $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ fica mais intensa.

A Figura 35 apresenta os espectros de excitação com emissão fixada em 607 nm das amostras de Y_3TaO_7 dopadas com maiores concentrações de Eu^{3+} tratadas a 900 e 1100 °C. Abaixo de 350 nm, as bandas alargadas observadas são atribuídas às bandas de TC entre $O^{2-}\rightarrow Eu^{3+}$ e entre o Ta^{5+} e O^{2-} (SIQUEIRA *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2017) também. Os picos mais intensos em 360, 394, 415, 464 e 531 nm são referentes às transições a partir do estado fundamental $^7F_0$ para os níveis excitados $^5D_4$, $^5L_6$, $^5D_3$, $^5D_2$ e $^5D_1$, respectivamente, dos íons Eu^{3+}. Neste caso, a intensidade relativa da banda de TC e das bandas intraconfiguracionais depende apenas da quantidade de Eu^{3+}, visto que todas as amostras apresentam a mesma fase cristalina.

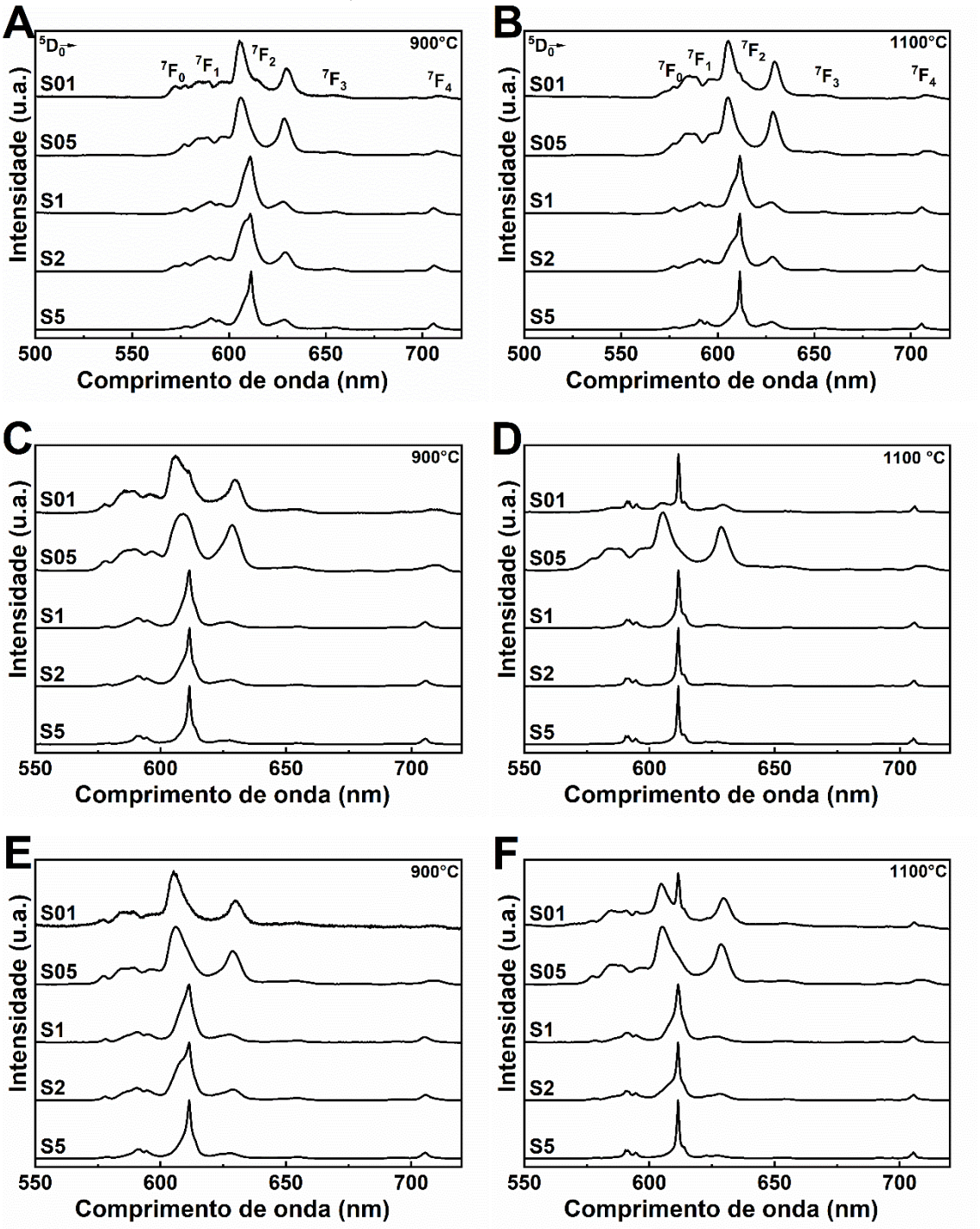
Figura 35. Espectros de excitação com emissão fixada na transição $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ das amostras dopadas com maiores concentrações de Eu^{3+} tratadas a (A) 900 e a (B) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

A Figura 36 ilustra os espectros de emissão das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com íons Eu^{3+} a 900 e a 1100 °C, sob excitação em diferentes comprimentos de onda, isto é, excitação correspondente à banda de TC (~275 nm), $^7F_0\rightarrow{}^5L_6$ (394 nm) e $^7F_0\rightarrow{}^5D_2$ (464 nm). Nestes espectros, as bandas alargadas com máximos em 577, 595, 607/628, 653 e 708 nm referem-se às transições $^5D_0\rightarrow{}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3 e 4), respectivamente.

Figura 36. Espectros de emissão sob excitação em (A, B) 285 nm, (C, D) 394 nm e (E, F) 464 nm das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com menores concentrações de Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C, como indicado.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Nas Figuras 36A e 36B, o comprimento de onda de excitação foi fixado em 284 nm, independente da temperatura de tratamento, os espectros de emissão apresentaram bandas com alargamento inhomogêneo, que é resultado da distribuição dos

íons Eu^{3+} em diferentes sítios de simetria. Com o aumento da concentração de Eu^{3+}, a banda de TC se torna menos intensa e o perfil espectral se torna mais fino, com deslocamento batocrômico do máximo da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, indicando, portanto, a ocupação preferencial dos íons Eu^{3+} na nova fase cristalina.

Nas Figuras 36C e 36D, o comprimento de onda de excitação foi fixado em 394 nm, que corresponde a uma transição pura de Eu^{3+}. As amostras com menores concentrações de Eu^{3+} (S01 e S05) e tratadas a 900 °C apresentam bandas bem alargadas. As outras amostras possuem bandas mais estreitas e a banda referente a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ se torna menos intensa com o aumento da concentração de Eu^{3+} na matriz. As amostras tratadas a 1100 °C apresentam o mesmo comportamento, exceto pela amostra S01, como será explicado posteriormente. Quanto maior a concentração de Eu^{3+} na amostra e maior a temperatura de tratamento térmico, mais estreitas as bandas são. A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ praticamente desaparece e a relação das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ muda.

As Figuras 36E e 36F representam os espectros de emissão das amostras sob excitação em 464 nm. As amostras tratadas a 900 °C exibem o mesmo comportamento de quando são excitadas em 284 nm. As bandas são mais alargadas para a amostra S01, de menor concentração; amostras com maior concentração de Eu^{3+} apresentam bandas mais finas, com o máximo deslocado para o vermelho e a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ menos intensa. Os espectros das amostras tratadas a 1100 °C são muito similares aos espectros mostrados na Figura 36D.

O fato de que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ aparece como uma banda alargada ao invés de um pico único indica que o Eu^{3+} tende a ocupar mais de um sítio de simetria. Esta transição é estritamente proibida e aparece apenas em ambientes químicos não centrossimétricos (com simetria C_n, C_{nv} e C_s) (BINNEMANS, 2015). Quando há um único pico de um único sítio de simetria, como por exemplo, para o $EuCl_3.6H_2O$, este pico tem largura a meia altura de 1 cm^{-1} a 250 K (HELLWEGE *et al.*, 1967). Em vidros, esta transição aparece de forma alargada, em que a largura é de 105, 119 e 149 cm^{-1} para vidros diborato de cálcio, fosfatos, vidros silicatos e germanatos, respectivamente, que representam em torno de 50 sítios de simetria C_s ligeiramente diferentes (REISFELD *et al.*, 1971; LAVíN *et al.*, 2003). Distorções na matriz leva a ligeiras diferenças no ambiente químico, o que resulta em pequenas diferenças nos ângulos e distâncias entre o metal e o

ligante, gerando sítios com ligeira diferença de energia e culmina em uma banda alargada da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (BINNEMANS, 2015).

Os valores da largura da banda calculada para as amostras S7-S50 foram entre 150 e 230 cm^{-1} a temperatura ambiente (~300 K). A fase cristalina Y_3TaO_7 provavelmente apresenta tantos sítios de simetria diferentes quanto de vidros. Como discutido anteriormente, há duas possíveis coordenações para o átomo de ítrio em Y_3TaO_7. Quando o Eu^{3+} substitui o Y^{3+} na matriz pode ocupar pelo menos estes dois sítios completamente diferentes e uma distribuição aleatória do Eu^{3+} leva a bandas largas no espectro de emissão. Observa-se que o aumento da presença da fase cristalina M'-$YTaO_4$ na amostra, ocorre o desparecimento da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e as outras transições se tornam mais estreitas. Isto fica evidente na Figura 35A e sugere que o Eu^{3+} ocupa outros tipos de sítios de simetria. Em M'-$YTaO_4$, Y^{3+} existe somente em um sítio C_2 (LI *et al.*, 1999; LI *et al.*, 2000b), octacoordenado, de maneira que o Eu^{3+} dopado de forma substitucional só tome o lugar neste único sítio de simetria.

Para todos os espectros de emissão, a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é menos intensa que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, demonstrando que o Eu^{3+} está em uma estrutura não centrossimétrica (BINNEMANS, 2015). A alta intensidade desta transição nos espectros de emissão na Figura 36 pode ser atribuída a um sítio de baixa simetria do Eu^{3+} na matriz. Como mencionado anteriormente, a razão entre as áreas das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, também denominada razão assimétrica, fornece informações sobre a simetria que dos sítios que os íons Eu^{3+} ocupam. Os valores mais próximos de 1 representam sítios de mais alta simetria e valores próximos a 10, sítios de mais baixa simetria (REISFELD *et al.*, 2004). A Tabela 5 lista a razão de intensidade $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, calculadas com funções Lorentzianas a partir da respectiva área de cada transição para todas as amostras de diferentes concentrações de Eu^{3+} e diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Tabela 5. Razão da intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com íons Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C, sob diferentes comprimentos de onda de excitação.

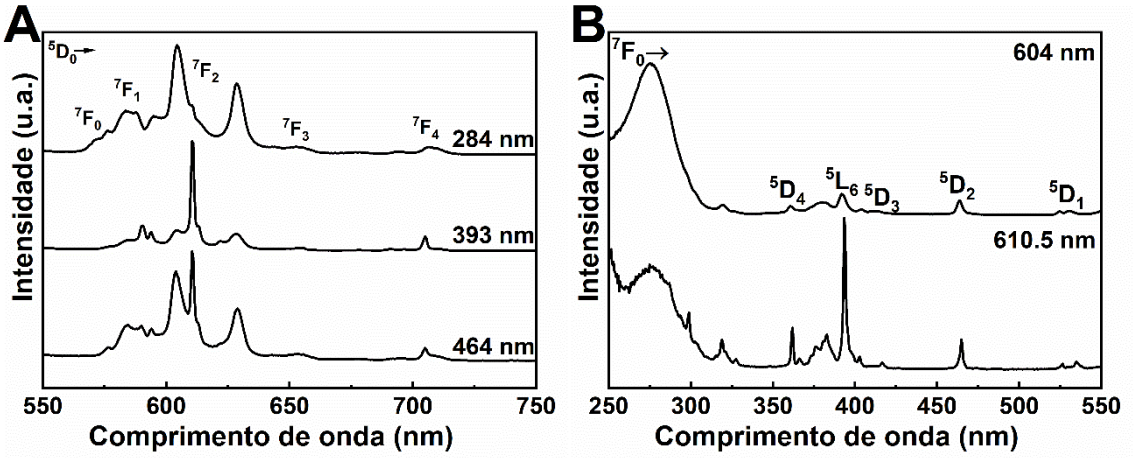
Temperatura de tratamento (°C)	**Amostras**	$\frac{I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)}{I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)}$		
		CTB	394 nm	464 nm
900	S01	3,41	3,11	4,22
	S05	3,27	3,41	5,00
	S1	4,32	3,83	4,85
	S2	3,87	4,29	4,31
	S5	3,94	4,14	4,39
1100	S01	2,44	3,05	1,99
	S05	2,65	3,06	3,41
	S1	3,83	3,72	4,12
	S2	3,58	3,66	4,43
	S5	4,14	3,93	3,85

Fonte: Autora (F. H. Borges)

Ao comparar-se os valores de razão assimétrica obtidos para uma determinada concentração de Eu^{3+} na matriz, pode-se constatar que estes variam pouco em função da temperatura de tratamento e do comprimento de onda de excitação, revelando que os íons Eu^{3+} ocupam o mesmo sítio de simetria similares na matriz nas diferentes amostras. A variação da concentração de Eu^{3+} gera valores mais baixos para esta razão, embora não sejam significativamente diferentes. Menor quantidade de Eu^{3+} (amostras S01 e S05, razão das intensidades $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 < 3,5$) apresentam sítios pouco mais simétricos do que quando comparados com as amostras que tem maior concentração de Eu^{3+} (amostras S1, S2 e S5, razão das intensidades $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 > 3,5$). Este ligeiro aumento pode ser devido a formação mais pronunciada da fase cristalina M'-$YTaO_4$, evidenciando que o Eu^{3+} provavelmente ocupa sítios de mais baixa simetria nesta fase secundária. Os valores obtidos nas amostras preparadas no presente trabalho se encontram em concordância com a razão de intensidade encontrada na literatura por Francis *et al.* (FRANCIS *et al.*, 2016), que encontrou o valor de 3,6 para uma amostra dopada com 0,15 % em mol de Eu^{3+} em Y_3TaO_7.

Em todos os espectros da Figura 36, as bandas apresentam um alargamento inhomogêneo, em que o Eu^{3+} ocupa ambientes desordenados com sítios de simetria distintos. Variando o comprimento de onda de excitação, os perfis espectrais mudam minimamente. A Figura 37A mostra o espectro de emissão da amostra S01 tratada a 1100 °C com excitação em diferentes comprimentos de onda. Neles, podem-se observar presentes as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J=0, 1, 2, 3 e 4) do íon Eu^{3+}. Claramente, dois espectros de emissão distintos aparecem sob excitação em 284 e 393 nm. Sob excitação em 464 nm, parece ocorrer a sobreposição destes dois diferentes perfis espectrais. Os espectros de emissão obtidos após excitação em 284 nm apresentam bandas alargadas, mostrando que o Eu^{3+} está ocupando mais de um sítio de simetria. Este espectro assemelha-se ao espectro obtido por Francis *et al.* (FRANCIS *et al.*, 2016) e Du *et al.* (DU *et al.*, 2013) para a amostras de Y_3TaO_7 dopadas com Eu^{3+}. O espectro de emissão sob excitação em 393 nm é similar ao espectro de M'-$YTaO_4$ dopado com Eu^{3+} feito por Li *et al.* (LI *et al.*, 2000b), mas não são idênticos devido à fase $YTaO_4$ obtida neste trabalho não ser completamente pura. Apesar de o difratograma da amostra S01 evidenciar apenas a fase Y_3TaO_7, parece haver a coexistência das duas fases cristalinas. Pode-se concluir, portanto, que mesmo com uma pequena quantidade da fase M'-$YTaO_4$ na amostra, o Eu^{3+} tende a ocupar o sítio de simetria específico da fase $YTaO_4$ ao invés de distribuir-se aleatoriamente na matriz de Y_3TaO_7.

Figura 37. (A) Espectros de emissão sob diferentes comprimentos de onda e (B) espectros de excitação fixando a emissão em diferentes comprimentos de onda para a amostra S01 tratada a 1100 °C.



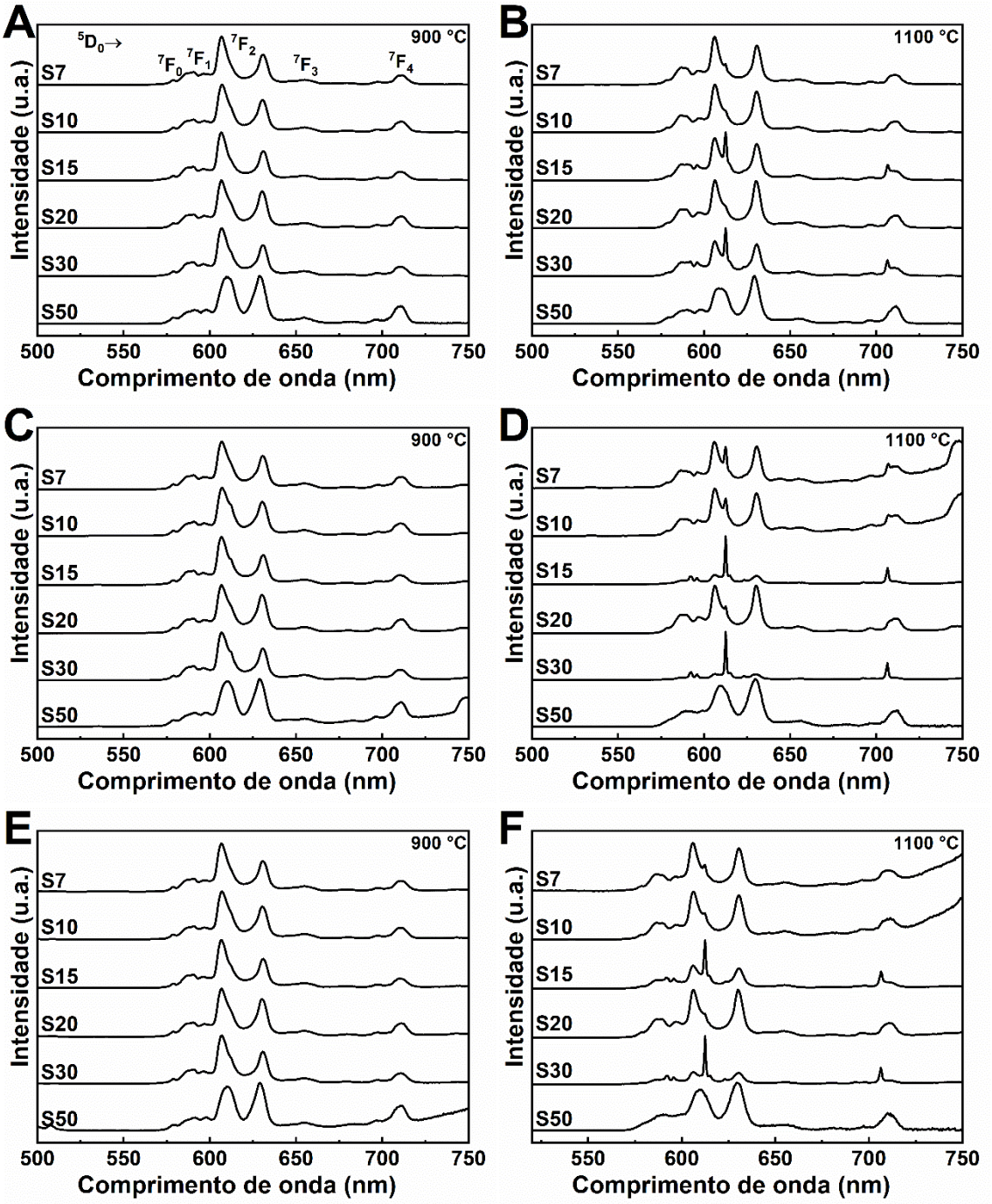
Fonte: Autora (F. H. Borges)

Para explicar a excitação seletiva dos diferentes sítios de simetria ocupados pelo Eu^{3+} em ambas as matrizes, a emissão foi fixada nos dois picos máximos observados para a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$: 604 nm, correspondente à fase Y_3TaO_7, e 610,5 nm, referente à fase M'-$YTaO_4$. A Figura 37B demonstra os dois espectros de excitação, na qual fica evidente a diferença destes entre a intensidade das bandas de TC. A excitação em 284 nm leva a um espectro de emissão bem alargado, que é característico da fase Y_3TaO_7; o máximo da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ encontra-se em 604 nm. O espectro de excitação confirma que a maior contribuição em 284 nm vem da fase Y_3TaO_7, enquanto a banda de TC da fase $YTaO_4$ é significativamente mais baixa. Portanto, as duas matrizes influenciam de forma diferente na transferência de carga para o Eu^{3+}. Conforme mencionado anteriormente, a banda de TC é uma mistura de duas contribuições, transferência de carga pelos grupos tantalatos (entre Ta^{5+} e O^{2-}) e do O^{2-} para o Eu^{3+}. Li *et al*. obteve um espectro de excitação para a amostra de M'-$YTaO_4$ dopado com Eu^{3+} e, após deconvolução da banda de TC, eles atribuíram a banda com máximo em 227,5 nm à transferência de carga do grupo TaO_4^{3-} e a banda com máximo em 248,8 nm à transferência de carga para o Eu^{3+} (LI *et al.*, 1999). Conforme a concentração de Eu^{3+} aumenta, esta última banda alarga e se desloca para uma faixa entre 240-250 nm. Em outros trabalhos descritos para os ortotantalatos, a mesma banda alargada pode ser visualizada em aproximadamente 250 nm (HWANG e KIM, 2008; SIQUEIRA *et al.*, 2015).

De acordo com Francis *et al.* (FRANCIS *et al.*, 2016) e Du *et al.* (DU *et al.*, 2013), o espectro de excitação de Y_3TaO_7 apresenta a banda de TC em 279 e 274 nm, respectivamente, o que são valores próximos ao obtido. Mais uma vez, as duas fases cristalinas contribuem de maneira diferente para a transferência de carga para o Eu^{3+}.

Os espectros de emissão das amostras com maiores concentrações de Eu^{3+} (S7-50) tratados em 900 °C e 1100 °C sob excitação em diferentes comprimentos de onda, referentes à transferência de energia (~275 nm) e às transições $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm) e $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464 nm) estão mostrados na Figura 38. As bandas alargadas com máximo em 578, 590-595, 605-633, 653 e 710 nm podem ser atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J=0, 1, 2, 3 e 4), respectivamente.

Figura 38. Espectros de emissão sob excitação em (A, B) 275 nm, (C, D) 394 nm e (E, F) 464 nm das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com maiores concentrações de Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C, como indicado.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

O perfil espectral das amostras tratadas a 900 °C apresenta bandas bem alargadas e, mesmo em diferentes comprimentos de onda de excitação, não muda significativamente. Bandas largas parecem ser características da fase cristalina Y_3TaO_7, apresentando o mesmo comportamento analisado para amostras em regime de menores

concentrações de Eu^{3+} (BORGES *et al.*, 2018). Como discutido anteriormente, o Y_3TaO_7 possui dois sítios de simetria para o Y^{3+}, hepta- ou octacoordenado por átomos de oxigênio. Portanto, a substituição destes íons por Eu^{3+} se dá em, pelo menos, dois diferentes ambientes químicos. Assim, os íons Eu^{3+} estão distribuídos na matriz de forma aleatória, o que é visto nos espectros de emissão dessas amostras como bandas alargadas.

Os espectros de emissão das amostras tratadas a 1100 °C apresentam algumas diferenças e têm comportamento semelhante ao discutido para a amostra S01 anteriormente. Estas bandas de emissão também são alargadas, assim como o observado para as amostras tratadas a 900 °C, mas um pico mais fino que sobressai em 611,5 nm, de forma mais intensa ou menos intensa, dependendo do comprimento de onda de excitação. Conforme esta característica de picos finos é mais pronunciada, observa-se o desaparecimento da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Em conclusão, os íons Eu^{3+} estão ocupando os sítios referentes à fase Y_3TaO_7, porém, com maior temperatura de tratamento, uma quantidade pequena da fase M'-$YTaO_4$ é formada e o Eu^{3+} tende a ocupar preferencialmente os sítios C_2 do Y^{3+} nesta fase cristalina. Desta maneira, apesar de não ser evidente nas análises de DRX, os espectros de fotoluminescência indicam a formação de uma fase secundária para a matriz de tantalato de ítrio, como observado claramente nos espectros Raman destas amostras (Figura 33).

A Tabela 6 mostra a razão da intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, calculadas a partir da respectiva área de cada transição de todas as amostras dopadas com Eu^{3+}, calculadas por funções Lorentzianas. Comparando estes valores com os obtidos para o regime de menor concentração de Eu^{3+} (amostras S01-S5), os valores aumentaram. Para estas amostras (S7-S50), a razão assimétrica aumenta ligeiramente com o aumento da concentração de Eu^{3+}, indicando a presença de Eu^{3+} em sítios de simetria relativamente menos simétricos para maiores dopagens. Estes aumentos nos valores de razão assimétrica são consistentes, já que o aumento da concentração gera distorções da rede cristalina.

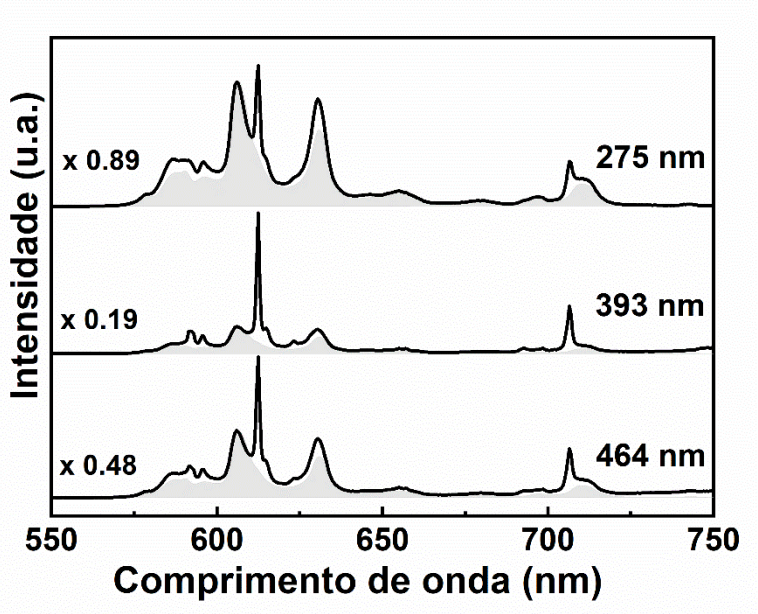
Tabela 6. Razão da intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ para as diferentes concentrações de Eu^{3+} sob diferentes comprimentos de onda de excitação das amostras S7-S50.

Tratamento térmico (°C)	**Amostras**	$\frac{I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)}{I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)}$		
		Banda TC	**394 nm**	**464 nm**
900	S7	4,33	4,36	4,62
	S10	4,57	4,54	4,71
	S15	4,20	4,31	4,44
	S20	4,27	4,30	4,35
	S30	4,27	4,42	4,48
	S50	5,18	5,50	5,90
1100	S7	3,12	3,42	3,63
	S10	3,35	3,60	3,75
	S15	3,24	3,93	3,54
	S20	3,00	3,13	3,06
	S30	3,26	4,01	3,60
	S50	3,92	4,12	4,54

Fonte: Autora (F. H. Borges)

A Figura 39 apresenta novamente os espectros de emissão da amostra S15 tratada termicamente a 1100 °C de forma a mostrar mais claramente os dois diferentes sítios de simetria que os íons Eu^{3+} ocupam nas matrizes Y_3TaO_7 e M'-$YTaO_4$, já que esta amostra possui ambas as fases cristalinas. Como a amostra S15 tratada a 900 °C apresenta a cristalização de uma única fase, o seu espectro de emissão foi usado como referência para estimar a contribuição da emissão de Eu^{3+} em Y_3TaO_7 na amostra tratada a 1100 °C. Na Figura 39 observa-se uma variação no perfil espectral da amostra S15 tratada a 1100 °C excitando em diferentes comprimentos de onda. A área cinza hachurada em cada espectro corresponde ao espectro de emissão da amostra S15 tratada a 900 °C (que apresentou a fase Y_3TaO_7 pura) multiplicada pelo fator indicado para que fosse ajustada sob cada espectro da amostra S15 tratada a 1100 °C. Para esta estimativa, todos os espectros foram normalizados.

Figura 39. Espectros de emissão sob diferentes comprimentos de onda de excitação da amostra S15 tratada termicamente a 1100 °C, submetidos a uma manipulação matemática para mostrar os diferentes sítios de simetrias presentes nesta amostra.

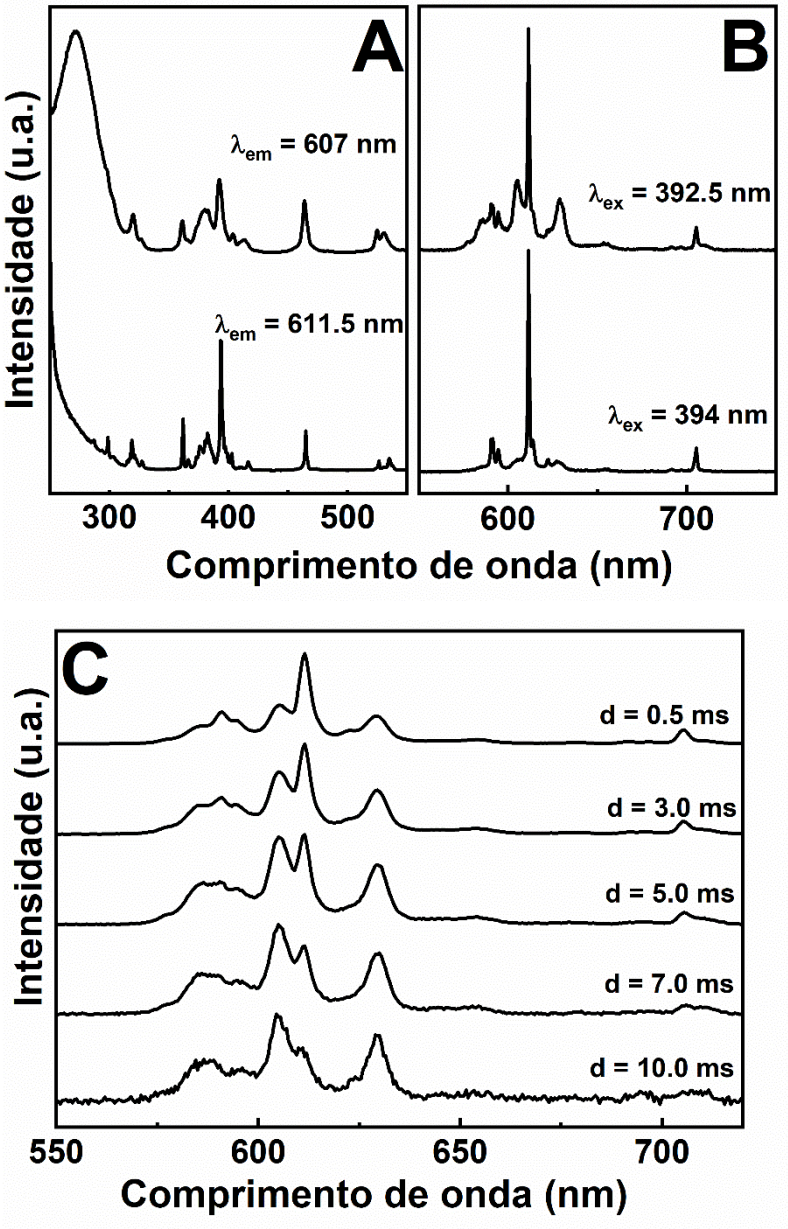


Fonte: Autora (F. H. Borges)

Sob excitação no comprimento de onda correspondente à banda de TC, em 275 nm, os íons Eu^{3+} que estão distribuídos na matriz Y_3TaO_7 estão sendo preferencialmente ativados. A contribuição da banda que corresponde à TC na matriz de $YTaO_4$ é muito pequena neste comprimento de onda de excitação (275 nm). Sob excitação em 393 nm, a maior contribuição vem dos íons Eu^{3+} presentes nos sítios de simetria da matriz M'-$YTaO_4$, gerando um espectro de bandas mais estreitas, mesmo que íons Eu^{3+} na matriz Y_3TaO_7 também estejam presentes. Mesmo para uma quantidade pequena da fase secundária, os íons Eu^{3+} inseridos na matriz M'-$YTaO_4$ são bem evidentes. Para todos os espectros na Figura 38, os íons Eu^{3+} nos sítios de simetria das duas matrizes Y_3TaO_7 e M'-$YTaO_4$ são ativados.

Na Figura 40 são apresentadas algumas formas de tentar mostrar separadamente os dois diferentes sítios de simetria que aparecem na amostra S15 tratada a 1100 °C.

Figura 40. (A) Espectros de excitação com emissão fixada em 607 e 611,5 nm. (B) Espectros de emissão sob excitação em 392,5 e 394 nm. (C) Espectros de emissão resolvidos no tempo sob excitação em 393 nm. Os tempos de coleta dos espectros foram 0,5; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 ms. Todas essas medidas foram feitas na amostra S15 tratada a 1100 °C.



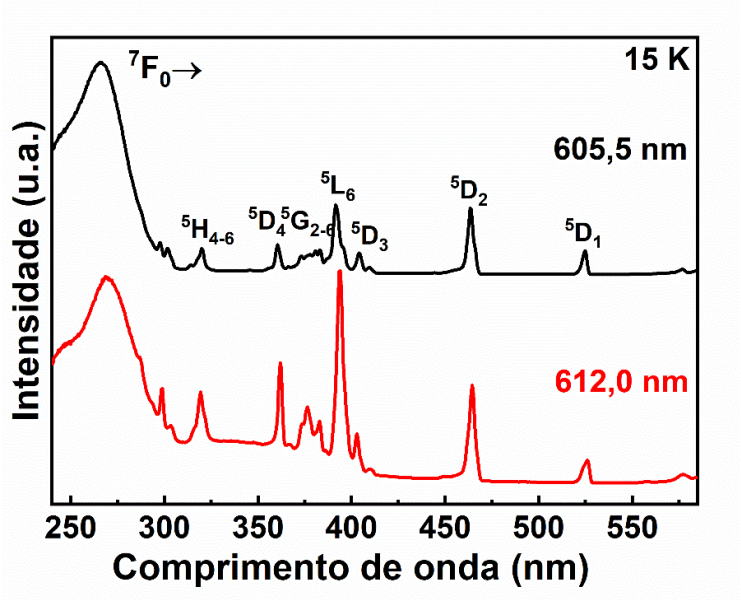
Fonte: Autora (F. H. Borges)

A Figura 40A mostra os espectros de excitação com emissão fixada em dois diferentes comprimentos de onda (607 e 611,5 nm), evidenciando que neles, as bandas observadas para a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ provêm de sítios de simetria diferentes. Os íons Eu^{3+} na matriz Y_3TaO_7 apresentam um perfil espectral alargado e quando presentes em sítios de simetria da matriz M'-$YTaO_4$ apresentam perfil espectral mais fino. Na Figura 40B,

sob excitação em 394 nm, têm-se a contribuição predominante dos íons Eu^{3+} em M'-$YTaO_4$, de simetria C_2 (LI *et al.*, 1999). A Figura 40C mostra os espectros de emissão resolvidos no tempo desta mesma amostra sob excitação em 393 nm, o que permite que a aquisição dos espectros seja em diferentes tempos após a excitação. Como o tempo de vida do estado excitado do Eu^{3+} em $YTaO_4$ é menor do que o tempo de vida do Eu^{3+} em Y_3TaO_7, como será discutido posteriormente, é possível observar que a intensidade do pico fino em 611,5 nm diminui conforme aumenta o tempo. Porém, as curvas de decaimento da emissão do estado excitado $^5D_0$ dos íons Eu^{3+} em Y_3TaO_7 exibem um comportamento monoexponencial. Dessa maneira, por meio da resolução temporal não foi possível distinguir diferentes sítios de simetria, sendo o perfil espectral obtido semelhante ao observado para a Figura 38.

A fim de se obter espectros mais resolvidos e avaliar os desdobramentos das componentes Stark, foram realizadas medidas a baixa temperatura (15 K) da amostra S7 tratada a 1100 °C, efetivamente reduzindo a contribuição térmica e vibracional. Foi possível observar claramente as contribuições dos diferentes sítios de simetria na Figura 41, em que o espectro mais alargado pertence aos íons Eu^{3+} na matriz Y_3TaO_7 com a emissão em 605,5 nm e o espectro mais fino corresponde aos íons Eu^{3+} na matriz M'-$YTaO_4$ com emissão em 612 nm. Observam-se diferenças na relação de intensidade das bandas das transições f-f e da banda de TC, bem como na intensidade relativa das transições $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$.

Figura 41. Espectros de excitação com emissão fixada em 605,5 e 612,0 nm da amostra S7 tratada a 1100 °C medida a 15 K.



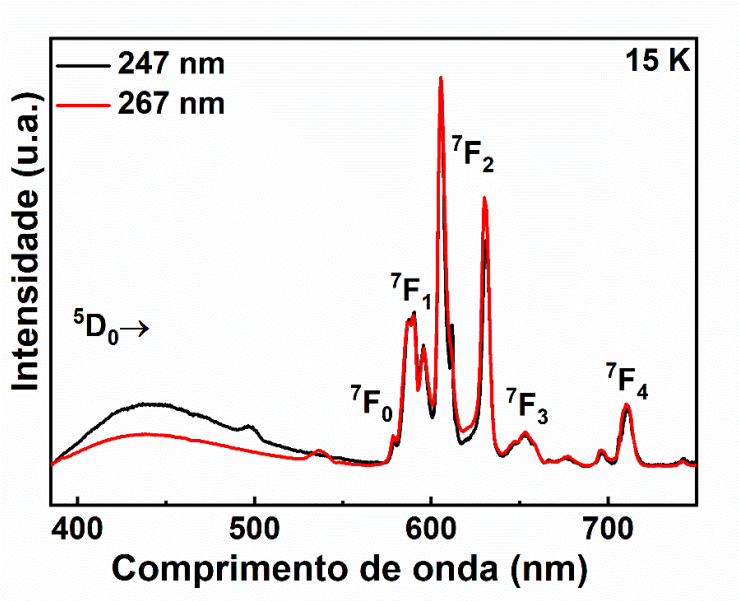
Fonte: Autora (F. H. Borges)

A Figura 42 apresenta os espectros de emissão da amostra S7 tratada a 1100 °C sob excitação a 247 e 267 nm, comprimentos de onda que são referentes à maior contribuição da banda das matrizes M'-$YTaO_4$ e Y_3TaO_7, respectivamente. Mesmo a 15 K, os espectros de emissão foram muito similares aos obtidos à temperatura ambiente (Figura 38), sendo estes espectros bem alargados e assim, não foi possível fazer uma previsão do grupo pontual dos sítios que o Eu^{3+} ocupa nesta matriz através do número de componentes Stark.

Porém, à baixa temperatura pôde ser observada uma banda larga na faixa entre 400-550 nm, referente à banda de emissão da matriz que não é possível ser visualizada em temperatura ambiente nestes comprimentos de onda de excitação. Sabe-se que a fase M'-$YTaO_4$ possui uma emissão intrínseca dos grupos tantalatos TaO_6 na região do ultravioleta (335 nm), devido a transições de transferência de carga envolvendo estes mesmos grupos (HRISTEA *et al.*, 2009). Porém, (BLASSE e BRIL, 1970) observou para a fase M-$YTaO_4$ uma banda na região do azul em que o máximo era em 420 nm a uma temperatura de 77 K e concluiu que esta banda possuía uma baixa temperatura de supressão (~100 K), ou seja, acima desta temperatura, não era possível observá-la. O autor atribuiu esta banda como sendo um centro de tantalato perto de um defeito. Provavelmente, este defeito consiste em uma vacância de oxigênio no grupo tantalato,

adotando as notações TaO_6* ou TaO_5□ para se referir a essa banda (BLASSE *et al.*, 1994). O máximo desta banda no espectro de excitação ocorre em aproximadamente 240 nm e é possível observá-la estruturada nos espectros da Figura 40 e não nos espectros das Figuras 34 e 35.

