



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

**Alumino-Boratos de Terras Raras – Síntese de partículas submicrométricas e estudo
espectroscópico visando aplicações fotônicas**

VERSÃO SIMPLIFICADA

Eloísa Garibalde Hilário

Tese 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
Doutor em Ciências, Área: **Química**.

Ribeirão Preto

2023



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

**Alumino-Boratos de Terras Raras – Síntese de partículas submicrométricas e estudo
espectroscópico visando aplicações fotônicas
VERSÃO SIMPLIFICADA**

Eloísa Garibalde Hilário

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut

Coorientador: Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia

Tese 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
Doutor em Ciências, Área: **Química**

Ribeirão Preto

2023

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

FICHA CATALOGRÁFICA

Hilário, Eloísa Garibalde

“Alumino-Boratos de Terras Raras – Síntese de partículas submicrométricas e estudo espectroscópico visando aplicações fotônicas” Ribeirão Preto, 2023.

162 p.: il.; 30cm

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

Orientador: Caiut, José Maurício Almeida

Coorientador: Maia, Lauro June Queiroz

1. Lantanídeos. 2. Espectroscopia. 3. Borato

Hilário, E. G. **Alumino-Boratos de Terras Raras – Síntese de partículas submicrométricas e estudo espectroscópico visando aplicações fotônicas**. 2023. 162 f. Tese (Doutorado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2023.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.: José Maurício A. Caiut Instituição: FFCLRP - Universidade de São Paulo

Julgamento: APROVADA Assinatura: _____

Prof. Dr.: Anderson S. L. Gomes Instituição: UFPE - Universidade Federal do Pernambuco

Julgamento: APROVADA Assinatura: _____

Prof. Dr.: Sergio Antonio M. de Lima Instituição: FCT - Universidade Estadual Paulista

Julgamento: APROVADA Assinatura: _____

Prof. Dr.: Lucas C. V. Rodrigues Instituição: IQ - Universidade de São Paulo

Julgamento: APROVADA Assinatura: _____

Agradecimentos

As agências de fomento Fapesp - Processo 2016/11670-5 e Processo 2019/18828-1, CNPq – Processo 141759/2019-4 e Capes - Código 001.

Ao INCT de Fotônica – INFO - pelo suporte recebido nesse projeto.

Agradeço muito aos meus pais, que durante toda minha vida não mediram esforços para que eu tivesse uma boa educação e para que eu pudesse chegar até aqui. Agradeço por serem mais que minha base durante esses onze anos longe, por estarem ao meu lado nos momentos difíceis. Quando eu ligava aflita e pensando em desistir de tudo, sempre havia palavras de amor e conforto, que tomavam o lugar da angústia e me davam a força que precisava. Sem vocês eu não teria chegado até aqui.

À minha irmã, Victoria, que vivenciou essa cidade comigo por quatro anos, inclusive uma quarentena regada a muito delivery, bolo e séries. Obrigada por ser minha melhor amiga, por me entender, por compartilhar a vida comigo e estar presente sempre que preciso, às vezes até me dando umas broncas.

Ao Prof. Dr. José Maurício A. Caiut por ter me dado a oportunidade de fazer parte do melhor grupo de pesquisa da USP e sempre fazer do nosso ambiente de trabalho um lugar de muito respeito e crescimento. Agradeço por toda paciência e compreensão, e por ter me formado não só como cientista, mas também por ser exemplo, e me mostrado como ser uma pessoa mais posicionada, a favor da educação, da ciência e contra todo obscurantismo. Também agradeço a Sil e Clarinha por todo carinho e por estar sempre conosco, tornando o Nanolum uma grande família.

Ao Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia por todas as contribuições no trabalho, pela paciência e disponibilidade em me receber sempre que precisei, e por me ter me apresentado tão bem, com a Gi, o Goiás.

A todos que passaram pelo NanoLum, André, Carol, Doug, Euzane, Fernandinho, João, Larissa, Luan, Molíria, Tatiana, que de certa forma contribuíram com meu crescimento e fizeram do nosso grupo um lugar de muita harmonia. Aos amigos que fiz nesse grupo Chico, Pedro e Roberta. Vocês são parte da minha história e fizeram tudo ser muito mais leve e divertido. Obrigada pelas cervejas e comidas que compartilhamos, por me ajudarem sempre que precisei. Roberta, se eu pudesse dividir a autoria dessa tese com alguém com certeza seria com você. Sem nossa parceria nada disso teria acontecido. Obrigada por sempre estar aqui me dando uns puxões de orelha, me lembrando do quanto eu sou capaz, e por ter sido fundamental no meu crescimento.

Ao Prof. Anderson S. L. Gomes e ao pessoal do LabFóton por todo suporte, colaboração nas análises de emissão laser aleatório, os ensinamentos e carinho no qual me receberam em Recife. Sempre um prazer colaborar e estar com vocês.

Ao Prof. Pablo R. Pincheira pela paciência e disponibilidade de colaboração.

Ao Prof. Dr. André L. Moura pelas parcerias nos trabalhos de fotoavalanche e emissão laser aleatório, as contribuições na escrita, a paciência que teve comigo, e junto com Célio, Daniel, Rodrigo, Gabi e Gessi, por todas as resenhas e histórias mirabolantes que só Maceió poderia ter.

Ao Prof. Dr. Hernane S. Barud que abriu as portas da sua empresa e do seu laboratório para que alguns testes fossem feitos.

Ao Prof. Dr. Sidney J. Lima por abrir seu laboratório e todas as instalações da UNESP-Araraquara sempre que o grupo precisou.

Ao Prof. Dr. Paulo César de Sousa Filho e Prof. Dr. Marcelo Nalin pelas contribuições feitas no exame de qualificação.

A Prof. Dr. Rogéria R. Gonçalves por todos os ensinamentos durante minha formação. Aos colegas espectroscopistas do Materlumen por todo auxílio e troca de conhecimento.

Ao meu amigo/irmão de apartamento Geraldo por toda paciência e por dividir comigo sua vida e sua família, a quem tenho tanto carinho, e por todas as jantãs, vinhos e risadas.

A Cintya, que além de ser a agregada número um do NanoLum sempre esteve por perto me levando para as experiências mais diferentes, pelas cervejas compartilhadas e pelas conversas.

Aos amigos, Ana Carolina, Gabriela e Vítor por serem ombro, ouvido e coração durante todos esses anos.

Aos técnicos do Departamento de Química da USP-RP Rodrigo, Cláudio, Ivana, em especial ao Lourivaldo, que foi essencial em meio ao caos da pandemia com as análises de DRX.

Ao Prof. Dr. Pietro Ciancaglini e aos colegas bioquímicos do corredor que sempre nos ajudaram com reagentes e equipamentos.

A todos que durante quatro anos lutaram bravamente contra todo desmonte que a ciência e a educação sofreram no nosso país. Aqueles que não desistiram e tiveram voz e coragem para que a esperança pudesse voltar a ter vez. Inclusive a todos os profissionais da saúde, assim como minha irmã, que arriscaram suas vidas na linha de frente da pandemia de Covid-19.

“Negar a ciência mata”

Dr. Natalia Pasternak

CPI da Pandemia 2021

Resumo

Hilário, E. G. **Alumino-Boratos de Terras Raras – Síntese de partículas submicrométricas e estudo espectroscópico visando aplicações fotônicas.** 2023. 162 f. Tese (Doutorado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2023.