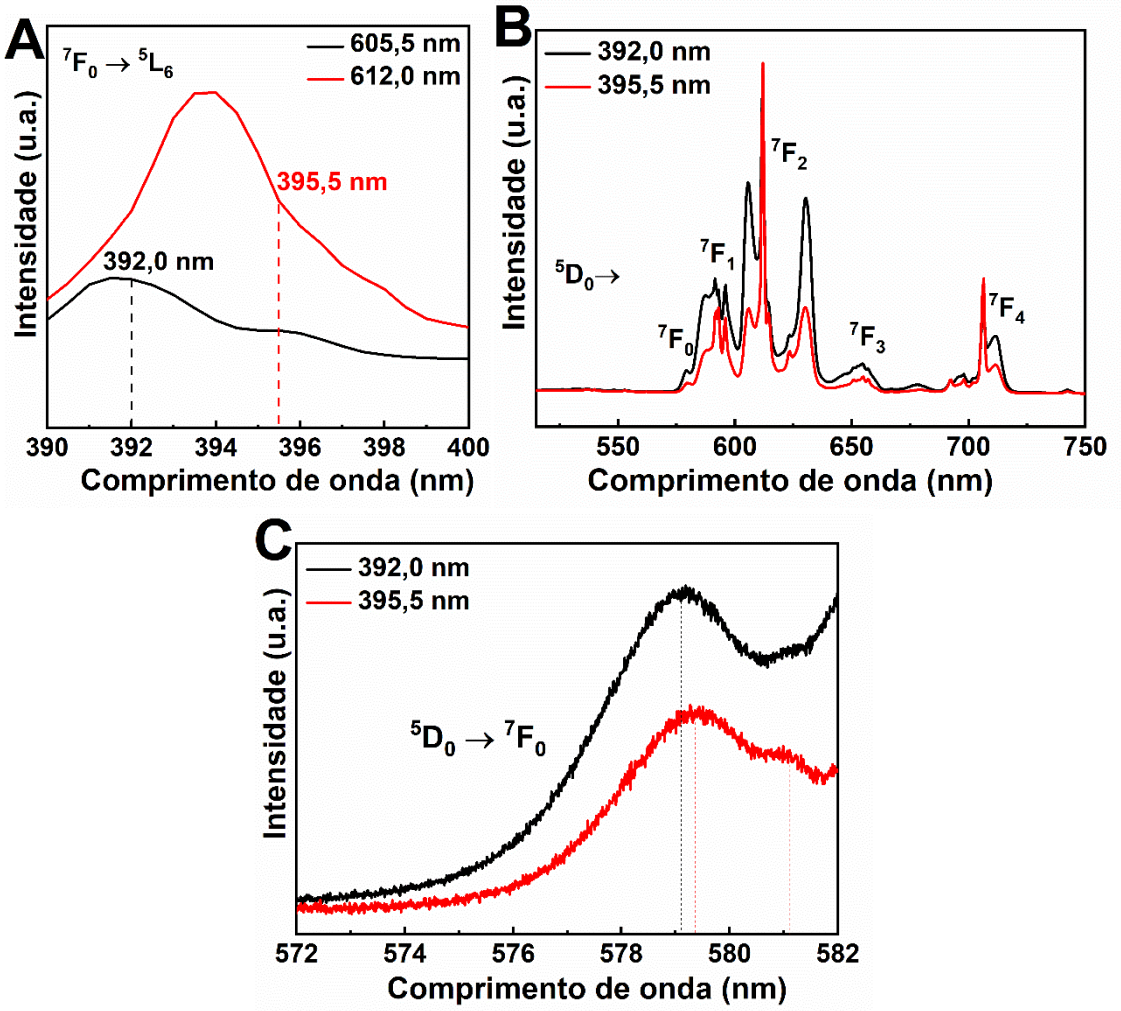
Figura 42. Espectros de emissão sob excitação em 247 e 267 nm da amostra S7 tratada a 1100 °C medida a 15 K.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Ainda trabalhando à baixa temperatura, espectros de emissão foram obtidos a partir da excitação de dois comprimentos de onda diferentes correspondentes (392,0 e 395,5 nm) aos dois diferentes perfis espectrais observados na Figura 41A, para a transição $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (magnificação do espectro na Figura 43A). Os espectros de emissão obtidos sob excitação nestes dois comprimentos de onda estão na Figura 43B. Em virtude da observação da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, um espectro de alta resolução foi realizado na região de 572 a 582 nm. Uma vez que o desdobramento máximo das componentes Stark de uma dada transição eletrônica pode ser descrito como $\Delta J = 2J+1$, para a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ espera-se apenas um pico. No entanto, observa-se claramente uma banda larga sob excitação em 392,0 nm, e duas bandas largas mediante excitação em 395,5 nm. Dessa maneira, confirma-se a existência de ao menos dois sítios de simetria presentes para esta amostra.

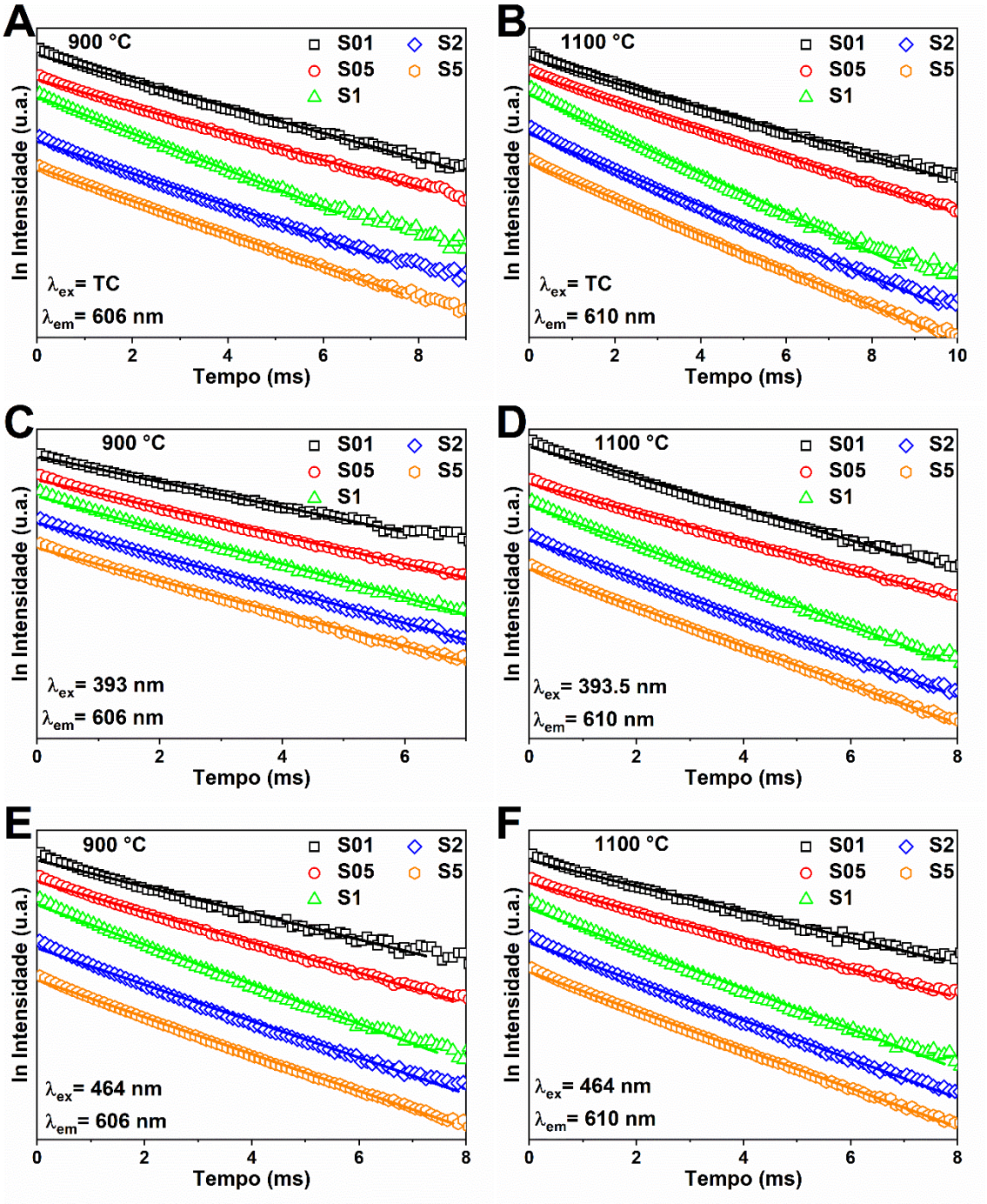
Figura 43. (A) Magnificação das transições $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ dos dois espectros de excitação com emissão fixada em 605,5 (em preto) e em 612 nm (em vermelho). (B) Espectros de emissão com excitação em 392,0 e 395,5 nm. (C) Espectros de emissão com ênfase na transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ com excitação em 392,0 e 395,5 nm. Todas são medidas da amostra S7 tratada a 1100 °C realizadas a 15 K.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

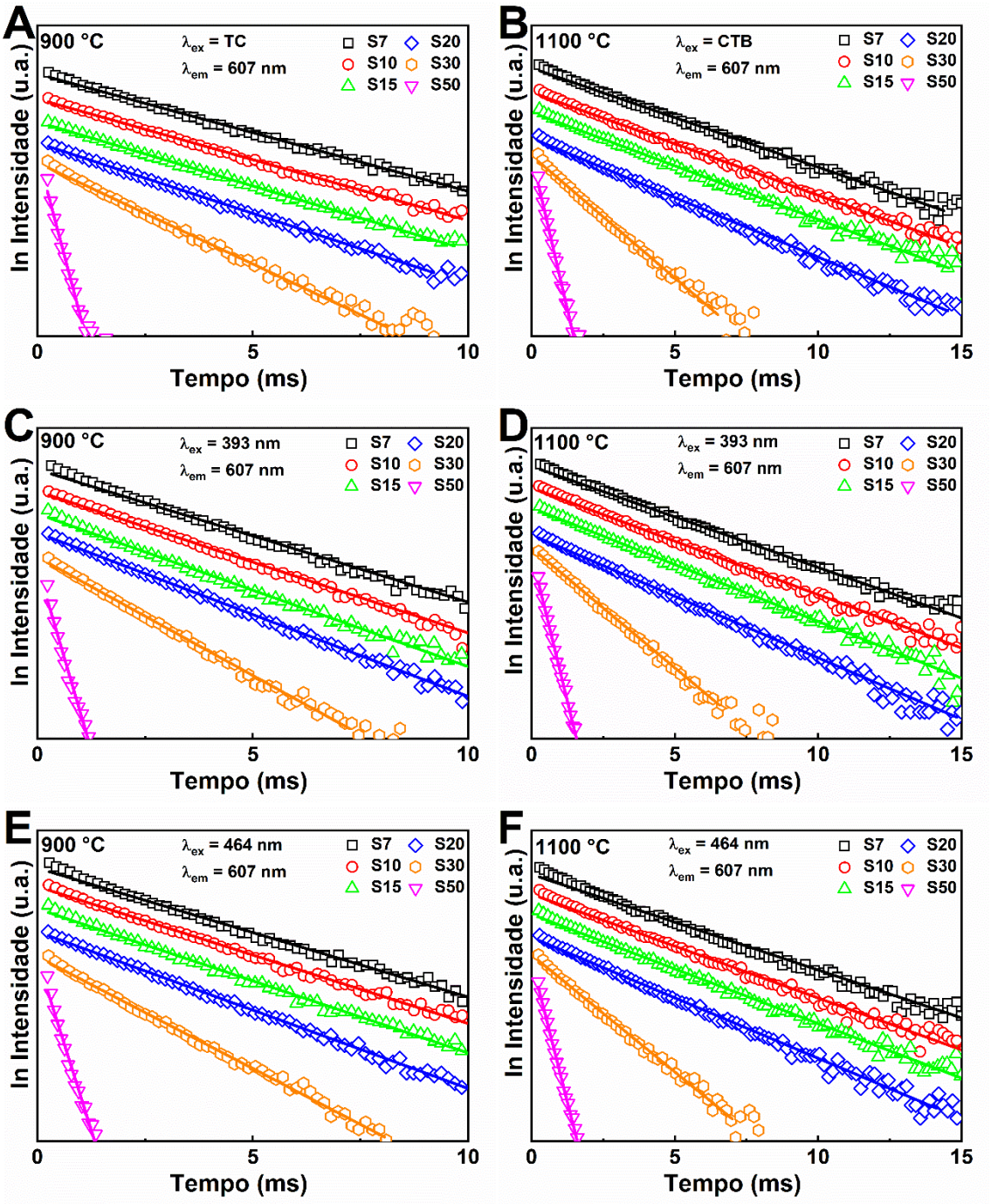
Medidas experimentais de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^5D_0$ dos íons Eu^{3+} das amostras S01-S50 nas duas diferentes temperaturas de tratamento térmico, com excitação na banda de TC e em 394 e 464 nm e emissão fixada em 605 nm, estão apresentadas na Figuras 44 e 45.

Figura 44. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^5D_0$ dos íons Eu^{3+} sob excitação em (A, B) banda de TC, (C, D) 393 nm e (E, F) 464 nm das amostras de tantalato de ítrio dopadas com menores concentrações de íons Eu^{3+} (S01-S5) tratadas a 900 e a 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Figura 45. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^5D_0$ dos íons Eu^{3+} sob excitação em (A, B) banda de TC, (C, D) 393 nm e (E, F) 464 nm das amostras de tantalato de ítrio dopadas com maiores concentrações de íons Eu^{3+} (S7-S50) tratadas a 900 e a 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

As curvas apresentaram um comportamento praticamente de exponencial simples, portanto foram ajustadas a um decaimento exponencial de primeira ordem. Apesar de os íons Eu^{3+} estarem em diferentes sítios de simetria, conforme discutido anteriormente,

estes apresentam tempos de vida muito próximos entre si. Os valores de tempos de vida τ_1 foram obtidos das curvas de decaimento de cada amostra sob os diferentes comprimentos de onda de excitação estão sumarizadas na Tabela 7.

Para as amostras com as menores concentrações de Eu^{3+} (S01-S5) observou-se uma pequena contribuição de Eu^{3+} com menores tempos de vida quando o ajuste utilizando exponencial de segunda ordem foi aplicado. Porém, analisando o tempo de vida mais longo da exponencial de segunda ordem, verificou-se valores muito próximos ao $\tau_{1/e}$, portanto, todos os ajustes foram realizados com exponenciais simples. Os valores de $\tau_{1/e}$ são reportados na Tabela 7.

Tabela 7. Tempo de vida (ms) do estado excitado $^5D_0$ das amostras de tantalato de ítrio dopadas com Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C em diferentes comprimentos de onda, com emissão fixada em 607 nm.

Temperatura de Tratamento (°C)	**Amostra**	**TC**		**393 nm**		**464 nm**	
		τ_1	$\tau_{1/e}$	τ_1	$\tau_{1/e}$	τ_1	$\tau_{1/e}$
900	S01	1,55	1,52	1,68	1,67	1,43	1,49
	S05	1,64	1,62	1,41	1,42	1,49	1,49
	S1	1,25	1,27	1,23	1,24	1,17	1,18
	S2	1,34	1,35	1,27	1,27	1,22	1,23
	S5	1,46	1,48	1,26	1,27	1,32	1,32
	S7	1,74	1,73	1.68	1,63	1,59	1,55
	S10	1,75	1,72	1,73	1,76	1,66	1,62
	S15	1,68	1,67	1,48	1,43	1,52	1,44
	S20	1,54	1,49	1,53	1,51	1,52	1,46
	S30	1,00	0,95	1,01	0,99	1,00	0,95
	S50	0,13	0,10	0,12	0,13	0,12	0,13
1100	S01	1,96	1,94	1,52	1,51	1,74	1,78
	S05	1,94	1,92	1,75	1,76	1,73	1,77
	S1	1,28	1,29	1,31	1,33	1,19	1,21
	S2	1,42	1,43	1,37	1,36	1,26	1,29
	S5	1,53	1,55	1,41	1,41	1,35	1,37
	S7	2,18	2,12	2,14	2,14	2,00	1,98
	S10	2,16	2,07	2,10	2,09	2,02	1,92
	S15	2,08	1,95	1,96	1,93	1,96	1,84
	S20	1,87	1,78	1,81	1,78	1,81	1,73
	S30	0,86	0,82	0,96	0,98	0,90	0,89
	S50	0,17	0,16	0,18	0,19	0,19	0,19

Fonte: Autora (F. H. Borges)

Comparando as amostras de mesma concentração de Eu^{3+} em diferentes temperaturas de tratamento térmico, pode-se perceber que as amostras tratadas a 1100 °C possuem maiores valores de $\tau_{1/e}$. Maiores tempos de vida com aumento da temperatura de tratamento indicam um menor número de defeitos estruturais ou eliminação das

espécies (como os grupos OH) que contribuem para a desativação do estado excitado do Eu^{3+}, como pôde ser observado na Figura 31, nos espectros de FTIR.

No regime de menor concentração de Eu^{3+} (S01-S5), na mesma temperatura de tratamento, conforme a quantidade de Eu^{3+} aumenta, os valores de $\tau_{1/e}$ diminuem ligeiramente e voltam a aumentar em seguida. A amostra S1 tem o menor valor de $\tau_{1/e}$ para as duas temperaturas de tratamento. Isto pode ser atribuído a uma taxa de cristalização maior da matriz, que leva a menores distâncias entre os íons Eu^{3+} na estrutura e favorece processos de migração de energia. Outra possível explicação para esse decréscimo é que a formação da fase M'-$YTaO_4$ e o sítio de simetria ocupado pelo Eu^{3+} nesta matriz pode possuir menor tempo de vida. Além disso, quando excitadas em diferentes comprimentos de onda, as amostras também apresentam diferentes tempos de vida. Os valores de $\tau_{1/e}$ para as amostras excitando na banda de TC são, em geral, maiores do que os valores de $\tau_{1/e}$ quando excitadas em níveis do íon Eu^{3+} (393 e 464 nm). Pela Tabela 7, observou-se que os valores de tempo de vida do estado excitado diminuíram por volta de 0,4 ms com o aumento da concentração de Eu^{3+}. Isto é uma evidência de que essa diminuição pode estar diretamente relacionada com a cristalização da fase M'-$YTaO_4$ e não devido a perdas não radiativas dado por formação de *cluster*.

No regime de maiores concentrações de Eu^{3+} (S7-S50) e com a formação e estabilização da solução sólida de Y_3TaO_7, os valores de tempo de vida passam a ser maiores do que os observados para as amostras com menor concentração. Analisando as amostras tratadas a 900 °C, em que só a fase Y_3TaO_7 é vista, sob excitação do mesmo comprimento de onda, há uma redução no valor de $\tau_{1/e}$ com o aumento da concentração de Eu^{3+} somente a partir de 20 % em mol. Apesar de uma intensa luminescência observada para essas amostras acima desta concentração, os valores de tempo de vida sugerem que há supressão por concentração, já que a menor distância íon-íon dos íons Eu^{3+} promove transferência de energia. A migração de energia combinada à presença de defeitos na matriz pode explicar a supressão da luminescência.

Os valores de tempo de vida observados neste trabalho são maiores do que a maioria dos valores reportados para os tantalatos de terras raras e outros compostos Ln_3MO_7 na literatura (Tabela 8). O valor das amostras com menor concentração de Eu^{3+} (S01-S5) apresentaram valores parecidos com o observado para o La_3TaO_7 dopado com Eu^{3+} (FRANCIS *et al.*, 2014; FRANCIS *et al.*, 2016), enquanto que os valores obtidos

para as amostras de maiores concentrações (S7-S20) foram muito superiores aos da literatura.

Tabela 8. Valores de tempo de vida encontrado para compostos Ln_3TaO_7 na literatura.

Amostra	Rota sintética	Tempo de vida (ms)	Referência
Y_3TaO_7	Reação de estado sólido	0,99	(FRANCIS *et al.*, 2014; FRANCIS *et al.*, 2016)
Lu_3TaO_7		0,81	
Gd_3TaO_7		0,79	
Y_3TaO_7	Síntese hidrotermal	0,93	(DU *et al.*, 2013)
La_3TaO_7	Reação de estado sólido	1,64	(FRANCIS *et al.*, 2014; FRANCIS *et al.*, 2016)

Fonte: Autora (F. H. Borges)

Como foi observado nos espectros de emissão das Figuras 36 e 38, algumas amostras tratadas a 1100 °C apresentaram um pico fino em 611,5 nm, que foi atribuído ao Eu^{3+} que se encontra em sítio de simetria da fase M'-$YTaO_4$. Medidas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^5D_0$ dos íons Eu^{3+} foram feitas fixando a emissão nas duas bandas que foram atribuídas à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, a mais alargada em 607 nm (valores de $\tau_{1/e}$ na Tabela 7) e na mais estreita, em 611,5 nm. As curvas de decaimento obtidas para este comprimento de onda de emissão foram ajustadas com curvas exponenciais de segunda ordem e os valores de $\tau_{1/e}$ estão apresentados na Tabela 9. Valores menores de $\tau_{1/e}$ foram obtidos sob excitação em 393 e 464 nm com emissão fixada em 611,5 nm do que para emissão fixada em 607 nm.

Na Tabela 7, para as amostras S1, S2 e S5, foi observada uma redução dos tempos de vida em função do aumento da quantidade de Eu^{3+}, que é atribuída a mudanças estruturais ($Y_3TaO_7 \rightarrow$ M'-$YTaO_4$), em que os íons Eu^{3+} inseridos nesta última fase possuíam menor tempo de vida. Os sítios que o Eu^{3+} ocupa nesta fase têm menor simetria (C_2), portanto, são transições mais permitidas e, consequentemente, o tempo de vida é menor. Para algumas amostras do regime de mais alta concentração de Eu^{3+} tratadas a 1100 °C, este sítio de simetria referente à fase M'-$YTaO_4$ também se mostra presente, sendo os valores de tempo de vida destas muito parecidos com os valores das amostras S1, S2 e S5 (Tabela 9).

Tabela 9. Tempo de vida (ms) do estado excitado $^5D_0$ das amostras de tantalato de ítrio dopadas com Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C sob excitação em 393 e 464 nm e emissão fixada em 611,5 nm.

Amostras	$\tau_{1/e}$ (ms)	
	393 nm	**464 nm**
S7	1,42	1,41
S10	1,41	1,48
S15	1,26	1,31
S20	-	1,41
S30	0,70	0,80

Fonte: Autora (F. H. Borges)

Na Tabela 10, estão alguns valores de tempo de vida de tantalatos e niobatos, que exibem estrutura e composição similares. Todos estes corroboram com o fato de que a emissão apresentada por essas amostras sob excitação em 393 e 464 nm corresponde à íons Eu^{3+} ocupando sítios de simetria da fase M'-$YTaO_4$. Quando essas amostras são excitadas na banda de transferência de carga, os íons Eu^{3+} nos sítios de Y_3TaO_7 são excitados e exibem valores de tempo de vida maiores do que quando excitados diretamente em transições puramente do Eu^{3+} nos sítios de M'-$YTaO_4$.

Tabela 10. Valores de tempo de vida encontrados para ortotantalatos e ortoniobatos na literatura.

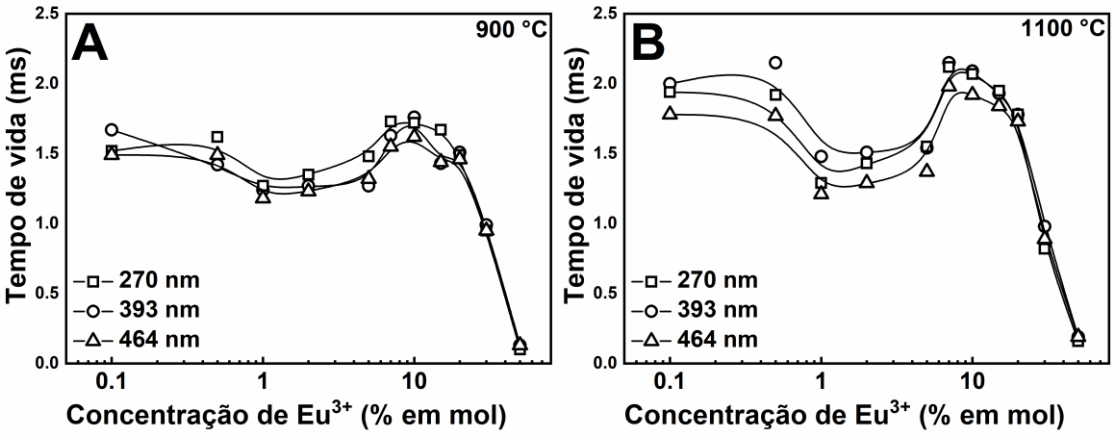
Amostra	Concentração (% em mol)	Tempo de vida (ms)	Referência
M'-$LuTaO_4$	4,0	1,51	(LIU *et al.*, 2009)
M'-$YTa_{0.85}Nb_{0.15}O_4$	5,0	1,03	(YILDIRIM *et al.*, 2017)
$YNbO_4$:Eu^{3+}@SiO_2	5,0	1,30	(YANG *et al.*, 2008)

Fonte: Autora (F. H. Borges)

Com o intuito de observar o efeito de supressão como função da concentração de íons Eu^{3+}, a Figura 46 apresenta os valores de $\tau_{1/e}$ para cada amostra. Para esses valores de $\tau_{1/e}$, foram usados decaimento da emissão fixados no máximo da intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Para as amostras tratadas a 900 °C e a 1100 °C é possível ver que os maiores valores de tempo de vida são atingidos para a amostra com concentração de Eu^{3+}

de 10 % em mol e 7 % em mol, respectivamente. Nota-se nas amostras que apresentam uma mistura de fase mais significativa (S1, S2, S5) ocorre uma diminuição devido a presença de íons Eu^{3+} na fase M'-$YTaO_4$. Embora diminua ligeiramente da amostra S7 até a S20, os valores de $\tau_{1/e}$ ainda são próximos. Acima de 30 % em mol, uma redução mais significativa dos valores de tempo de vida é observada, indicando que há supressão da luminescência por concentração.

Figura 46. Valores de tempo de vida ($\tau_{1/e}$) em função da concentração de Eu^{3+} nas amostras de tantalatos de ítrio dopadas tratadas a (A) 900 e (B) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Como discutido e observado na Figura 46, a supressão da luminescência ocorre apenas para as amostras com as maiores concentrações (S30 e S50). Estes valores são maiores do que os reportados na literatura sobre M'-$YTaO_4$ dopado com Eu^{3+} apontam que a concentração de supressão é próxima à 10,0 % em mol. A Tabela 11 apresenta alguns valores encontrados na literatura para concentrações de supressão obtidas para ortotantalatos e para outros compostos análogos. Todas as concentrações encontradas na literatura eram calculadas de acordo apenas com a porcentagem de Ln^{3+} da matriz. Os valores de concentração calculados neste trabalho foram sempre proporcionais à quantidade em mols da soma de Ta^{5+}+Y^{3+}, e, surpreendentemente, os valores de tempo de vida obtidos aqui não diminuíram significativamente até a concentração de 20 % em mol de Eu^{3+} em relação à proporção de Ta^{5+}+Y^{3+} ou 40 % em mol em relação à proporção de Y^{3+}. Uma alta concentração de supressão de luminescência de íons Eu^{3+} semelhante (40,0 % em mol de acordo com a proporção de Y^{3+}) para Y_3SbO_7 foi reportada (WANG

et al., 2014), que é uma matriz que pertence ao mesmo grupo espacial e possui mesma estrutura e mesmos parâmetros da célula unitária que a fase Y_3TaO_7 (FU e IJDO, 2009).

Tabela 11. Valores de concentração de supressão de alguns ortotantalatos dopados com Eu^{3+} na literatura.

Amostra	**Concentração de Eu^{3+} (% em mol)**	**Referência**
M'-$YTaO_4$	5,0	(HWANG e KIM, 2008)
	6,0	(ZHAO *et al.*, 2017)
	10,0	(LI *et al.*, 1999)
M'-$GdTaO_4$	12,0	(LI *et al.*, 2000a)
M'-$LuTaO_4$	10,0	(LI *et al.*, 2000a)

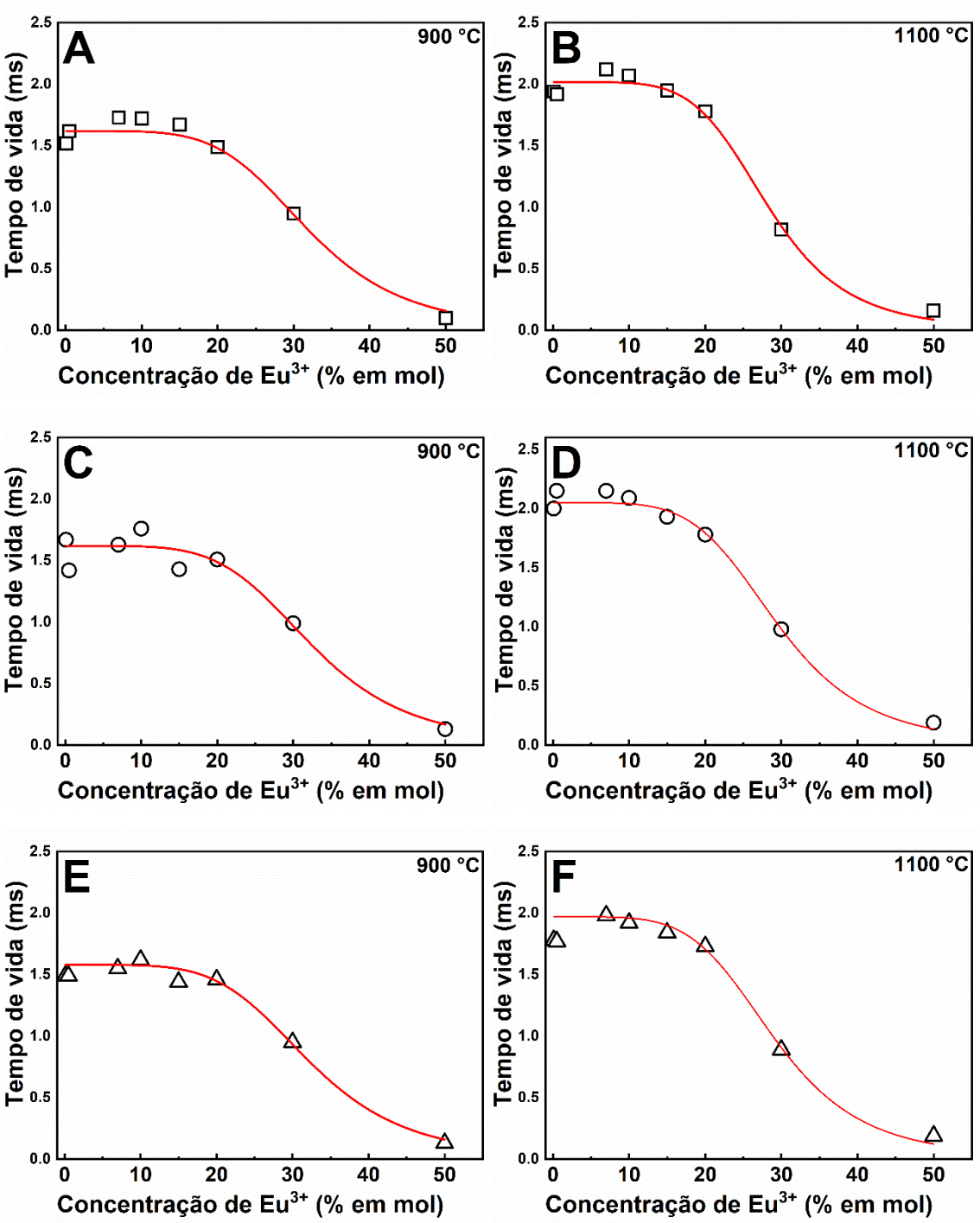
Fonte: Autora (F. H. Borges)

É possível descrever o comportamento de diminuição dos tempos de vida do estado $^5D_0$ em função do aumento da concentração dos íons Eu^{3+} a partir da Equação 4 (ORIGNAC *et al.*, 1999; GONÇALVES *et al.*, 2004):

$$\tau_{obs} = \frac{\tau_0}{1+(r/Q)^P} \quad (4)$$

Em que τ_{obs} é o tempo de vida experimental do estado excitado, τ_0 é o tempo de vida radiativo, r é a concentração de íon Eu^{3+}, Q é a concentração de supressão e p é um parâmetro fenomenológico que caracteriza o perfil da curva (τ_{obs} em função de r). A Figura 47 apresenta a relação do tempo de vida do estado $^5D_0$ em função da concentração dos íons Eu^{3+} para as amostras de tantalato de ítrio. As amostras S1, S2 e S5 foram omitidas deste cálculo, já que, como já foi discutido, os íons Eu^{3+} se encontram em sítios de simetria pertencentes a matriz M'-$YTaO_4$, que possuem tempo de vida menor.

Figura 47. Tempo de vida (τ_{obs}) em função da concentração de Eu^{3+} nas amostras de tantalatos de ítrio dopadas tratadas a (A, C, E) 900 e (B, D, F) 1100 °C sob excitação em (A, B) 270 nm, (C, D) 393 nm e (E, F) 464 nm, com emissão fixada em 607 nm.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Para cada curva uma linha vermelha que representa a melhor curva foi traçada a partir dos dados da Equação 4. A partir desta, os parâmetros obtidos foram em média: τ_0 = 1,6 ms, Q = 32 % em mol e p =5 para as amostras tratadas a 900 °C e τ_0 = 2,01 ms,

Q = 29 % em mol e p =5 para as amostras tratadas a 1100 °C. Tais amostras de tantalatos de ítrio exibem uma elevada concentração de supressão da ordem de 30 % em mol de íons Eu^{3+}, valor muito maior do que o observado para outros materiais como os da Tabela 8. A elevada concentração de supressão de íons Eu^{3+} neste composto pode ser atribuída pela facilidade de substituição destes íons no lugar dos íons Y^{3+} da matriz, sendo os íons Ln^{3+} solúveis nesta matriz devido à semelhança dos raios iônicos.

Como a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida apenas por dipolo magnético (DM) e sua intensidade independe do campo ligante, pode-se calcular a probabilidade desta transição e utilizá-la como referência para calcular os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. A partir disso, pode-se calcular a probabilidade de cada transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (A_{0J}), tempo de vida radiativo (τ_{RAD}), eficiência quântica e parâmetros de intensidade (Ω).

A probabilidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (A_{01}) para uma dada matriz pode ser calculada por:

$$A_{01} = A'_{01} n^3 \qquad (5)$$

Em que A'_{01} é a probabilidade desta transição no vácuo (A'_{01} = 14,65 s^{-1}) (CARLOS *et al.*, 2009) e n é o índice de refração do meio. Assim, esta probabilidade é dada por:

$$A_{01} = 3{,}1 \times 10^{-12} \tilde{\nu}^3 n^3 \qquad (6)$$

Sendo $\tilde{\nu}$ o baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (em cm^{-1}) e o valor de $3{,}2.10^{-12}$ uma constante característica para o Eu^{3+}.

A intensidade das transições (I_{0J}) depende diretamente da probabilidade da transição (A_{0J}) e da população do estado emissor $^5D_0$ ($N_{(^5D_0)}$) e é diretamente proporcional à área total das bandas (S_{0J}). Então,

$$I_{0J} = hc\tilde{\nu} A_{0J} N_{(^5D_0)} \equiv S_{0J} \qquad (7)$$

Portanto, para a probabilidade total (A_T) das transições do íon Eu^{3+} a partir do estado $^5D_0$ é:

$$A_T = \sum_{J=0}^{6} A_{0J} = \frac{A_{01} hc\tilde{\nu}_{01}}{S_{01}} \times \sum_{J=0}^{6} \frac{S_{0J}}{hc\nu_{0J}} \qquad (8)$$

Para calcular a probabilidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (A_{02}), usa a Equação 9:

$$\frac{\tilde{\nu}_{02} \times A_{02}}{\tilde{\nu}_{01} \times A_{01}} = \frac{S_{02}}{S_{01}} \tag{9}$$

Em que $\tilde{\nu}_{01}$ e $\tilde{\nu}_{02}$ são os baricentros das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, respectivamente, S_{01} e S_{02} são as áreas das curvas referentes a cada uma destas mesmas transições (em cm^{-1}) e A_{01} é o valor encontrado na Equação 6. Mesma relação é usada para encontrar o valor da probabilidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (A_{04}):

$$\frac{\tilde{\nu}_{04} \times A_{04}}{\tilde{\nu}_{01} \times A_{01}} = \frac{S_{04}}{S_{01}} \tag{10}$$

Em que $\tilde{\nu}_{04}$ é o baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e S_{04} é a área da curva referente a esta transição.

O valor de A_T, ou seja, a probabilidade das transições radiativas (A_{rad}), é dado pela soma das probabilidades das transições A_{01} A_{02} e A_{04}.

$$A_T = \sum_{J=0}^{4} A_{0J} \tag{11}$$

$$A_T = A_{01} + A_{02} + A_{04} = \frac{1}{\tau_{RAD}} \tag{12}$$

Por fim, a eficiência quântica (q), é dada por:

$$q = \frac{\tau_{EXP}}{\tau_{RAD}} \tag{13}$$

Sendo τ_{EXP} o valor de tempo de vida obtido experimentalmente.

Desta maneira, as probabilidades radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nr}) das transições a partir do $^5D_0$ dos íons Eu^{3+} foram calculadas com base nos espectros de emissão e os tempos de vida do $^5D_0$ experimentais. O índice de refração usado para calcular A_{01}, foi de 1,8 e foi estimado usando reflectância especular de um filme de Y_3TaO_7 preparado com o mesmo sol precursor dos pós preparados.

É importante ressaltar novamente que alguns espectros de emissão das amostras mostraram alargamento inomogêneo. Como consequência, a probabilidade radiativa total e, posteriormente, os parâmetros de intensidade Ω_λ, foram calculados para o que corresponde ao valor médio estatístico de todos os sítios, semelhantemente ao que acontece com terras raras em vidros ou materiais cristalinos nos quais os íons terras raras se encontram em diferentes sítios de simetria. Neste sentido, foi considerado o tempo $\tau_{1/e}$ como valor experimental para o tempo de vida do estado excitado $^5D_0$ (τ_{exp}) (Tabela 7) para calcular a A_T e o τ_{rad} destas amostras. Estes valores estão apresentados na Tabela 12, para as amostras cujo espectro era característico da matriz Y_3TaO_7 e na Tabela 13, para as amostras cujo espectro era característico da fase M'-$YTaO_4$.

Tabela 12. Probabilidade das transições e tempos de vida do estado excitado $^5D_0$ com excitação em 393 nm das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com Eu^{3+} com predominância da fase Y_3TaO_7.

Tratamento térmico	Amostra	$A_{0\text{-}1}$ (s^{-1})	$A_{0\text{-}2}$ (s^{-1})	$A_{0\text{-}4}$ (s^{-1})	A_T (s^{-1})	τ_{rad} (ms)	τ_{exp} (ms)
900 °C	S01	89	287	20	396	2,53	1,67
	S05	88	314	25	427	2,34	1,42
	S7	88	401	103	592	1,69	1,63
	S10	88	416	102	606	1,65	1,76
	S20	88	395	102	584	1,71	1,51
	S50	87	503	107	697	1,43	0,13
1100 °C	S01	88	281	38	407	2,45	1,51
	S05	89	285	18	393	2,55	1,76
	S7	88	316	58	462	2,16	2,14
	S10	88	332	61	481	2,08	2,09
	S20	88	289	54	431	2,32	1,78
	S50	88	379	83	550	1,82	0,19

Fonte: Autora (F. H. Borges)

Para as amostras que apresentaram espectros de emissão alargados, característico da fase Y_3TaO_7, os valores de τ_{exp} era próximo do valor encontrado de $\tau_{rad.}$ Assim, para o cálculo de eficiência quântica, algumas destas amostras apresentariam um valor superior

ao de 100 %. Este pode ser um indicativo de que o valor de índice de refração utilizado a partir da medida do filme não corresponde ao valor real destas amostras, alterando muito o valor obtido. O tratamento térmico nos pós pode resultar em material com menor densificação, com um índice de refração menor e, portanto, um maior tempo de vida. Este comportamento tem sido observado em materiais nanoestruturados. Por exemplo, em amostras de Y_2O_3 dopadas com Eu^{3+} onde o tempo de vida radiativo é 0,9 ms (calculado e medido a partir de um monocristal), para materiais particulados nanoestruturados o tempo de vida experimental depende fundamentalmente do tratamento térmico. Em estudos anteriores observou-se tempos de vida maiores que 0,9 ms, com redução à medida que o material foi novamente tratado usando tempo mais longo e/ou temperatura mais elevada (FERRARI *et al.*, 2012; LIMA *et al.*, 2015).

Tabela 13. Probabilidade das transições e tempos de vida do estado excitado $^5D_0$ com excitação em 393 nm das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com Eu^{3+} das amostras com predominância da fase M'-$YTaO_4$.

Tratamamento térmico	Amostra	A_{0-1} (s^{-1})	A_{0-2} (s^{-1})	A_{0-4} (s^{-1})	A_T (s^{-1})	τ_{rad} (ms)	τ_{exp} (ms)
900 °C	S1	87	347	42	477	2,10	1,24
	S2	88	391	45	523	1,91	1,27
	S5	87	375	53	516	1,94	1,27
	S15	88	396	85	569	1,76	1,43
	S30	88	405	90	583	1,72	0,99
1100 °C	S1	87	337	45	469	2,13	1,33
	S2	87	331	44	462	2,16	1,36
	S5	87	355	48	489	2,04	1,41
	S15	88	360	139	587	1,70	1,93
	S30	87	366	166	620	1,61	0,98

Fonte: Autora (F. H. Borges)

Já para as amostras que os espectros mostram claramente a presença dos íons Eu^{3+} na matriz M'-$YTaO_4$, os valores de τ_{exp} eram menores do que os valores calculados para τ_{rad}, e, portanto, a eficiência quântica destas amostras seria de ~ 60% e mais baixa do que as das amostras com maior predominância da fase Y_3TaO_7. Também foi calculado o valor

de eficiência quântica para o sítio de simetria que o Eu^{3+} ocupa na matriz M'-$YTaO_4$ a partir do espectro quase isolado mostrado na Figura 39B da amostra S15 tratada a 1100 °C, com excitação em 392,5 nm e com o tempo de vida médio obtido para a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ expresso na Tabela 9 e o valor obtido foi de 57 %.

De acordo com a teoria de Judd-Ofelt, a probabilidade das transições radiativas $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ podem ser expressas por (MALTA e CARLOS, 2003):

$$A_{0J} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3}\frac{n_0(n_0{}^2+2)^2}{9}\sum_{\lambda=2,4}\Omega_\lambda \langle\, {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| \, {}^7F_J \rangle^2 \qquad (14)$$

Em J é o número quântico do nível emissor, n é o índice de refração do material, h é a constante de Planck e $U^{(\lambda)}$ é o operador tensional unitário. λ é a energia da transição (em cm^{-1}) e Ω_λ é o parâmetro de intensidade que também pode ser expresso por:

$$\Omega_\lambda = \frac{3\pi}{64\pi^4 e^2 \tilde{\nu}^3}\frac{9}{n(n^2+2)^2}\frac{1}{\left|\langle\, {}^5D_0 | U^{(\lambda)} | \, {}^7F_J \rangle\right|^2} A_{0J} \qquad (15)$$

Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 são calculados da seguinte forma:

$$\Omega_2 = \frac{1}{2{,}33\times10^8\tilde{\nu}^3}\frac{9}{n(n^2+2)^2}A_{02} \qquad (16)$$

$$\Omega_4 = \frac{1}{2{,}33\times10^8\tilde{\nu}^3}\frac{9}{n(n^2+2)^2}A_{04} \qquad (17)$$

Assim, a Tabela 14 contém os valores de parâmetros de intensidade (Ω_λ) de todas as amostras tratadas a 900 e a 1100 °C. Para a estimativa dos valores dos parâmetros de intensidade foi usado um valor de 1,8 para o índice de refração. Os valores obtidos para a amostra S15 assinalada com (*) é referente ao espectro mostrado na Figura 40B, com emissão fixada em 394 nm, em que predominantemente se observava o perfil espectral da fase M'-$YTaO_4$.

Tabela 14. Parâmetros de intensidade das amostras de tantalato de ítrio dopadas com Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C.

Amostra	**900 °C**		**1100 °C**	
	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)
S01	5,21	0,76	5,09	1,43
S05	5,75	0,96	5,16	0,71
S1	6,26	1,60	6,09	1,72
S2	7,03	1,70	5,97	1,70
S5	6,76	2,02	6,39	1,82
S7	7,34	4,03	5,78	2,26
S10	7,63	3,97	6,08	2,40
S15	7,23	3,33	6,57	5,38
S20	7,24	3,97	5,32	2,13
S30	7,41	3,51	6,69	6,42
S50	9,29	4,20	7,02	3,27
S15*	-	-	5,61	2,01

Fonte: Autora (F. H. Borges)

A Tabela 14 traz os valores experimentais dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4. As amostras com menores concentrações de Eu^{3+} apresentaram valores de Ω_2 menores. Como resultado, os íons Eu^{3+} estão em um ambiente menos polarizável do que os íons presentes nas amostras com maiores concentrações, indicando um menor caráter de dipolo elétrico da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para as primeiras. Indicam também um ambiente de menor simetria, o que está de acordo com os valores de razão assimétrica encontrados (Tabelas 5 e 6).

Para todos os diferentes polimorfos, $\Omega_2 >>> \Omega_4$. Essa observação sugere que a esfera de coordenação se apresenta de tal forma que as componentes de maior ordem do campo cristalino e as interações de acoplamento dinâmico possuem menores valores que as de menor ordem, o que sugere um caráter de ambiente químico não-centrossimétrico pelos íons Eu^{3+} dispersos na matriz de acordo com os sítios de simetria já propostos.

Além disso, foram realizadas medidas de rendimento quântico absoluto de algumas das amostras de tantalato de ítrio dopadas com Eu^{3+}. O rendimento quântico (RQ) é definido como:

$$RQ = \frac{número\ de\ fótons\ emitidos}{número\ de\ fótons\ absorvidos} \quad (18)$$

Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 15. Sob excitação na banda de transferência de carga (250 e 280 nm), os valores obtidos foram próximos a 10%. Para as excitações em 393 e 464 nm (excitação direta nos níveis $^5L_6$ e $^5D_2$ do íon Eu^{3+}), por sua vez, os valores foram mais elevados, chegando a aproximadamente 30% para a amostra S10 tratada a 900 °C.

Os valores encontrados para o rendimento quântico sob excitação em 393 e 464 nm para estas amostras são altos quando comparados com aqueles encontrados para diferentes materiais reportados na literatura. Um destes exemplos são: YAG:16% Eu^{3+}, cujo valor de rendimento quântico foi de 15,5 % (KOLESNIKOV *et al.*, 2014). Para materiais que também possuem uma estrutura derivada da fluorita, os valores obtidos foram 15-18 % para $Y_2Hf_2O_7$:5% Eu^{3+} (POKHREL *et al.*, 2016), 9,89 % para $La_2Hf_2O_7$:5% Eu^{3+} (WAHID *et al.*, 2017) e 17,6 % $La_2Zr_2O_7$:5% Eu^{3+} (POKHREL *et al.*, 2017) quando excitados em 258 nm (banda de transferência de carga). Estes valores são comparáveis aos obtidos para os tantalatos de ítrio quando excitados no mesmo comprimento de onda.

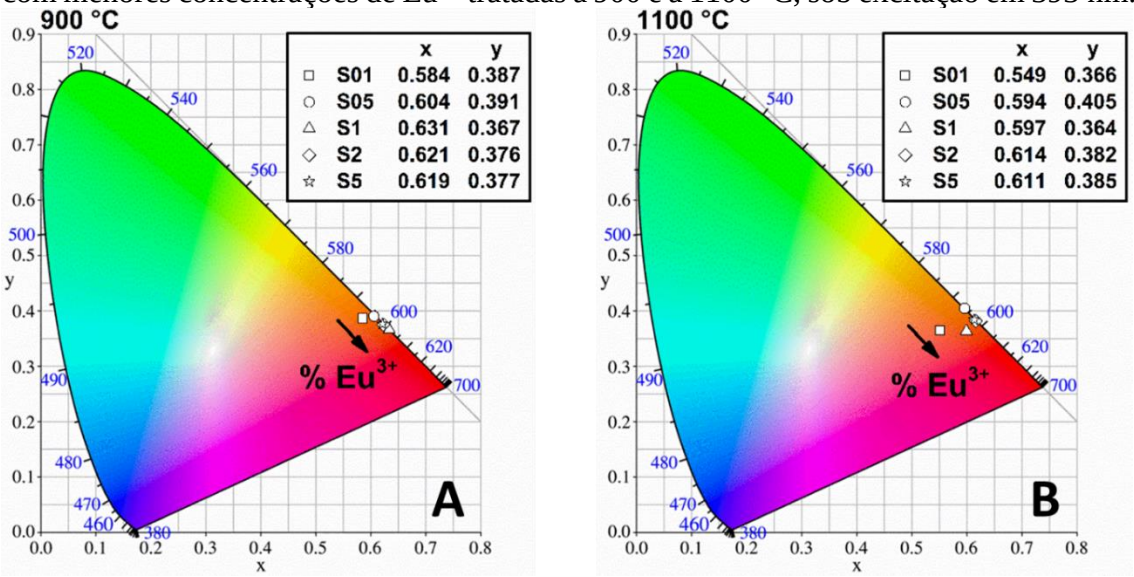
Tabela 15. Valores de rendimento quântico (%) na região do visível das amostras S7, S10, S20 e S50 tratadas a 900 e a 1100 °C.

λ (nm)	900 °C				1100 °C		
	S7	**S10**	**S20**	**S50**	**S10**	**S20**	**S50**
250	7,4 ± 0,7	10,0 ± 1,0	11,0 ± 1,0	-	8,8 ± 0,9	11,0 ± 1,0	3,9 ± 0,4
280	7,1 ± 0,7	9,9 ± 1,0	9,3 ± 0,9	-	7,2 ± 0,7	10,0 ± 1,0	1,7 ± 0,2
320	2,9 ± 0,3	4,7 ± 0,5	5,3 ± 0,5	-	1,9 ± 0,2	5,7 ± 0,6	1,3 ± 0,1
393	-	17,0 ± 1,7	11,0 ± 1,0	2,5 ± 0,2	6,0 ± 0,6	14,0 ± 1,0	10,0 ± 1,0
464	-	29,0 ± 2,9	15,0 ± 1,5	2,6 ± 0,3	16,0 ± 1,6	15,0 ± 1,0	7,0 ± 0,7

Fonte: Autora (F. H. Borges)

A fim de estimar a cor de emissão relacionada a emissão do európio, as coordenadas de cor *x, y* foram calculadas baseadas nos espectros de emissão obtidos sob excitação em 393 nm, considerando apenas as transições de Eu^{3+} para as amostras com menores concentrações (Figura 48). Os valores de *x* e *y* variaram de laranja para o vermelho com o aumento da concentração de Eu^{3+}, o que pode indicar que este material pode ser usado como luminóforo vermelho.

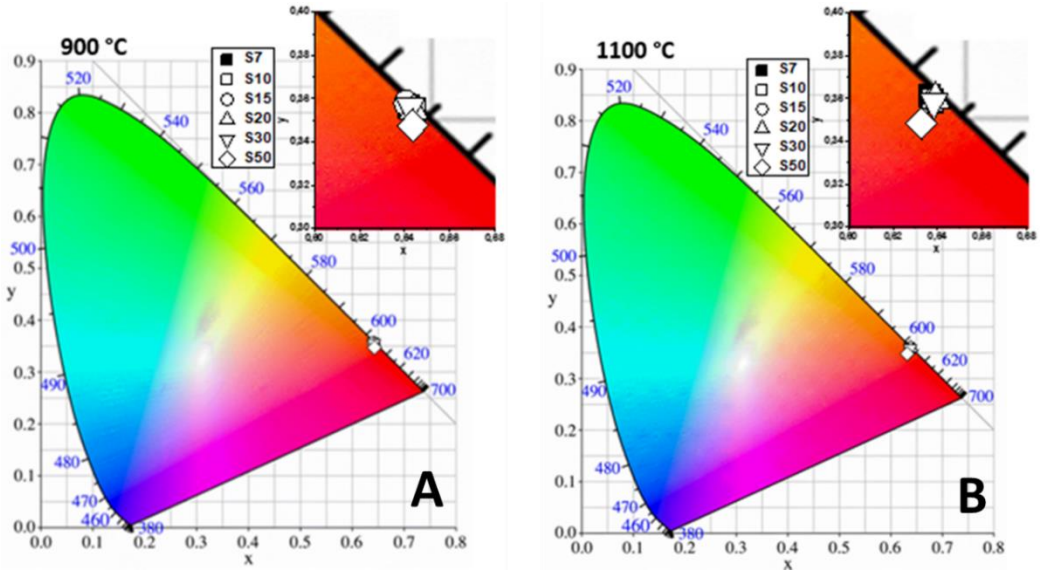
Figura 48. Diagrama de cromaticidade CIE das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com menores concentrações de Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C, sob excitação em 393 nm.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

A partir dos espectros de emissão das amostras de maiores de concentrações de Eu^{3+} com excitação na banda de TC, foram calculadas as coordenadas x, y, apresentadas no diagrama de cromaticidade CIE 1931 na Figura 49, considerando toda a região do visível (380-720 nm). A cor de emissão de todas as amostras de tantalatos de ítrio dopadas com Eu^{3+} foram vermelho-alaranjado.

Figura 49. Diagrama de cromaticidade CIE das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com maiores concentrações de Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C, sob excitação na banda de TC.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

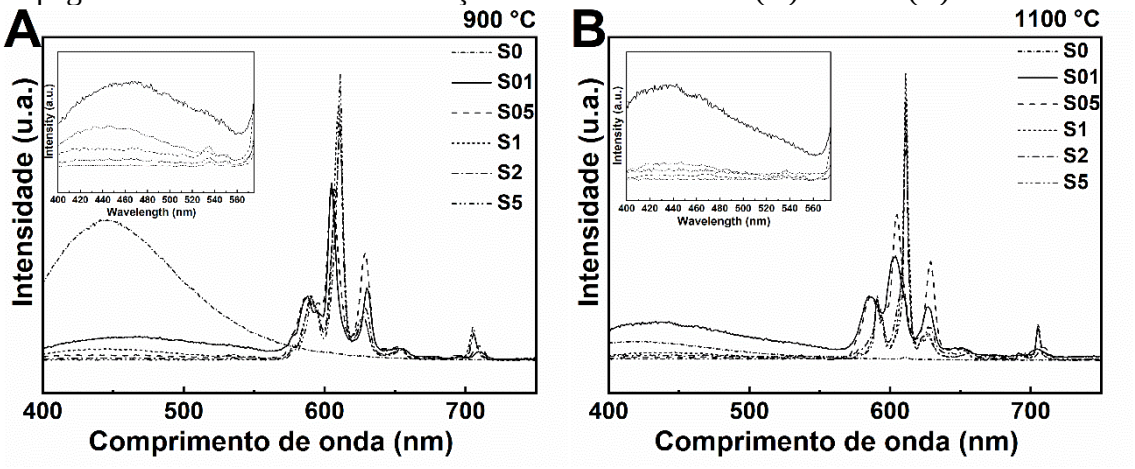
Em compostos de estrutura pirocloro, o íon Eu^{3+} está localizado em um sítio centrossimétrico (D_{3d}), portanto as transições por dipolo elétrico são proibidas. Assim, a transição por dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ se torna a emissão mais intensa e distorções do sítio de simetria podem ser avaliados através do desdobramento desta transição (MCCAULEY e HUMMEL, 1973). A cor de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é alaranjada. A emissão na região do laranja é forte para os titanatos de terras raras dopados com Eu^{3+} (GARBOUT *et al.*, 2016). Para zirconatos e hafnatos, suas estruturas são distorcidas de modo que as transições por dipolo elétrico se tornam mais intensas. Nestas estruturas, a emissão no laranja é forte devido aos íons Eu^{3+} ocuparem sítios com centro de inversão e a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ domina o espectro. Em matrizes mais distorcidas, a simetria local se torna mais distorcida e a emissão na região do vermelho começa a prevalecer (HIRAYAMA *et al.*, 2008).

Os sítios de simetria em matrizes Y_3NbO_7 (KIM *et al.*, 2016; KIM *et al.*, 2017) e Y_3TaO_7 são grandemente distorcidas e, consequentemente, estes compostos apresentam a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e uma intensa transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Assim, a cor de emissão nestes compostos é mais vermelha. Em Y_3SbO_7 dopado com íons Eu^{3+} (WANG *et al.*, 2014), matriz que pertence ao mesmo grupo espacial que Y_3TaO_7, a emissão vai de vermelho-alaranjado para vermelho com o aumento da concentração de Eu^{3+}. É possível observar que a emissão de Eu^{3+} inserido na matriz Y_3TaO_7 é vermelho-alaranjada praticamente independente da concentração de Eu^{3+}. Foi visto então que, quanto maior a concentração de Eu^{3+} nas amostras, mais estável era a matriz Y_3TaO_7 formando a solução sólida, portanto, a cor da emissão tende a ir para a região do laranja. Isto indica que a emissão destes compostos é versátil, dependendo da estrutura que predomina e da concentração de Eu^{3+} na matriz.

A Figura 50 ilustra os espectros de emissão das amostras sem dopagem e dopadas com menores concentrações de Eu^{3+} (S01-S5) sob excitação na energia correspondente à energia do *band gap* de cada uma das amostras, que variou entre 237 e 258 nm (Tabela 3). Para as amostras tratadas termicamente sem dopagem, é possível observar uma banda alargada centrada em aproximadamente 445 nm, que pode ser atribuída à emissão dos grupos tantalatos na matriz. Porém, esta banda de emissão era esperada em torno de 335 nm (BLASSE e BRIL, 1970), mas foi observado um deslocamento batocrômico. O mesmo deslocamento foi observado por Voloshyna (VOLOSHYNA *et al.*, 2014) em amostras de $YTaO_4$. As bandas correspondentes às transições f-f dos íons Eu^{3+} aparecem

acima de 550 nm e é possível observar que a intensidade da banda alargada diminui conforme a concentração de Eu^{3+} aumenta, indicando que há transferência de energia entre os grupos TaO_4^{3-} para os íons Eu^{3+} (LI *et al.*, 1999).

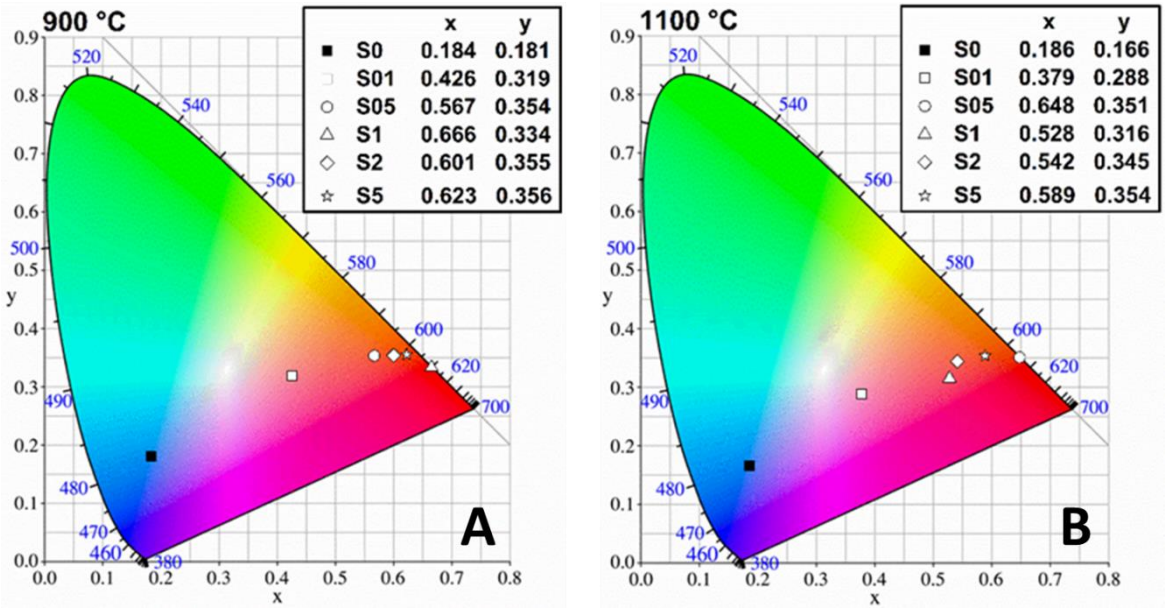
Figura 50. Espectros de emissão sob excitação na região do UV (comprimento de onda correspondente ao *band gap* de cada amostra, entre 237 e 258 nm) das amostras sem dopagem e com menores concentrações de Eu^{3+} tratadas a (A) 900 e a (B) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

A Figura 51 apresenta o diagrama de cromaticidade CIE 1931 com as coordenadas x,y calculadas a partir dos espectros obtidos na Figura 50. A cor de emissão destas amostras varia da região do azul (amostra sem dopagem) até a região do vermelho (amostra S5), e é dependente da contribuição da banda da matriz em relação a intensidade e contribuição dos íons Eu^{3+} com o aumento.

Figura 51. Diagrama de cromaticidade CIE das amostras de tantalatos de ítrio sem dopagem e dopadas com menor concentração de Eu^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C, sob excitação com energia correspondente ao *band gap* de cada amostra.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Desta forma, é possível obter cor de emissão em diversas regiões do espectro visível com a variação do comprimento de onda de excitação e da concentração de íons Eu^{3+} na matriz, que estabiliza diferentes estruturas cristalinas com perfis espectrais específicos para cada fase. Portanto, a concentração dos íons Eu^{3+} na matriz é um dos fatores mais relevantes a se considerar para obtenção de luminóforos com diferentes cores de emissão, permitindo inclusive estender o estudo para obtenção de emissão de luz branca com estes materiais.

Capítulo 5

Tantalatos de ítrio dopados com íons Er^{3+} e Er^{3+}/Yb^{3+}

5. Tantalatos de ítrio dopados com íons Er^{3+} e Er^{3+}/Yb^{3+}

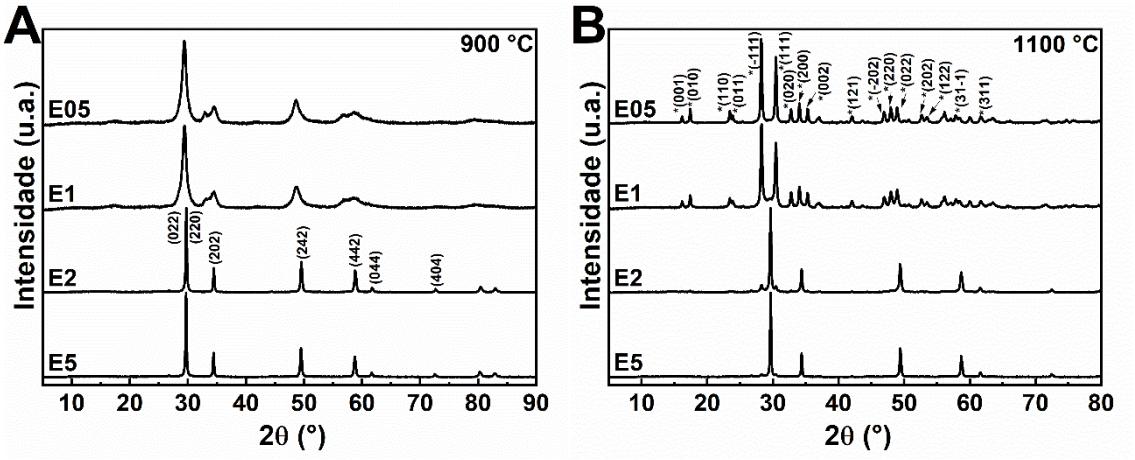
5.1 Propriedades estruturais

Os difratogramas das amostras de tantalatos de ítrio dopados com diferentes concentrações de íons Er^{3+} tratadas termicamente a 900 °C e 1100 °C estão apresentados na Figura 52. Os padrões de difração para as amostras E2 e E5 em ambas as temperaturas de tratamento térmico são atribuídos à fase cristalina ortorrômbica Y_3TaO_7 (JCPDS 01-071-1346 48-265), de grupo espacial *Ccmm* (FU e IJDO, 2009). Para as amostras com as menores concentrações de Er^{3+} (E05 e E1) tratadas a 900 °C observa-se que os picos são alargados, o que indica que as amostras não são puramente a fase Y_3TaO_7, podendo ser um indício de uma mistura com outra fase cristalina. Essas mesmas amostras, quando submetidas a uma maior temperatura de tratamento térmico são transformadas completamente em outra fase cristalina, M'-$YTaO_4$ (JPDS 01-077-0359), de grupo espacial *P12/a1*. Os planos cristalinos referentes a esta fase cristalina estão identificados com um asterisco (*) nos difratogramas da Figura 52B.

Para amostras de tantalato de ítrio dopados com menores concentrações de íons Eu^{3+} (0,1 a 5,0 % em mol) (BORGES *et al.*, 2018), foi reportado que a incorporação de íons Eu^{3+} nesta matriz afeta a cristalização e retarda a formação de M'-$YTaO_4$ como uma fase cristalina secundária quando comparada com uma amostra não dopada (amostra S0). A decomposição em altas temperaturas e subsequente reação de Y_3TaO_7 com Ta_2O_5 precipitado leva à formação de $YTaO_4$ (MOLCHANOV *et al.*, 2004). Apenas conforme a concentração de Eu^{3+} aumentava até 5 % em mol, a formação de M'-$YTaO_4$ era nítida. Uma concentração de Eu^{3+} acima de 5 % em mol induz a estabilização da fase Y_3TaO_7 formando uma solução sólida.

Uma vez que os raios iônicos dos íons TR são muito semelhantes ao raio iônico do Y^{3+} (1.02 Å, CN = 8) (SHANNON, 1976), é muito provável que os íons dopantes citados estejam substituindo os íons Y^{3+} na matriz. Assim, o tamanho do raio iônico do íon dopante e sua concentração influenciam significativamente na mudança da fase cristalina que acontece entre as temperaturas de 900 e 1100 °C. No caso das amostras dopadas apenas com íons Er^{3+} (1.00 Å, CN = 8), a concentração em que se tem a estabilização da fase Y_3TaO_7 acontece em concentrações maiores que 1 % em mol.

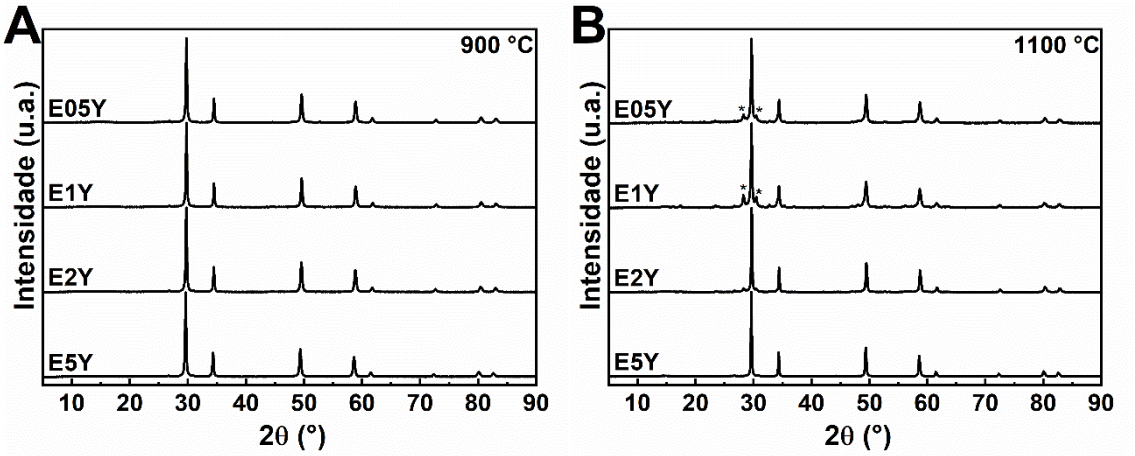
Figura 52. Difratogramas de raios-X das amostras de Y_3TaO_7 dopadas com íons Er^{3+} (0,5-5 % em mol) tratadas a (A) 900 e (B) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Na Figura 53 estão apresentados os difratogramas das amostras de tantalatos de ítrio co-dopados com diferentes concentrações de íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratadas termicamente a 900 e a 1100 °C. Todas as amostras tratadas a 900 °C apresentaram apenas a fase cristalina Y_3TaO_7, enquanto as amostras tratadas a 1100 °C possuem já pequena quantidade da fase cristalina secundária M'-$YTaO_4$ (planos cristalinos marcados com * na Figura 53B). Neste caso, diferentemente do anterior, como há maior concentração de íons Ln^{3+} (total de 2 % em mol para a amostra de menor concentração e 20 % em mol para a de maior concentração), parece estabilizar completamente a fase Y_3TaO_7 para as amostras tratadas a 900 °C e ser predominante para as amostras tratadas a 1100 °C.

Figura 53. Difratogramas de raios-X das amostras de Y_3TaO_7 co-dopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratadas a (A) 900 e (B) 1100 °C.

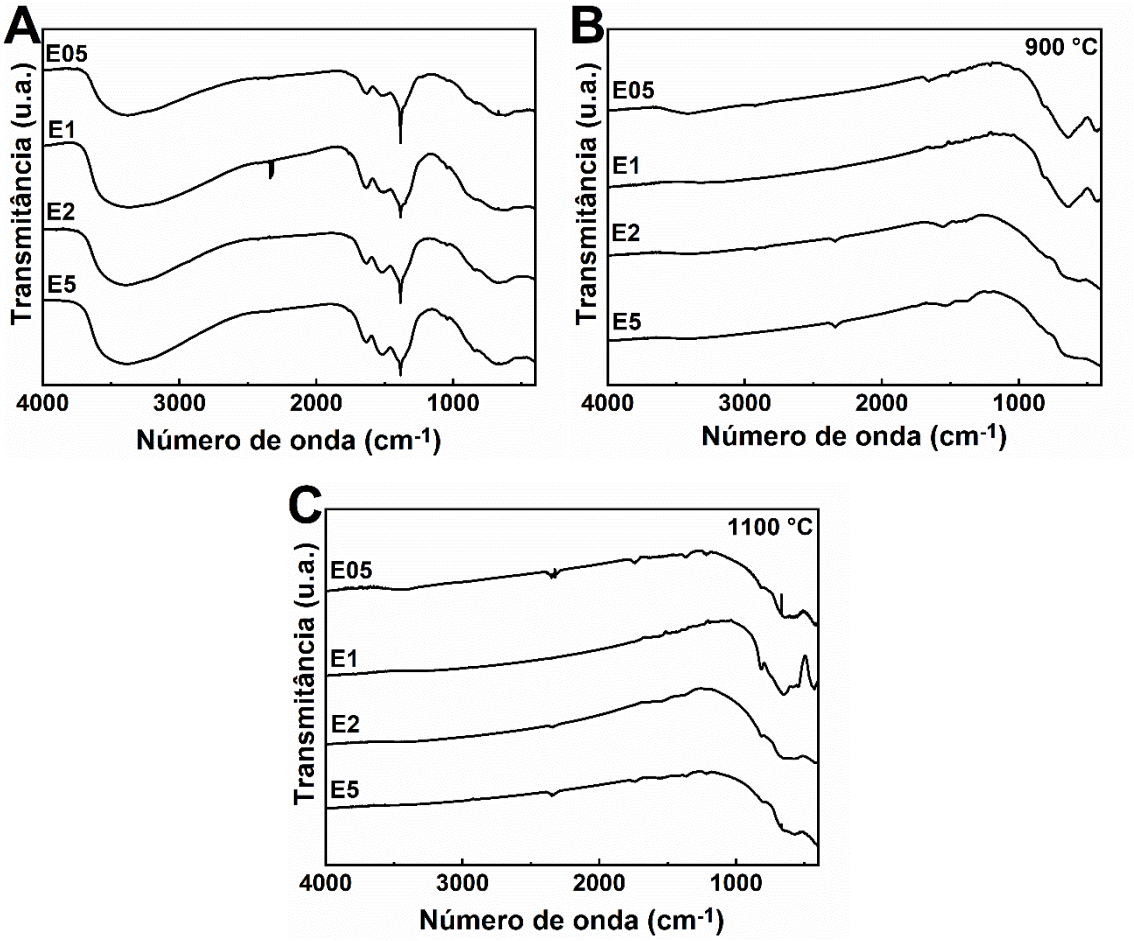


Fonte: Autora (F. H. Borges)

5.2 Propriedades vibracionais

Os espectros de FTIR das amostras de tantalato de ítrio dopados com íons Er^{3+} estão apresentados na Figura 54. Nas amostras sem tratamento térmico (Figura 54A), bandas na região de 3400 cm^{-1} podem ser atribuídas a estiramentos de grupos OH e CH. Em 1640, 1520 e 1380 cm^{-1} as bandas são correspondentes à deformação angular destes grupos e de modos vibracionais de grupos carbonatos, derivados dos precursores orgânicos e da água (NEUMAYER e CARTIER, 2001; FERRARI *et al.*, 2011). Essas bandas não são observadas para as amostras tratadas a 900 °C e 1100 °C (Figuras 54B e 54C), comprovando a eliminação de grupos OH dessas amostras. A importância da eliminação desses grupos se dá por serem supressores de luminescência, visto que sua presença pode levar à desativação dos estados excitados dos íons Er^{3+}. A transição $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+}, em torno de 1530 nm, corresponde à energia do segundo harmônico da vibração de estiramento de grupos OH. A presença de grupos OH na amostra absorverá a energia emitida por cada íon Er^{3+} e levará a decaimentos não radiativos (SNOEKS *et al.*, 1996). As amostras depois de submetidas ao tratamento térmico, as amostras apresentaram bandas em cerca de 820 cm^{-1}, atribuídas ao estiramento Ta-O-Ta (POPOVICI *et al.*, 2010), como banda de maior frequência. As bandas em 660-620 e 440 cm^{-1} correspondem a modos vibracionais de Ta-O-Ta e Ta-O também (BLASSE e VANDENHE.GP, 1973; POPOVICI *et al.*, 2010). A banda alargada entre 520 e 410 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento Y-O (MESAROS *et al.*, 2012) e o alargamento deve-se às diferentes coordenações que o íon Y^{3+} pode assumir nessa matriz. As amostras E05 e E1 apresentam bandas mais definidas abaixo de 600 cm^{-1} devido à presença da fase cristalina M'-$YTaO_4$.

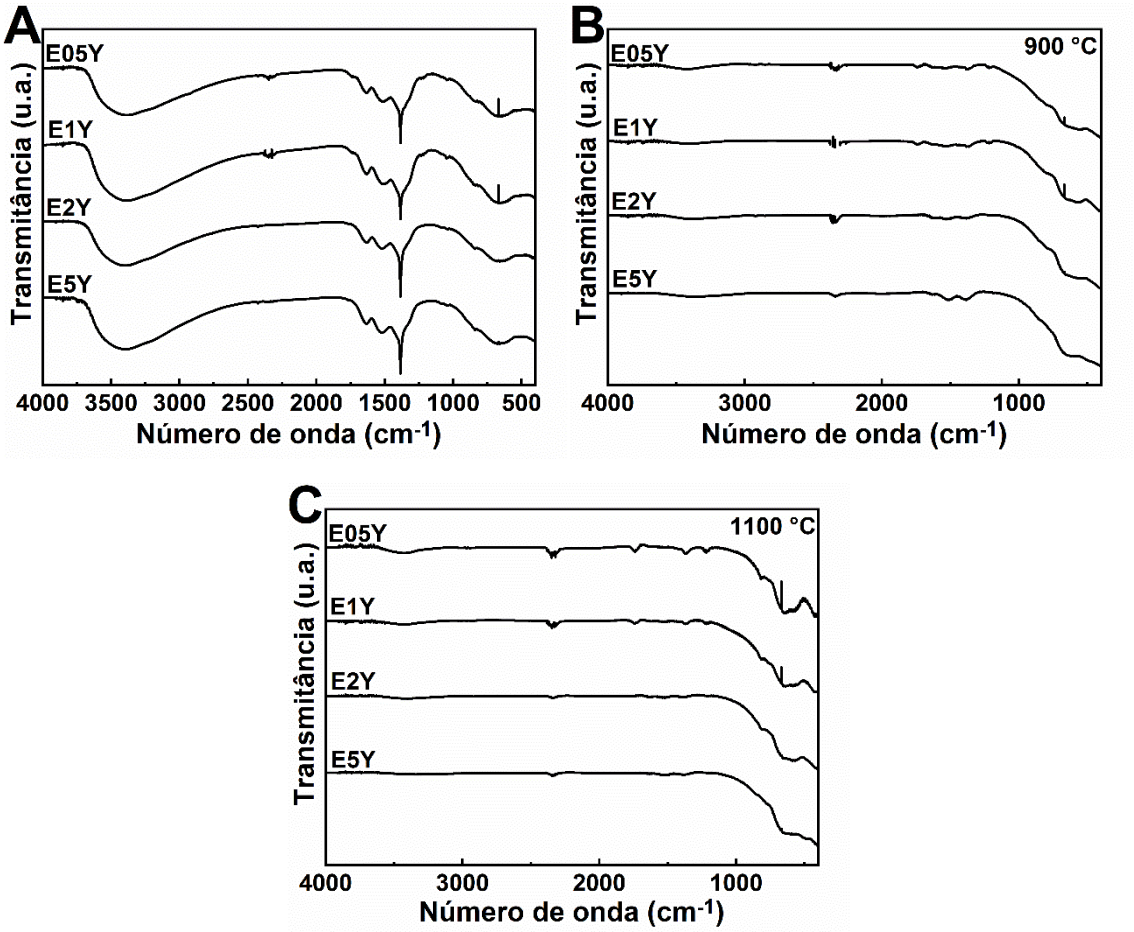
Figura 54. Espectros FTIR das amostras Y_3TaO_7 dopadas com 0,5-5 % em mol Er^{3+} (A) sem tratamento térmico e tratados a (B) 900 °C e (C) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

A Figura 55 ilustra os espectros de FTIR obtidos das amostras co-dopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} sem tratamento e tratadas a 900 e a 1100 °C. Mais uma vez, pode ser observado que as bandas largas referentes a estiramento OH e CH com máximo em 3400 cm^{-1} que estão presentes nas amostras não tratadas, foram eliminadas com o tratamento térmico. Pode-se observar que as bandas em 820 cm^{-1}, 660-620 e 440 cm^{-1}, correspondentes à vibração Ta-O-Ta e Ta-O, e as bandas abaixo de 520 cm^{-1} referentes à vibração Y-O, estão presentes (BLASSE e VANDENHE.GP, 1973; POPOVICI *et al.*, 2010; MESAROS *et al.*, 2012).

Figura 55. Espectros FTIR das amostras Y_3TaO_7 co-dopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} (A) sem tratamento térmico e tratados a (B) 900 °C e (C) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

5.3 Propriedades luminescentes

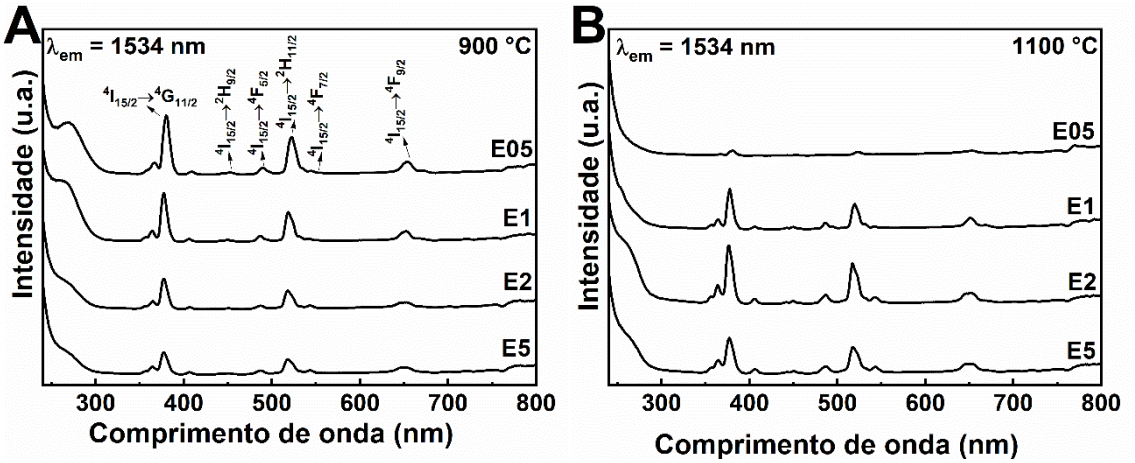
5.3.1 Emissão no infravermelho próximo

A Figura 56 apresenta os espectros de excitação com emissão fixada em 1534 nm (referente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+}) das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com Er^{3+} tratadas a 900 e 1100 °C. As bandas observadas em torno de 378, 452, 490, 519, 544 e 653 nm são, respectivamente, atribuídos às transições a partir do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para os seguintes estados: $^4G_{11/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$ e $^4F_{9/2}$ dos íons Er^{3+}.