No campo da fotônica, os materiais luminescentes a base de íons lantanídeos são amplamente estudados devido as suas propriedades espectroscópicas que garantem uma ampla aplicação como laser aleatório e termômetros luminescentes. Nesse sentido, foi proposto nesse trabalho a utilização do alumino borato de ítrio, uma matriz que tem despertado grande atenção no desenvolvimento de materiais fotônicos, devido as suas propriedades físico-química, como alto índice de refração, alta estabilidade química e boa solubilidade de íons lantanídeos; permitindo altas concentrações de dopantes. Os materiais foram sintetizados pelos métodos de Pechini, precipitação com ureia e síntese solvotérmica, essas duas últimas ainda não descritas na literatura para a obtenção da matriz. As caracterizações estruturais e morfológicas apontaram, para todas as metodologias de síntese, uma fase hexagonal para a matriz, bem como partículas sem tamanho e forma definidas. A partir das amostras dopadas com Nd^{3+} foram produzidos compósitos utilizando poli(metilmetacrilato), como também materiais decorados com nanopartículas metálicas. Este conjunto de amostras foi estudado como emissor laser aleatório; em mecanismos de fotoavalanche; termometria e conversão ascendente de energia. Para análises de emissão laser aleatório, os alumino boratos apresentaram resultados compatíveis com os da literatura para as amostras em pó, e uma potencial aplicação foi observada para os compósitos. Por fim, para as amostras decoradas com nanopartículas metálicas, os melhores resultados foram observados para aquelas com maior concentração de Nd^{3+} e decoradas com nanopartículas de ouro. As análises de conversão ascendente via fotoavalanche mostraram uma dependência com a concentração de lantanídeo na matriz, bem como mecanismos de excitação e emissão distintos para as diferentes partículas decoradas. Amostras dopadas com Er^{3+} e $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ foram estudadas quanto a conversão ascendente de energia e a resposta da luminescência frente a variação de temperatura. Os resultados mostraram uma potencial aplicação termométrica para o material, que apresentou sensibilidade compatível a outras matrizes de boratos reportadas na literatura, e também com outros trabalhos já desenvolvidos no grupo de pesquisa.

Palavras-chave: Lantanídeos, Espectroscopia, Borato

Abstract

Hilário, E. G. **Rare Earth aluminum borate – Synthesis of submicrometric particles, and spectroscopic studies for photonic applications.** 2023. 162 f. Tese (Doutorado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2023.

In the field of photonics, luminescent materials based on lanthanide ions are widely studied due to their spectroscopic properties that assure a wide range of applications, such as random lasers and luminescent thermometers. In this work, the synthesis of yttrium-aluminium borate is proposed, which has received great attention in the development of photonic materials due to its physicochemical properties, such as a high refractive index, high chemical stability, and good solubility of lanthanide ions, allowing for high concentrations of lanthanides. The materials were synthesized using the Pechini method, which is already used to obtain the matrix, as well as urea precipitation and solvothermal synthesis, which have not yet been described in the literature for the matrix. Structural and morphological characterizations indicated a hexagonal phase for the matrix, as well as particles without a defined size and shape. From samples doped with Nd^{3+} , composites with poly(methylmethacrylate) and metallic-decorated particles were produced. The set of obtained samples was studied as random laser, as photo-avalanche mechanism, thermometry and upconversion energy. For the random laser analysis, aluminium borate has presented results consistent with those reported in the literature for powder samples, and a potential application was noted for composites samples. Finally, for the metal nanoparticle decorated samples, the results were better for these with higher concentrations of Nd^{3+} and gold-decorated particles. The upconversion photon-avalanche analyses showed a dependence on lanthanide concentration, as well the different excitation and emission mechanisms for gold or silver decorated particles. Samples doped with Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ were studied for the upconversion process and the luminescent response to temperature variation. The results showed potential thermometric applications for the material, with sensitivity compatible with other borate matrices reported in the literature, as well as with other works already developed in the research group.

Keywords: Lanthanides, Spectroscopy, Borate

1. Introdução

Materiais luminescentes são identificados como substâncias capazes de absorver e emitir radiação eletromagnética em equilíbrio térmico, onde os processos de emissão podem ser classificados, segundo Feldmann *et al*¹, como fosforescência ($t \geq 0,1$ s) e fluorescência ($t < 10$ ms)¹. Dentre os materiais luminescentes estão as moléculas orgânicas^{2,3}, estruturas metalorgânicas (*metal-organic framework* - *MOF*)^{4,5}, materiais inorgânicos, como semicondutores^{6,7}, quantum-dots^{8,9}, materiais vítreos¹⁰ e nanopartículas^{11,12}.

Inseridos no grupo dos sólidos inorgânicos estão os compostos a base de íons lantanídeos, que chamam a atenção por sua rica estrutura eletrônica que permite absorções e emissões em uma ampla faixa do espectro eletromagnético, cobrindo do ultravioleta ao infravermelho. Esta propriedade possibilita numerosas aplicações desde sistemas luminescentes à dispositivos sofisticados em fotônica, como, por exemplo, LED^{13,14}, lasers^{15,16}, sistemas fotovoltaicos^{17,18}, fibras ópticas^{19,20}, sistemas anti-falsificação^{21,22}, termômetros luminescentes^{23,24}, marcadores biológicos^{25,26}, *drug-delivery*^{27,28} e teranóstica^{29,30}.

Outra propriedade espectroscópica interessante aos íons lantanídeos é a possibilidade de atuarem como bons conversores de energia. Assim, é possível que centros luminescentes absorvam fótons de baixa energia e os convertam em radiação de alta energia – processo conhecido como conversão ascendente de energia; ou então que absorvam fótons de alta energia e os convertam em fótons de mais baixa energia - conversão descendente de energia^{31,32}.

Além de centros luminescentes, os íons lantanídeos, juntamente com os elementos escândio e ítrio, que formam o grupo de terras raras, são bons constituintes de matrizes hospedeiras³². Elementos como escândio, ítrio, lantânio e lutécio não apresentam transições *f-f*, sendo considerados opticamente inertes, desse modo, são amplamente utilizados como parte constituinte de matrizes inorgânicas. Em adição, a pequena variação de raio iônico entre os elementos constituintes da série permite uma boa substituição e dopagem sem ocasionar defeitos na estrutura cristalina. A escolha de uma boa matriz que apresente alta estabilidade térmica e química, alto índice de refração e boa compatibilidade com íons lantanídeos pode conferir ao material final uma melhor eficiência em processos luminescentes^{32,33}.

Os alumino boratos $MA_3(BO_3)_4$ (M = metais e lantanídeos) tem atraído atenção como matriz inorgânica para aplicação fotônica devido as suas propriedades físico-químicas e a

possibilidade de dopagem em alta concentração sem alterar a fase e estrutura cristalina. Alguns trabalhos já reportaram a utilização desse material como guias de onda ³⁴, laser ^{35,36}, sensor térmico e óptico ³⁷.

A definição da rota sintética é um dos aspectos de extrema importância na preparação de sólidos luminescentes. Fatores como tamanho de partícula, fase cristalina, presença de defeitos e controle estequiométrico podem influenciar na obtenção de um material eficiente, além disso, o tempo de síntese e custo dos precursores podem indicar a viabilidade do produto ³³.

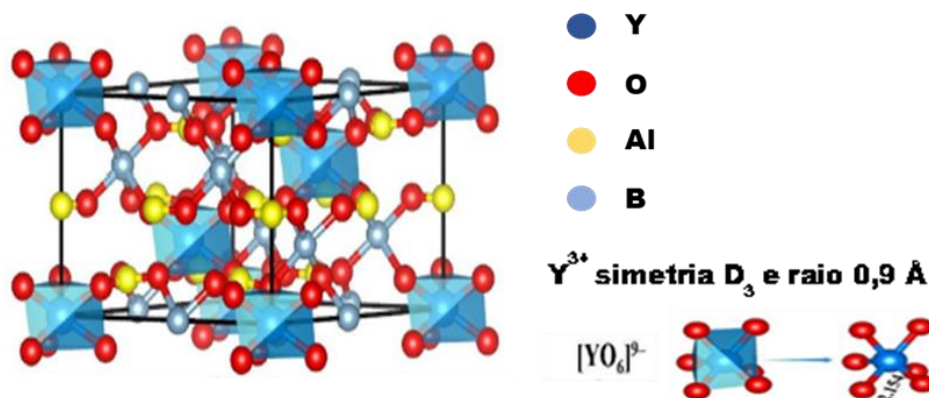
Tendo em vista essas considerações, esse trabalho teve como foco o estudo de duas novas rotas sintéticas da matriz de $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (**YAB**): a solvotérmica e a precipitação com ureia. Os resultados obtidos foram comparados com os materiais sintetizados pelo método Pechini, já descrito na literatura para a obtenção dos YAB. A matriz também foi dopada com Nd^{3+} e a partir dos pós foram obtidos compósitos a base de PMMA e YAB:Nd^{3+} , além de materiais decorados com nanopartículas de prata e ouro. Para o conjunto de amostras obtidas foram realizados o estudo da emissão laser aleatório e emissão via processo de fotoavalanche. As matrizes também foram dopadas com Er^{3+} e co-dopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ a fim de estudar os processos de conversão ascendente de energia (*upconversion*) frente a excitação em 980 nm, ainda não reportado na literatura para esse sistema. Por fim, estes materiais ainda foram avaliados quanto a resposta termométrica.