Além das bandas associadas às transições f-f, bandas alargadas podem ser observadas abaixo de 350 nm. Estas apresentam, claramente, pelo menos duas contribuições, com picos em, aproximadamente, 270 nm e abaixo de 250 nm. Estes

valores estão diretamente relacionados aos valores de energia de *band-gap*, que varia entre 4,81 e 5,23 eV de acordo com as diferentes fases cristalinas Y_3TaO_7 e M'-$YTaO_4$ (BORGES *et al.*, 2018). Para a fase M'-$YTaO_4$, esta banda está associada aos grupos TaO_4^{3-} e é reportada com valor máximo de aproximadamente 230 nm (LI *et al.*, 1999). A banda de absorção da fase Y_3TaO_7, por sua vez, é reportada em torno de 274 nm (DU *et al.*, 2013). Em ambas as matrizes essa banda está associada à transferência de cargas do O^{2-} para o Ta^{5+} (SIQUEIRA *et al.*, 2015). Para as amostras tratadas a 900 °C, ocorre a presença de formação de Y_3TaO_7 e nitidamente se observa a presença da banda larga em aproximadamente 270 nm. No entanto, as amostras E05 e E1, quando tratadas a 1100 °C, observa-se a transição para a fase cristalina M'-$YTaO_4$, o que leva ao desaparecimento da banda em 270 nm e indício de uma contribuição em comprimentos de onda menor que 250 nm (típico de transferência de carga em M'-$YTaO_4$).

Figura 56. Espectros de excitação com emissão fixada em 1534 nm das amostras dopadas com Er^{3+} tratadas termicamente a (A) 900 °C e (B) 1100 °C.



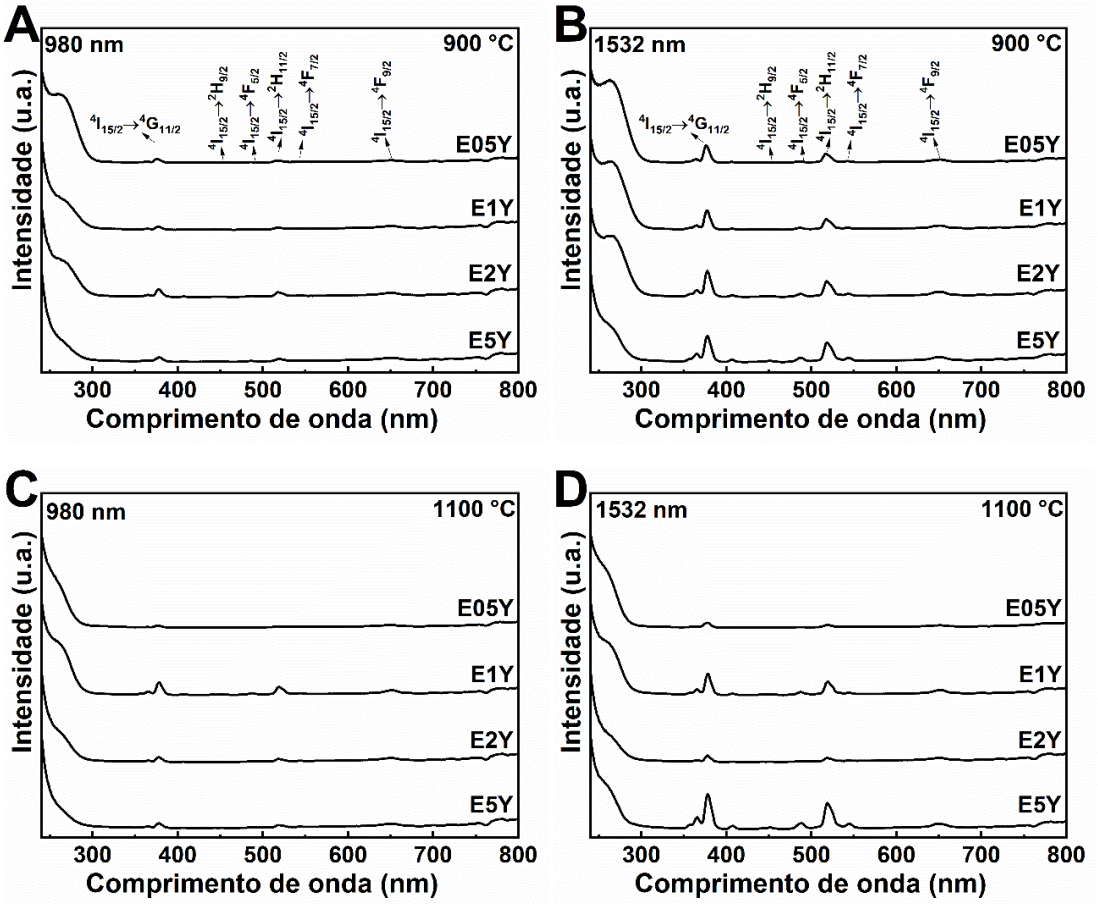
Fonte: Autora (F. H. Borges)

A Figura 57 apresenta os espectros de excitação das amostras co-dopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+}. A emissão foi fixada em 980 nm, referentes à transição $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ dos íons Yb^{3+} e/ou $^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} (em preto), e em 1532 nm, atribuída à transição $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} (em vermelho). Observam-se transições intraconfiguracionais dos íons Er^{3+} e uma banda larga relacionada a matriz de tantalato. No espectro de excitação com emissão fixa em 980 nm, atribuída predominantemente à transição $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ dos íons Yb^{3+}, nota-se a presença de uma eficiente transferência de carga para íons Yb^{3+}, como ocorre com os íons Eu^{3+}. A excitação via íons Er^{3+} ocorre com menor

eficiência, o que pode ser visto na drástica diminuição da intensidade relativa das transições f-f dos íons Er^{3+} em relação a banda de transferência de carga. As transições f-f ocorrem em 380 e 520 nm, atribuídas às transições $^4I_{15/2}\rightarrow{}^4G_{11/2}$ e $^4I_{15/2}\rightarrow{}^2H_{11/2}$ dos íons Er^{3+}. Embora de baixa intensidade, a presença de bandas de excitação correspondentes às transições dos íons Er^{3+} monitorando-se a emissão em 980 nm dos íons Yb^{3+} evidencia que a transferência de energia entre os estados excitados dos íons Er^{3+} para Yb^{3+} não é negligenciável.

No caso específico dos espectros de excitação com a emissão em 1532 nm, observa-se a banda larga em 270 nm, e as linhas finas relacionadas com as transições f-f dos íons Er^{3+}. Como esperado, nota-se que à medida que se aumenta a concentração de Er^{3+}, ocorre um aumento na intensidade relativa das transições f-f em relação à banda larga.

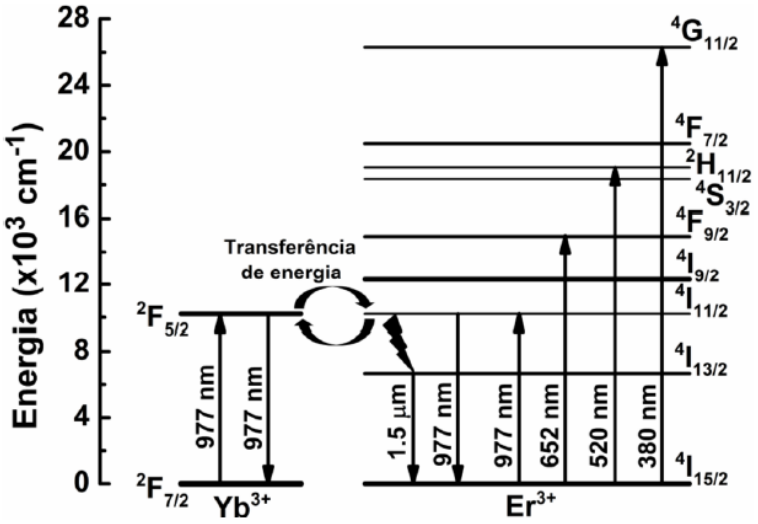
Figura 57. Espectros de excitação com emissão fixada em 980 e em 1532 nm das amostras co-dopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} tratadas termicamente a (A) e (B) 900 °C e (C) e (D) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Um diagrama parcial de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} mostrando as transições e transferências de energia entre estes está apresentado na Figura 58.

Figura 58. Diagrama de energia parcial dos íons Er^{3+} e Yb^{3+}.



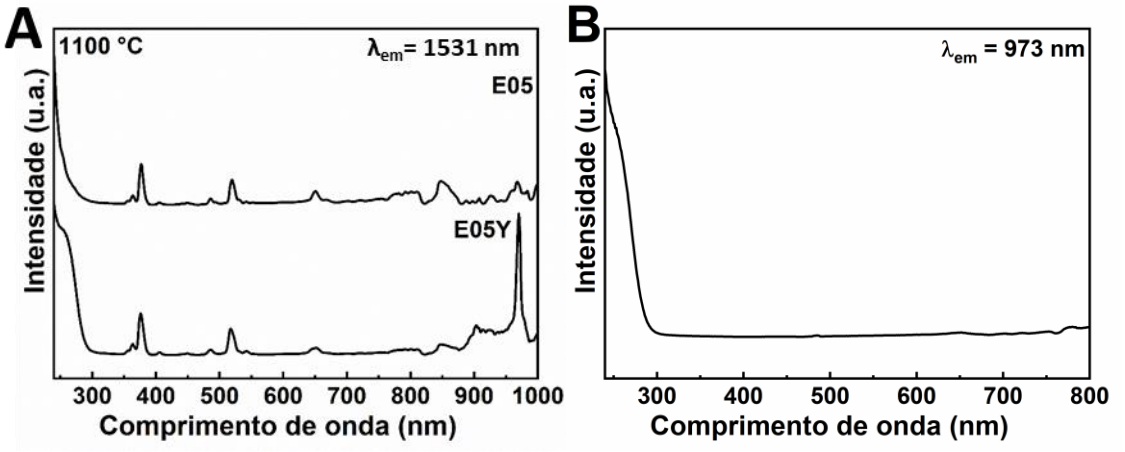
Fonte: CAIXETA (2016).

A Figura 59A apresenta os espectros de excitação com emissão fixada em 1531 nm das amostras E05 e E05Y tratadas a 1100 °C, em que se observa as transições dos íons Er^{3+} já citadas anteriormente. Para a amostra co-dopada com íons Yb^{3+}, pode-se observar a presença de uma banda na região de 980 nm, que pode ser atribuída à transição $^2F_{7/2}\rightarrow{}^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} e/ou $^4I_{15/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ dos íons Er^{3+}. Porém, a amostra dopada somente com íons Er^{3+} não exibe uma banda tão intensa nesta região. Assim, estes espectros evidenciam a eficiência da transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+} na amostra E05Y, uma vez que esta banda é intensa quando a emissão está fixada em uma transição dos íons Er^{3+}.

A Figura 59B mostra o espectro de excitação de uma amostra dopada apenas com íons Yb^{3+} (2 % em mol) tratada a 1100 °C, cuja emissão foi fixada em 973 nm, atribuída à transição $^2F_{7/2}\rightarrow{}^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+}. É possível observar apenas uma banda larga com máximo em aproximadamente 250 nm, atribuída à transferência de carga entre os orbitais 2p do O^{2-} para os orbitais quase totalmente preenchidos do Yb^{3+} (GERARD *et al*., 1994). Esta banda é semelhante a banda observada para a amostra E05Y na Figura 58A, cujo máximo também é em torno de 250 nm, indicando que a TC de $O^{2-}\rightarrow Yb^{3+}$ também aparece nesta amostra, o que não é observado para a amostra E05. Além disso, estas

bandas de TC de $O^{2-}\rightarrow Yb^{3+}$ também coincidem com os máximos das bandas de TC de $O^{2-}\rightarrow Ta^{5+}$, como discutido anteriormente.

Figura 59. (A) Espectros de excitação com emissão fixada 1531 nm da amostra dopada com $0{,}5Er^{3+}$ (E05) e da amostra co-dopada com $0{,}5Er^{3+}/1{,}5Yb^{3+}$ (E05Y) tratadas termicamente a 1100 °C. (B) Espectros de excitação com emissão fixada em 973 nm da amostra dopada com 2 % em mol de Yb^{3+} tratada a 1100 °C.



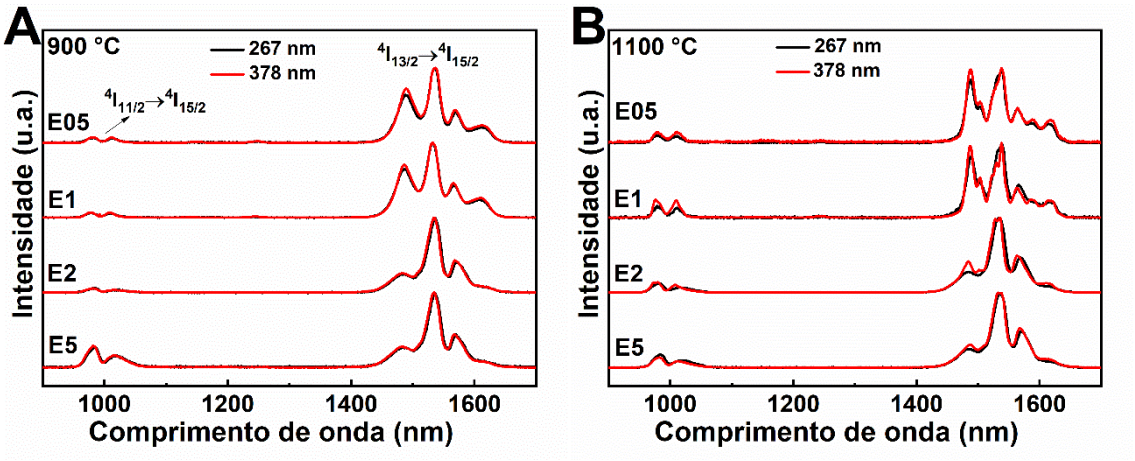
Fonte: Autora (F. H. Borges)

Os espectros de emissão das amostras E05-E5 tratadas a 900 e a 1100 °C sob excitação em diferentes comprimentos de onda, referentes à absorção da matriz (267 nm, em preto) e à transição $^4I_{15/2}\rightarrow{}^4G_{11/2}$ (378 nm, em vermelho) estão apresentados na Figura 60. Foram observadas as emissões com máximo em, aproximadamente, 980 e 1530 nm, atribuídas às transições $^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ e $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+}, respectivamente. Os espectros foram normalizados com relação máximo da intensidade em 1532 nm. A banda em 980 nm apresentou baixa intensidade relativa de emissão. Bandas alargadas e intensas na região em torno de 1532 nm foram observadas, indicando a emissão preferencial neste comprimento de onda.

Comparando os espectros das amostradas tratadas a 900 e a 1100 °C, é possível observar diferentes perfis espectrais. Em particular, as bandas referentes aos íons Er^{3+} na matriz Y_3TaO_7 apresentaram um alargamento inhomogêneo, devido aos diversos sítios de simetria que estes íons podem ocupar nesta matriz (BORGES *et al.*, 2018). A matriz M'-$YTaO_4$ apresenta apenas o sítio de simetria C_2 para os íons Y^{3+} (LI *et al.*, 1999). Portanto, o perfil espectral dos íons Er^{3+} quando inseridos nesta matriz (amostras E05 e E1 tratadas a 1100 °C) são bandas de emissão mais estreitas e com maior número de componentes Stark.

Apesar dos difratogramas das amostras E05 e E1 tratadas a 900 °C evidenciarem somente os padrões da fase Y_3TaO_7, o perfil espectral dessas amostras já apresentam algumas características semelhantes ao perfil do Er^{3+} em uma matriz de M'-$YTaO_4$, indicando a presença de íons Er^{3+} em ambiente de simetria típicos de ambas fases cristalinas. Para todas as amostras, variando a excitação não houve mudança no perfil espectral, não sendo observada uma excitação seletiva de sítios de simetria.

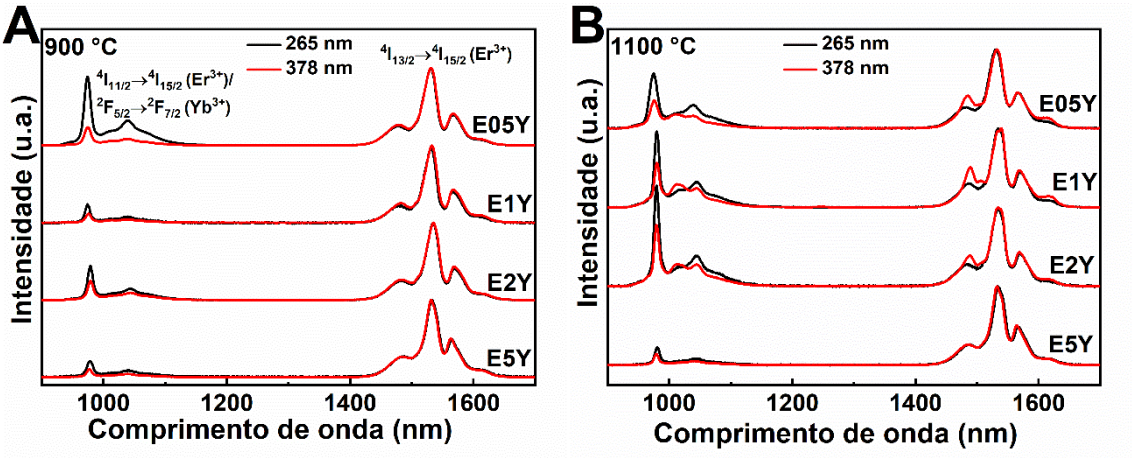
Figura 60. Espectros de emissão sob excitação em 267 e 378 nm das amostras dopadas com Er^{3+} tratadas termicamente a (A) 900 °C e (B) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Os espectros de emissão com excitação em 265 nm (em preto) e em 378 nm (em vermelho) das amostras E05Y-E5Y tratadas a 900 e a 1100 °C são apresentados na Figura 61. Observa-se emissão na região de 1530 nm, referente à transição $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} e em 980 e 1010 nm, referentes às transições $^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} e/ou $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ dos íons Yb^{3+}.

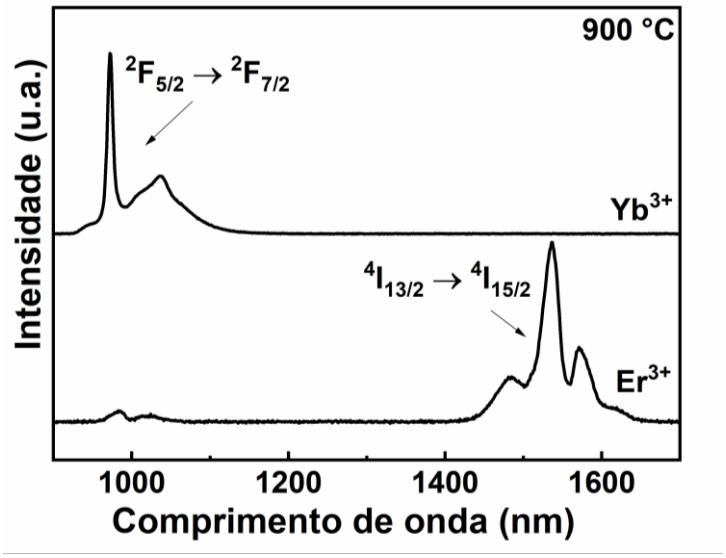
Figura 61. Espectros de emissão sob excitação em 265 e 378 nm das amostras co-dopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} tratadas termicamente a (A) 900 °C e (B) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Os espectros de emissão após excitação em 265 nm apresenta claramente uma diferença na região em 980 nm quando comparados com os espectros excitados diretamente na transição f-f (em 378 nm). Em sistemas co-dopados, a transferência de carga para íons Yb^{3+} faz com que ocorra uma maior contribuição da emissão dos íons Yb^{3+} em 980 nm, referente à transição $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$, quando comparados aos espectros com excitação nas transições f-f. É possível observar que o perfil da banda em 980 nm nestes espectros é muito semelhante ao obtido na mesma região para uma amostra dopada somente com íons Yb^{3+} sob a mesma excitação em 265 nm, mostrado na Figura 62. Em comparação, para as amostras dopadas somente com íons Er^{3+}, a intensidade relativa da banda na região de 980 nm, referente à transição $^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ é muito baixa (Figura 62). Assim, pode-se afirmar que a contribuição mais significativa das bandas de emissão em 980 nm é proveniente da transição $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ dos íons Yb^{3+}. Desta forma, quando as amostras co-dopadas com íons Er^{3+}/Yb^{3+} são excitadas em 265 nm (Figura 61), nota-se que a transferência de carga para os íons Yb^{3+} é muito mais significativa do que quando excitadas diretamente nos íons Er^{3+} (378 nm) (como também foi mencionado para os espectros da Figura 59A). Mesmo assim, a presença destas bandas após excitação em 378 nm também sugere que existe transferência de energia entre $Er^{3+}\rightarrow Yb^{3+}$.

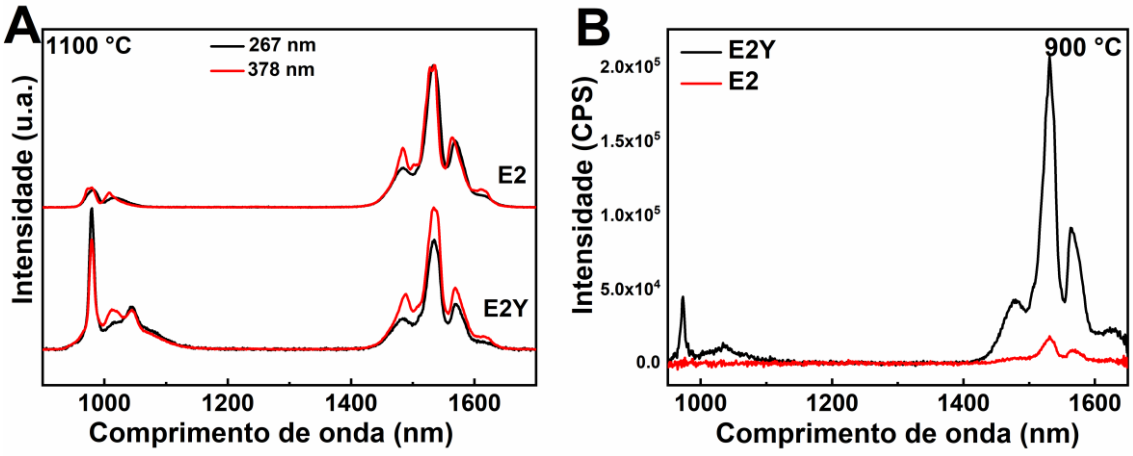
Figura 62. Espectros de emissão sob excitação em 270 das amostras dopadas com 2 % em mol de íons Er^{3+}ou 2 % em mol de íons Yb^{3+} tratadas termicamente a 900 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

A Figura 63A apresenta os espectros de emissão com excitação em 265 nm (em preto) e em 378 nm (em vermelho) das amostras E2 e E2Y tratadas 1100 °C. Esta figura evidencia claramente a diferença entre os sistemas dopados somente com íons Er^{3+} e dos sistemas co-dopados com íons Er^{3+}/Yb^{3+} na região de 980 nm, em que a maior contribuição para esta banda vem dos íons Yb^{3+} (transição $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$). Além disso, A Figura 63B mostra uma comparação entre as intensidades absolutas de emissão na região de 1530 nm, para as amostras E2 e E2Y tratadas 900 °C. A participação dos íons Yb^{3+} em processo eficiente de transferência de energia para íons Er^{3+} pode ser comprovado com a intensificação em uma ordem de grandeza da intensidade da transição $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} quando comparado com a emissão das amostras dopadas com somente íons Er^{3+}.

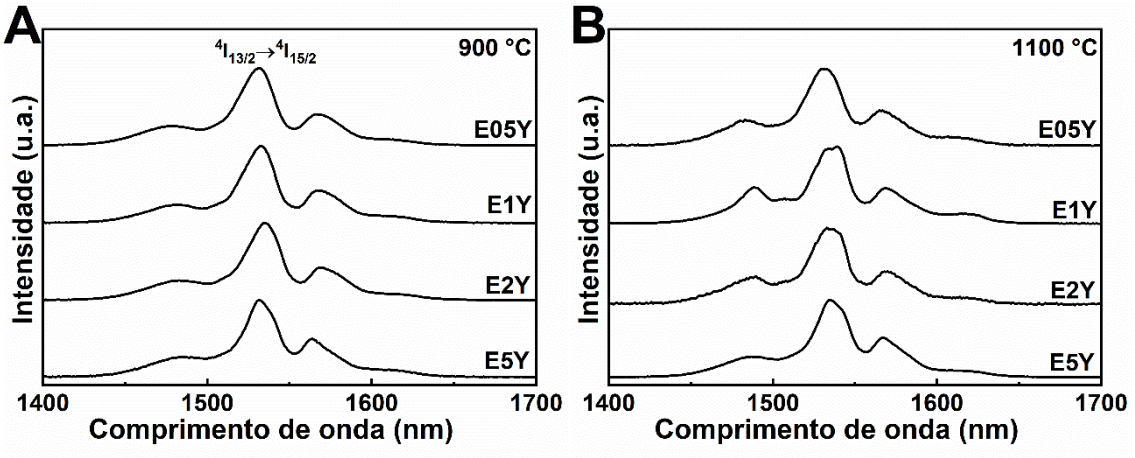
Figura 63. (A) Espectros de emissão sob excitação em 265 (preto) e 378 nm (vermelho) da amostra com $2Er^{3+}$ (E2) e da amostra co-dopada com $2Er^{3+}/6Yb^{3+}$ (E2Y) tratada termicamente a 1100 °C. (B) Espectros de emissão sob excitação em 377 nm das amostras E2 e E2Y tratadas a 900 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

A Figura 64 mostra os espectros de emissão das amostras co-dopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} com excitação em 980 nm, atribuída às transições $^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} e/ou $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ dos íons Yb^{3+}. Bandas intensas e alargadas inomogeneamente podem ser observadas com máximo em 1530 nm, referente à transição $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+}. Mais uma vez, isso evidencia a transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+}. Perfis espectrais semelhantes podem ser observados para estas amostras mesmo com o aumento da concentração de Ln^{3+}, evidenciando que possuem uma semelhante ocupação nos sítios de simetria da mesma estrutura cristalina da matriz, como visto nas análises de DRX. Os valores de largura de banda à meia altura (FWHM) estão mostrados na Tabela 16 e não variam significativamente com o aumento das concentrações de Ln^{3+}.

Figura 64. Espectros de emissão sob excitação em 980 nm das amostras co-dopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} tratadas termicamente a (A) 900 °C e (B) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Tabela 16. Valores de FWHM na região de 1530 nm com excitação em 980 nm das amostras de tantalatos de ítrio dopadas com íons Er^{3+}/Yb^{3+}.

Amostra	FWHM (nm)	
	900 °C	1100 °C
E05Y	27	28
E1Y	25	26
E2Y	26	27
E5Y	25	26

Fonte: Autora (F. H. Borges)

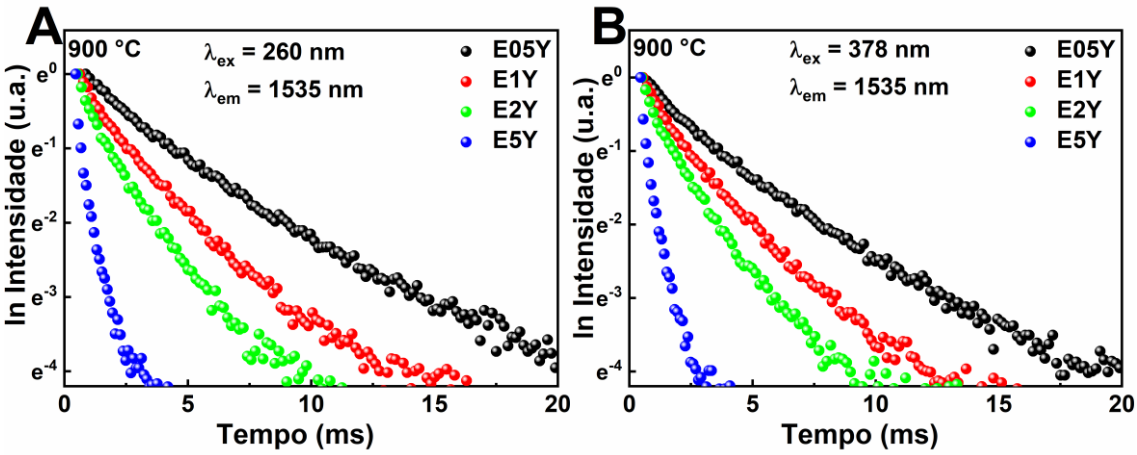
As bandas de emissão destes materiais possuem um perfil menos alargado quando comparados com outros sistemas, como por exemplo o Ta_2O_5 dopado com Er^{3+}, cujo valor é de 93 nm, cuja estrutura cristalina é bem complexa e os íons Er^{3+} podem assumir um número alto de sítios de simetria. Em sistemas SiO_2-Ta_2O_5, os valores de FWHM variam entre 74-91 nm, e em Ta_2O_5 foi 93 nm (FERRARI *et al.*, 2011). Outros sistemas análogos de tantalatos $RETaO_4$ (RE = Sc, Y, Gd, Lu) dopados com 30 % em mol de íons Er^{3+} apresentaram largura média de 25 nm (ZHOU *et al.*, 2012), valores semelhantes aos encontrados neste trabalho.

A emissão em 1530 nm é bastante interessante para aplicação em bioimagem utilizando a terceira janela biológica (NIR-III). Dentre os diferentes tipos de sistemas luminescentes utilizados para esta aplicação (por exemplo os *quantum dots* (QDs), *single-*

walled carbon nanotubes (SWNTs) e pequenas moléculas orgânicas que apresentam emissão no infravermelho próximo), uma das desvantagens é o alto valor de largura de banda (chega a ser maior que 300 nm para alguns destes) (NACZYNSKI *et al*., 2013). O desafio atual é obter materiais que emitam nesta faixa de comprimentos de onda que possuam valor de largura de banda mais finos do que em relação aos valores apresentados por estes outros materiais e valores de rendimento quântico consideráveis. Trabalhos de materiais dopados com íons Ln^{3+} que apresentam, principalmente de fluoretos, têm sido relatados na literatura, com um bom rendimento quântico em meio aquoso em 1550 nm, porém com valores de FWHM elevados, de aproximadamente 160 nm (LI *et al*., 2019). Neste sentido, os tantalatos de ítrio apresentam vantagem por terem valores de FWHM menores que 30 nm.

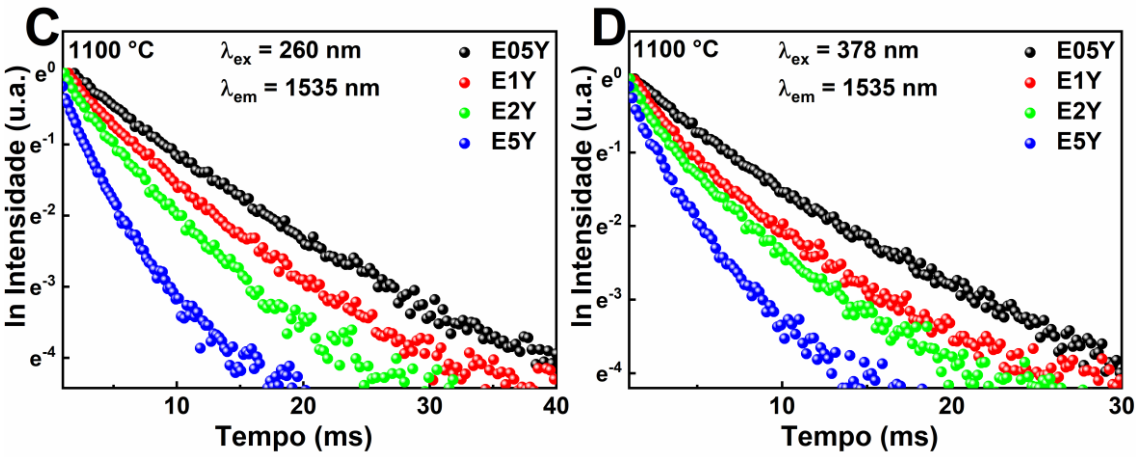
A Figura 65 apresenta as curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+}, ajustadas com um decaimento exponencial de segunda ordem, com excitação em 260 e 378 nm. O fato de as curvas não exibirem um comportamento exponencial simples sugere que os íons Er^{3+} estão presentes em diferentes sítios de simetria nesta matriz. Os valores dos tempos de vida τ_1 e τ_2 estão mostrados na Tabela 17.

Figura 65. Curvas de decaimento de emissão do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} com excitação em (A, C) 260 nm e (B, D) 378 nm das amostras de tantalato de ítrio co-dopadas com íons Er^{3+}/Yb^{3+} tratadas a (A, B) 900 e a (C, D) 1100 °C.



Continua

Continuação



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Tabela 17. Tempos de vidas do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} com excitação em 265 e 378 nm das amostras de tantalato de ítrio co-dopadas com íons Er^{3+}/Yb^{3+} tratadas a 900 e a 1100 °C.

Temperatura de Tratamento (°C)	Amostra	265 nm					378 nm				
		τ_1	A_1	τ_2	A_2	$\tau_{1/e}$	τ_1	A_1	τ_2	A_2	$\tau_{1/e}$
900	E05Y	1,72	0,34	4,87	0,64	4,09	1,34	0,36	4,49	0,63	3,63
	E1Y	0,67	0,26	2,71	0,71	2,38	0,63	0,29	2,62	0,68	2,24
	E2Y	0,35	0,30	1,85	0,68	1,58	0,37	0,32	1,85	0,68	1,62
	E5Y	0,07	0,56	0,48	0,52	0,38	0,10	0,51	0,51	0,51	0,42
1100	E05Y	3,83	0,25	8,76	0,68	7,77	3,24	0,44	7,72	0,56	6,22
	E1Y	2,09	0,22	6,55	0,73	5,97	1,95	0,51	5,83	0,51	4,48
	E2Y	1,11	0,24	5,12	0,75	4,54	1,11	0,38	4,54	0,60	3,61
	E5Y	0,66	0,24	3,04	0,62	2,43	0,51	0,30	2,60	0,66	2,28

Fonte: Autora (F. H. Borges)

Os valores de tempo de vida para as amostras tratadas a 1100 °C foram superiores aos valores obtidos para as amostras tratadas a 900 °C, o que sugere uma melhor eliminação de espécies supressoras de luminescência (como grupos OH, que causam desativação do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+}) para maior temperatura de tratamento (FERRARI *et al.*, 2010).

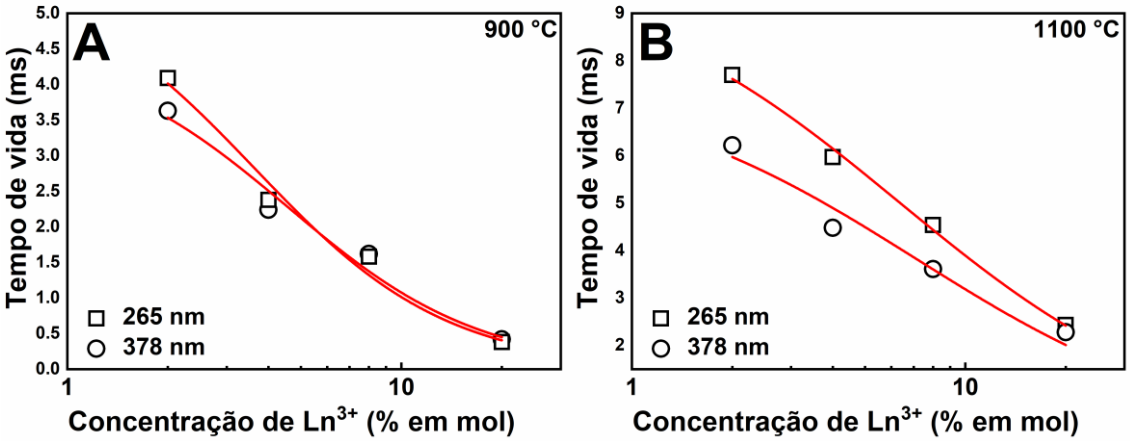
Para as amostras tratadas em ambas as temperaturas, foi possível observar uma diminuição dos valores de tempo de vida conforme se aumentava a concentração de íons Ln^{3+} na matriz. O aumento da concentração dos íons Ln^{3+} pode levar a menores distâncias

entre estes, o que favorece os processos não-radiativos de migração de energia, ocorrendo supressão de luminescência e, consequentemente, diminuição do tempo de vida (AQUINO *et al.*, 2016).

Em geral, foi observado valores de tempo de vida ligeiramente maiores quando excitado na banda da matriz (265 nm) do que quando excitado diretamente em um nível excitado do íon Er^{3+}. Os valores de tempo de vida $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} observados para estas amostras são maiores do que de diferentes outros tantalatos reportados na literatura, como por exemplo de $TRTaO_4$:30% Er^{3+} (TR=Sc, Y, Gd, Lu), cujos valores de tempo de vida são 1,18, 1,49, 1,86 e 3,05 ms, respectivamente (ZHOU *et al.*, 2012), mas também valores maiores como 5,66 ms são encontrados para $GdTaO_4$:1% Er^{3+} (CHEN *et al.*, 2017). Valores de tempo de vida como o da amostra E05Y tratada a 1100 °C são comparáveis a de compostos como YAG co-dopado com 1% Er^{3+} e 1% Yb^{3+}, cujo valor foi de 7,7 ms (SCHWEIZER *et al.*, 1995).

A Figura 66 apresenta os valores de tempos de vida do estado $^4I_{13/2}$ em função do aumento da concentração dos íons Ln^{3+} e é possível descrever o comportamento de diminuição destes valores a partir da Equação 4 (seção 4.3).

Figura 66. Tempo de vida (τ_{obs}) em função da concentração de Ln^{3+} nas amostras de tantalatos de ítrio co-dopadas com íons Er^{3+}/Yb^{3+} tratadas a (A) 900 e (B) 1100 °C sob excitação em 265 e 378 nm.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Para cada curva uma linha vermelha que representa a melhor curva foi traçada a partir da Equação 4. Os parâmetros obtidos para as amostras tratadas a 900 °C foram: τ_0 = 5,6 ms, Q = 3,6 % em mol e p = 1,5 e τ_0 = 4,5 ms, Q = 4,6 % em mol e p =1,5 sob

excitação em 265 e 378 nm, respectivamente. Já para as amostras tratadas a 1100 °C, os parâmetros obtidos foram: τ_0 = 10,0 ms, Q = 6,4 % em mol e p =1 e τ_0 = 7,6 ms, Q = 7,1 % em mol e p =1 sob excitação em 265 e 378 nm, respectivamente. Estes valores apresentam uma elevada concentração de supressão de íons Er^{3+} e Yb^{3+} dos tantalatos de ítrio, mais uma vez exibindo esta característica desta matriz.

Buscando-se uma melhor comparação entre as propriedades luminescentes na região do infravermelho observadas para as diferentes amostras preparadas, foram realizadas medidas de rendimento quântico sob excitação em 980 nm, sendo os valores obtidos mostrados na Tabela 18. Ao se comparar amostras com mesma concentração de Ln^{3+}, pode-se constatar que os valores de rendimento quântico são muito maiores em tratamentos térmicos a 1100 °C em relação ao tratamento a 900 °C. Além disso, dentre as diferentes amostras preparadas, os maiores valores de rendimento quântico observados se deram para a amostra E05Y tratada a 1100 °C.

Tabela 18. Valores de rendimento quântico (RQ, %) na região do IV próximo das amostras E05Y, E2Y e E5Y tratadas a 900 e a 1100 °C.

Temperatura de tratamento (°C)	**Amostra**	**RQ (P_D = 393,08 W/cm^2)**	**RQ (P_D = 760,47 W/cm^2)**
900	E05Y	4,9 ± 0,5	10,0 ± 1,0
	E2Y	3,3 ± 0,3	3,3 ± 0,3
	E5Y	0,60 ± 0,06	0,43± 0,3
1100	E05Y	16,0 ± 1,6	18,0 ± 1,8
	E2Y	6,7 ± 0,7	5,9 ± 0,6
	E5Y	2,2 ± 0,2	2,1 ± 0,2

Fonte: Autora (F. H. Borges)

5.3.2 Conversão ascendente de energia

Além da investigação dos processos que ocorrem na região do infravermelho próximo, a emissão na região do visível decorrente de processos de conversão ascendente também foram avaliados para as amostras de tantalatos de ítrio co-dopados com íons Er^{3+}/Yb^{3+} tratados a 900 e a 1100 °C. Estas duas diferentes emissões são processos

competitivos entre si. Os materiais, quando excitados em 980 nm, exibiram uma forte luminescência visível a olho nu, como pode ser visto na Figura 67.