1.1. Alumino Borato de Ítrio - YAB

Materiais luminescentes são geralmente obtidos por meio de matrizes inorgânicas. A estrutura cristalina dessas redes hospedeiras afetam os sítios de simetria e o ambiente cristalino dos centros luminescentes resultando em diferentes propriedades ópticas do material final. Transparência frente ao comprimento de onda de excitação, alta estabilidade térmica, física e química e alto índice de refração são algumas das características físico-químicas das matrizes que podem influenciar na eficiência de emissão do produto. Além disso, matrizes que possuam elementos com raios iônicos semelhantes e uma boa solubilidade ao dopante auxiliam na preservação da estrutura cristalina, podendo, assim, alcançar altos níveis de dopagem. Nesse sentido, matrizes inorgânicas contendo íons terras raras ou alcalinos terrosos, como ítrio, lantânio e cálcio, são amplamente exploradas na área de fotônica para se obter materiais dopados com íons lantanídeos ^{31,32}.

Os alumino boratos foram descritos pela primeira vez em 1962 por Ballman como ortoboratos com estrutura cristalina do mineral “huntita” de fórmula genérica $MA_3(BO_3)_4$ que podem assumir duas fases distintas, a monoclínica (fase α) com grupo espacial C_2 e a hexagonal (fase γ) com grupo espacial R_{32} ³⁸. A formação de cada fase vai depender de alguns fatores como, por exemplo, a natureza dos metais de transição interna e externa, ou temperatura de tratamento térmico de cada ortoborato. Os $YAl_3(BO_3)_4$ assumem preferencialmente simetria hexagonal (**Figura 1**), nessa estrutura os íons Y^{3+} ocupam sítios trigonal prismático com simetria local D_3 e são rodeados por 6 átomos de oxigênio (YO_6)^{39,40}. Matrizes com esta estrutura permitem uma dopagem de alta concentração, especialmente de íons terras raras e com alta homogeneidade. Além disso, suas propriedades físico-químicas, como alta condutividade térmica, alto índice de refração (1,6 - 1,7) e boa resistência mecânica^{34,40}, tornam os alumino boratos bons candidatos a matrizes hospedeiras visando aplicações fotônicas, como por exemplo, LED⁴¹, laser^{36,42,43}, laser aleatório^{35,44}, guia de onda³⁴, sensores de temperatura^{37,45}.

Figura 1: Estrutura da célula unitária do YAB no sistema hexagonal



Fonte: Adaptado da referência³⁸

Considerável atenção às rotas de obtenção de materiais luminescentes tem sido dada por muitos pesquisadores. Critérios como a cristalinidade, controle e dispersão de tamanho, tempo de síntese e custo de reagentes são avaliados na escolha da metodologia de síntese a fim de se obter um material mais eficiente, e com tempo e custo reduzidos³².

Para obtenção dos alumino boratos são descritas na literatura três metodologias. A primeira é o método de crescimento em fluxo, uma das mais usuais para crescimento de

monocristais e ideal para compostos que possuem alta temperatura de fusão, ou que se decompõem antes desse ponto ⁴⁶. Nessa via os precursores sólidos são dissolvidos em um solvente (fluxo) - também sólido - e fundido sob temperatura controlada. A fim de criar uma condição de supersaturação para que o crescimento ocorra, algumas técnicas são aplicadas, como, por exemplo, o gradiente de temperatura, o resfriamento da solução ou a evaporação do fluxo. Apesar da vantagem de se obter monocristais sem defeitos mecânicos e térmicos e da possibilidade de uso de baixas temperaturas, o tempo de síntese é considerado muito longo quando comparado as demais rotas resultando num processo de alto custo ^{47,48}.

Para a obtenção de filmes, géis, nanopartículas e cerâmicas, a metodologia sol-gel é amplamente aplicada. Conhecida como *wet-chemistry*, o processo envolve duas etapas: a hidrólise dos precursores em meio ácido ou básico, a depender do tipo de precursor utilizado, para formação do sol, seguida de uma policondensação dos produtos hidrolisados para obtenção do gel ^{49,50}. A rede polimérica resultante dessas reações pode ser submetida a diferentes processos, como geleificação, precipitação, *coating* e *spinning*, de acordo com o tipo de material final desejado. Por meio dessa rota é possível ter um controle de tamanho das partículas, além de diferentes estruturas e composição. Porém, a complexidade do método e o alto custo dos reagentes podem limitar o uso dessa metodologia ^{49,51}.

A metodologia Pechini é tida como uma aproximação do método sol-gel e é amplamente aplicada para obtenção de nanomateriais, cerâmicas, *bulks* e filmes. Inicialmente, o precursor metálico é quelado com ácidos carboxílicos para formar uma solução homogênea. Em seguida, adiciona-se um poliálcool que converte o meio reacional em uma rede polimérica covalente. Essa estrutura covalente é aquecida até a remoção quase completa do solvente, produzindo uma resina polimérica ⁵¹. Por fim, a resina é calcinada em um forno, promovendo a pirólise dos precursores orgânicos e gerando uma matriz inorgânica. Diferente do método sol-gel, os precursores utilizados são mais acessíveis e os processos envolvidos são mais simples, contudo, muitas etapas de tratamento térmico são necessárias até a completa remoção dos compostos orgânicos presentes que podem afetar a luminescência dos materiais ⁵².

A tabela a seguir relaciona alguns trabalhos encontrados na literatura para os alumino boratos, suas respectivas rotas sintéticas e aplicação.

Tabela 1: Correlação de rota sintética e aplicações para os alumino boratos

Material	Metodologia	Aplicação	Ref
$Y_{1-x}Cr_xAl_3(BO_3)_4$	Método de fluxo	Laser	42
$Y_{1-x}Yb_xAl_3(BO_3)_4$	Método de fluxo	Sensor térmico e óptico	37
$YAl_3(BO_3)_4:Yb^{3+}Er^{3+}$	Método de fluxo	Laser	36
$YAl_3(BO_3)_4:Yb^{3+}Er^{3+}$	Sol-gel	Laser	43
$YAl_3(BO_3)_4$	Sol-gel	Catodoluminescência	53
$Y_{1-x}Er_xAl_3(BO_3)_4$	Sol-gel	Guia de onda	34
$Y_{1-x}Er_xAl_3(BO_3)_4$	Pechini	Cerâmicas ópticas	54
$YAl_3(BO_3)_4$	Pechini	LED	41
$Y_{1-x}Nd_xAl_3(BO_3)_4$	Pechini	Laser Aleatório	35
$Y_{1-x}Nd_xAl_3(BO_3)_4$	Pechini	Laser Aleatório	44

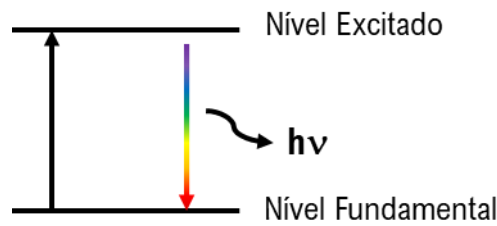
Fonte: A autora

1.2. Luminescência

O termo luminescência foi inicialmente introduzido por Eilhardt Wiedemann em 1888 para descrever "todos os fenômenos de luz que não são resultantes apenas do aumento de temperatura", ao contrário da incandescência. Posteriormente, essa definição foi modificada para descrever a luminescência como a emissão espontânea de radiação eletromagnética por espécies eletronicamente excitadas⁵⁵. Este fenômeno pode ser classificado de acordo com a fonte de excitação: quimiluminescência, que envolve reações químicas; bioluminescência, que envolve reações bioquímicas; eletroluminescência, que é proveniente de estímulos elétricos; triboluminescência, que é resultado de energias mecânicas ou fricção; termoluminescência, que decorre de estímulos térmicos; sonoluminescência, que é resultado de excitação por ondas sonoras; e fotoluminescência, que é objeto de estudo deste trabalho e advém de absorções de fótons^{1,55}.

Para ocorrer a emissão radiativa espontânea, é necessário que um fóton com energia igual ou maior que a diferença entre os níveis energéticos envolvidos seja absorvido pelo centro luminescente. Como resultado, os elétrons são promovidos para níveis eletronicamente excitados e, em seguida, retornam ao nível fundamental, liberando um fóton. A **Figura 2** ilustra de forma genérica a emissão radiativa por meio da luminescência^{56,57}.

Figura 2: Esquema genérico de um processo de absorção e emissão espontânea de um fóton para um material luminescente



Fonte: A autora

As transições eletrônicas entre os níveis fundamental e excitado, representados pelo nível $(2S+1)L_J$ (que serão descritos com mais detalhes no item 1.3.1) são regidas por regras de seleção que conferem permissividade às transições. A probabilidade de uma transição eletrônica ocorrer está ligada a natureza do operador responsável pela interação e a conservação do momento de dipolo, respeitando a premissa descrita na regra de Laporte ⁵⁸.

Para representar as componentes da radiação eletromagnética são usados os operadores de momento de dipolo elétrico ou dipolo magnético conforme mostra a **Equação 1**, onde, Ψ_i representa a função de onda do estado inicial, Ψ_f^* a função de onda do estado final, μ o operador relacionado a perturbação do sistema e $d\tau$ representa todas as coordenadas do sistema. Para que uma transição eletrônica aconteça é necessário que o resultado da integral seja diferente de zero ⁵⁹.

$$\int \psi_f^* \mu \psi_i d\tau \quad (\text{Equação 1})$$

Em transições regidas por dipolo elétrico, onde o operador de transição (μ) é ímpar, é necessário que os estados iniciais (Ψ_i) e finais (Ψ_f^*) tenham paridades opostas. Em contrapartida, para transições regidas por dipolo magnético, o operador de transição (μ) é par, assim, o produto dos estados iniciais (Ψ_i) e finais (Ψ_f^*) devem ser de mesma paridade. Desta forma, quando regidas por dipolo elétrico, as transições dentro de orbitais de mesma paridade são proibidas (ex. $g \rightarrow g$ e $u \rightarrow u$). No entanto, quando regidas por dipolo magnético, as transições entre orbitais definidos pela mesma fração angular são permitidas (ex. $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$ e $f \rightarrow f$) ^{58,59}.

Além da regra de Laporte, outros fatores também influenciam na permissividade das transições. Para as transições governadas por dipolo elétrico ou magnético, é necessário que haja conservação do momento angular total, o que significa que o número quântico \mathbf{J} deve variar em $\Delta\mathbf{J} = 0, \pm 1$. Além disso, quando a transição é governada por dipolo elétrico, a paridade do spin total deve ser conservada ($\Delta\mathbf{S} = 0$), enquanto o momento angular orbital deve variar em $\Delta\mathbf{L} = 0, \pm 1$ ^{56,58}.

Existem alguns fatores que podem relaxar as regras de seleção para as transições de dipolo elétrico. Por exemplo, a falta de centrossimetria na molécula, o acoplamento vibrônico, a mistura de funções de onda com paridade oposta com o momento angular \mathbf{J} , e o acoplamento spin-orbital podem interferir na permissividade dessas transições^{58,59}.

1.3. Lantanídeos

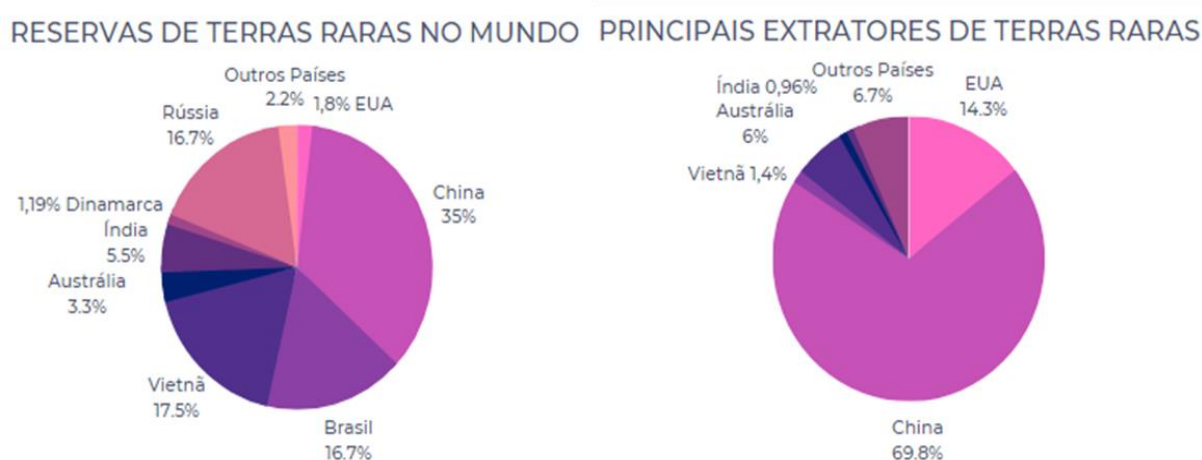
Lantanídeos correspondem ao grupo de 15 elementos da tabela periódica, simbolizados por Ln, dos quais incluem a sequência do lantânio (La) ao lutécio (Lu) e possuem propriedades físico-químicas semelhantes. De forma mais abrangente, pode-se incluir a estes os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y), conjunto denominado de Terras Raras (TR). A similaridade da natureza química entre esse conjunto de elementos é atribuída a distribuição eletrônica, $[\text{Xe}] 4f^n, 6s^2, 5d^x$, onde n pode variar de 0 a 14 e x é igual a 1 para os átomos de La, Ce, Gd e Lu, e 0 para os demais, e a constância no estado trivalente dos íons, ainda que algumas diferenças possam ocorrer, como, por exemplo, a formação de íons tetravalentes Ce^{4+} , Pr^{4+} e Tb^{4+} , e também a formação de íon divalentes, como o Eu^{2+} , Tm^{2+} , Sm^{2+} e Yb^{2+} ⁶⁰.

O primeiro registro destes elementos data de 1751, quando o químico sueco Axel Cronstedt identificou um mineral escuro e denso, que ele nomeou de "pedra pesada de Bastnäs". Mais tarde, esse mineral foi identificado como cerita. Alguns anos depois, Carl Axel Arrhenius descobriu outro mineral, chamado iterbita, que posteriormente foi rebatizado de gadolinita em homenagem a Johan Gadolin, considerado o pai da química de terras raras, o primeiro cientista a isolar esse mineral. Em 1901, o francês Eugène Demarçay descobriu o último elemento remanescente da série, o európio⁶¹.

Até a década de 60, a monazita era o único mineral fonte de extração dos lantanídeos. Composta por fosfato de lantânio, lantanídeos trivalentes, ítrio e tório, esta é encontrada atualmente em países como Austrália, África do Sul, China, Brasil e Índia. Posteriormente, a

bastnasita, formada por fluorocarbonatos de lantanídeos, também passou a ser utilizada para extração, correspondendo a cerca de 22% do uso. As principais reservas desses minerais encontram-se nos Estados Unidos e na China. Além desses a xenotima, um fosfato de ítrio e lantanídeos, também passou a fazer parte dos minerais para uso em extração, ela é encontrada em reservas na Noruega, Madagascar, Brasil e Estados Unidos ⁶². Segundo dados do Serviço Geológico Norte Americano em 2022 a China detinha 35% das reservas mundiais, sendo a principal extrativista e exportadora desses elementos ⁶³ (**Figura 3**).