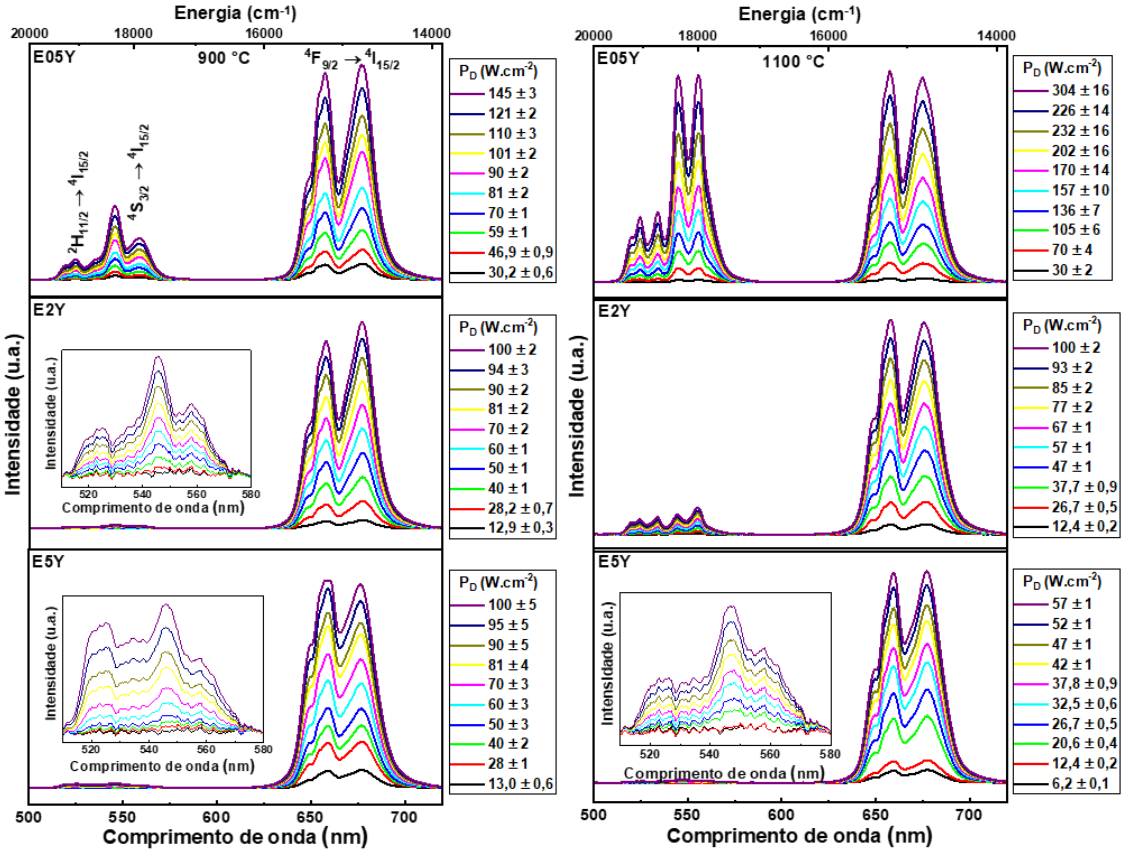
Figura 67. Fotografia da amostra E05Y tratada a 900 °C apresentando forte luminescência na região do visível após excitação em 980 nm.

Fonte: Autora (F. H. Borges)

A Figura 68 apresenta o espectro de emissão na região do visível sob excitação em 980 nm destas amostras (E05Y-E5Y). As bandas de emissão observadas em ambos os espectros, com máximos em 525, 545 nm (verde) e 676 nm (vermelho), são atribuídas, respectivamente, às transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+}. As intensidades relativas das bandas na região do verde e do vermelho variam significantemente de acordo com a concentração de íons Ln^{3+} e com a estrutura cristalina e seus diferentes sítios de simetria.

Para a amostra E05Y tratada a 900 °C, as quais a fase cristalina é Y_3TaO_7, observa-se como a emissão na região do vermelho é predominante em relação à emissão na região do verde. As amostras E2Y e E5Y possuem a emissão no vermelho já completamente dominante. A amostra E05Y tratada a 1100 °C apresenta mistura de fases, Y_3TaO_7 e M'-$YTaO_4$. A mistura de fases promove um perfil espectral diferente daquele da amostra tratada a 900 °C, ou seja, as emissões no verde e no vermelho têm intensidades relativas próximas. Conforme aumenta a concentração de íons Ln^{3+}, novamente, aumenta a intensidade relativa da região do vermelho.

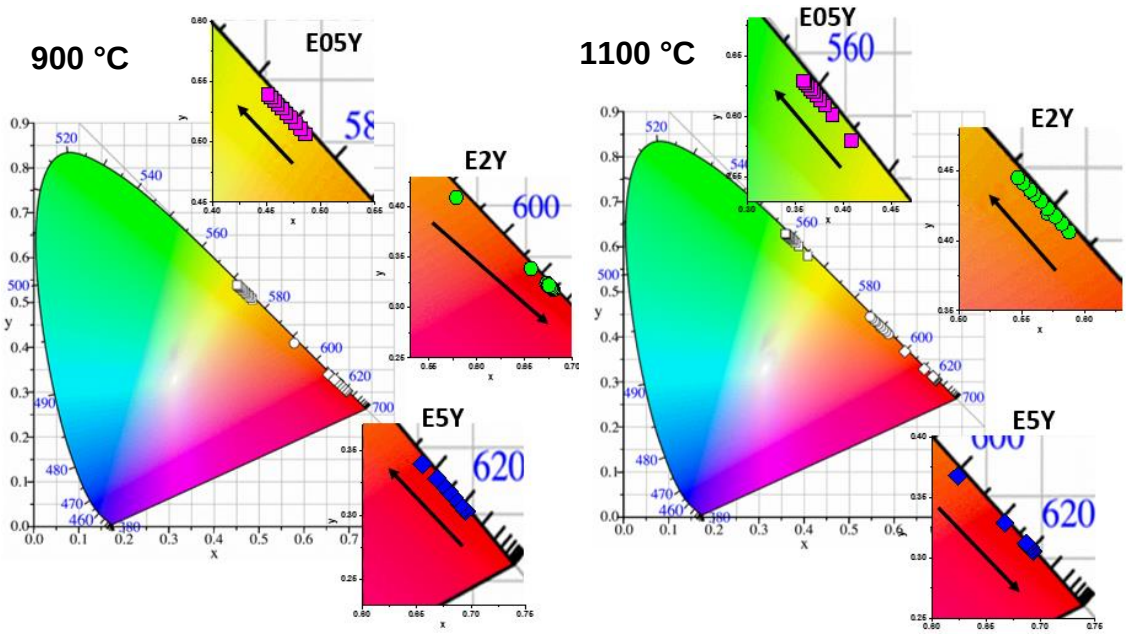
Figura 68. Espectros de luminescência na região do visível decorrentes de processos de conversão ascendente de energia das amostras E05Y, E2Y e E5Y tratadas a 900 e a 1100 °C, sob excitação em 980 nm em diferentes densidades de potência (P_D) de excitação.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

A intensidade relativa de emissão das regiões do verde e do vermelho, como discutido anteriormente, varia para cada amostra e pode ser melhor observada nos diagramas de cromaticidade 1931 CIE da Figura 69, onde as coordenadas x, y foram calculadas com base nos espectros de emissão. O aumento da potência de excitação está indicado pelas setas. Nota-se, claramente, como a cor da emissão apresenta uma maior contribuição na região do vermelho à medida em que se aumenta a concentração de Ln^{3+} para ambas as temperaturas de tratamento térmico.

Figura 69. Diagramas de cromaticidade 1931 CIE das amostras E05Y, E2Y e E5Y tratadas a 900 e a 1100 °C variando a potência.



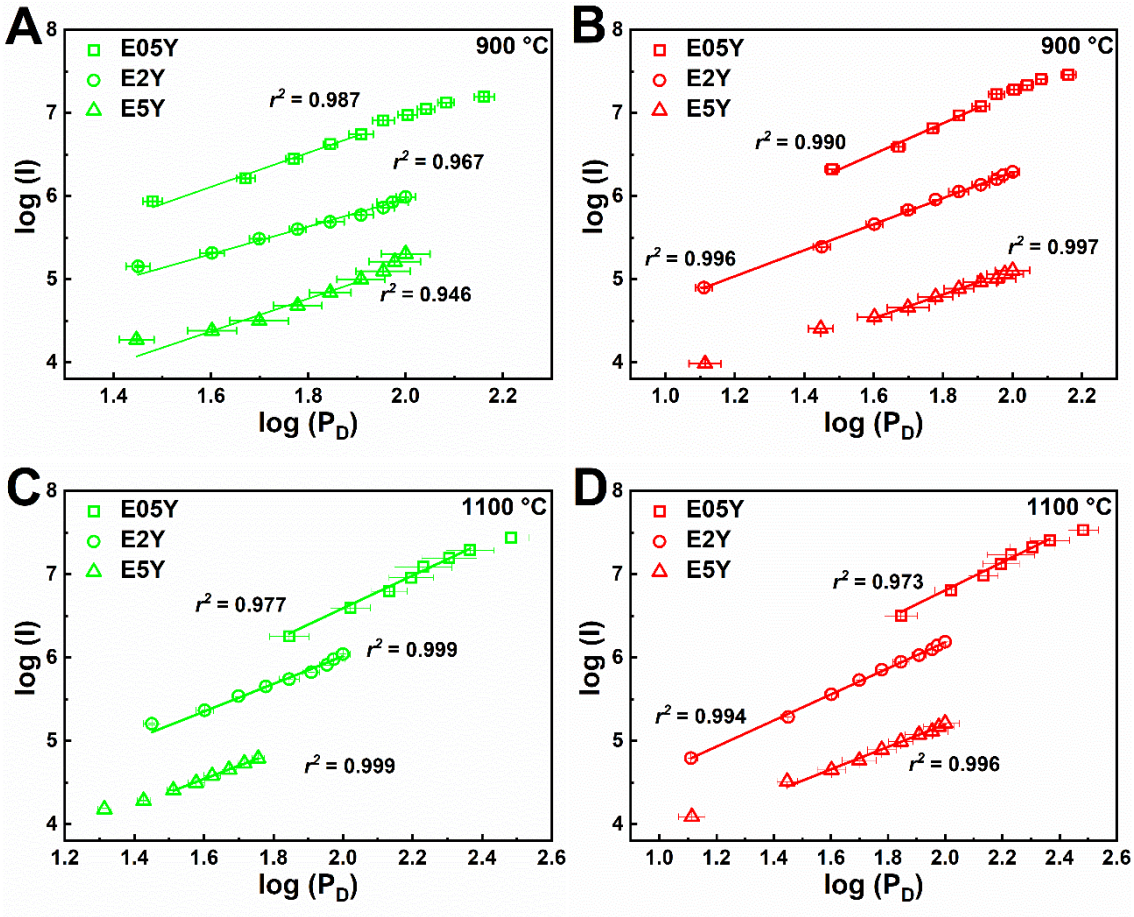
Fonte: Autora (F. H. Borges)

O número de fótons envolvidos nos processos de conversão ascendente é calculado através da área integrada das emissões nas regiões do verde e do vermelho apresentadas na Figuras 68. Os processos possuem uma dependência não-linear da intensidade da luminescência em função da potência da fonte de excitação. A relação entre a potência aplicada da fonte e a intensidade da luminescência dos materiais é dada por (POLLNAU *et al.*, 2000):

$$I \; \alpha \; P_D^n \tag{19}$$

Em que I é a integral da curva de intensidade da luminescência pelo processo de conversão ascendente, P_D é a densidade de potência da radiação de excitação e n é o número de fótons envolvidos no processo. Gráficos log-log da intensidade das emissões em função da densidade de potência do laser estão apresentados na Figura 70. O valor do coeficiente angular (n) de cada amostra para as emissões na região do verde e do vermelho estão mostrados na Tabela 19.

Figura 70. Gráfico log-log da área integrada em função da densidade de potência do laser para as transições (A, C) $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e (B, D) $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ das amostras E05Y, E2Y e E5Y tratadas a (A, B) 900 e (C, D) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

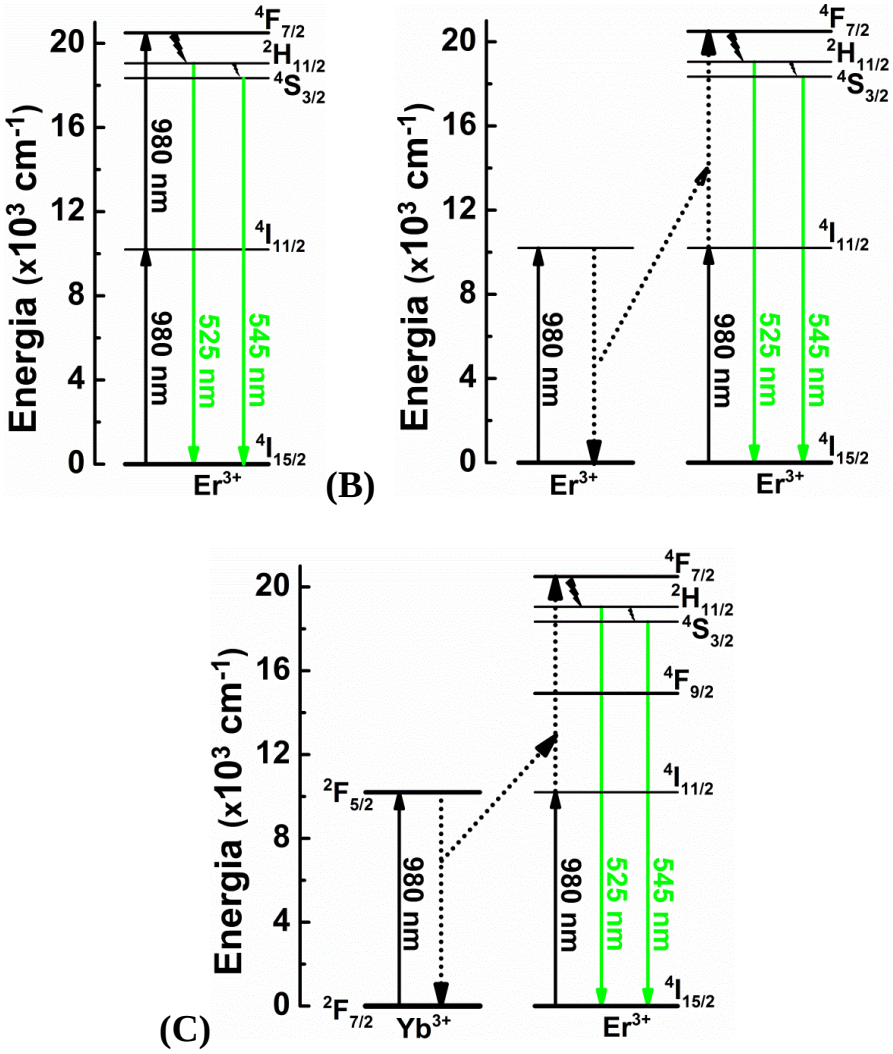
Tabela 19. Coeficiente linear calculado para as emissões no verde ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e no vermelho ($^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) de cada amostra.

Temperatura de tratamento (°C)	**Amostra**	**$^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$**	**$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$**
900	E05Y	2,0 ± 0,1	1,85 ± 0,09
	E2Y	1,7 ± 0,1	1,56 ± 0,03
	E5Y	2,0 ± 0,2	1,43 ± 0,04
1100	E05Y	2,0 ± 0,1	1,7 ± 0,1
	E2Y	1,69 ± 0,02	1,48 ± 0,05
	E5Y	1,59 ± 0,02	1,27 ± 0,04

Fonte: Autora (F. H. Borges)

O número de fótons obtido para a emissão na região do verde foi próximo de 2 para todas as amostras. Dois tipos de mecanismos são possíveis: absorção do estado excitado (ESA), representado na Figura 71A, e por transferência de energia (ETU), Figuras 71B e 71C (AUZEL, 2004). Foi observado que o mecanismo ESA e ETU para os íons Er^{3+} em amostras dopadas apenas com íons Er^{3+} já garantem uma emissão muito intensa na região do verde, como será discutido comparativamente a seguir. Com a adição de íons Yb^{3+}, como estes íons possuem uma seção de choque maior do que a dos íons Er^{3+} em 980 nm, a emissão no verde pelo mecanismo ETU de $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ (Figura 71C) pode acarretar em uma intensificação na intensidade de emissão.

Figura 71. Mecanismos de conversão ascendente de energia envolvendo os íons Er^{3+} e Yb^{3+} com emissão na região do verde: (A) ESA e (B) e (C) ETU.

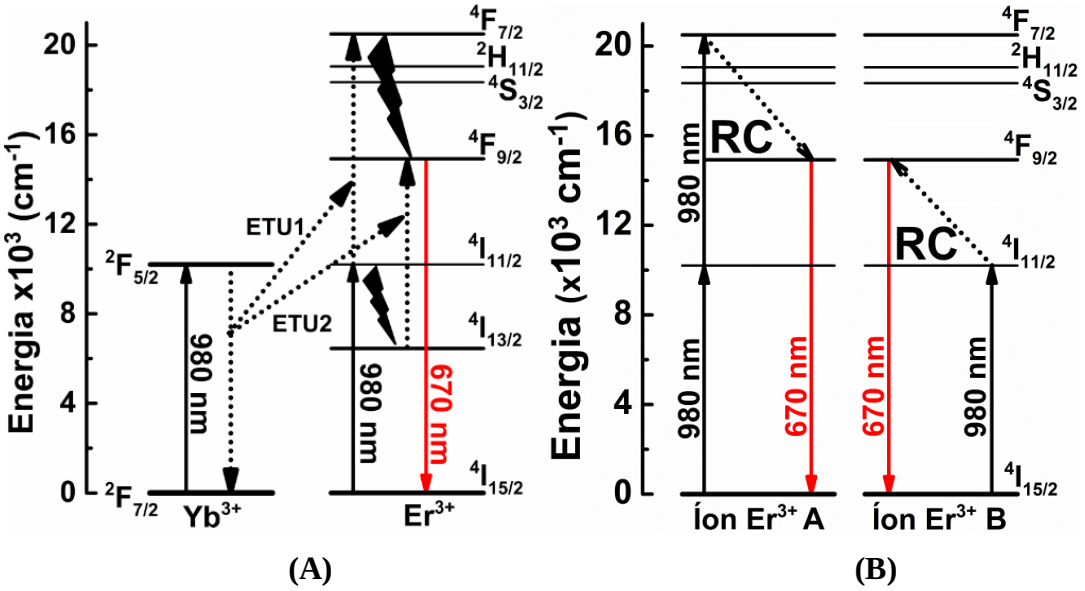


Fonte: CAIXETA (2016).

Na região do vermelho, o número de fótons obtido para as amostras com menores concentrações era próximo de 2 e, à medida que se aumentou a concentração dos íons dopantes, o valor encontrado foi de aproximadamente 1,5. Na literatura, é possível encontrar explicação para os mecanismos que ocorrem com *n* igual a 1,5 (Figura 72B), conhecido como transferência de energia com relaxação cruzada (GONÇALVES *et al.*, 2003), e valores correspondentes a 2 fótons, pelo mecanismo de ESA ou ETU (Figura 72A) (AUZEL, 2004).

Um número de fótons igual a 1,5 indica a predominância de um mecanismo envolvendo a relaxação cruzada entre os íons Er^{3+}, como mostrado na Figura 72B (GONÇALVES *et al.*, 2003). O aumento na concentração de íons Ln^{3+} pode levar a uma diminuição na distância entre tais íons levando ao favorecimento de processos de migração de energia. Dessa maneira, a relaxação cruzada torna-se mais efetiva e, consequentemente, têm-se um aumento na região da emissão na região do vermelho.

Figura 72. Mecanismos de conversão ascendente de energia mostrando as transições envolvendo os íons Er^{3+} e Yb^{3+} com emissões na região do vermelho: (A)ETU (*n*=2) e (B) Transferência de energia com relaxação cruzada (*n*=1,5).



Fonte: Adaptado de CAIXETA (2016).

O rendimento quântico de emissão é definido como a razão entre os fótons emitidos e os fótons absorvidos. Este, para processos de conversão ascendente de energia, é fortemente dependente da densidade de potência do laser aplicada nas amostras

(BOYER e VAN VEGGEL, 2010). Os valores de rendimento quântico de conversão ascendente de energia estão apresentados na Tabela 20. Observa-se que, para as amostras tratadas a 900 °C, os valores diminuem conforme aumenta-se a concentração de Ln^{3+}. A amostra E5Y tratada a 900 °C apresentou um valor de rendimento quântico, abaixo dos limites de detecção do sistema experimental ($<10^{-5}$). Pode-se constatar também que, em geral, ao aumentar a temperatura de tratamento para 1100 °C, obteve-se um maior valor para o rendimento quântico quando comparadas com as amostras tratadas a 900 °C. Dentre os valores obtidos, a amostra E2Y tratada a 1100 °C apresentou o maior rendimento quântico de conversão ascendente de energia.

Tabela 20. Valores de rendimento quântico (%) dos processos de conversão ascendente de energia das amostras E05Y, E2Y e E5Y.

Temperatura de tratamento (°C)	**Amostra**	**393,08 W/cm^2**	**760,47 W/cm^2**
900	E05Y	0,0010 ± 0,0001	$<10^{-5}$
	E2Y	0,0005 ± 0,00005	0,001± 0,00001
	E5Y	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$
1100	E05Y	0,00200 ± 0,00020	0,003 ± 0,0003
	E2Y	0,006 ± 0,0006	0,016 ± 0,002
	E5Y	0,001 ± 0,0001	0,004 ± 0,0004

Fonte: Autora (F. H. Borges)

Na literatura, podem ser encontrados alguns valores de rendimento quântico de conversão ascendente de energia. Para fluoretos, $NaYF_4$ dopados com 2% Er^{3+}/20% Yb^{3+} (BOYER e VAN VEGGEL, 2010), os valores variaram entre 0,005-0,3% em função do aumento de tamanho da partícula. Os valores de rendimento quântico das amostras de tantalatos e niobatos de ítrio não estão muito distantes dos valores iniciais observados para os fluoretos citados.

Além da investigação dos processos de conversão ascendente de energia das amostras de tantalato de ítrio co-dopadas com íons Er^{3+}/Yb^{3+}, foi feito um estudo comparativo entre estas amostras e as respectivas amostras dopadas com a mesma concentração de íons Er^{3+}. A Figura 73 apresenta o espectro de emissão na região do visível sob excitação em 980 nm de todas estas amostras com a potência fixa em 428 mW.

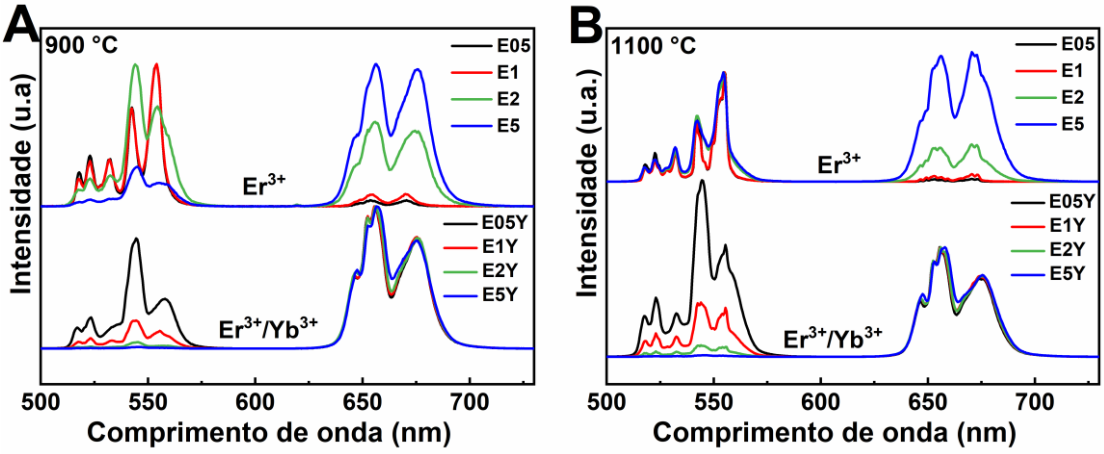
Novamente, as bandas de emissão observadas na região do verde (525 e 545 nm) são referentes às transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e na região do vermelho (670 nm), à transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+}.

Entre as amostras que possuem a mesma concentração de íons Er^{3+} pode ser observado que as que são co-dopadas com íons Yb^{3+} apresentam maior contribuição da emissão na região do vermelho do que as amostras respectivas não co-dopadas. Walasek *et al.* também observou o mesmo fenômeno para as amostras de Y_3TaO_7 dopadas com 0,5% Er^{3+} e 0,5% Er^{3+}/5% Yb^{3+} (WALASEK *et al.*, 2007).

As amostras dopadas somente com íons Er^{3+} apresentaram uma maior predominância da emissão na região do verde. Conforme foi aumentada a concentração de íons Er^{3+} das amostras, a intensidade na região do vermelho aumenta, o que pode ser explicado pela presença de relaxação cruzada, como já foi mencionado. Além disso, nota-se que a predominância de emissão na região do verde ou do vermelho depende fortemente da fase cristalina. As amostras que apresentam a fase M'-$YTaO_4$ apresentam emissão na região do verde muito mais intensa, sendo a emissão no vermelho muito baixa. Já as amostras que apresentam apenas a fase Y_3TaO_7, tem a emissão no vermelho muito mais significativa e que intensifica ainda mais com o aumento da concentração.

Tao *et al.* (TAO e WANGHE, 2008) avaliaram o processo de conversão ascendente para a matriz M'-$YTaO_4$ dopada apenas com íons Er^{3+} e co-dopada com íons Er^{3+}/Yb^{3+} variando a concentração do íon co-dopante. O perfil espectral observado é muito similar ao obtido para as amostras E05 e E1 tratadas a 1100 °C, que foram caracterizadas como M'-$YTaO_4$ puras.

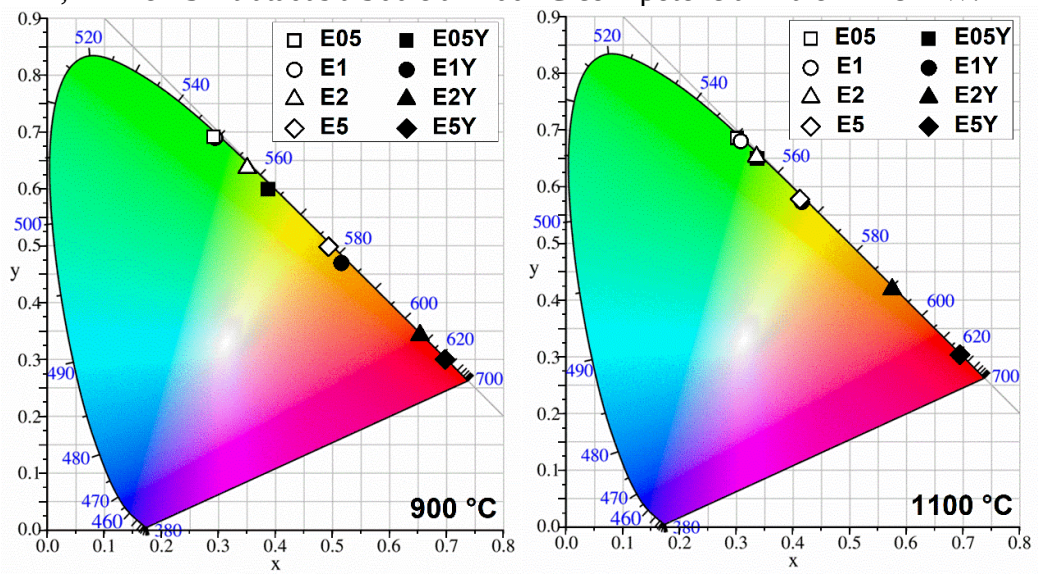
Figura 73. Espectros de luminescência na região do visível decorrentes de processos de conversão ascendente de energia das amostras E05-E5 e E05Y-E5Y tratadas a 900 e a 1100 °C, sob excitação em 980 nm em uma potência de excitação de 428 mW.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

A cor de emissão das amostras discutidas acima pode ser melhor observado nos digramas de cromaticidade 1931 CIE da Figura 74, onde as coordenadas x, y foram calculadas com base nos espectros de emissão. As amostras dopadas somente com íons Er^{3+} apresentam a tendência a cor verde, enquanto que pouco aumento na concentração de Ln^{3+} nas amostras co-dopadas leva a um significante aumento da contribuição da emissão no vermelho.

Figura 74. Diagramas de cromaticidade 1931 CIE das amostras E05, E1, E2, E5, E05Y, E1Y, E2Y e E5Y tratadas a 900 e a 1100 °C com potência fixa em 428 mW.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

5.3.2.1 Estudo de termômetros primários

O estudo da potencial aplicação destes materiais como termômetros primários foi realizado com as amostras E05Y tratada a 900 °C (E05YA) e a 1100 °C (E05YB). Para isso, o denominado parâmetro termométrico (Δ) foi definido como a razão da área integrada das transições originada em dois estados excitados em equilíbrio térmico. A temperatura foi calculada com base na lei de Boltzmann (BALABHADRA *et al.*, 2017), através da Equação 20:

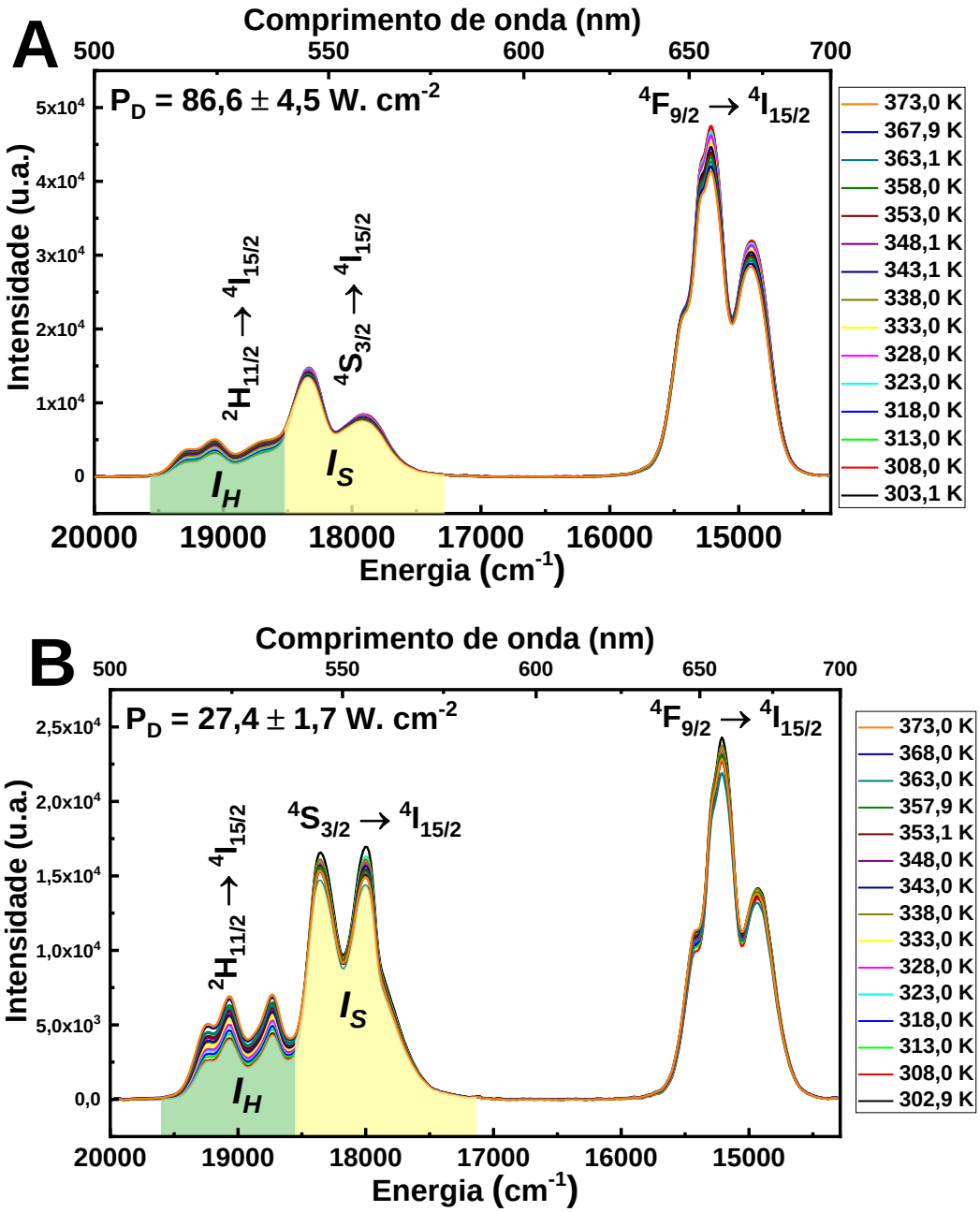
$$\Delta \equiv \frac{I_H}{I_S} = B\ exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \tag{20}$$

Em que I_H e I_S correspondem às intensidades integradas das transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+}, respectivamente, k_B é a constante de Boltzmann e ΔE é a diferença de energias entre os baricentros das duas transições.

Espectro de emissão e curva de calibração das amostras

A Figura 75 apresenta a dependência dos espectros de emissão das amostras E05YA e E05YB na faixa de temperatura 303 – 373 K. Os valores das temperaturas foram medidos usando um termopar (VWR) posicionado em contato com a amostra. O erro na determinação da temperatura com o termopar é de 0,1 K, de acordo com o fabricante. Para a amostra E05YA, as áreas correspondentes a cada transição foram calculadas a partir do ajuste dos espectros em 7 funções Gaussianas para cada espectro obtido. Para a amostra E05YB, os valores de área foram obtidos a partir da integração de cada transição.

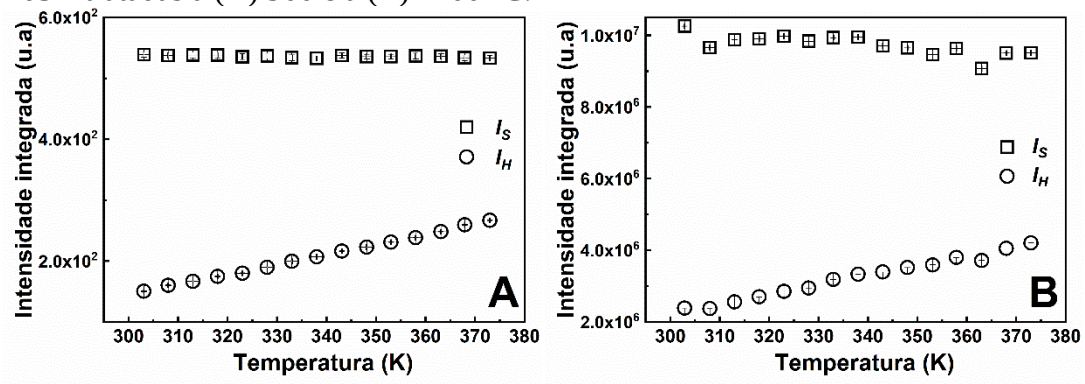
Figura 75. Espectros de conversão ascendente de energia das amostras E05Y tratadas a (A) 900 e a (B) 1100 °C em uma faixa de temperatura de 303 – 373 K sob excitação em 980 nm. Densidade de potência em (A) 86,6 ± 4,5 W cm^{-2} e (B) 27,4 ± 1,7 W cm^{-2}.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Os valores das áreas integradas das transições, I_S e I_H, variam de acordo com o aumento da temperatura, o que resulta, por consequência, em uma significativa variação dos valores do parâmetro termométrico, Δ. Para ambas amostras o comportamento foi semelhante: os valores de I_S decaíram pouco (< 15 %) os valores de I_H aumentaram (> 60 %) conforme aumento da temperatura, como mostra a Figura 76.

Figura 76. Áreas integradas das transições I_S e I_H em função da temperatura das amostras E05Y tratadas a (A) 900 e a (B) 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

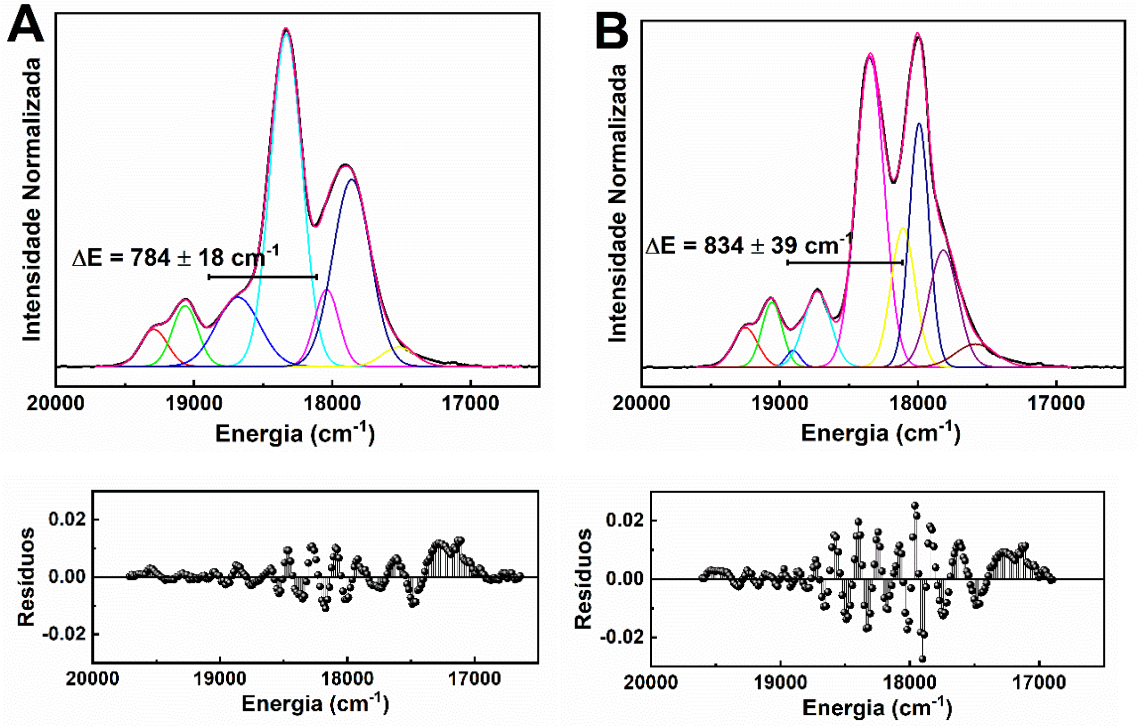
Determinação da diferença de energia (ΔE)

Com o objetivo de determinar a separação energética (ΔE) entre os baricentros dos níveis emissores $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$, as bandas de emissão correspondentes à região das transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ das amostras E05Y tratadas a 900 e a 1100 °C foram ajustadas em 7 e 9 funções Gaussianas, respectivamente. Assim, os baricentros dos níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ foram calculados por meio da média ponderada às áreas dos ajustes e da energia do pico de cada gaussiana. O valor de ΔE corresponde à diferença entre os baricentros ($\Delta E = E_2 - E_1$) e o erro ($\delta\Delta E$), é determinado por:

$$\delta\Delta E = \sqrt{\delta E_2{}^2 + \delta E_1{}^2} \tag{21}$$

Os valores de ΔE encontrados para as amostras foram 784 ± 18 e 834 ± 39 cm^{-1} para E05YA e E05YB, respectivamente. Mesmo obtendo um bom ajuste da curva com as gaussianas (r^2>0,999), como pode ser observado na Figura 77, os valores obtidos são maiores do que o esperado de acordo com a literatura (764 cm^{-1} para $LaF_3:Er^{3+}$ (CARNALL *et al.*, 1978)), embora também possam ser encontrados valores relativamente altos para ΔE, como por exemplo, 810,8 cm^{-1} para Y_2O_3:Er/Yb (ZHANG *et al.*, 2014) e ~860 cm^{-1} para $LiNbO_3$:Er/Yb (QUINTANILLA *et al.*, 2011). Para as amostras de tantalatos de ítrio, isso se deve, provavelmente, à presença de mais de um sítio de simetria na fase Y_3TaO_7 e à mistura de fase que há na amostra tratada a maior temperatura.

Figura 77. Espectro de emissão na região das transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ das amostras E05Y tratadas a (A) 900 °C e a (B) 1100 °C. Os espectros foram ajustados com funções gaussianas, em que as linhas coloridas são as gaussianas e a linha rosa representa o ajuste cumulativo das funções, denominado por envelope (r^2>0,999).