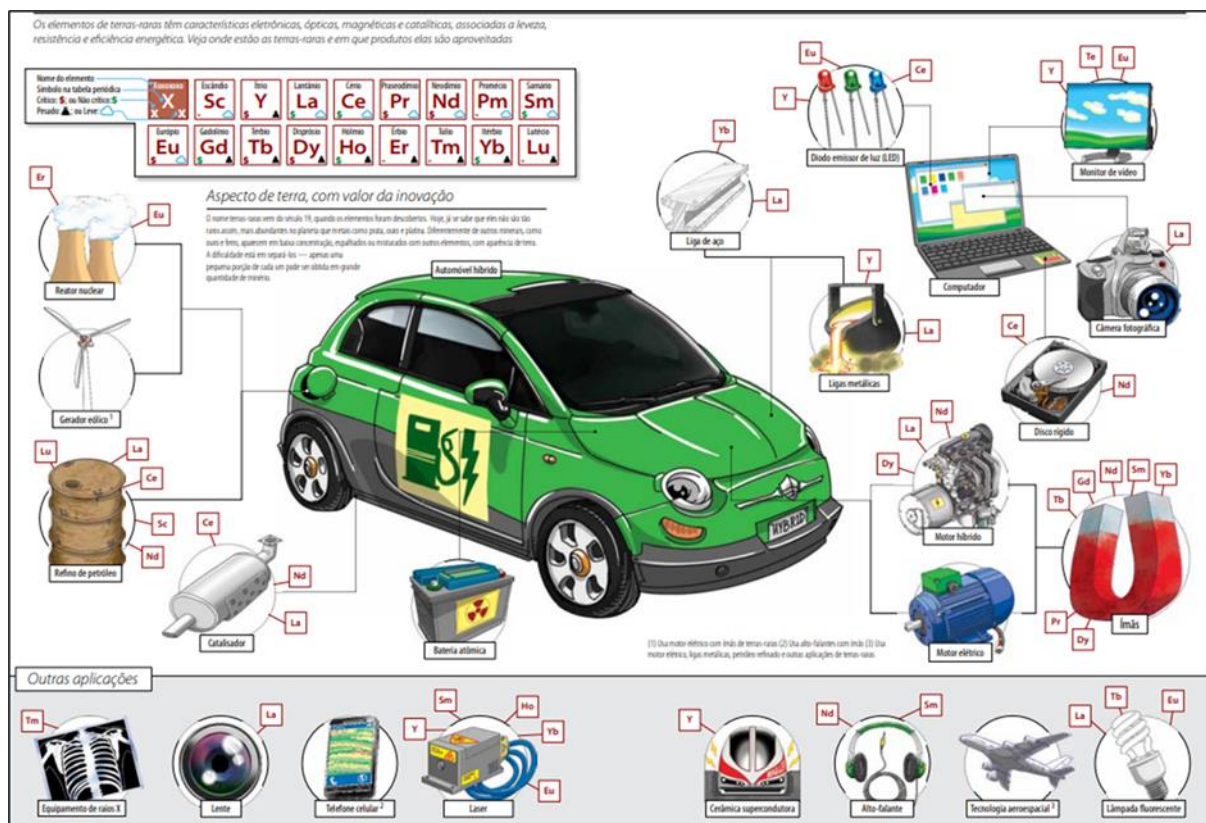
Figura 3: Gráficos dos principais países extratores e principais reservas de terras raras



Fonte: Adaptado da referência ⁶³

Devido as suas propriedades ópticas, magnéticas e redox, esses elementos são amplamente aplicados em diversas áreas tecnológicas. A **Figura 4** traz a exemplificação das áreas e quais lantanídeos elas empregam, sendo as principais a produção de imã (27%), craqueamento de petróleo (16%), metalurgia (13%) e baterias de níquel (10%) ^{62,64}.

Figura 4: Ilustração das principais áreas de aplicação dos elementos terras raras



Fonte: Adaptado de ⁶⁴

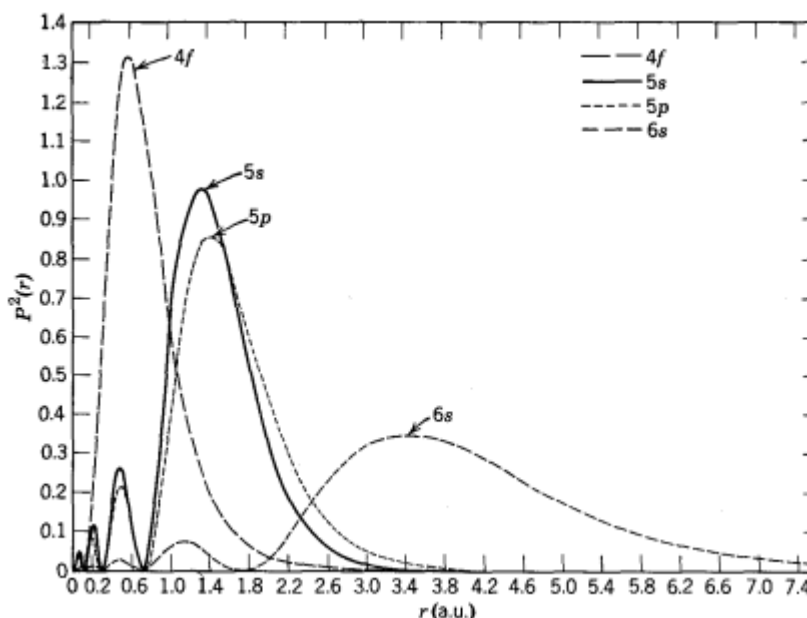
1.3.1. Espectroscopia dos Íons Lantanídeos

A distribuição eletrônica para os átomos no estado fundamental é $[Xe] 4f^n, 6s^2, 5d^x$, onde n pode variar de 0 a 14 ao longo da série, e x tem valor igual a 1 para os átomos de La, Ce, Gd e Lu, e 0 para os demais elementos. O orbital mais energéticos nesses elementos, $4f$, não são localizados mais externamente como usualmente acontece (**Figura 5**) sendo eles, portanto, protegidos do ambiente químico pelos orbitais $5s$, $5p$, $5d$ e $6s$. Contudo, para a formação dos cátions trivalentes existe uma preferência na perda desses elétrons f em relação aos elétrons dos orbitais mais externos. Esse fato acontece devido a uma maior penetrabilidade dos orbitais $5s$ e $5p$, como observado na **Figura 5**, que impede a retirada de elétrons desses orbitais na terceira ionização ^{57,60,65}.

O aumento da repulsão intereletrônica é superado pelo aumento da carga nuclear conforme o preenchimento do orbital $4f$ avança. Assim, devido a elevada carga nuclear efetiva os elétrons mais externos são atraídos mais intensamente pelo núcleo, por consequência há

uma diminuição nos raios atômicos/iônicos. Esse efeito é conhecido como contração lantanídea e afeta tanto os metais de transição interna como os metais do bloco d ^{57,60}.

Figura 5: Gráfico da função de onda radial para os níveis 4f, 5s, 5p e 6s do íon Gd^{+}



Fonte: Retirado da referência ⁶⁶

A blindagem em relação ao ambiente externo e a distribuição radial dos orbitais $4f$ fazem com que a interação desses com os ligantes sejam quase inexistentes, ocasionando numa diminuição no grau de covalência das ligações que podem ser classificadas como parcialmente iônicas. No entanto, essa tendência a formação de ligações iônicas já foi contestada por Judd-Offelt e Oscar Malta que trouxeram parâmetros que levam em consideração a contribuição da covalência da ligação em compostos contendo íons lantanídeos ⁶⁷⁻⁶⁹.

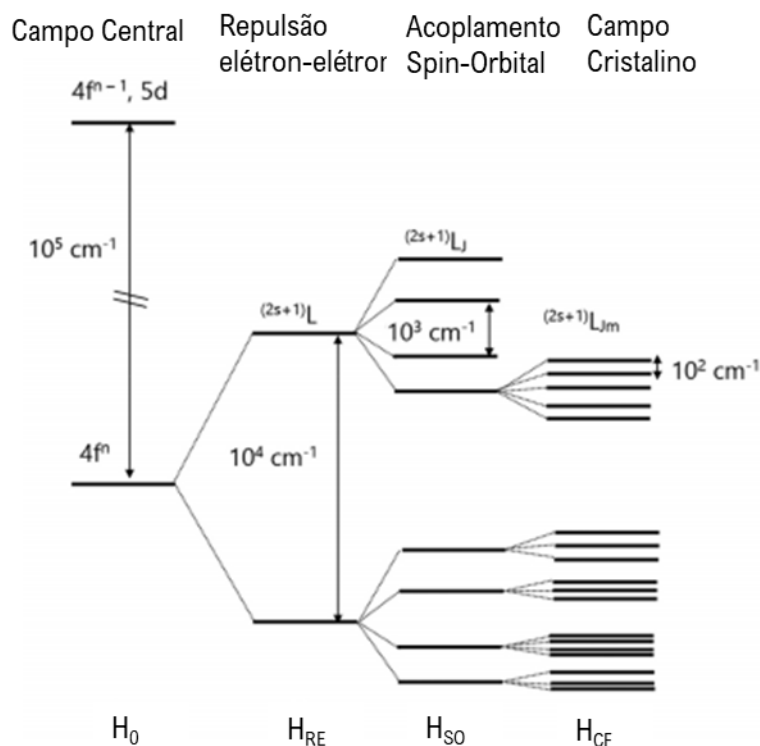
Estudos como esses mostraram que, apesar da pequena contribuição desses orbitais na formação de ligações, a interação com o ambiente ligante desempenha um importante papel nas propriedades espectroscópicas desses elementos, como, por exemplo, o perfil espectral contendo bandas finas atribuídas as transições intraconfiguracionais $4f^n \leftrightarrow 4f^n$. Contudo, uma vez que são mais internos, a geometria dos compostos não é dependente da orientação dos orbitais $4f$ e são determinadas por fatores estéricos. Assim, as propriedades eletrônicas podem ser descritas utilizando a teoria do campo cristalino ^{58,59}.

A degenerescência da configuração $4f^n$ pode ser parcial ou totalmente quebrada devido a perturbações sob o íon Ln^{3+} . Os níveis de energia do íon livre sob essas perturbações são descritos pelo Hamiltoniano do íon livre (\mathbf{H}_{IL}) (*Equação 2*), onde a interação do campo central (\mathbf{H}_0) está relacionada as configurações eletrônicas de cada elemento; a repulsão intereletrônica (\mathbf{H}_{RE}) descreve a quebra da degenerescência dos níveis energéticos do campo central devido a repulsão entre os elétrons e da origem aos termos $^{(2S+1)}\mathbf{L}$, onde \mathbf{L} é o momento orbital total e \mathbf{S} o momento de spin total; a interação spin-orbital (\mathbf{H}_{SO}) descreve a combinação dos momentos angulares de spin e orbital, que quebram mais uma vez a degenerescência dos termos $^{(2S+1)}\mathbf{L}$ com relação aos componentes $2\mathbf{J}+1$, onde \mathbf{J} é o número quântico do momento angular total, e dá origem aos níveis $^{(2S+1)}\mathbf{L}_J$. Além disso, o Hamiltoniano total (\mathbf{H}_T) (*Equação 3*) leva em consideração a perturbação do campo cristalino (\mathbf{H}_{CF}) que descreve o ambiente químico no qual o íon se encontra. O desdobramento dos níveis de energia para essa perturbação está relacionado com a interação dos elétrons $4f$ com os elétrons do ligante e gera termos descritos por $^{(2S+1)}\mathbf{L}_{(2J+1)}$ chamadas de componentes Stark 58,59,67,69.

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

$$H_T = H_{IL} + H_{CF} \quad (\text{Equação 3})$$

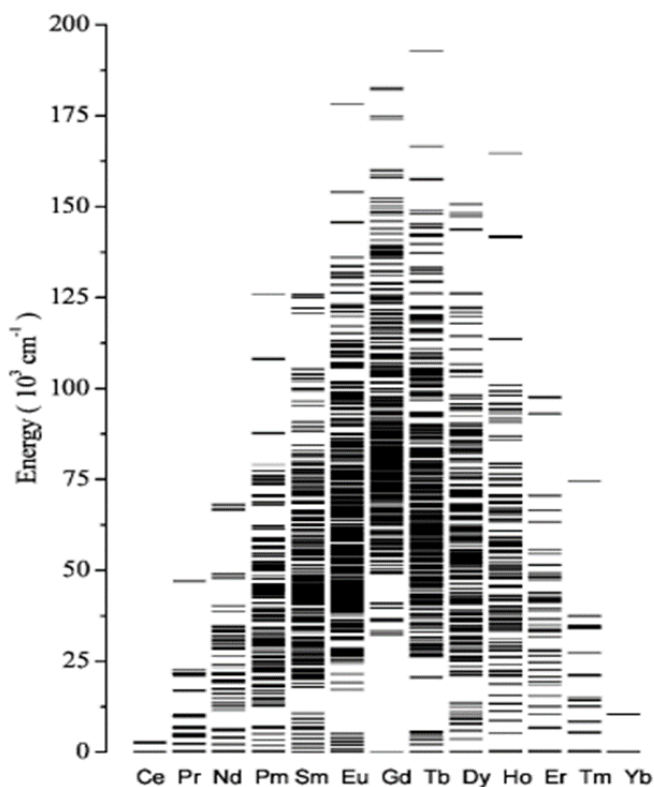
A representação relativa aos efeitos de perturbação sob os níveis energéticos em um íon coordenado a um ligante é ilustrada na *Figura 6*. Observa-se que a ordem de magnitude dos desdobramentos que \mathbf{H}_0 , \mathbf{H}_{RE} , \mathbf{H}_{SO} e \mathbf{H}_{CF} provocam seguem, respectivamente, os valores de 10^5 , 10^4 , 10^3 e 10^2 cm^{-1} .

Figura 6: Representação das perturbações intra-eletrônica para uma configuração $4f$ 

Fonte: Adaptado da referência ⁵⁹

Como a natureza do campo cristalino tem um pequeno efeito sobre os desdobramentos dos níveis $(2S+1)L_J$, as transições $f-f$ tendem a ter energias que pouco se altera em relação ao ambiente ligante em que estão inseridas. Assim, é possível criar um diagrama de energia para os lantanídeos que permite uma rápida identificação desses níveis que possuem valores de energia substancialmente constante mesmo com a mudança da matriz hospedeira. O primeiro diagrama foi construído por Dieke ⁷⁰ e os dados coletados foram feitos a partir de uma matriz de LaCl_3 com sítios de simetria C_{3h} . Entretanto, a matriz escolhida não apresentava boa propriedade óptica e impossibilitava uma completa visualização dos níveis principalmente na região do ultravioleta. Foi então que William T. Carnall propôs a utilização de LaF_3 com simetria C_{2v} para um melhor resultado, contudo os dados obtidos perdiam a precisão quando estendidos acima de 40.000 cm^{-1} . Atualmente um diagrama construído utilizando radiação síncrotron e espectros multifônon estende as medidas iniciadas por Dieke-Carnall até a região do UVC (**Figura 7**). ⁷¹

Figura 7: Diagrama de níveis eletrônicos para os íons Ln^{3+} utilizando radiação síncrotron usando matriz de LaF_3

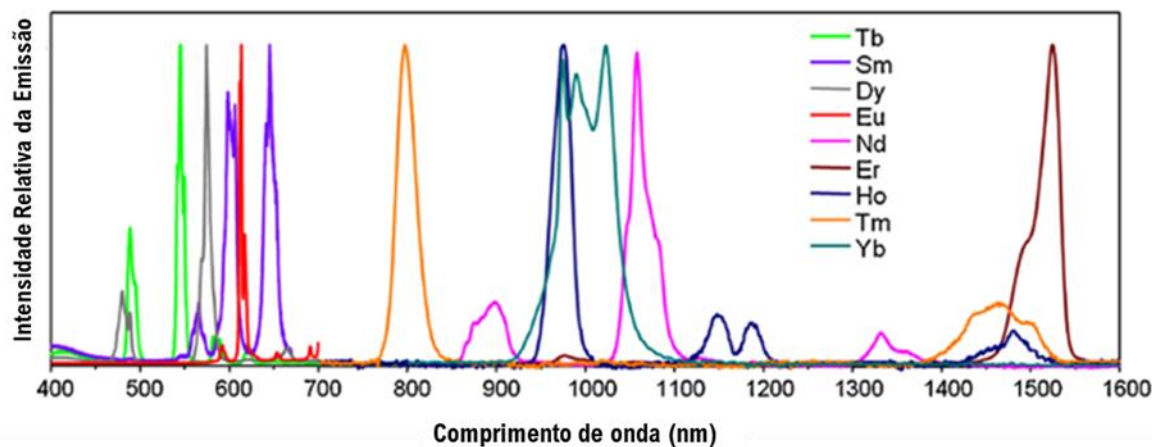


Fonte: Adaptado da referência ⁷¹

Os elementos lantânio, lutécio, escândio e ítrio não são descritos no diagrama, por possuírem configuração eletrônica com orbitais $4f$ vazios, completamente preenchidos ou não apresentarem orbitais $4f$. Isso faz com que esses elementos não exibam transições $f-f$ e, por isso, são considerados inertes em termos de luminescência de terras raras.