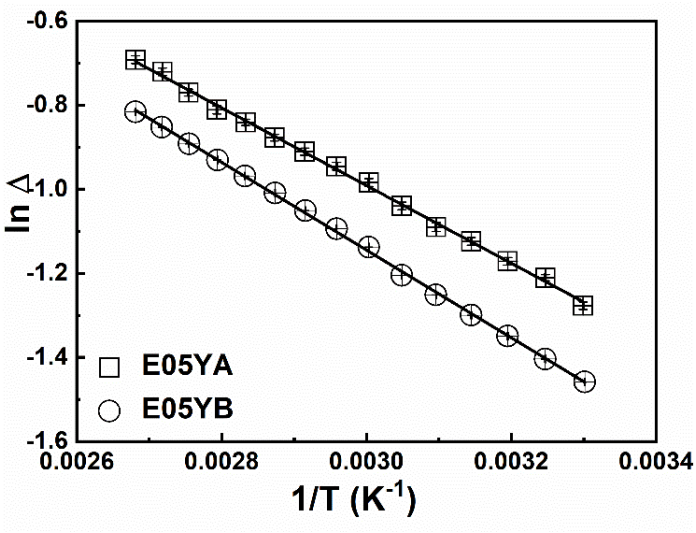
Fonte: Autora (F. H. Borges)

Como todas as amostras apresentaram um valor de ΔE acima do esperado, estes valores foram calculados a partir dos valores experimentais de Δ obtidos para as duas amostras, rearranjando a Equação 20 para a Equação 22:

$$\ln(\Delta) = \left(\frac{-\Delta E}{k_B}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln(B) \qquad (22)$$

Em um gráfico de ln(Δ), dos valores de Δ calculados para cada espectro, em função do inverso da temperatura (Figura 78), o coeficiente angular dividido por k_B permite determinar o valor de ΔE. Os valores obtidos foram 642 ± 7 e 725 ± 5 cm^{-1} para as amostras E05YA e E05YB, respectivamente, sendo estes os valores adotados para os demais cálculos. Estes valores estão em maior concordância com os relatados na literatura, como visto para materiais semelhantes a estes como $YNbO_4$:Er/Yb, em que se tem valores entre aproximadamente 661 cm^{-1} (SINGH *et al.*, 2013) e 695 cm^{-1} (WANG *et al.*, 2018), por exemplo.

Figura 78. Valores de ΔE obtidos pelo ajuste linear dos valores obtidos de ln(Δ) em função de *1/T* das amostras E05Y tratadas a 900 e a 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Sensibilidade térmica relativa

Os parâmetros mais importantes para quantificar a performance dos termômetros são a sensibilidade térmica (S_r), a incerteza da temperatura (δT) e a repetibilidade. A sensibilidade térmica é calculada a partir da Equação 23:

$$S_r = \frac{1}{\Delta}\left|\frac{\partial \Delta}{\partial T}\right| = \frac{\Delta E}{k_B T^2} \tag{23}$$

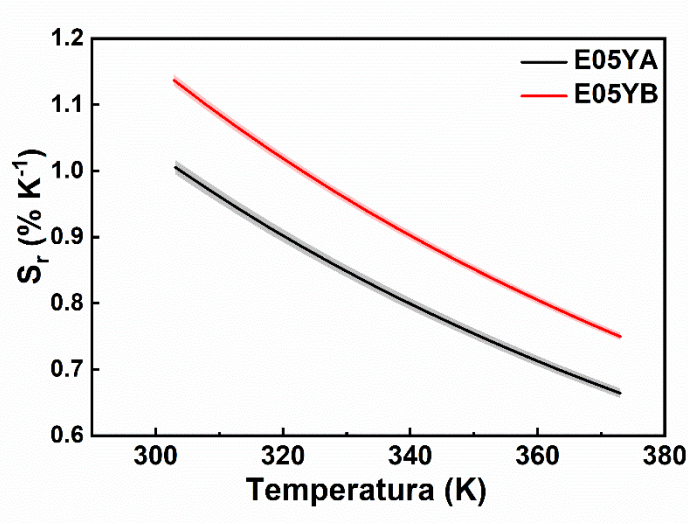
E o erro δS_r é dado por:

$$\delta S_r = S_r\sqrt{\left(\frac{\delta \Delta E}{\Delta E}\right)^2 + \left(-2\frac{\theta T}{T}\right)^2} \tag{24}$$

Em que θT=0,1 K é a incerteza da medida no termopar.

As curvas referentes à sensibilidade térmica das amostras estão representadas na Figura 79. Os valores máximos obtidos estão apresentados na Tabela 21, bem como alguns exemplos de valores encontrados na literatura para outros óxidos. O valor máximo de Sr (S_m) destes materiais mostrou-se maior do que os valores reportados para os mesmos centros emissores em muitas outras matrizes (Tabela 21).

Figura 79. Sensibilidade térmica relativa das amostras E05Y tratadas a 900 °C (preto) e a 1100 °C (vermelho). As zonas sombreadas correspondem aos respectivos erros.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Tabela 21. Máxima sensibilidade térmica relativa (S_m) e os valores de temperatura para a qual ocorrem (T_m).

Amostra	S_m (% K^{-1})	T_m (K)	Referência
E05YA	1,01 ± 0,01	303,1	Este trabalho
E05YB	1,14 ± 0,01	302,9	Este trabalho
Gd_2O_3:Er/Yb	0,39	300	(SINGH *et al.*, 2009)
$BaTiO_3$:Er	0,52	600	(ALENCAR *et al.*, 2004)
$CaMoO_4$:Er/Yb	1,43	573	(HUANG *et al.*, 2015)
$CaWO_4$:Er/Yb	0,92	455	(XU *et al.*, 2012)
$SrWO_4$:Er/Yb	1,498	403	(PANDEY *et al.*, 2015)
YVO_4:Er/Yb	1,169	380	(MAHATA *et al.*, 2015)
$YNbO_4$:Er/Yb	0,73	473	(SINGH *et al.*, 2013)
$YNbO_4$:Er/Yb	0,72	406	(TIAN *et al.*, 2016)
$YNbO_4$:Er/Yb	0,93	509	(WANG, X. *et al.*, 2017)

Fonte: Autora (F. H. Borges)

A grande maioria dos trabalhos sobre materiais utilizados como sensores de temperatura, como estes exibidos na Tabela 21, mostram o cálculo do valor de ΔE por meio da regressão linear de ln(Δ) em função de 1/T. Os materiais que exibiram valores maiores e mais próximos aos encontrados para as amostras E05YA e E05YB foram o $SrWO_4$ e o YVO_4 dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+}, mesmo com os valores de ΔE destes

dois materiais não muito semelhantes aos destas amostras, são 602 ± 40 e 538 ± 6 cm^{-1}, respectivamente. Quintanilla *et al.* (QUINTANILLA *et al.*, 2011) destacou como as amostras de $LiNbO_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ apresentam maior sensibilidade térmica relativa em temperatura fisiológica (~37 °C) em relação a vários outros materiais. Mesmo assim, a sensibilidade calculada para este composto foi de 0,75 % K^{-1} em 37 °C. Assim, uma das grandes vantagens destes tantalato de ítrio co-dopados com íons Er^{3+}/Yb^{3+} é a superioridade dos valores obtidos de sensibilidade térmica em temperatura fisiológica frente a outros sistemas. Até mesmo os valores de S_m niobatos apresentados na Tabela 21 são em temperaturas muito elevadas e não adequadas para aplicações *in vivo*.

Incerteza da temperatura (δT) e incerteza relativa em Δ

A incerteza da temperatura (δT) de um nanotermômetro é dada pela Equação 25:

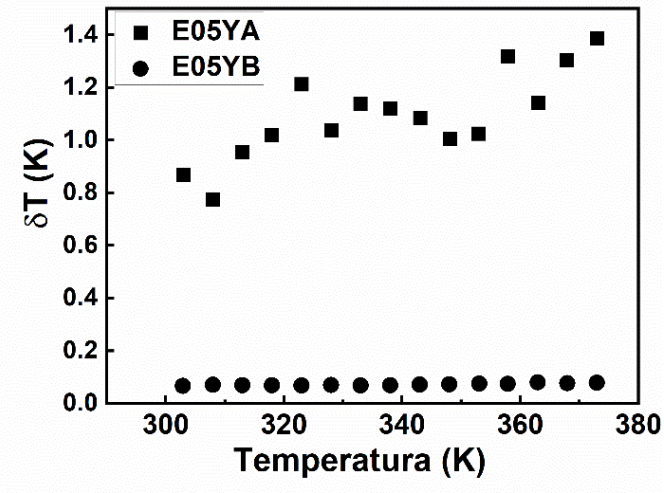
$$\delta T = \frac{1}{S_r}\frac{\delta\Delta}{\Delta} \tag{25}$$

Sendo $\delta\Delta$ a incerteza de Δ estimada a partir dos erros das áreas integradas I_S e I_H. δT depende da incerteza relativa em Δ $(\delta\Delta/\Delta)$, que é dada pela Equação 26:

$$\frac{\delta\Delta}{\Delta} = \sqrt{\left(\frac{\delta I_S^2}{I_S}\right)^2 + \left(\frac{\delta I_H^2}{I_H}\right)^2} \tag{26}$$

Em que δI_S e δI_H são, respectivamente, os erros das áreas integradas das transições I_S e I_H. As incertezas da temperatura calculadas para as diferentes amostras encontram-se ilustradas na Figura 80. Os valores calculados de δT foram 0,77-1,39 K (303,1-373 K) para a amostra E05YA e 0,07-0,08 K (302,9-373 K) para E05YB e estão de acordo com outros sistemas encontrados na literatura (BALABHADRA *et al.*, 2017).

Figura 80. Incerteza da temperatura calculada usando os valores obtidos de S_r anteriores para as amostras E05Y tratadas a 900 °C e a 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

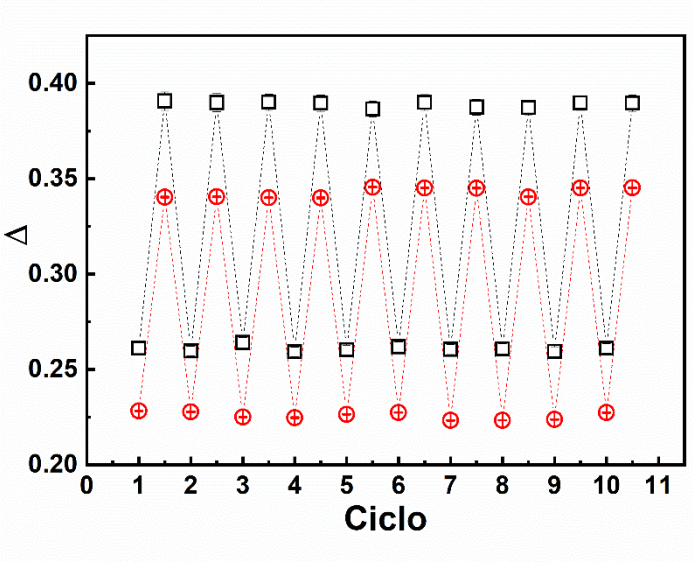
Repetibilidade do parâmetro termométrico

A repetibilidade (R) do parâmetro termométrico (Δ) foi calculada a partir da Equação 27:

$$R = 1 - \frac{\max\,(\Delta_c - \Delta_i)}{\Delta_c} \tag{27}$$

Em que Δ_c representa a média dos valores de Δ obtidos em cada temperatura medida e Δ_i é o parâmetro termométrico obtido em cada ciclo. A repetibilidade máxima foi obtida para a amostra E05YA à temperatura 343 K em 10 ciclos de subida e descida de temperatura e tem o valor de 99,3 %. Este valor indica que há uma alta reversibilidade sem mudanças significativas nos sistemas nestas temperaturas.

Figura 81. Ciclagem do parâmetro termométrico em dois valores de temperaturas médio em 303 e 343 K, para as amostras E05Y tratada a 900 °C (preto) (P_D = 41 ± 1 W cm^{-2}) e a 1100 °C (vermelho) (P_D = 16,8 ± 0,5 W cm^{-2}).



Fonte: Autora (F. H. Borges)

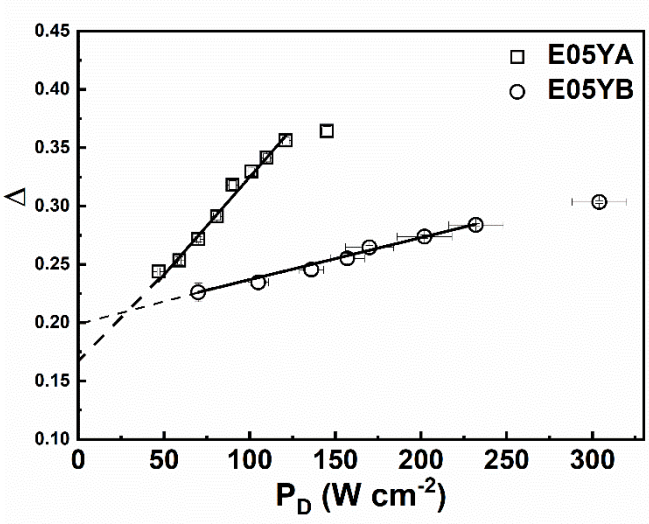
Parâmetro termométrico quando $P_D \rightarrow 0$

Na gama de densidades de potência (P_D) estudada, o valor de *Δ* cresce linearmente com a P_D de excitação do laser até que se atinja a saturação. Como, para menores valores de P_D, o aumento da temperatura é pouco significativo, assume-se que o valor de *Δ* é igual a Δ_0. No limite de potência igual a zero, a temperatura (T_0) corresponde à ausência de aquecimento da amostra induzido pelo laser. O valor do parâmetro termométrico Δ_0 quando não há excitação do laser é:

$$\Delta_0 = B\ exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T_0}\right) \quad \textbf{(1)}$$

Que é determinado a partir do coeficiente linear do gráfico de *Δ* em função da densidade de potência do laser de excitação, como mostra a Figura 82. Os valores de Δ_0 obtidos estão na Tabela 22, a seguir.

Figura 82. Evolução do parâmetro termométrico com a densidade de potência do laser para as amostras E05Y tratadas em 900 °C e a 1100 °C. A linha sólida é o melhor ajuste linear dos pontos experimentais (r^2>0,98).



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Tabela 22. Valores de Δ_0 obtidos e T_0 a para as amostras E05YA e E05YB.

Amostra	Δ_0	T_0 (K)
E05YA	0,157 ± 0,007	298,2 ± 0,1
E05YB	0,201 ± 0,004	297,8 ± 0,1

Fonte: Autora (F. H. Borges)

Porém, estes valores foram inferiores em comparação com os valores de Δ calculados anteriormente. Com este método temos uma estimativa indireta do valor, o que pode não corresponder exatamente ao valor de Δ calculado com a potência da fonte de excitação igual a 0. Assim, utilizando estes valores, a resposta da temperatura calculada era muito diferente da esperada. Por isso, substituiu-se os valores de Δ_0 e T_0 pelo valor de Δ e T obtidos para a primeira temperatura medida (~303 K).

Temperatura calculada

A partir da Equação 20, a temperatura absoluta pode ser determinada independentemente do valor do parâmetro pré-exponencial *B*, sendo determinada pela razão Δ/Δ_0, isto é, pela razão entre a Equação 20 e a Equação 28:

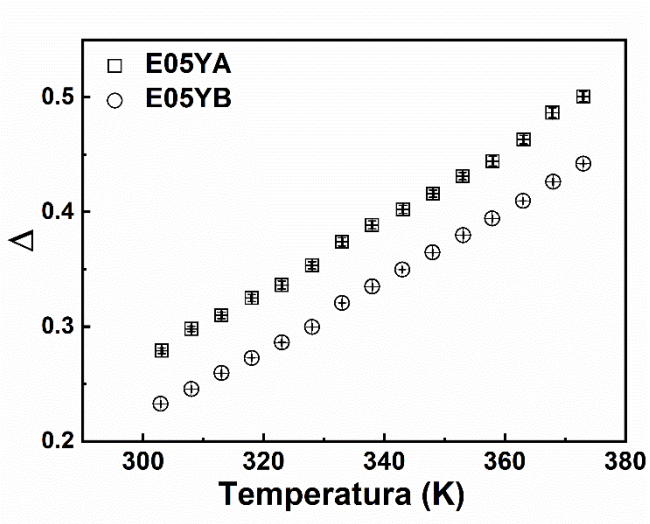
$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{\Delta E}\, ln\left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right) \tag{29}$$

O erro ΔT na temperatura calculada é dado por:

$$\Delta T = \left(\left|\frac{\delta T}{\delta T_0}\right| \times \Delta T_0\right)^2 + \left(\left|\frac{\delta T}{\delta \Delta E}\right| \times \Delta(\Delta E)\right)^2 + \left(\left|\frac{\delta T}{\delta \Delta_0}\right| \times \Delta(\Delta_0)\right)^2 + \left(\left|\frac{\delta T}{\delta \Delta}\right| \times \Delta(\Delta)\right)^2 \tag{30}$$

A variação do parâmetro termométrico de acordo com o aumento da temperatura está representada na Figura 83.

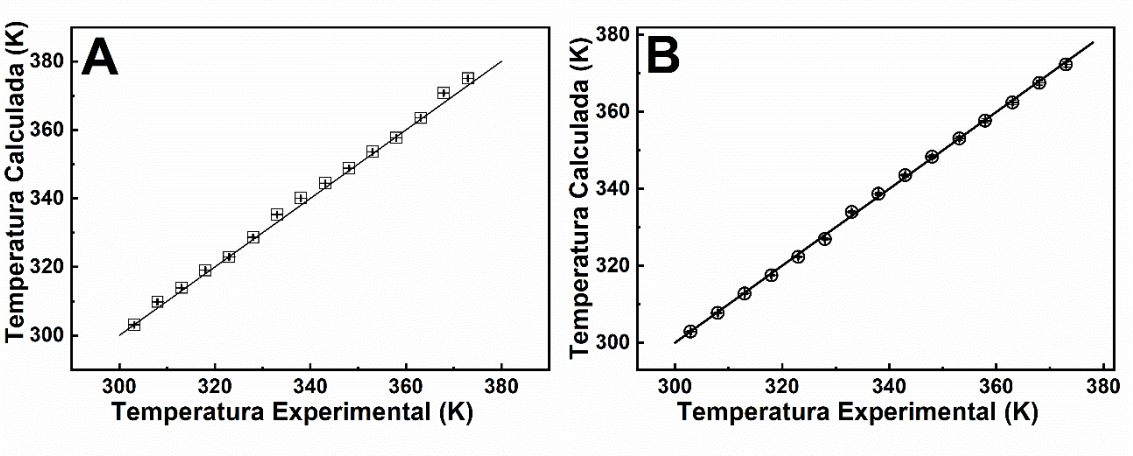
Figura 83. Valores do parâmetro termométrico Δ em função da temperatura das amostras E05Y tratadas a 900 e a 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Com o intuito de comprovar a concordância entre as temperaturas experimentais e os valores de temperatura calculados, usando a Equação 29, substituiu-se os valores de ΔE, T_0, Δ_0 e os valores experimentais de Δ na Equação 29, sendo tal comparação ilustrada na Figura 84. Nela, pode ser observado que as temperaturas calculadas estão em excelente acordo com as temperaturas calculadas.

Figura 84. Temperatura calculada (*y*) em função da temperatura experimental (dada pelo termopar, *x*) para as amostras E05Y tratadas a (A) 900 °C e a (B) 1100 °C. As linhas sólidas nos gráficos são um guia que corresponde à reta *x*=*y*.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Capítulo 6

Niobato de ítrio co-dopado com íons Er^{3+}/Yb^{3+}

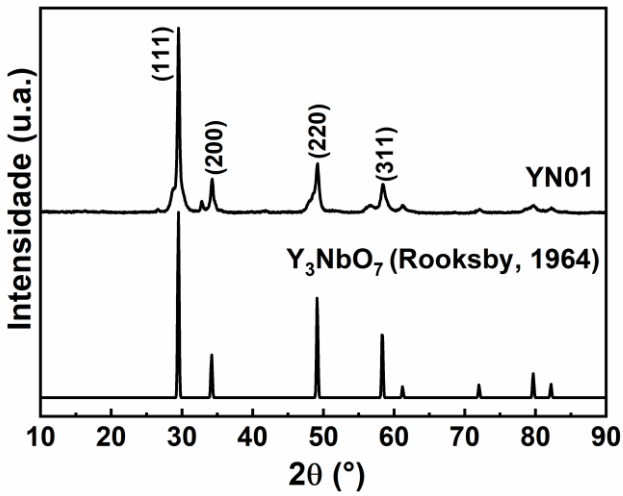
6. Niobato de ítrio co-dopado com íons Er^{3+}/Yb^{3+}

Nesta seção, a amostra de niobato de ítrio co-dopada com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratada a 1100 °C por 2h será avaliada de forma semelhante e comparativa com os tantalatos de ítrio dopados com os mesmos íons nas mesmas concentrações. Novamente, será realizada um estudo da estrutura e fase cristalina da amostra e a correlação das propriedades luminescentes, com emissão tanto na região do infravermelho próximo, como na região do visível devido a processos de conversão ascendente de energia. Assim, em seguida, será feita a avaliação deste sistema como um termômetro primário.

6.1 Propriedades estruturais

A Figura 85 apresenta o difratograma obtido da amostra de niobato de ítrio co-dopada com íons Er^{3+} e Yb^{3+}, tratada termicamente a 1100 °C. Os padrões de difração que melhor representam a fase obtida são da fase cristalina Y_3NbO_7, que cristaliza em uma estrutura cúbica de grupo espacial *Fm-3m*. Os parâmetros da célula unitária são a = b = c = 5,245 Å (ROOKSBY e WHITE, 1964; CAI e NINO, 2007). Esses óxidos chamados de fluoritas defeituosas possuem uma vacância de oxigênio para cada oito sítios de oxigênio. Nesta estrutura, os átomos de Y e Nb se encontram no sítio de simetria O_h, ocupando aleatoriamente a posição de cátion em uma proporção de 3:1 (DOI *et al.*, 2009; LÓPEZ-CONESA *et al.*, 2013; SIQUEIRA, 2013).

Figura 85. Difratograma de raios-X da amostra de niobato de ítrio co-dopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratada a 1100 °C.



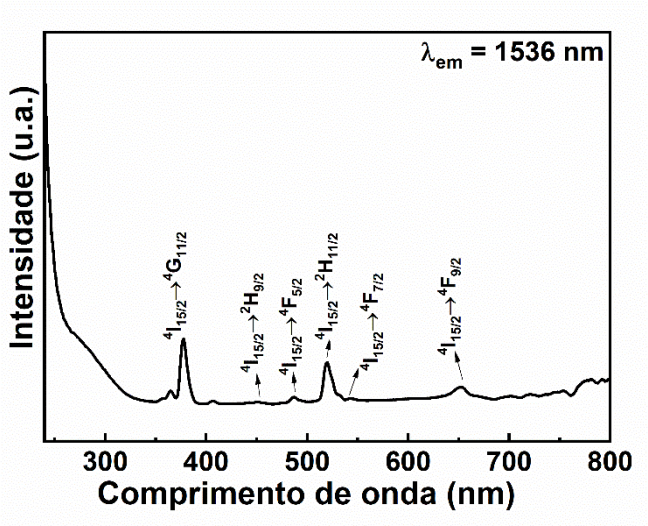
Fonte: Autora (F. H. Borges)

6.2 Propriedades luminescentes

6.2.1 Emissão no infravermelho próximo

A Figura 86 apresenta os espectros de excitação da amostra de niobato de ítrio co-dopada com íons Er^{3+} e Yb^{3+} tratada a 1100 °C, com emissão fixada em 1536 nm (referente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+}). A banda alargada abaixo de 330 nm pode ser atribuída à absorção da matriz Y_3NbO_7 (WALASEK *et al.*, 2007) e as principais e mais intensas transições f-f em 380 e 520 nm podem ser atribuídas as transições $^4I_{15/2}\rightarrow{}^4G_{11/2}$ e $^4I_{15/2}\rightarrow{}^2H_{11/2}$ dos íons Er^{3+}.

Figura 86. Espectro de excitação com emissão fixada em 1536 nm da amostra YN01 tratada termicamente a 1100 °C.

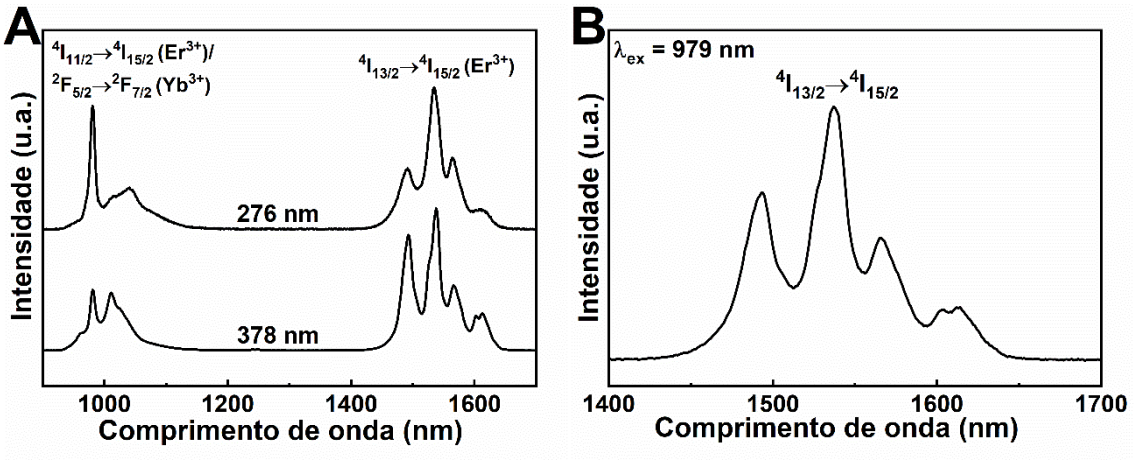


Fonte: Autora (F. H. Borges)

A Figura 87 exibe os espectros de emissão da amostra de niobato de ítrio co-dopada com íons Er^{3+} /Yb^{3+}. A amostra foi excitada em 265 nm (em preto) e em 378 nm (em vermelho) e pode ser vista a emissão em 1530 nm, referente à transição $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} e em 980 nm, referentes às transições $^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} e/ou $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ dos íons Yb^{3+}. Excitando na banda de absorção da matriz, observa-se que há transferência de energia efetiva para os íons Er^{3+} e Yb^{3+}. As bandas são alargadas devido à desordem estrutural característica desta matriz, em que os íons Er^{3+} ocupam sítios de simetria ligeiramente diferentes (WALASEK *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2007). Ao excitar em diferentes comprimentos de onda, é possível observar ligeiras mudanças nos perfis espectrais de emissão devido, novamente, aos diferentes sítios de simetria em que

os íons Er^{3+} se encontram nesta amostra. A Figura 87B mostra o espectro de emissão com excitação em 980 nm, atribuída às transições $^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} e/ou $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ dos íons Yb^{3+}, em que bandas alargadas com pico máximo em 1537 nm, correspondentes à transição $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+}, podem ser vistas. Os valores de FWHM obtidos neste espectro foram de 14 e 24 para as bandas centradas em 1493 e 1537 nm, respectivamente. O valor de 24 nm para largura a meia altura é muito semelhante ao valor encontrado para as amostras de tantalatos de ítrio, também sendo um valor excelente para aplicações em bioimagem na terceira janela biológica (NIR-III), como já foi explicado anteriormente.

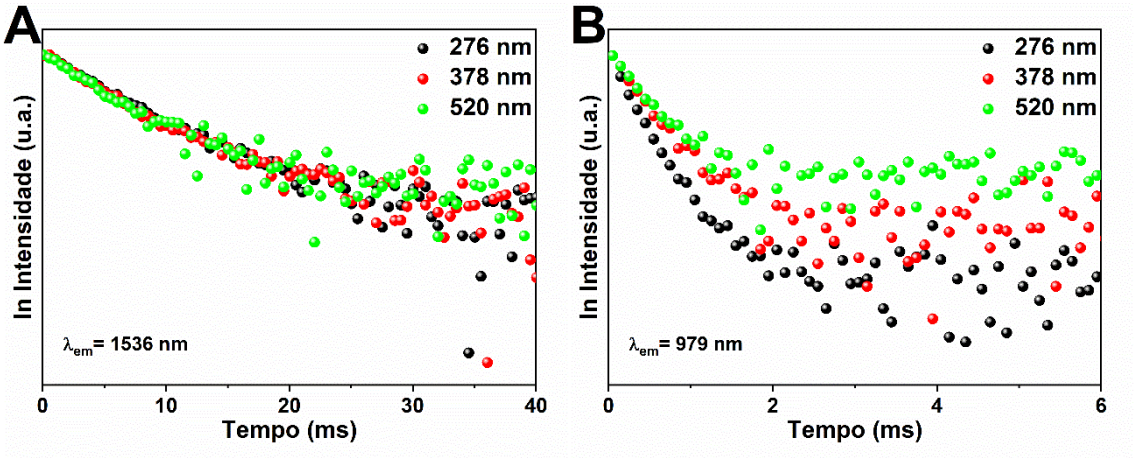
Figura 87. Espectros de emissão sob excitação em (A) 276 e 378 nm e (B) em 979 nm da amostra YN01 tratada a 1100 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

A Figura 88A mostra as curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+}, ajustadas com um decaimento exponencial simples, com excitação em 265, 380 e 520 nm. Apesar da desordem estrutural relatada para Y_3NbO_7 (WALASEK *et al.*, 2007) e, consequentemente, os diferentes ambientes em que os íons Ln^{3+} ocupam, pode-se afirmar que estes se encontram alocados em sítios de simetria com tempos de vida muito próximos. Na Figura 88B, as curvas de decaimento a partir do estado excitado $^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} foram ajustadas com um decaimento de segunda ordem. Todos os valores de tempo de vida estão apresentados na Tabela 23.

Figura 88. Curvas de decaimento de emissão dos estados excitados (A) $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} e (B) $^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} com excitação em 276, 378 e 520 nm da amostra YN01.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Tabela 23. Tempos de vidas dos estados excitados $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} e $^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} com excitação em diferentes comprimentos de onda da amostra YN01.

λ_{ex} (nm)	**λ_{em} = 1537 nm**	**λ_{em} = 981 nm**	
	τ_1 (ms)	**τ_1 (ms)**	**τ_2 (ms)**
265	5,5 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,1
378	5,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,1
520	4,8 ± 0,1	0,4 ± 0,1	-

Fonte: Autora (F. H. Borges)

Os tempos de vida encontrados com emissão fixada em 1537 nm (estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+}) tem valores próximos entre si, independente do comprimento de onda de excitação, indicando que ocorre a excitação dos mesmos sítios de simetria médios que os íons Er^{3+} ocupam na matriz. Os valores maiores ou próximos a 5 ms obtidos com emissão fixada em 1537 nm (estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+}) são similares a de outros niobatos encontrados na literatura. Zhang et al. (ZHANG *et al.*, 2007) encontrou valores de 5,3 ms para os tempos de vida de Er_3NbO_7 e 2,0 ms para $ErNbO_4$. Já para as curvas de decaimento de fotoluminescência monitorando a emissão em 981 nm do estado excitado $^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+}, os valores de tempo de vida foram menores que 0,3 ms, independente do comprimento de onda de excitação.

Além disso, foi medido o rendimento quântico da amostra YN01 na região do infravermelho, realizadas sob excitação em 980 nm em duas P_D diferentes, 393,08 e 760,47 W/cm^2. Os valores obtidos para ambas as P_D foram 18,0 ± 1,8 e 17,0 ± 1,7 %, respectivamente Estes valores foram muito próximos ao encontrado para a amostra de tantalato de ítrio nas mesmas concentrações de Ln^{3+} (E05Y) tratada a 1100 °C.

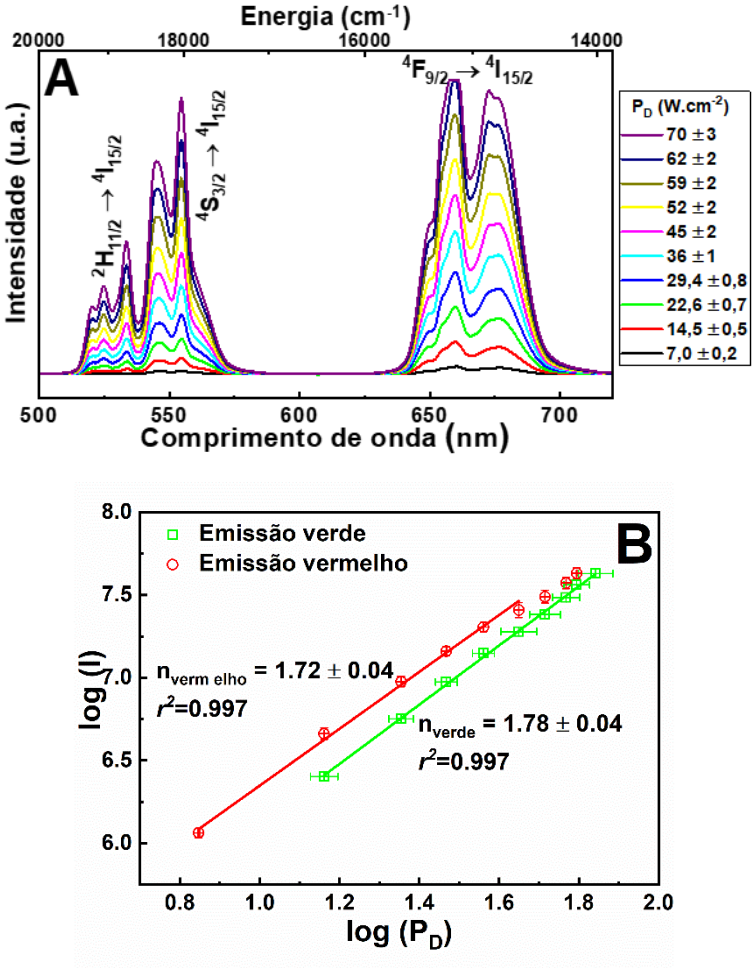
6.2.2 Conversão ascendente de energia

A Figura 89A apresenta os espectros de emissão na região do visível sob excitação em 980 nm da amostra de niobato de ítrio co-dopada com íons Er^{3+}/Yb^{3+} (YN01). O material, assim como os demais anteriores, exibiu intensa luminescência visível à olho nu após excitação em 980 nm. Foram observadas bandas de emissão na região do verde (525 e 545 nm) e na região do vermelho (670 nm), atribuídas às transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+}, respectivamente

O gráfico log-log das áreas na região do verde e do vermelho em função da potência de excitação está apresentado na Figura 89B. Os números de fótons calculados a partir da Equação 19 para a emissão na região do verde e do vermelho foram próximos a 2. Os mecanismos ESA e ETU representados na Figuras 71 e 72 e discutidos anteriormente (Seção 5.3.2) podem explicar os processos que ocorrem de conversão ascendente de energia para esta amostra.

Walasek *et al.* (WALASEK *et al.*, 2007) apresentou o estudo de mecanismos de conversão ascendente de energia para amostras de Y_3NbO_7 dopados com 0,1 até 15 % de íons Er^{3+}. Este também verificou bandas com alargamento inhomogêneo nos espectros de emissão, assim como os apresentados na Figura 89, devido à desordem e diferentes sítios de simetria nesta matriz, como explicado anteriormente.

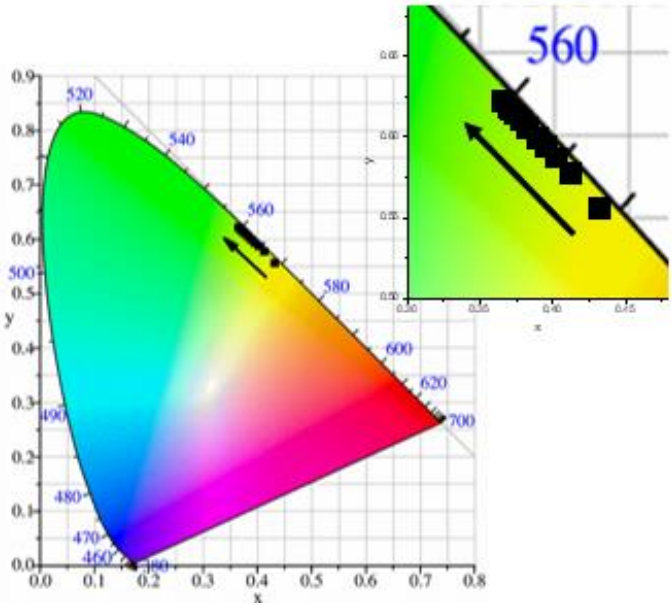
Figura 89. (A) Espectros de emissão na região do visível decorrentes de processos de conversão ascendente de energia da amostra YN01A sob excitação em 980 nm variando a potência. (B) Gráfico log-log da área integrada em função da densidade de potência do laser para as transições $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (verde) e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (vermelho).



Fonte: Autora (F. H. Borges)

O diagrama de cromaticidade 1931 CIE, em que as coordenadas x, y foram calculadas com base nos espectros de emissão da amostra YN01, está representado na Figura 90. O aumento da potência de excitação está indicado pela seta.

Figura 90. Diagrama de cromaticidade 1931 CIE da amostra YN01 tratada a 1100 °C variando a potência.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

O rendimento quântico de emissão na região do visível após excitação em 980 nm também foi medido para a amostra YN01. Os valores obtidos nas duas diferentes P_D (393,08 e 760,47 W/cm^2) foram 0.0020 ± 0.0002 e 0.0080 ± 0.0008 %, respectivamente. Estes valores são comparáveis aos valores encontrados para os tantalatos de ítrio na mesma concentração de Ln^{3+}. O rendimento quântico de conversão ascendente de energia de outra fase cristalina de niobato de ítrio, $YNbO_4$ co-dopado com 2 % Er^{3+} e 10 % em mol de Yb^{3+}, é encontrado na literatura também, cujo valor é de 0,1 % em uma densidade de potência de excitação de 40 W/cm^2 (TIAN *et al.*, 2016).

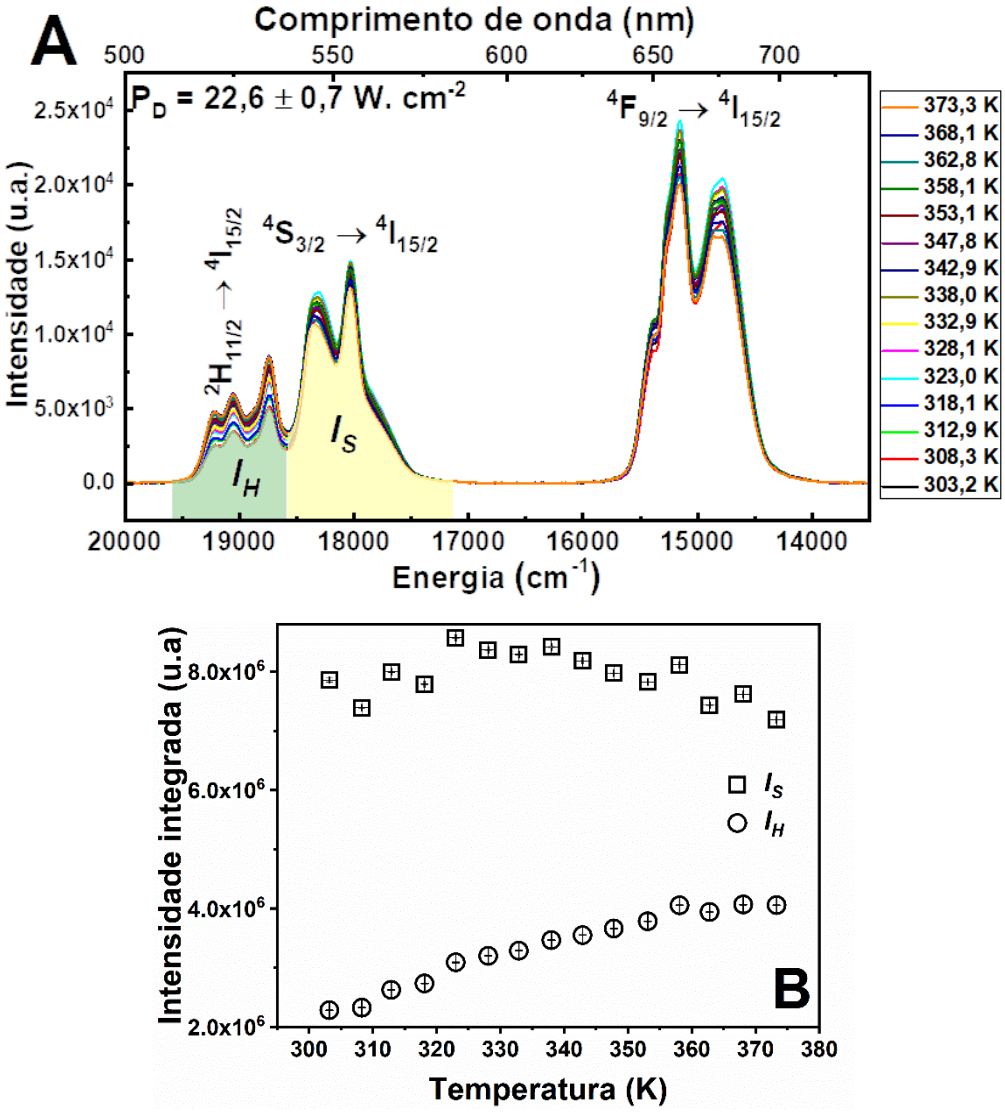
6.2.3 Estudo de termômetros primários

Assim como foi feito o estudo detalhado da potencial aplicação dos tantalatos de ítrio, foi realizado o mesmo para a amostra YN01 tratada a 1100 °C.