Via de regra as emissões $f-f$ dos íons lantanídeos são caracterizadas por linhas finas e de baixa intensidade e podem ocorrer desde a região do ultravioleta até o infravermelho (**Figura 8**). Além das transições intraconfiguracionais, transições $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ e transferências de carga podem ser observadas, geralmente em região de mais alta energia como UV e UV no vácuo. Ao contrário das $f-f$, essas são permitidas por paridade e geram bandas de emissões intensas e alargadas com um menor tempo de vida ⁵⁹.

Figura 8: Espectros de emissão das transições $f-f$ de complexos de diferentes íons lantanídeos em solução



Fonte: Adaptado da referência ⁷²

Devido a algumas propriedades espectroscópicas notáveis, como o elevado tempo de vida do estado excitado devido à proibição das transições $f-f$, a existência de estados intermediários metaestáveis e a pouca variação nos níveis de energia com a mudança do ambiente cristalino, esses elementos possuem uma ampla aplicação em materiais fotoluminescentes, como centros sensibilizadores, doadores de energia, e centros ativadores, emissores de radiação. Ademais, são importantes, também, como componentes de matrizes hospedeiras, principalmente os elementos considerados inertes como ítrio, lantânio, escândio e lutécio.

1.4. Mecanismos de Conversão de Energia

No processo de fotoluminescência, ilustrado na **Figura 2**, a energia do fóton absorvido deve ser igual à energia do fóton emitido. Entretanto, em alguns casos, há uma diferença de energia entre os fótons absorvidos e emitidos, o que é conhecido como deslocamento Stokes. Esse deslocamento ocorre devido a uma mudança na distância internuclear dos poços de potencial entre o estado fundamental e o excitado, em razão de uma maior separação internuclear da espécie excitada. Esse fenômeno é frequentemente observado em fluoróforos orgânicos e elementos do bloco d ^{59,73}.

Para os lantanídeos, a baixa contribuição dos orbitais $4f$ nas ligações químicas e sua forte blindagem resultam em uma posição de equilíbrio para o oscilador harmônico. Isso leva a transições quase sem variação vibracional e uma energia de excitação similar à de emissão.

Como resultado, as transições desses elementos apresentam-se como bandas estreitas no espectro. Além disso, íons lantanídeos podem emitir radiação em menores comprimentos de onda em relação a radiação incidente num processo conhecido como deslocamento Anti-Stokes.

Dentro dos processos, para os íons lantanídeos, onde há uma variação em relação a radiação incidente e o comprimento de onda de emissão, é evidenciada a atenção para os processos de conversão descendente de energia (*downconversion* - DC) e conversão ascendente de energia (*upconversion* - UC).

O processo de DC, também conhecido como *quantum cutting*, foi proposto por Dexter em 1957. Esse processo é caracterizado pela absorção de um fóton de alta energia, seguido da emissão de dois ou mais fótons de menor energia, apresentando um rendimento quântico superior a 100%. Por outro lado, o processo de UC é caracterizado pela absorção de dois ou mais fótons de menor energia, via nível intermediário metaestável, seguida pela emissão de um fóton de maior energia, com rendimento quântico inferior a 100%.

A escolha cuidadosa dos centros luminescentes é tão crucial quanto a seleção da matriz hospedeira para obtenção de um material luminescente de alta qualidade.

O íon responsável pela emissão radiativa, denominado íon ativador (A), necessita de algumas propriedades espectroscópicas específicas que podem ser supridas pelos íons lantanídeos. A presença de níveis intermediários metaestáveis e a baixa probabilidade das transições $f-f$ pelas regras de seleção que resultam em longo tempo de vida do estado excitado, faz com que materiais luminescentes dopados com íons lantanídeos apresentem bons resultados para UC. O sensibilizador (S), responsável pela transferência de energia, por sua vez, desempenha um papel importante na prevenção do efeito de *quenching* de concentração, que pode afetar a eficiência do processo UC⁷⁴. Alguns íons A podem ter baixa seção de choque de absorção, diminuindo a eficiência de excitação. Desse modo, a inserção de íons S com alta seção de choque de absorção pode aumentar a eficiência de UC. Portanto, ao escolher íons S com níveis eletrônicos energeticamente próximos aos níveis dos íons A, é possível realizar uma transferência de energia entre esses dois íons e evitar a supressão da luminescência por efeito de concentração, e assim garantir um UC eficiente.

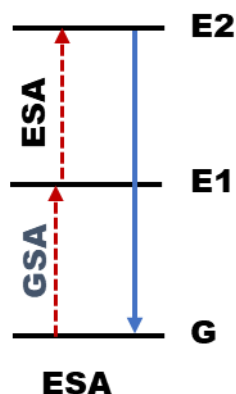
Considerando as aplicações propostas neste trabalho será realizada uma discussão mais aprofundada sobre o processo de conversão ascendente de energia (UC).

1.4.1. Conversão Ascendente de Energia

Uma das primeiras propostas de conversão de energia que contemplasse transições proibidas por regras de seleção, como nos íons lantanídeos, surgiu em 1953, quando Dexter propôs que um centro sensibilizador excitado por uma fonte externa poderia transferir energia para um centro ativador com consequente emissão radiativa, por meio da sobreposição dos campos de dipolo elétricos e pelo efeito de troca ⁷⁵. Em 1966, François Auzel realizou um estudo em que utilizou uma matriz vítrea dopada com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e esclareceu como o processo de UC ocorre entre dois íons diferentes ou em um mesmo íon ⁷⁶. Já em 1979, Jay Chivian observou em uma matriz de LaCl_3 dopada com Pr^{3+} um processo de conversão de energia diferente dos anteriormente reportados, caracterizado pela intensificação das emissões entre os íons dopantes na matriz, denominado de fotoavalanche (PA).

Nesse sentido, serão discutidos três mecanismos pelo qual o processo de UC pode acontecer: ESA – absorção no estado excitado (*excited state absorption*); ETU - transferência de energia por conversão ascendente (*energy transfer upconversion*) e PA- fotoavalanche (*photon avalanche*).

O mecanismo mais simples é o ESA (**Figura 9**), e é geralmente observado em matrizes com apenas um centro emissor. Nesse caso, esse único íon em seu estado fundamental (G) absorve um fóton que promove elétrons ao estado intermediário (E1), num processo chamado de absorção do estado fundamental GSA (*ground state absorption*). Devido ao longo tempo de vida desse nível excitado (E1), antes de haver um decaimento radiativo, o centro emissor é capaz de absorver um segundo fóton promovendo os elétrons para um nível mais energético (E2) de onde ocorre o decaimento direto ao nível fundamental (G), acompanhado da emissão radiativa ^{33,77}.

Figura 9: Ilustração genérica do processo ESA de conversão ascendente de energia.

Fonte: A autora

ESA é mais comumente observado em materiais dopados com um único elemento e com baixas concentrações a fim de se evitar perdas por transferências. Além disso, em alguns casos se faz necessário a utilização de dois comprimentos de onda de excitação, um para GSA e outro para ESA, o que traz uma desvantagem experimental para o processo. Alguns trabalhos na literatura observaram esse processo para o íon Er^{3+} .