Espectro de emissão e curva de calibração das amostras

A Figura 91A apresenta a variação da intensidade das bandas dos espectros de emissão da amostra YN01 na faixa de temperatura 303 – 373 K. A dependência das duas áreas I_H e I_S nesta faixa de temperatura está representada na Figura 91B.

Figura 91. (A) Espectros de conversão ascendente de energia das amostras YN01 em uma faixa de temperatura de 303 – 373 K sob excitação em 980 nm, em uma densidade de potência (P_D) de 22,6 ± 0,7 W cm^{-2}. (B) Áreas integradas das transições I_S e I_H em função da temperatura da amostra YN01.



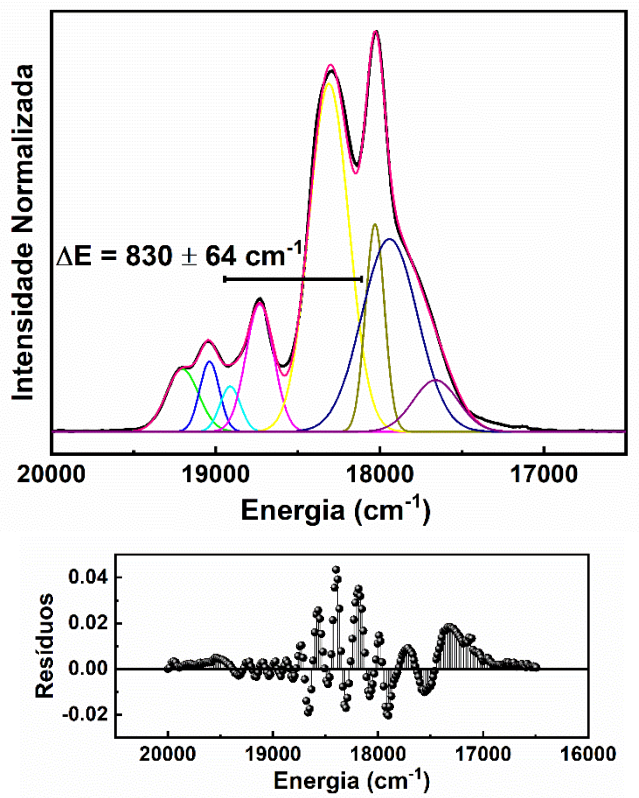
Fonte: Autora (F. H. Borges)

Os valores das áreas integradas das transições, I_S e I_H, variam de acordo com o aumento da temperatura. O comportamento observado nesta amostra foi semelhante ao observado para as amostras E05YA e E05YB, com uma variação de até 15 % nos valores de I_S e os valores de I_H aumentaram mais que 50 % conforme aumento da temperatura, como mostra a Figura 91B.

Determinação da diferença de energia (ΔE)

Para determinação da separação energética (ΔE) entre os baricentros dos níveis emissores $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$, foram ajustadas 8 funções gaussianas nas bandas de emissão correspondentes à região das transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ da amostra YN01 tratada a 1100 °C (Figura 92). O valor de ΔE encontrado a partir da média ponderada das áreas e da energia do pico de cada gaussiana foi de 830 ± 64 cm^{-1}, que ainda é considerado um valor alto, como discutido para as amostras E05YA e E05YB, mesmo com o ajuste das gaussianas tendo r^2>0,998. Isso se deve, provavelmente, à não completa pureza de fases e também da desordem estrutural dos niobatos, em que os sítios de simetria possuem ligeiras diferenças.

Figura 92. Espectro de emissão na região das transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ da amostra YN01 tratada a 1100 °C, ajustados com funções gaussianas, cujas linhas coloridas representam as gaussianas e a linha rosa, o ajuste cumulativo das funções, denominado por envelope (r^2>0,998).

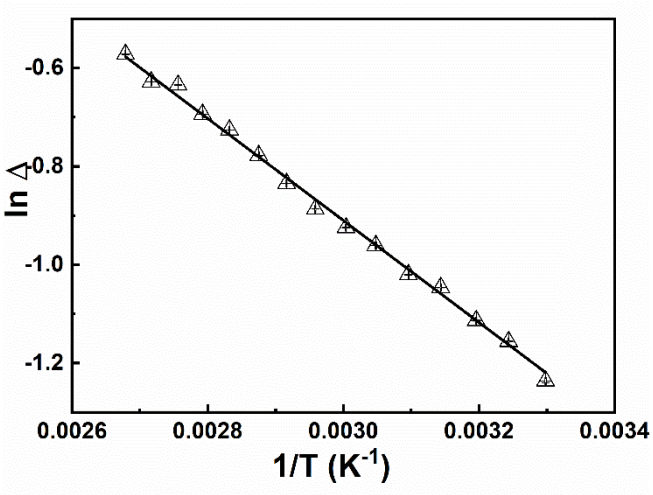


Fonte: Autora (F. H. Borges)

Com o valor de ΔE acima do esperado, um gráfico de ln(Δ), dos valores de Δ calculados para cada espectro, em função do inverso da temperatura (Figura 93) foi feito,

cujo o coeficiente angular dividido por k_B permitiu determinar o valor de $\Delta E = 720 \pm 12$ cm^{-1} para esta amostra, que está de acordo com os valores relatados na literatura.

Figura 93. Valores de ΔE obtidos pelo ajuste linear dos valores obtidos de ln(Δ) em função de *1/T* da amostra YN01 tratada a 1100 °C.



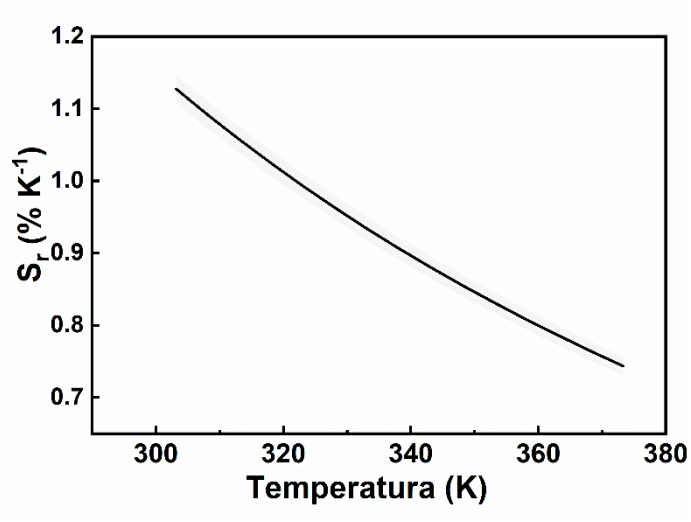
Fonte: Autora (F. H. Borges)

Sensibilidade térmica relativa

Os parâmetros mais importantes para quantificar a performance dos termômetros são a sensibilidade térmica (S_r), a incerteza da temperatura (δT) e a repetibilidade. A sensibilidade térmica é calculada a partir da Equação 23.

A curva referente à sensibilidade térmica da amostra YN01 está representada na Figura 94. O valor máximo obtido foi de 1,13 ± 0,02 % K^{-1} em uma temperatura de 303,2 K, valor muito próximo ao encontrado da amostra E05YB (1,14 ± 0,01 % K^{-1} em 302,9 K). A semelhança nestes dois valores encontrados já era esperada sabendo que os valores de ΔE destas duas amostras eram muitos similares (725 ± 5 cm^{-1} para E05YB e 720 ± 12 cm^{-1} para YN01). Estes valores são significativamente maiores do que outros niobatos encontrados na literatura (Tabela 21, seção 5.3.2.1) ~0,72 % K^{-1} para $YNbO_4$:Er^{3+}/Yb^{3+} (SINGH *et al.*, 2013; TIAN *et al.*, 2016) e 0,75 % K^{-1} para $LiNbO_3$:Er^{3+}/Yb^{3+} (QUINTANILLA *et al.*, 2011). Além disso, também traz a vantagem de ter um valor de S_m alto para temperatura fisiológica, fato que os outros materiais mencionados não possuem, pois a máxima sensibilidade térmica destes é em temperaturas maiores.

Figura 94. Sensibilidade térmica relativa da amostra YN01A. A zona sombreada corresponde ao respectivo erro.

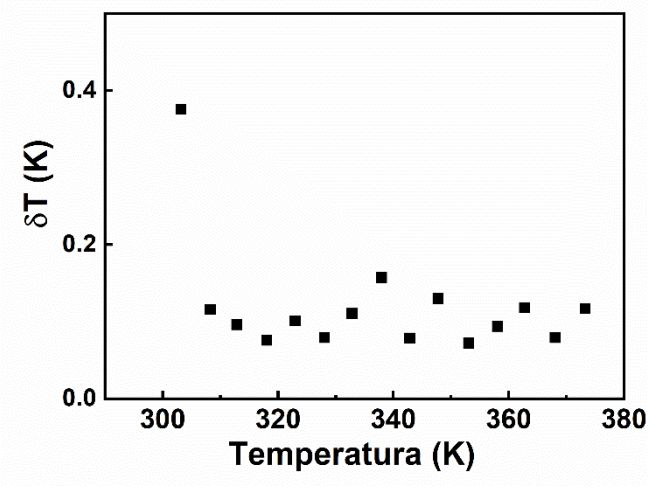


Fonte: Autora (F. H. Borges)

Incerteza da temperatura (δT) e incerteza relativa em Δ

A incerteza da temperatura calculada para a amostra YN01 foi 0,07-0,37 K (303,2-373,3 K), a partir da Equação 25 (seção 5.3.2.1).

Figura 95. Incerteza da temperatura calculada usando o valor obtido de S_r para a amostra YN01 tratada a 1100 °C.



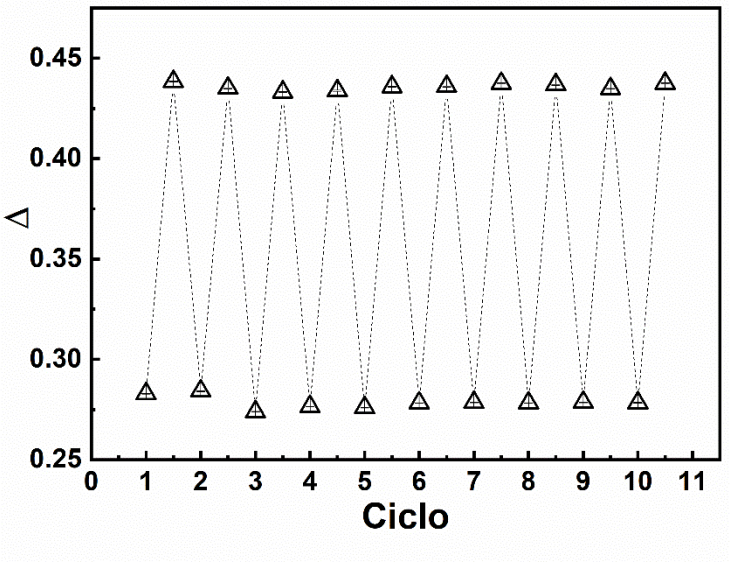
Fonte: Autora (F. H. Borges)

Repetibilidade do parâmetro termométrico

A repetibilidade (R) do parâmetro termométrico (Δ) medida por 10 ciclos consecutivos em duas temperaturas diferentes. A repetibilidade máxima foi obtida para a

amostra YN01 à temperatura de 343 K em 10 ciclos de subida e descida de temperatura e tem o valor de 99,4 %. Mais uma vez, este valor indica que há excelente repetibilidade deste sistema nesta faixa de temperatura.

Figura 96. Ciclagem do parâmetro termométrico em dois valores de temperaturas médio em 303 e 343 K para a amostra YN01 tratada a 1100 °C (P_D = 22,6 ± 0,7 W cm^{-2}).

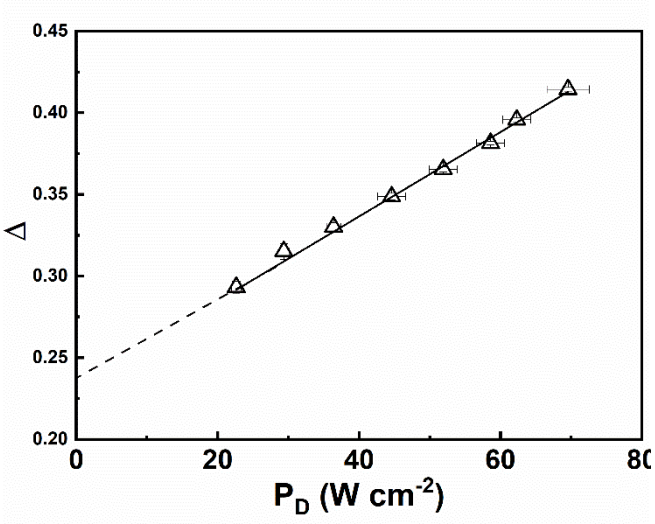


Fonte: Autora (F. H. Borges)

Parâmetro termométrico quando $P_D \rightarrow 0$

Quando a P_D tende a zero, a temperatura T_0 corresponde à não ter aquecimento na amostra induzido pelo laser e o parâmetro termométrico Δ_0 é calculado a partir do coeficiente angular do gráfico a seguir. O valor de Δ_0 para a amostra YN01 foi de 0,233 ± 0,005 e o valor de T_0 foi 296,4 ± 0,1. Porém, este valor de Δ_0 foi inferior quando comparado com os outros valores de Δ calculados antes. Portanto, os valores de Δ_0 e T_0 utilizados nos demais cálculos foram os valores de Δ e T obtidos na primeira temperatura medida (303 K).

Figura 97. Evolução do parâmetro termométrico com a densidade de potência do laser para a amostra YN01 tratada a 1100 °C. A linha sólida é o melhor ajuste linear dos pontos experimentais (r^2>0,98).

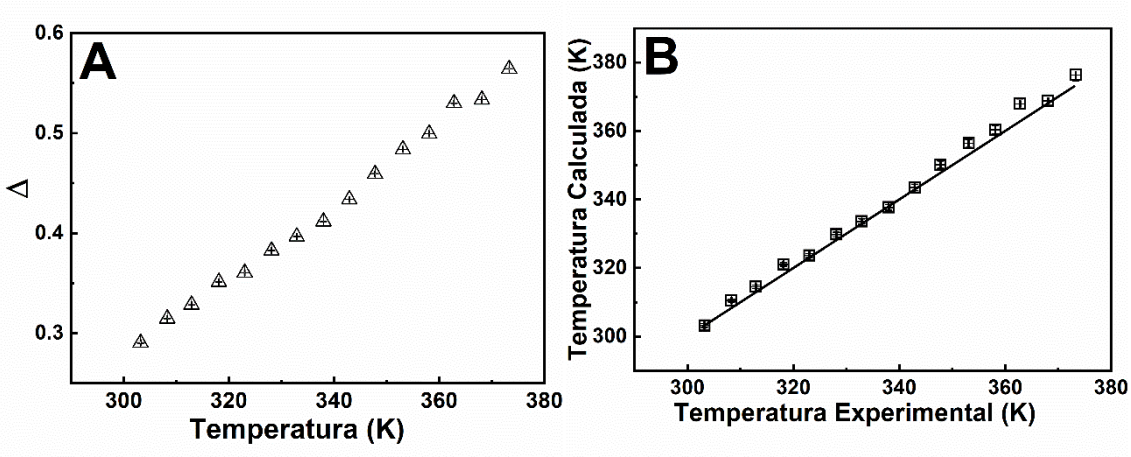


Fonte: Autora (F. H. Borges)

Temperatura calculada

A variação do parâmetro termométrico de acordo com o aumento da temperatura está representada na Figura 98A. A temperatura absoluta foi diretamente determinada pela razão Δ/Δ_0. Substituindo os valores de ΔE, T_0, Δ_0 e os valores experimentais de Δ na Equação 27 (seção 5.3.2.1), observou-se que as temperaturas calculadas estão em excelente acordo com as temperaturas experimentais (Figura 98B).

Figura 98. (A) Valores do parâmetro termométrico Δ em função da temperatura e (B) temperatura calculada (*y*) em função da temperatura experimental (dada pelo termopar, *x*) para a amostra YN01 tratada a 1100 °C. A linha sólida no gráfico é um guia que corresponde à reta *x*=*y*.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Capítulo 7

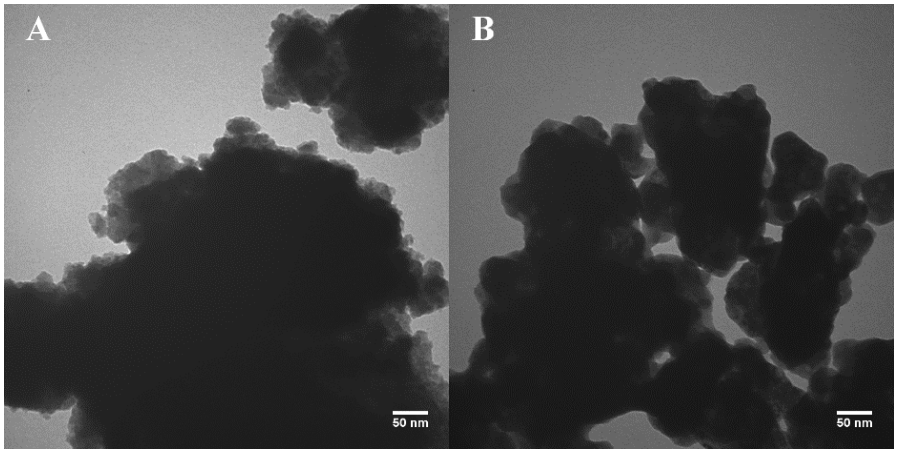
Estudo morfológico de sistemas nanoestruturados de Tantalatos e Niobatos de ítrio

7. Estudo morfológico de sistemas nanoestruturados de Tantalatos e Niobatos de ítrio

Dentro do contexto de aplicações crescentes fazendo uso da nanotecnologia, a necessidade de diminuição das escalas macro (*bulks*) e micrométrica para a escala nanométrica é grande. Os materiais nanométricos possuem propriedades físicas e químicas distintas de seus respectivos *bulks* e a forma com que estes compostos são sintetizados afeta diretamente estas propriedades. Assim, é desejável ter o controle sobre a estrutura do material, tamanho e morfologia através da síntese, ajustando parâmetros como o meio, agentes estabilizantes, precursor, entre outros (GUOZHONG, 2004).

Para a metodologia de sol-gel, na Tabela 1 foi visto como o controle sobre a taxa de hidrólise e condensação afeta o produto final formado. Como o objetivo do trabalho é ter como resultado a precipitação controlada de partículas, é pretendido realizar uma reação na qual a hidrólise é lenta e a condensação é rápida. Em meio básico, a cinética de condensação aumenta em relação a cinética de hidrólise e a adição de base forte faz com que a reação seja direcionada para o meio ao invés das extremidades das cadeias, gerando estruturas mais ramificadas e espécies mais compactas. A base utilizada nas sínteses dos tantalatos e niobatos de ítrio anteriores foi NH_4OH. Porém, estes materiais formaram aglomerados, com uma forma não bem definida, como mostra a Figura 99 a seguir.

Figura 99. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra de Y_3TaO_7 co-dopada com íons Er^{3+}/Yb^{3+} sintetizados pela metodologia de sol-gel (A) sem tratamento térmico e (B) após tratamento térmico a 900 °C.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Assim sendo, a proposta foi buscar a obtenção de nanopartículas esféricas e com menores dimensões. Para tanto, foram feitas modificações na síntese original, como mudança na base utilizada e adição de surfactantes, bem como novos métodos de síntese, como por exemplo, microemulsão reversa e precipitação homogênea, foram testados.

7.1 Parte experimental

7.1.1 Síntese de tantalatos e niobatos de ítrio co-dopados com íons Er^{3+}/Yb^{3+}

(i) Tantalato de ítrio: Arginina como catalisador básico em meio aquoso

Esse procedimento foi baseado na síntese descrita por Hartlen *et al.* (HARTLEN *et al.*, 2008). Em um béquer foram adicionados 9,1 mg de L-arginina, 6,9 mL de água e 0,45 mL de ciclohexano. Esta solução foi mantida sob agitação e a temperatura de 60 °C em um banho-maria de silicone. Em um segundo béquer, 1,81 mL de 2-etoxietanol, 0,7 mmol de etóxido de tântalo, 0,7 mmol $Y(NO_3)_3$ e cloreto de Ln (Ln = 0,5 % em mol Er/1,5 % em mol Yb) e 2,0 mL de etanol. O conteúdo do segundo béquer foi adicionado lentamente com uma pipeta à solução do primeiro béquer, quando esta foi estabilizada a 60 °C. A mistura permaneceu sob agitação por 20h em 60 °C e então o sólido foi lavado, centrifugado e seco a 80 °C por 24h. A amostra foi tratada a 900 °C por 2h. A amostra não tratada foi denominada T1 e a tratada termicamente de T1_900.

(ii) Tantalato de ítrio: Catálise básica utilizando TMAH

Em um béquer de 25,0 mL foram adicionados 1,81 mL de 2-etoxietanol, 0,7 mmol de etóxido de tântalo, 0,7 mmol $Y(NO_3)_3$, cloreto de Ln (Ln = 0,5 % em mol Er/1,5 % em mol Yb) e etanol. O conteúdo deste béquer foi adicionado a um segundo béquer contendo uma solução 9:1 etanol/hidróxido de tetrametilamônio (TMAH). A mistura permaneceu sob agitação durante 1h e então o sólido foi lavado com etanol, centrifugado e seco a 60 °C. A amostra foi tratada em duas diferentes temperaturas, a 900 ºC e 1100 °C por 2h. As amostras estão denominadas neste relatório como T2, T2_900 e T2_1100.

(iii) Tantalato de ítrio: Catálise básica assistida por surfactante

Em um béquer de 25,0 mL foram adicionados 1,81 mL de 2-etoxietanol, 0,7 mmol de etóxido de tântalo, 0,7 mmol $Y(NO_3)_3$, cloreto de Ln (Ln = 0,5 % em mol Er/1,5 % em mol Yb) e etanol. O conteúdo deste béquer foi adicionado a um segundo béquer contendo 0,0174 g de brometo de cetrimônio (CTAB) dissolvidos em uma solução 9:1 etanol/hidróxido de tetrametilamônio (TMAH). A mistura permaneceu sob agitação durante 1h e então o sólido foi lavado com etanol, centrifugado e seco a 60 °C, denominada amostra T3. A amostra foi tratada a 900 °C por 2h, denominada T3_900.

(iv) Niobato de ítrio: Precipitação homogênea

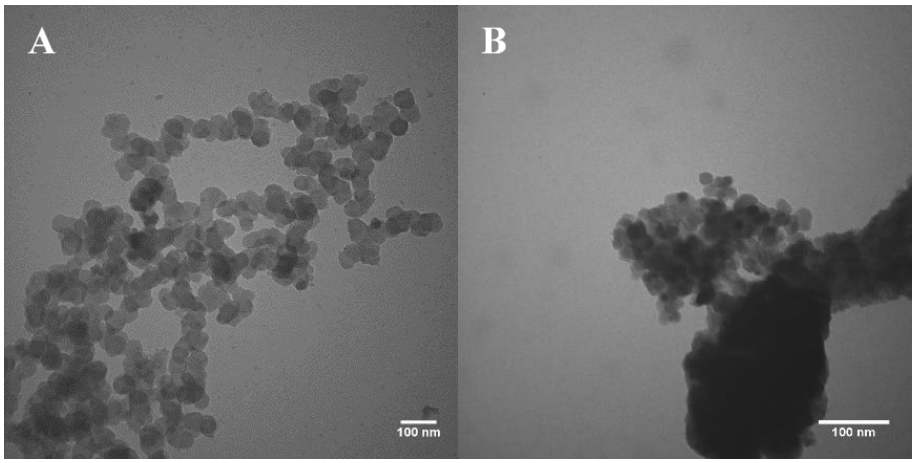
Em um béquer de 250,0 mL, foram dissolvidos em 100,0 mL de água 30,6621 g de ureia, aquecendo levemente a solução até completa solubilização. A solução de ureia foi colocada em um frasco fechado, adicionando 0,7 mmol de $Y(NO_3)_3$, 0,7 mmol Nb^{5+} e cloreto de Ln (Ln = 0,5 % em mol Er/1,5 % em mol Yb). O volume foi completado com água até 252,0 mL para que a concentração final de ureia na solução fosse de 2 mol L^{-1}. A mistura foi mantida em uma temperatura de 80 °C em banho-maria para termólise da ureia por 2h. O sólido obtido foi lavado, centrifugado, seco a 80 °C e posteriormente tratado termicamente a 900 °C por 2h. As amostras foram denominadas T4 e T4_900.

7.2 Resultados e discussões

(i) Tantalato de ítrio: Arginina como catalisador básico em meio aquoso

A Figura 100 mostra as micrografias eletrônicas de transmissão da amostra de tantalato de ítrio codopadas com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} sem tratamento térmico (T1) e após tratamento térmico a 900 °C por 2h (T1_900). A amostra T1 apresenta-se na forma de partículas de morfologia similar a esferas com diâmetro variando entre 40 e 60 nm. Após o tratamento térmico, observa-se a formação de sistemas nanoestruturados, compostos de nanopartículas com 15 nm de diâmetro. Apesar de ainda haver ajustes necessários para evitar fatores como a aglomeração observada na amostra T1_900, essa rota sintética se mostrou efetiva em diminuir o tamanho das partículas.

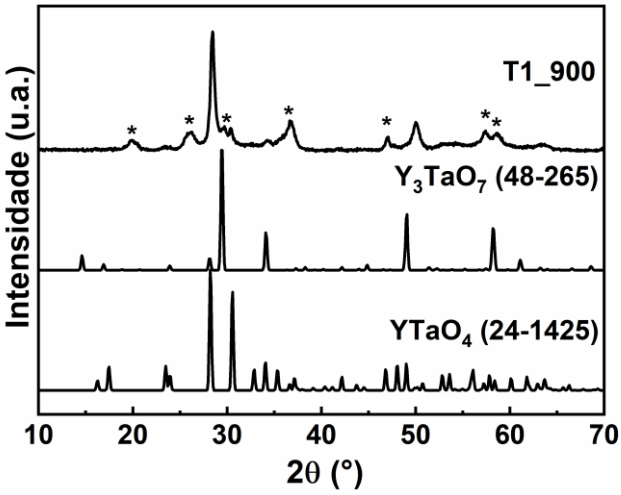
Figura 100. Micrografias das amostras (A) T1 e (B) T1_900 obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).



Fonte: Autora (F. H. Borges)

O difratograma da amostra T1_900 está mostrado na Figura 101. É possível observar que, neste caso, há uma mistura de fases cristalinas Y_3TaO_7 e $YTaO_4$. Os planos cristalinos referentes a fase $YTaO_4$ estão identificados com um asterisco (*) no difratograma a seguir.

Figura 101. Difratograma de raios-X da amostra de Tantalato de ítrio codopada com íons Er^{3+}/ Yb^{3+} tratado termicamente a 900 °C.



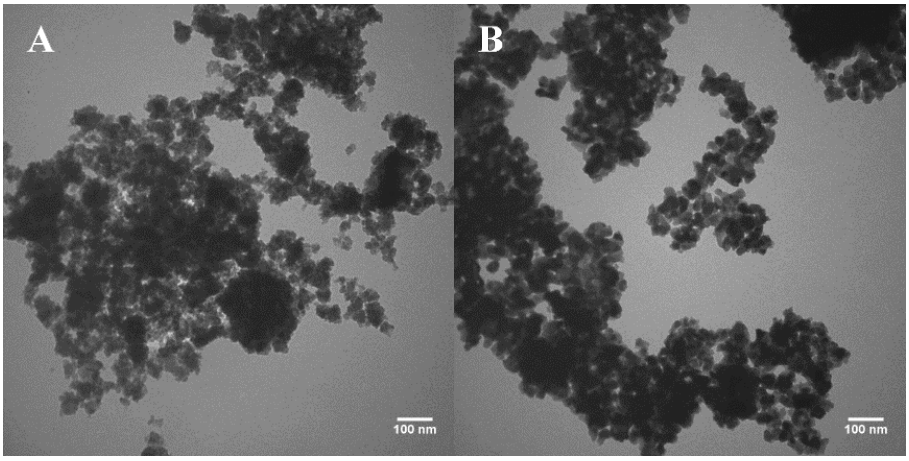
Fonte: Autora (F. H. Borges)

(ii) Tantalato de ítrio: Catálise básica utilizando TMAH

Levando em consideração a obtenção de uma condensação mais rápida em relação a taxa de hidrólise, uma das possibilidades foi mudar o tipo de base utilizada. Ao invés de usar hidróxido de amônio (pK_b = 4.7), uma das alternativas pode ser utilizar outra base como o TMAOH (hidróxido de tetrametilamônio) (pK_b = 4,2). Além da velocidade da condensação possivelmente aumentar, o TMA^+ é mais volumoso e pode contribuir na estabilização da partícula por impedimento estérico (estabilização termodinâmica).

A Figura 102 apresenta duas micrografias obtidas por MET que mostram as partículas obtidas por esta síntese. Apesar de ainda se encontrar aglomerada, observa-se que a micrografia referente à amotra T2_900 mostra partículas de diâmetro médio entre 30 e 50 nm. Esta rota de síntese resulta em sistemas com menor tamanho de partícula e maior dispersão.

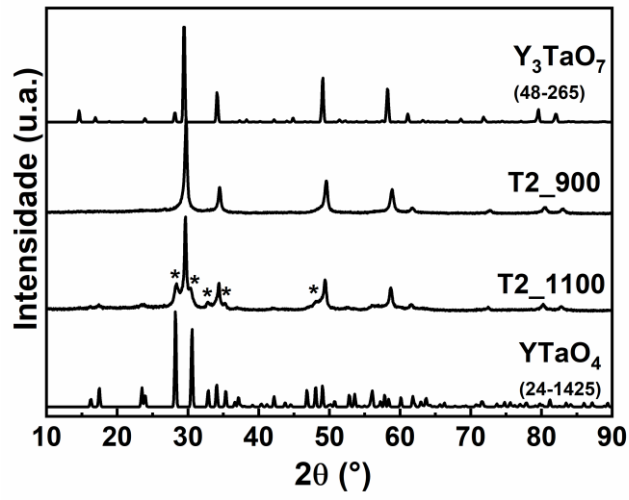
Figura 102. Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras (A) T2 e (B) T2_900.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

O difratograma da amostra T2 tratada termicamente a 900 °C e a 1100 °C está apresentado na Figura 103. Para a amostra T2_900, apenas a fase cristalina Y_3TaO_7 é observada, enquanto para a amostra T2_1100, a mistura da fase Y_3TaO_7 e $YTaO_4$ pode ser vista. Os planos cristalinos referentes a fase $YTaO_4$ estão identificados com um asterisco (*) nos difratogramas a seguir.

Figura 103. Difratograma de raios-X da amostra T2 codopadas com íons Er^{3+}/ Yb^{3+} tratado termicamente a 900 °C e a 1100 °C.



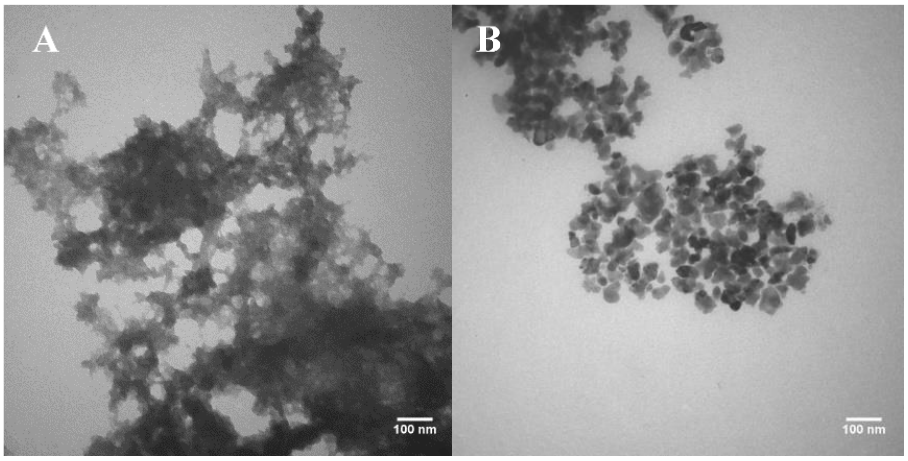
Fonte: Autora (F. H. Borges)

(iii) Tantalato de ítrio: Catálise básica assistida por surfactante

Outra possibilidade para tentar obter partículas menores e dispersas foi de elevar a densidade de cargas da superfície que impedem a agregação por repulsão eletrostática, através da adição de surfactantes iônicos que agem como modificadores da superfície.

A Figura 104 mostra a micrografia da amostra T3 sem tratamento térmico e após tratamento a 900 °C. É possível ver que a amostra antes de ser tratada não possui uma forma definida, porém, depois de ser tratada a 900 °C, partículas com tamanhos entre 20-60 nm foram obtidas. Interessante notar uma maior dispersão das nanopartículas. Uma outra possibilidade agora é verificar o efeito da concentração de CTAB no meio reacional para evitar a aglomeração das partículas.

Figura 104. Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras (A) T3 e (B) T3_900.

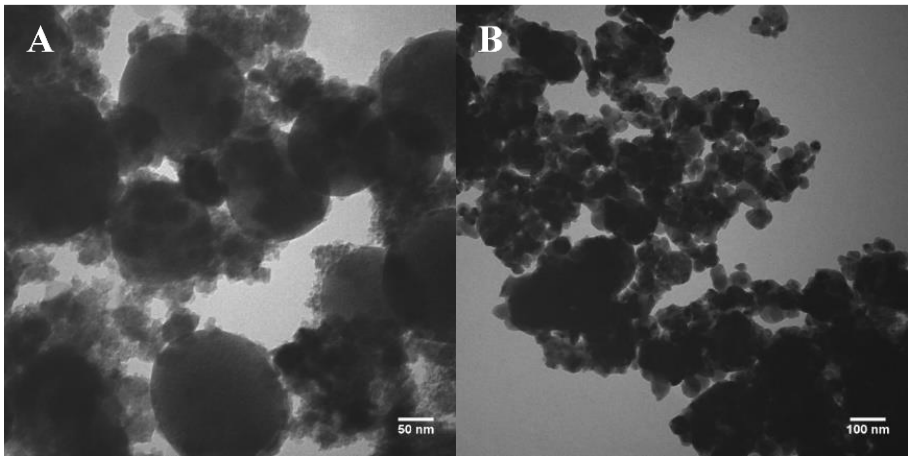


Fonte: Autora (F. H. Borges)

(iv) Niobato de ítrio: Precipitação homogênea

A síntese de precipitação homogênea foi feita baseada no sucesso da síntese do óxido de ítrio de Pereira (PEREIRA, 2016), que obteve nanopartículas esféricas de aproximadamente 90 nm, uniformes e redispersáveis. As micrografias da amostra T4 estão apresentadas na Figura 105. A amostra sem tratamento térmico apresentou partículas esféricas com tamanho de aproximadamente 200 nm. Ao redor dessas esferas é possível observar partículas menores, que provavelmente sofreriam amadurecimento de Ostwald com o aumento no tempo de reação. Após o tratamento térmico a 900 °C, algumas partículas diminuíram para aproximadamente 100 nm de diâmetro, porém ainda se observa partículas sem forma definida e aglomeradas. Esta promissora rota de síntese será estudada posteriormente, variando-se alguns parâmetros iniciais, visando a uniformidade na forma e tamanho de partículas.

Figura 105. Micrografias eletrônica de transmissão da amostra de (A) T4 e (B) T4_900.



Fonte: Autora (F. H. Borges)

Capítulo 8

Conclusões e perspectivas

8. Conclusões e perspectivas

8.1 Conclusões

Neste trabalho foram obtidos materiais nanoestruturados de tantalatos e niobatos de ítrio, dopados com íons Eu^{3+} e co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+}, reportando a síntese e a caracterização estrutural e espectroscópica destes. Os íons Eu^{3+} foram utilizados como sondas estruturais para investigação dos sítios de simetria e os íons Er^{3+} e Yb^{3+} para emissão na região do infravermelho próximo, na região do visível decorrente de processos de conversão ascendente de energia e avaliação dos materiais como termômetros primários. Os materiais foram preparados com sucesso por meio da metodologia sol-gel.

Foi preparada uma série de tantalatos de ítrio dopados com diferentes concentrações de Eu^{3+}, variando de 0,1 a 50 % em mol (proporção de acordo com a soma molar total de Y+Ta). O comportamento apresentado pelas amostras foi dividido em dois regimes, um de menor concentração (0,1 a 5 % em mol) e um de maior concentração (7 a 50 % em mol). Para o primeiro grupo, a fase cristalina ortorrômbica Y_3TaO_7 de grupo espacial *Ccmm* foi obtida para as menores concentrações de Eu^{3+} (0,1 e 0,5 % em mol) e a fase monoclínica M'-$YTaO_4$, de grupo espacial *P12/a1*, era formada como uma fase secundária para maiores concentrações (1 a 5 % em mol). A quantidade da dopagem de Eu^{3+} influencia na cinética de cristalização destas amostras e sua presença atrasa a formação de $YTaO_4$. Para o segundo regime de concentrações de Eu^{3+} (7 a 50 % em mol), os materiais apresentaram a estabilização da fase cristalina ortorrômbica Y_3TaO_7 formando uma solução sólida. A eliminação dos grupos OH pôde ser verificada por FTIR para as amostras que passaram por tratamento térmico.

Os espectros de emissão mostram bandas largas de emissão correspondentes às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3 e 4), indicando que os íons Eu^{3+} estão distribuídos em diferentes sítios de simetria na matriz de Y_3TaO_7. Conforme a fase cristalina M'-$YTaO_4$ se forma (concentração de até 5 % em mol de Eu^{3+}), os perfis espectrais de luminescência se modificam, indicando que o Eu^{3+} passa a ocupar outros tipos de sítios de simetria nesta estrutura. Acima destas concentrações, bandas largas puderam ser novamente observadas, características dos íons Eu^{3+} presentes na matriz Y_3TaO_7, que foi estabilizada novamente.

As curvas de tempo de vida a partir do estado excitado $^5D_0$ apresentam uma curva exponencial simples e os valores obtidos foram altos. Os tempos de vida do nível $^5D_0$

relacionados ao sítio de Eu^{3+} ocupado na matriz M'-$YTaO_4$ são menores do que o valor encontrado para o caso dos ambientes locais de Eu^{3+} ocupados na matriz Y_3TaO_7. A supressão da luminescência foi encontrada apenas para amostras com as mais altas concentrações de Eu^{3+} (30 e 50 % em mol), o que evidencia a distribuição de íons Eu^{3+} na matriz de forma a estes íons estarem distantes um dos outros, sem formação de cluster ou favorecimento de migração de energia. As amostras também apresentaram altos valores de eficiência quântica e de rendimento quântico.

Nas amostras dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+}, foi observado que a cristalização das amostras de tantalatos de ítrio era dependente da concentração de Ln^{3+} pelas análises de DRX. Para as amostras de tantalatos de ítrio dopadas apenas com Er^{3+}, observou-se a formação da fase M'-$YTaO_4$ para as menores concentrações, sendo estabilizada a fase Y_3TaO_7 só para concentrações acima de 1 % em mol. Para todas as amostras de tantalato de ítrio co-dopadas com Er^{3+}/Yb^{3+}, a fase Y_3TaO_7 foi estabilizada em todas as concentrações. Para a amostra de niobato de ítrio co-dopada com Er^{3+}/Yb^{3+}, obteve-se a fase Y_3NbO_7.

As análises de luminescência na região do infravermelho revelaram diferenças no perfil espectral dos íons Er^{3+} devido à mudança de estrutura cristalina. Além disso, pôde ser observado que há transferência de energia efetiva da matriz para os íons Er^{3+}/Yb^{3+}, bem como entre estes íons Ln^{3+}. Os valores de tempo de vida do estado excitado $^4I_{13/2}$ (Er^{3+}) das amostras co-dopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} diminuíram com o aumento da concentração de Ln^{3+}, indicando que ocorrem processos de migração de energia entre estes íons.

Nos estudos de processos de conversão ascendente de energia, as amostras de tantalatos de ítrio co-dopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} apresentaram mudanças nos perfis espectrais em função da concentração de Ln^{3+}. Para as amostras E05Y-E5Y, conforme aumentava-se a concentração de Ln^{3+}, maior era a intensidade da emissão na região do vermelho. Já para a amostra YN01 a emissão na região do verde mostrou-se mais pronunciada.

Foi avaliada a performance das amostras E05YA, E05YB e YN01 como termômetros primários. A sensibilidade térmica máxima foi de 1,01 ± 0,01, 1,14 ± 0,01 e 1,13 ± 0,02 % K^{-1} as amostras E05YA, E05YB e YN01, respectivamente, os melhores valores reportados até hoje para estas matrizes hospedeiras dopadas com Yb^{3+}/Er^{3+}. A repetibilidade das amostras calculada foi >98% para todas. As incertezas da temperatura 0,77-1,39 K para a amostra E05YA, 0,07-0,08 K para E05YB e 0,07-0,37 K para YN01. As três amostras analisadas apresentaram bom desempenho como termômetros primários.

Todos os sistemas de tantalatos e niobatos de ítrio propriedades luminescentes promissoras. A dependência destas propriedades em função das diferentes estruturas cristalinas gera também uma variação na cor de emissão. Todos estes materiais apresentaram grande potencialidade para aplicação destes em diversas áreas tecnológicas, especialmente como marcadores biológicos e nanotermômetros.

Além disso, quatro diferentes metodologias de síntese foram testadas com o objetivo de diminuir o tamanho das partículas e obtê-las em formato esférico, com distribuição uniforme e dispersas. As sínteses que se mostraram mais próximas desse resultado foram as que se utilizou a arginina como catalisador básico em meio aquoso. Parâmetros dessa síntese podem ser ajustados para obter as partículas não aglomeradas.

8.2 Perspectivas

As propriedades luminescentes destes sistemas estudados são promissoras para uma série de estudos e aplicações. Como perspectivas futuras diretas deste trabalho, podem ser destacados:

- Estudo da variação da cor de emissão dos materiais dependendo da concentração de íons Ln^{3+} na matriz, de acordo com a estrutura cristalina formada, para luminóforos emissores de luz de diferentes cores de emissão, para emissão de luz branca.

- Análise de como se dá a competição entre os processos de emissão na região do visível devido à conversão ascendente de energia e de emissão na região do infravermelho próximo, para os sistemas dopados com íons Er^{3+}/Yb^{3+}.

- Investigação de emissão na região do infravermelho em aproximadamente 2,7 μm, para os mesmos sistemas.

- Estudo de processos de conversão ascendente de energia sob excitação em 1,5 μm, para os mesmos sistemas.

- Estudos de potenciais termômetros primários de sistemas dopados com Er^{3+}/Yb^{3+} estabilizando a fase M'-$YTaO_4$ que tem maior predominância da emissão na região do verde, ou de termômetros secundários visando a predominância da emissão na região do vermelho da fase Y_3TaO_7.

- Dopagem com outros íons Ln^{3+} (Tm^{3+}, Nd^{3+}, Ho^{3+}) que exibem emissão nas principais janelas biológicas, explorando as emissões na região do infravermelho próximo.

- Investigação da influência do tamanho do raio iônico do íon Ln^{3+} dopante nestas matrizes e estabilização das fases cristalinas.

9. Referências bibliográficas

ABE, R. et al. Photocatalytic activity of R_3MO_7 and $R_2Ti_2O_7$ (R = Y, Gd, La; M = Nb, Ta) for water splitting into H_2 and O_2. **Journal of Physical Chemistry B,** v. 110, n. 5, p. 2219-2226, 2006.

ABE, R. et al. Photocatalytic Water Splitting into H_2 and O_2 over R_3TaO_7 and R_3NbO_7 (R = Y, Yb, Gd, La): Effect of Crystal Structure on Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 108, n. 3, p. 811-814, 2004.

ALENCAR, M. A. R. C. et al. Er^{3+}-doped $BaTiO_3$ nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor. **Applied Physics Letters,** v. 84, n. 23, p. 4753-4755, 2004.

AQUINO, F. T. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica**. 2013. Departamento de Química, FFCLRP - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

ARELLANO, I. et al. Luminescence and structural properties of $Y(Ta,Nb)O_4:Eu^{3+},Tb^{3+}$ phosphors. **Materials Chemistry and Physics,** v. 119, n. 1, p. 48-51, 2010.

AUZEL, F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical Reviews,** v. 104, n. 1, p. 139-173, 2004.

AYVACıKLı, M. et al. Radioluminescence study of rare earth doped some yttrium based phosphors. **Optical Materials,** v. 34, n. 11, p. 1958-1961, 2012.

BALABHADRA, S. et al. Upconverting Nanoparticles Working As Primary Thermometers In Different Media. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 121, n. 25, p. 13962-13968, 2017.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews,** v. 295, n. Supplement C, p. 1-45, 2015.

BLASSE, G. On the Eu^{3+} Fluorescence of Mixed Metal Oxides. IV. The Photoluminescent Efficiency of Eu^{3+}-Activated Oxides. **The Journal of Chemical Physics,** v. 45, n. 7, p. 2356-2360, 1966.

BLASSE, G.; BRIL, A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure. **Journal of Luminescence,** v. 3, n. 2, p. 109-131, 1970.

BLASSE, G. et al. Luminescence of materials based on $LuTaO_4$. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 209, n. 1, p. 1-6, 1994.

BLASSE, G.; VAN DEN HEUVEL, G. P. M. Some Optical Properties of Tantalum Borate (TaO_4), a Compound with Unusual Coordinations. **Physica Status Solidi a-Applied Research,** v. 19, n. 1, p. 111-117, 1973.

BORGES, F. H. et al. Yttrium tantalate containing high concentrations of Eu^{3+} as dopant: Synthesis and structural and luminescence features. **Journal of Luminescence,** v. 199, p. 143-153, 2018.

BOUZIGUES, C.; GACOIN, T.; ALEXANDROU, A. Biological Applications of Rare-Earth Based Nanoparticles. **Acs Nano,** v. 5, n. 11, p. 8488-8505, 2011.

BOYER, J.-C.; VAN VEGGEL, F. C. J. M. Absolute quantum yield measurements of colloidal $NaYF_4$: Er^{3+}, Yb^{3+} upconverting nanoparticles. **Nanoscale,** v. 2, n. 8, p. 1417-1419, 2010.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Academic Press, 1990. ISBN 0121349705.

BRITES, C. D. S. et al. A Luminescent Molecular Thermometer for Long-Term Absolute Temperature Measurements at the Nanoscale. **Advanced Materials,** v. 22, n. 40, p. 4499-4504, 2010.

BRITES, C. D. S. et al. Thermometry at the nanoscale. **Nanoscale,** v. 4, n. 16, p. 4799-4829, 2012.

BRITES, C. D. S. et al. Thermometry at the nanoscale using lanthanide-containing organic–inorganic hybrid materials. **Journal of Luminescence,** v. 133, p. 230-232, 2013.

BRITES, C. D. S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D. Chapter 281 - Lanthanides in Luminescent Thermometry. In: JEAN-CLAUDE, B. e VITALIJ K, P. (Ed.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**: Elsevier, v.49, 2016. p.339-427. ISBN 0168-1273.

BRIXNER, L. H. New X-ray phosphors. **Materials Chemistry and Physics,** v. 16, n. 3, p. 253-281, 1987.

BRIXNER, L. H.; CHEN, H. Y. On the Structural and Luminescent Properties of the M' $LnTaO_4$ Rare-Earth Tantalates. **Journal of the Electrochemical Society,** v. 130, n. 12, p. 2435-2443, 1983.

BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. **Journal of Rare Earths,** v. 28, n. 6, p. 824-842, 2010.

CAI, L.; NINO, J. C. Structure and dielectric properties of Ln_3NbO_7 (Ln=Nd, Gd, Dy, Er, Yb and Y). **Journal of the European Ceramic Society,** v. 27, n. 13, p. 3971-3976, 2007.

CAI, L.; NINO, J. C. Complex ceramic structures. I. Weberites. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science Crystal Engineering and Materials,** v. 65, p. 269-290, 2009.

CAI, W. B. et al. Peptide-labeled near-infrared quantum dots for imaging tumor vasculature in living subjects. **Nano Letters,** v. 6, n. 4, p. 669-676, 2006.

CAIXETA, F. J. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de SiO_2-Nb_2O_5 preparados por uma nova rota sol-gel com aplicações em fotônica**. 2016. Departamento de Química, FFCLRP-Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

CARDOSO, W. M. et al. Blue and NIR emission from nanostructured Tm^{3+}/Yb^{3+} co-doped SiO_2-Ta_2O_5 for photonic applications. **Journal of Physics D: Applied Physics,** v. 49, n. 17, p. 175107, 2016.

CARLOS, L. D. et al. Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic–Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. **Advanced Materials,** v. 21, n. 5, p. 509-534, 2009.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. **Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3**. ; Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States), p.Medium: ED; Size: 195 p. 1978. (ANL-78-XX-95; TRN: 79-005910 United States 10.2172/6417825 TRN: 79-005910 Dep. NTIS, PC A09/MF A01. ANL English)

CHAI, G. et al. Phase Transformation and Intense 2.7 μm Emission from Er^{3+} Doped YF_3/YOF Submicron-crystals. **Scientific Reports,** v. 3, p. 1598, 2013.

CHEN, D.; WANG, Y. Impurity doping: a novel strategy for controllable synthesis of functional lanthanide nanomaterials. **Nanoscale,** v. 5, n. 11, p. 4621-4637, 2013.

CHEN, Y. et al. Growth, structure and spectroscopic properties of 1at.% Er^{3+}: $GdTaO_4$ laser crystal. **Journal of Luminescence,** v. 192, p. 555-561, 2017.

CHENG, L.; WANG, C.; LIU, Z. Upconversion nanoparticles and their composite nanostructures for biomedical imaging and cancer therapy. **Nanoscale,** v. 5, n. 1, p. 23-37, 2013.

CHESNAUD, A. et al. High-temperature anion and proton conduction in RE_3NbO_7 (RE=La, Gd, Y, Yb, Lu) compounds. **Journal of the European Ceramic Society,** v. 35, n. 11, p. 3051-3061, 2015.

ĐAČANIN, L. R. et al. Mechanochemical synthesis of $YNbO_4$:Eu nanocrystalline powder and its structural, microstructural and photoluminescence properties. **Ceramics International,** v. 40, n. 6, p. 8281-8286, 2014.

ĐAČANIN, L. R. et al. Temperature quenching of luminescence emission in Eu^{3+}- and Sm^{3+}-doped $YNbO_4$ powders. **Journal of Luminescence,** v. 151, p. 82-87, 2014.

DACOSTA, M. V. et al. Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: A review. **Analytica Chimica Acta,** v. 832, p. 1-33, 2014.

DE LA ROSA-CRUZ, E. et al. Visible emission of rare earth doped ZrO_2 nanocrystalline phosphor under UV and IR excitation. In: FERGUSON, I. T.;NARENDRAN, N., *et al* (Ed.). **Third International Conference on Solid State Lighting**, v.5187, 2004. p.150-

160. (Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (Spie)). ISBN 0277-786X 0-8194-5060-X.

DIEKE, G. H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. New York: John Wiley & Sons, 1968. 401

DOI, Y.; HARADA, Y.; HINATSU, Y. Crystal structures and magnetic properties of fluorite-related oxides Ln_3NbO_7 (Ln=lanthanides). **Journal of Solid State Chemistry,** v. 182, n. 4, p. 709-715, 2009.

DU, Y. Y. et al. Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of rare-earth niobate and tantalate nanophosphors. **Dalton Transactions,** v. 42, n. 22, p. 8041-8048, 2013.

ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J. C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews,** v. 39, n. 1, p. 189-227, 2010.

FENG, J. et al. First-principles calculations of the high-temperature phase transformation in yttrium tantalate. **Physical Review B,** v. 90, n. 9, 2014.

FERRARI, J. L. et al. Sol-gel preparation of near-infrared broadband emitting Er^{3+}-doped SiO_2-Ta_2O_5 nanocomposite films. **Thin Solid Films,** v. 519, n. 4, p. 1319-1324, 2010.

FERRARI, J. L. et al. Structural and Spectroscopic Properties of Luminescent Er^{3+}-Doped SiO_2-Ta_2O_5 Nanocomposites. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 94, n. 4, p. 1230-1237, 2011.

FERRARI, J. L. et al. Film based on Y_2O_3:Eu^{3+} (5mol% of Eu^{3+}) for flat panel display. **Thin Solid Films,** v. 524, p. 299-303, 2012.

FRANCIS, T. L. et al. Structural influence on the photoluminescence properties of Eu^{3+} doped Gd_3MO_7 (M = Nb, Sb, and Ta) red phosphors. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 16, n. 32, p. 17108-17115, 2014.

FRANCIS, T. L. et al. Effect of host structure on the photoluminescence properties of Ln_3TaO_7:Eu^{3+} red phosphors. **Optical Materials,** v. 52, n. Supplement C, p. 134-143, 2016.

FU, W. T.; IJDO, D. J. W. On the crystal structures of Ln_3MO_7 (Ln=Nd, Sm, Y and M=Sb, Ta)—Rietveld refinement using X-ray powder diffraction data. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 182, n. 9, p. 2451-2455, 2009.

GARBOUT, A.; KALLEL- KCHAOU, N.; FÉRID, M. Relationship between the structural characteristics and photoluminescent properties of $LnEuTi_2O_7$ (Ln=Gd and Y) pyrochlores. **Journal of Luminescence,** v. 169, p. 359-366, 2016.

GENG, Y. et al. Cellular delivery of quantum dot-bound hybridization probe for detection of intracellular pre-microRNA using chitosan/poly(γ-glutamic acid) complex as a carrier. **PloS one,** v. 8, n. 6, 2013.

GERARD, I. et al. Investigation of charge transfer $O^{2-} \rightarrow Ln^{3+}$ and $F^{-} \rightarrow Ln^{3+}$ in LaF_3:(Ln^{3+}, O^{2-}) and YF_3:(Ln^{3+}, O^{2-}) systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 207, p. 120-127, 1994.

GONÇALVES, R. R. **Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos**. 2001. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

GONÇALVES, R. R. et al. Erbium-activated HfO_2-based waveguides for photonics. **Optical Materials,** v. 25, n. 2, p. 131-139, 2004.

GONCALVES, R. R. et al. Infrared-to-visible CW frequency upconversion in erbium activated silica-hafnia waveguides prepared by sol-gel route. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 322, n. 1-3, p. 306-310, 2003.

GU, M. et al. Preparation and Characterization of $GdTaO_4$:Eu^{3+} Sol-Gel Luminescence Thin Films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology,** v. 35, n. 3, p. 193-196, 2005.

GUOZHONG, Cao. **Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications**. World scientific, 2004.

HARADA, D.; HINATSU, Y. A Study of the Magnetic and Thermal Properties of Ln_3RuO_7 (Ln=Sm, Eu). **Journal of Solid State Chemistry,** v. 158, n. 2, p. 245-253, 2001.

HARTLEN, K. D.; ATHANASOPOULOS, A. P. T.; KITAEV, V. Facile preparation of highly monodisperse small silica spheres (15 to > 200 nm) suitable for colloidal templating and formation of ordered arrays. **Langmuir,** v. 24, n. 5, p. 1714-1720, 2008.

HEHLEN, M. P. et al. Spectroscopic properties of Er^{3+}- and Yb^{3+}-doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses. **Physical Review B,** v. 56, n. 15, p. 9302-9318, 1997.

HELLWEGE, K. H.; HILL, P.; HÜFNER, S. Temperature dependence of the wavenumber and linewidth of the $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition in Eu^{3+}. **Solid State Communications,** v. 5, n. 9, p. 687-689, 1967.

HEMMER, E. et al. Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm. **Nanoscale Horizons,** v. 1, n. 3, p. 168-184, 2016.

HINATSU, Y.; DOI, Y. Magnetic properties and structural transitions of fluorite-related rare earth osmates Ln_3OsO_7 (Ln=Pr, Tb). **Journal of Solid State Chemistry,** v. 198, p. 176-185, 2013.

_____. Structures and magnetic properties of new fluorite-related quaternary rare earth oxides LnY_2TaO_7 and $LaLn_2RuO_7$ (Ln=rare earths). **Journal of Solid State Chemistry,** v. 233, p. 37-43, 2016.

HINATSU, Y.; EBISAWA, H.; DOI, Y. Magnetic properties of orthorhombic fluorite-related oxides Ln_3SbO_7 (Ln=rare earths). **Journal of Solid State Chemistry,** v. 182, n. 7, p. 1694-1699, 2009.

HIRANO, M.; DOZONO, H. Luminescent nanocrystals in the rare-earth niobate–zirconia system formed via hydrothermal method. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 204, p. 335-340, 2013.

HIRANO, M.; ISHIKAWA, K. Intense up-conversion luminescence of Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped $YNbO_4$ through hydrothermal route. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,** v. 316, p. 88-94, 2016.

HIRANO, S. et al. Synthesis of Nd:YVO_4 thin films by a sol-gel method. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 79, n. 12, p. 3041-3044, 1996.

HIRATA, G. et al. Luminescence study in Eu-doped aluminum oxide phosphors. **Optical Materials,** v. 27, n. 7, p. 1311-1315, 2005.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Quimica Nova,** v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HIRAYAMA, M. et al. Relationship between structural characteristics and photoluminescent properties of $(La_{1-x}Eu_x)_2M_2O_7$ (M=Zr, Hf, Sn) pyrochlores. **Journal of Luminescence,** v. 128, n. 11, p. 1819-1825, 2008.

HRISTEA, A. et al. Morpho-structural and luminescent investigations of niobium activated yttrium tantalate powders. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 471, n. 1, p. 524-529, 2009.

HUANG, F. et al. Yb^{3+}/Er^{3+} co-doped $CaMoO_4$: a promising green upconversion phosphor for optical temperature sensing. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 639, p. 325-329, 2015.

HUO, J. et al. Influence of processing parameters on the luminescence of Eu^{3+} activated $YTa_{1-x}Nb_xO_4$ phosphors by a molten salt method. **Journal of Luminescence,** v. 158, n. Supplement C, p. 417-421, 2015.

HWANG, M. H.; KIM, Y. J. Luminescent properties of Eu^{3+}-doped $YTaO_4$ powders. **Ceramics International,** v. 34, n. 4, p. 1117-1120, 2008.

IDRIS, N. M. et al. In vivo photodynamic therapy using upconversion nanoparticles as remote-controlled nanotransducers. **Nature Medicine,** v. 18, p. 1580, 2012.

ISSLER, S. L.; TORARDI, C. C. Solid state chemistry and luminescence of X-ray phosphors. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 229, n. 1, p. 54-65, 1995.

JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale,** v. 4, n. 15, p. 4301-4326, 2012.

KANKE, Y.; NAVROTSKY, A. A calorimetric study of the lanthanide aluminum oxides and the lanthanide gallium oxides: Stability of the perovskites and the garnets. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 141, n. 2, p. 424-436, 1998.

KARSU, E. C. et al. Luminescence study of some yttrium tantalate-based phosphors. **Journal of Luminescence,** v. 131, n. 5, p. 1052-1057, 2011.

KELKAR, S. S.; REINEKE, T. M. Theranostics: Combining Imaging and Therapy. **Bioconjugate Chemistry,** v. 22, n. 10, p. 1879-1903, 2011.

KELLER, C. Über ternäre Oxide des Niobs und Tantals vom Typ ABO_4. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie,** v. 318, n. 1-2, p. 89-106, 1962.

KIM, K.-Y. et al. Tailoring the Composition of Eu^{3+}-Doped Y_3NbO_7 Niobate: Structural Features and Luminescent Properties Induced by Spark Plasma Sintering. **Inorganic Chemistry,** v. 56, n. 8, p. 4495-4503, 2017.

KIM, K. Y. et al. Spectral evolution of Eu^{3+} doped Y_3NbO_7 niobate induced by temperature. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 235, p. 169-174, 2016.

KOLESNIKOV, I. E. et al. Eu^{3+} concentration effect on luminescence properties of YAG:Eu^{3+} nanoparticles. **Optical Materials,** v. 37, p. 306-310, 2014.

KOVYAZINA, S. A. et al. High-temperature structural disorder in R_3NbO_7. **Journal of Structural Chemistry,** v. 44, n. 6, p. 975-979, 2003.

KRIVOVICHEV, S. V. Systematics of fluorite-related structures. I. General principles. **Solid State Sciences,** v. 1, n. 4, p. 211-219, 1999.

LAVíN, V. et al. Optical spectroscopy analysis of the Eu^{3+} ions local structure in calcium diborate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 319, n. 1, p. 200-216, 2003.

LEE, K.-S. et al. Feature issue introduction: biophotonic materials and applications. **Optical Materials Express,** v. 6, n. 5, p. 1747-1750, 2016.

LI, B. et al. The luminescence properties of M ' type of $YTaO_4$: Eu. **Chemical Research in Chinese Universities,** v. 15, n. 3, p. 226-231, 1999.

LI, B. et al. Photoluminescence of Eu^{3+}-activated $GdTaO_4$ with both M type and M ' type structures. **Journal of Materials Science,** v. 35, n. 5, p. 1139-1143, 2000a.

_____. X-ray luminescence properties of rare-earth doped orthotantalate. **Materials Research Bulletin,** v. 35, n. 12, p. 1921-1931, 2000b.

LI, Y. et al. Non-invasive optical guided tumor metastasis/vessel imaging by using lanthanide nanoprobe with enhanced down-shifting emission beyond 1500 nm. **ACS nano**, v. 13, n. 1, p. 248-259, 2019.

LIMA, K. et al. Influence of defects on sub-Å optical linewidths in Eu^{3+}: Y_2O_3 particles. **Journal of Luminescence,** v. 168, p. 276-282, 2015.

LIU, G. Electronic State and Coupling. In: (Ed.). **Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. cap. 1, p.1-30.

LIU, W. et al. Photoluminescence properties of $LuTaO_4$:RE^{3+} (RE^{3+}=Eu^{3+}, Tb^{3+}) with M′-type structure. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 474, n. 1, p. 226-228, 2009.

LIU, X. et al. A novel M′-type $LuTaO_4$:Ln^{3+} (Ln = Eu, Tb) transparent scintillator films. **Optical Materials Express,** v. 4, n. 1, p. 172-178, 2014.

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Progress in Solid State Chemistry,** v. 18, n. 4, p. 259-341, 1988.

LÓPEZ-CONESA, L. et al. Local Structure of Rare Earth Niobates (RE_3NbO_7, RE = Y, Er, Yb, Lu) for Proton Conduction Applications ▲. **Fuel Cells,** v. 13, n. 1, p. 29-33, 2013.

MAHATA, M. K.; KUMAR, K.; RAI, V. K. Er^{3+}–Yb^{3+} doped vanadate nanocrystals: A highly sensitive thermographic phosphor and its optical nanoheater behavior. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 209, p. 775-780, 2015.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova,** v. 26, p. 889-895, 2003.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova,** v. 28, p. 111-117, 2005.

MCCAULEY, R. A.; HUMMEL, F. A. Luminescence as an indication of distortion in $A^{3+}{}_2B^{4+}{}_2O_7$ type pyrochlores. **Journal of Luminescence,** v. 6, n. 2, p. 105-115, 1973.

MESAROS, A. et al. Synthesis of $YTaO_4$:Nb thin films by chemical solution deposition. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 543, n. Supplement C, p. 221-226, 2012.

MICHEL, D.; JORBA, M. P. Y.; COLLONGUES, R. Study by Raman spectroscopy of order-disorder phenomena occurring in some binary oxides with fluorite-related structures. **Journal of Raman Spectroscopy,** v. 5, n. 2, p. 163-180, 1976.

MOLCHANOV, V. V. et al. Mechanochemical synthesis of yttrium and lanthanum tantalates. **Inorganic Materials,** v. 40, n. 1, p. 73-79, 2004.

MURESAN, L. E. et al. Rare earth activated yttrium aluminate phosphors with modulated luminescence. **Luminescence,** v. 31, n. 4, p. 929-936, 2016.

NACZYNSKI, D. J. et al. Rare-earth-doped biological composites as in vivo shortwave infrared reporters. **Nature communications**, v. 4, p. 2199, 2013.

NACZYNSKI, D. J. et al. Rare earth nanoprobes for functional biomolecular imaging and theranostics. **Journal of Materials Chemistry B,** v. 2, n. 20, p. 2958-2973, 2014.

NAZAROV, M. Raman Spectroscopy of Double Activated $YNbO_4:Eu^{3+},Tb^{3+}$ and $YTaO_4:Eu^{3+},Tb^{3+}$. **Moldavian Journal of the Physical Sciences,** v. 9, p. N1, 2010.

NEUMAYER, D. A.; CARTIER, E. Materials characterization of ZrO_2-SiO_2 and HfO_2-SiO_2 binary oxides deposited by chemical solution deposition. **Journal of Applied Physics,** v. 90, n. 4, p. 1801-1808, 2001.

ORIGNAC, X. et al. Sol–gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5 μm. **Optical Materials,** v. 12, n. 1, p. 1-18, 1999.

PANDEY, A. et al. Upconversion based temperature sensing ability of Er^{3+}–Yb^{3+}codoped $SrWO_4$: An optical heating phosphor. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 209, p. 352-358, 2015.

PATTERSON, E. M.; SHELDEN, C. E.; STOCKTON, B. H. Kubelka-Munk optical properties of a barium sulfate white reflectance standard. **Applied Optics,** v. 16, n. 3, p. 729-732, 1977.

PAYNE, J. L.; TUCKER, M. G.; EVANS, I. R. From fluorite to pyrochlore: Characterisation of local and average structure of neodymium zirconate, $Nd_2Zr_2O_7$. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 205, p. 29-34, 2013.

PEREIRA, R. R. **Estudo morfológico, estrutural e espectroscópico de nanopartículas luminescentes a base de $YOHCO_3$, Y_2O_3, Y_2SiO_5 dopadas com Terras Raras com e sem recobrimento de SiO_2**. 2016. Departamento de Química, FFCLRP-Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

POKHREL, M.; ALCOUTLABI, M.; MAO, Y. Optical and X-ray induced luminescence from Eu^{3+} doped $La_2Zr_2O_7$ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 693, p. 719-729, 2017.

POKHREL, M.; WAHID, K.; MAO, Y. Systematic Studies on $RE_2Hf_2O_7$:5%Eu^{3+} (RE = Y, La, Pr, Gd, Er, and Lu) Nanoparticles: Effects of the A-Site RE^{3+} Cation and Calcination on Structure and Photoluminescence. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 120, n. 27, p. 14828-14839, 2016.

POLLNAU, M. et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. **Physical Review B,** v. 61, n. 5, p. 3337-3346, 2000.

POPOVICI, E. J. et al. Synthesis and characterisation of terbium activated yttrium tantalate phosphor. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 497, n. 1-2, p. 201-209, 2010.

QIU, X.; HILDEBRANDT, N. Rapid and Multiplexed MicroRNA Diagnostic Assay Using Quantum Dot-Based Forster Resonance Energy Transfer. **Acs Nano,** v. 9, n. 8, p. 8449-8457, 2015.

QUINTANILLA, M. et al. Temperature Sensing with Up-Converting Submicron-Sized $LiNbO_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ Particles. **Applied Physics Express,** v. 4, n. 2, p. 022601, 2011.

QUINTANILLA, M.; LIZ-MARZÁN, L. M. Guiding Rules for Selecting a Nanothermometer. **Nano Today,** v. 19, p. 126-145, 2018.

RANI, D. A. et al. Effect of Rare-Earth Dopants on Mechanical Properties of Alumina. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 87, n. 2, p. 289-292, 2004.

RAO, C. N. R. TRANSITION-METAL OXIDES. **Annual Review of Physical Chemistry,** v. 40, p. 291-326, 1989.

REIS, D. H. S. et al. Multifunctional possible application of the Er^{3+}/Yb^{3+}-coped Al_2O_3 prepared by recyclable precursor (aluminum can) and also by sol-gel process. **Optical Materials,** v. 84, p. 504-513, 2018.

REISFELD, R. et al. Transition probabilities of europium in phosphate glasses. **The Journal of Physical Chemistry,** v. 75, n. 26, p. 3980-3983, 1971.

REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics,** v. 102, n. 11-12, p. 1319-1330, 2004.

RODRIGUES, L. C. V. **Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras**. 2012. Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ROOKSBY, H. P.; WHITE, E. A. D. Rare-Earth Niobates and TantaIates of Defect Fluorite- and Weberite-Type Structures. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 47, n. 2, p. 94-96, 1964.

ROSSELL, H. J. Fluorite-related phases Ln_3MO_7, Ln = Rare-earth, Y or Sc, M = Nb, Sb or Ta. III. Structure of the non-stoichiometric Y_3TaO_7 phase. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 27, n. 3, p. 287-292, 1979a.

_____. Fluorite-related phases Ln_3MO_7, Ln = rare earth, Y or Sc, M = Nb, Sb, or Ta: II. Structure determination. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 27, n. 1, p. 115-122, 1979b.

SAMIEY, B.; CHENG, C. H.; WU, J. N. Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review. **Materials,** v. 7, n. 2, p. 673-726, 2014.

SANTOS, W. Q. **Viabilidade de sistemas dopados e co-dopados com Yb^{3+} e Nd^{3+} para aplicações fotônicas - lasers e termometria óptica**. 2015. 121 Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

SCHWEIZER, T. et al. Spectroscopic properties and diode pumped 1.6 μm laser performance in Yb-codoped Er: $Y_3Al_5O_{12}$ and Er: Y_2SiO_5. **Optics Communications,** v. 118, n. 5, p. 557-561, 1995.

SETIAWATI, E.; KAWANO, K. Stabilization of anatase phase in the rare earth; Eu and Sm ion doped nanoparticle TiO_2. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 451, n. 1, p. 293-296, 2008.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A,** v. 32, n. SEP1, p. 751-767, 1976.

SHEN, J.; SUN, L.-D.; YAN, C.-H. Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications. **Dalton Transactions**, n. 42, p. 5687-5697, 2008.

SICKAFUS, K. E. et al. Radiation-induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides. **Nature Materials,** v. 6, n. 3, p. 217-223, 2007.

SINGH, A. K. et al. Probing a highly efficient dual mode: down–upconversion luminescence and temperature sensing performance of rare-earth oxide phosphors. **Dalton Transactions,** v. 42, n. 4, p. 1065-1072, 2013.

SINGH, S. K.; KUMAR, K.; RAI, S. B. Er^{3+}/Yb^{3+} codoped Gd_2O_3 nano-phosphor for optical thermometry. **Sensors and Actuators A: Physical,** v. 149, n. 1, p. 16-20, 2009.

SIQUEIRA, K. P. F. **Processamento e investigação das propriedades estruturais e ópticas de eletrocerâmicas contendo terras raras**. 2013. 120 Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

SIQUEIRA, K. P. F. et al. Crystal structure of fluorite-related Ln_3SbO_7 (Ln=La–Dy) ceramics studied by synchrotron X-ray diffraction and Raman scattering. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 203, n. Supplement C, p. 326-332, 2013.

SIQUEIRA, K. P. F.; CARVALHO, G. B.; DIAS, A. Influence of the processing conditions and chemical environment on the crystal structures and phonon modes of lanthanide orthotantalates. **Dalton Transactions,** v. 40, n. 37, p. 9454-9460, 2011.

SIQUEIRA, K. P. F.; DIAS, A. Effect of the Processing Parameters on the Crystalline Structure of Lanthanide Orthotantalates. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials,** v. 17, p. 167-173, 2014.

SIQUEIRA, K. P. F. et al. Influence of the Matrix on the Red Emission in Europium Self-Activated Orthoceramics. **Journal of Physical Chemistry C,** v. 119, n. 31, p. 17825-17835, 2015.

SIQUEIRA, K. P. F. et al. Synchrotron X-ray diffraction and Raman spectroscopy of Ln_3NbO_7 (Ln=La, Pr, Nd, Sm-Lu) ceramics obtained by molten-salt synthesis. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 209, p. 63-68, 2014.

SNOEKS, E.; KIK, P. G.; POLMAN, A. Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses. **Optical Materials,** v. 5, n. 3, p. 159-167, 1996.

SOUSA FILHO, P. C. D.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova,** v. 37, p. 753-760, 2014.

STANEK, C. R. et al. Predicted structure and stability of $A_4B_3O_{12}$ δ-phase compositions. **Physical Review B,** v. 80, n. 17, p. 174101, 2009.

STUBIČAN, V. S. High-Temperature Transitions in Rare-Earth Niobates and TantaIates. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 47, n. 2, p. 55-58, 1964.

SUBRAMANIAN, M. A.; ARAVAMUDAN, G.; SUBBA RAO, G. V. Oxide pyrochlores — A review. **Progress in Solid State Chemistry,** v. 15, n. 2, p. 55-143, 1983.

SUN, Q.-C. et al. Photon upconversion towards applications in energy conversion and bioimaging. **Progress in Surface Science,** v. 92, n. 4, p. 281-316, 2017.

SUN, Y. J. et al. Optical spectroscopy and visible upconversion studies of $YVO_4:Er^{3+}$ nanocrystals synthesized by a hydrothermal process. **Chemistry of Materials,** v. 18, n. 11, p. 2726-2732, 2006.

TAO, P.; WANGHE, C. Up-conversion luminescence of Er^{3+} doped and Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped $YTaO_4$. **Chinese Science Bulletin,** v. 53, n. 2, p. 178–182, 2008.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **physica status solidi (b),** v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.

TIAN, Y. et al. Effect of Yb^{3+} concentration on upconversion luminescence and temperature sensing behavior in Yb^{3+}/Er^{3+} co-doped $YNbO_4$ nanoparticles prepared via molten salt route. **Chemical Engineering Journal,** v. 297, p. 26-34, 2016.

VOLOSHYNA, O. et al. Luminescent and scintillation properties of orthotantalates with common formulae $RETaO_4$ (RE=Y, Sc, La, Lu and Gd). **Materials Science and Engineering: B,** v. 178, n. 20, p. 1491-1496, 2013.

VOLOSHYNA, O. V. et al. New, dense, and fast scintillators based on rare-earth tantalo-niobates. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment,** v. 764, p. 227-231, 2014.

WAHID, K.; POKHREL, M.; MAO, Y. Structural, photoluminescence and radioluminescence properties of Eu^{3+} doped $La_2Hf_2O_7$ nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 245, p. 89-97, 2017.

WAKESHIMA, M.; HINATSU, Y. Magnetic properties and structural transitions of orthorhombic fluorite-related compounds Ln_3MO_7 (Ln=rare earths, M=transition metals). **Journal of Solid State Chemistry,** v. 183, n. 11, p. 2681-2688, 2010.

WAKESHIMA, M.; NISHIMINE, H.; HINATSU, Y. Crystal structures and magnetic properties of rare earth tantalates RE_3TaO_7 (RE = rare earths). **Journal of Physics-Condensed Matter,** v. 16, n. 23, p. 4103-4120, 2004.

WALASEK, A. et al. Spectroscopic properties of Y_3TaO_7 powders activated with Eu, Er and co-activated with Yb. In: STASYUK, I.;VAKARCHUK, I., *et al* (Ed.). **Xiii International Seminar on Physics and Chemistry of Solids**, v.79, 2007. (Journal of Physics Conference Series). ISBN 1742-6588.

WALASEK, A. et al. Synthesis, morphology and spectroscopy of cubic Y_3NbO_7:Er. **Journal of Luminescence,** v. 127, n. 2, p. 523-530, 2007.

WANG, J. et al. Structural and luminescent properties of red-emitting Eu^{3+}-doped ternary rare earth antimonates R_3SbO_7 (R = La, Gd, Y). **Journal of Materials Chemistry C,** v. 2, n. 28, p. 5559-5569, 2014.

WANG, J. et al. Microstructure and thermal properties of $RETaO_4$ (RE=Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as promising thermal barrier coating materials. **Scripta Materialia,** v. 126, n. Supplement C, p. 24-28, 2017.

WANG, J. et al. Microstructure and thermal properties of a promising thermal barrier coating: $YTaO_4$. **Ceramics International,** v. 42, n. 12, p. 13876-13881, 2016.

WANG, X. et al. Concentration-dependent spectroscopic properties and temperature sensing of $YNbO_4$:Er^{3+} phosphors. **RSC Advances,** v. 7, n. 38, p. 23751-23758, 2017.

WANG, X. et al. Up-conversion luminescence, temperature sensing properties and laser-induced heating effect of Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped $YNbO_4$ phosphors under 1550 nm excitation. **Scientific Reports,** v. 8, n. 1, p. 5736, 2018.
WEISSLEDER, R. A clearer vision for in vivo imaging. **Nature Biotechnology,** v. 19, n. 4, p. 316-317, 2001.

WILHELM, S. Perspectives for Upconverting Nanoparticles. **ACS Nano,** v. 11, n. 11, p. 10644-10653, 2017.

WOLTEN, G. M. Structure of M'-Phase of $YTaO_4$: a Third Fergusonite Polymorph. **Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry,** v. B 24, p. 463-&, 1968.

WYBOURNE, B. G. Spector, N. Spectroscopic Properties of Rare Earths. Interscience (Wiley), New York, 1965. x + 236 pp. Illus. $10.50. *Science (80-.).* **148,** 1082–1082 (1965).

XIAO, X.; YAN, B. $REMO_4$ (RE = Y, Gd; M = Nb, Ta) phosphors from hybrid precursors: Microstructure and luminescence. **Journal of Materials Research,** v. 23, n. 3, p. 679-687, 2011.

XU, W. et al. Optical Thermometry through Green Upconversion Emissions in Er^{3+}/Yb^{3+}-codoped Phosphor. **Applied Physics Express,** v. 5, n. 7, p. 072201, 2012.

YANG, P. et al. Fabrication and luminescent properties of the core–shell structured $YNbO_4:Eu^{3+}/Tb^{3+}@SiO_2$ spherical particles. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 181, n. 8, p. 1943-1949, 2008.

YILDIRIM, S. et al. Production, characterization, and luminescent properties of Eu^{3+} doped yttrium niobate–tantalate films. **Journal of Advanced Ceramics,** v. 6, n. 1, p. 33-42, 2017.

YOKOGAWA, Y.; YOSHIMURA, M. High-Temperature Phase Relations in the System Y_2O_3-Ta_2O_5. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 74, n. 9, p. 2077-2081, 1991.

YOKOGAWA, Y.; YOSHIMURA, M.; SŌMIYA, S. Phase changes and lattice distortion in fluorite-related phases of R_3TaO_7 ($3R_2O_3 \cdot Ta_2O_5$, R=rare earth). **Materials Research Bulletin,** v. 22, n. 11, p. 1449-1456, 1987.

ZHANG, D.-L. et al. Absorption and emission characteristics of Er_3NbO_7 phosphor: A comparison with $ErNbO_4$ phosphor and Er:$LiNbO_3$ single crystal. **Journal of Luminescence,** v. 127, n. 2, p. 453-460, 2007.

ZHANG, W.; GAO, Y.; HE, X. Boltzmann constant determined by fluorescent spectroscopy for verifying thermometers. **Frontiers of Optoelectronics,** v. 7, n. 1, p. 64-68, 2014.

ZHANG, Y. et al. Dually functioned core-shell $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}@NaYF_4:Tm^{3+}/Yb^{3+}$ nanoparticles as nano-calorifiers and nano-thermometers for advanced photothermal therapy. **Scientific Reports,** v. 7, n. 1, p. 11849, 2017.

ZHANG, Y. H. et al. Europium doped nanocrystalline titanium dioxide: preparation, phase transformation and photocatalytic properties. **Journal of Materials Chemistry,** v. 13, n. 9, p. 2261-2265, 2003.

ZHAO, M. et al. Luminescent properties and energy transfer of single phase Eu^{3+}-doped $YTaO_4$ phosphors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2017.

ZHOU, B. et al. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications. **Nature Nanotechnology,** v. 10, n. 11, p. 924-936, 2015.

ZHOU, H. et al. Nanothermometry: From Microscopy to Thermal Treatments. **ChemPhysChem,** v. 17, n. 1, p. 27-36, 2016.

ZHOU, P. et al. **Structural and spectral investigations on heavily Er^{3+} doped $RETaO_4$ (RE = Sc, Y, Gd, Lu) polycrystalline powders**. SPIE, 2012.