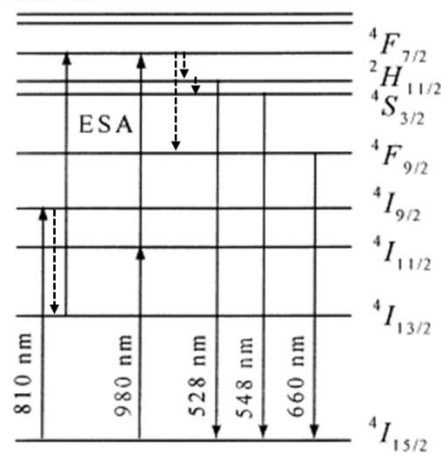
G. A. Kumar e colaboradores ⁷⁸ mostraram que matrizes vítreas de telurito ($75\text{TeO}_2 - (15 - x)\text{ZnO} - 10\text{Na}_2\text{O} - x\text{Er}_2\text{O}_3$) dopadas com Er^{3+} (0,5 % mol/mol $\text{Er}^{3+}:\text{Zn}^{2+}$) quando excitadas em 968 nm apresentavam um mecanismo ESA para as emissões na região do visível, porém quando a concentração de Er^{3+} aumentava (3% mol/mol $\text{Er}^{3+}:\text{Zn}^{2+}$), proporcionando uma maior aproximação de íons dopantes, o mecanismo envolvido tinha uma maior contribuição de ETU.

H. X. Zhang e colaboradores ⁷⁹ também descreveram o processo ESA predominante para as emissões no visível do íon Er^{3+} em uma matriz de BaTiO_3 quando o material era excitado em 810 nm. No entanto, uma contribuição de ETU acontece quando o comprimento de onda de excitação muda para 980 nm. No primeiro caso, por meio de uma GSA, um fóton em 810 nm é capaz de promover os elétrons do nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para o nível $^4\text{I}_{9/2}$, após um decaimento não-radiativo até o nível $^4\text{I}_{13/2}$, um segundo fóton é absorvido e o nível $^2\text{F}_{7/2}$ é populado. A partir desse nível acontecem algumas emissões não-radiativas até os estados $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ de onde partem as emissões no visível (**Figura 10**).

Para a excitação em 980 nm um fóton é absorvido e o nível $^4\text{I}_{11/2}$ é populado por GSA, sucessivamente a absorção de segundo fóton promove os elétrons para um nível mais

excitado, ${}^2F_{7/2}$. As emissões na região do verde e do vermelho acontecem a partir dos mesmos níveis citados para a excitação em 810 nm, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ e ${}^4F_{9/2}$, respectivamente.

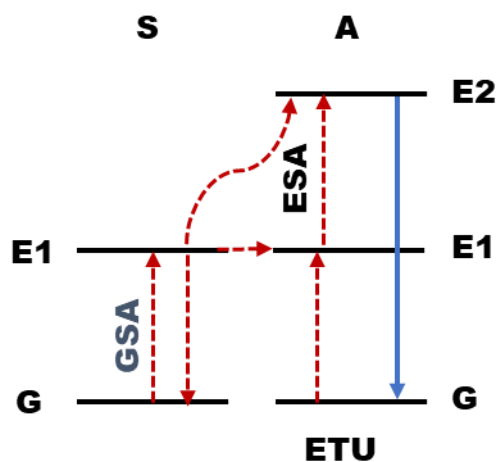
Figura 10: Mecanismo ESA para amostra de $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ proposta por H. X. Zhang



Fonte: Adaptado da referência ⁷⁹

De maneira geral, no mecanismo ETU (**Figura 11**) um íon S absorve um fóton e é excitado até o estado intermediário E1. Em sequência, com decaimento não-radiativo de S para o estado fundamental G há uma transferência de energia (ETU) para o íon A, promovendo esse a um estado excitado de maior energia E1 ou E2 de onde partem as emissões radiativas ^{33,77}.

Figura 11: Ilustração genérica do processo ETU de conversão ascendente de energia

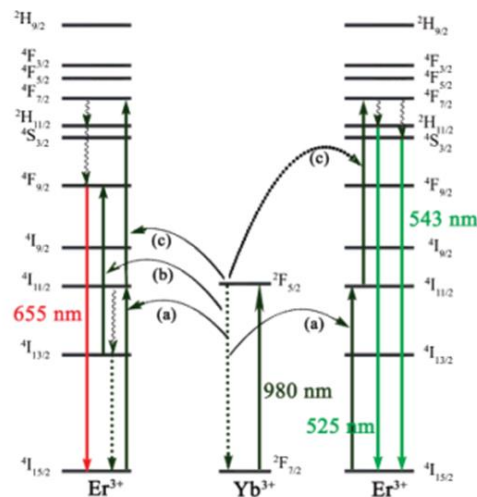


Fonte: A autora

Amplamente estudado na literatura, o par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ é um dos mais usados nos processos de conversão ascendente de energia. A alta seção de choque de absorção do Yb^{3+} em 980 nm ($1.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)⁸⁰ somado ao rico espectro de emissão na região do visível do íon Er^{3+} faz com que esses elementos sejam aplicados em diversas áreas da fotônica que exigem uma fonte de excitação em menor energia, como a bioimagem e terapia fotodinâmica^{81,82}.

Hao-Xin Mai e colaboradores⁸³ descreveram o processo de UC via excitação em 980 nm em uma estrutura de core-shell de $\text{NaYF}_4:\text{YbEr}$. Nesse caso (**Figura 12**), a absorção de um fóton em 980 nm pelo íon Yb^{3+} é capaz de promover uma transição do estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ para o nível excitado $^2\text{F}_{5/2}$, que em sequência transfere energia para um íon Er^{3+} adjacente que tem seus elétrons promovidos ao nível $^4\text{I}_{11/2}$. Em seguida um segundo fóton de comprimento de onda de 980 nm (ESA), ou uma segunda transferência de energia (ETU) promove o íon Er^{3+} a um nível mais excitado $^4\text{F}_{7/2}$. A partir desse nível podem ocorrer relaxações não-radiativas até os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ de onde partem as emissões na região do verde, ou então até o nível $^4\text{F}_{9/2}$ de onde parte a emissão no vermelho.

Figura 12: Mecanismo de conversão de energia ETU para a amostra $\text{NaYF}_4:\text{YbEr}$ proposto por Hao-Xin Mai

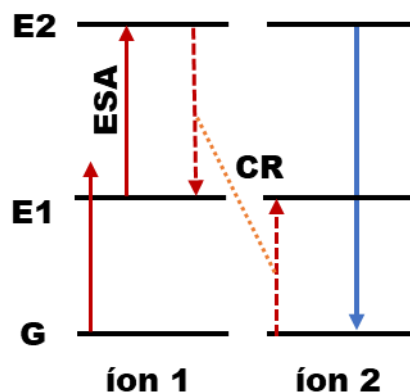


Fonte: Retirado da referência⁸³

Além desse, outros pares de elementos são utilizados nos processos de UC com ETU como $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ ^{84,85}; $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ^{86,87}; $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ ^{88,89}.

O mecanismo de PA (*Figura 13*) tem como característica a excitação via uma absorção de fótons não-ressonante com a diferença de energia entre G e E1. A compensação de energia pode acontecer por criação ou aniquilação de fônons. Um processo ESA é responsável por popular o nível mais excitado E2, de onde parte uma transferência de energia, por meio de relaxação cruzada (CR) entre o íon excitado e um íon vizinhos no estado fundamental, resultando em ambos os íons com os níveis intermediários E1 populados. Os dois íons, rapidamente, absorvem energia por ESA populando E2 para, na sequência, cada um excitar mais um íon vizinho no estado fundamental via CR, somando assim, quatro íons excitados em E1 ^{33,77,90}. Esse ciclo ESA – CR acontece repetidas vezes até que haja uma porção suficiente de íons no estado excitado E2, então a emissão radiativa acontecerá como uma avalanche de fótons (linha azul) (*Figura 14a*).

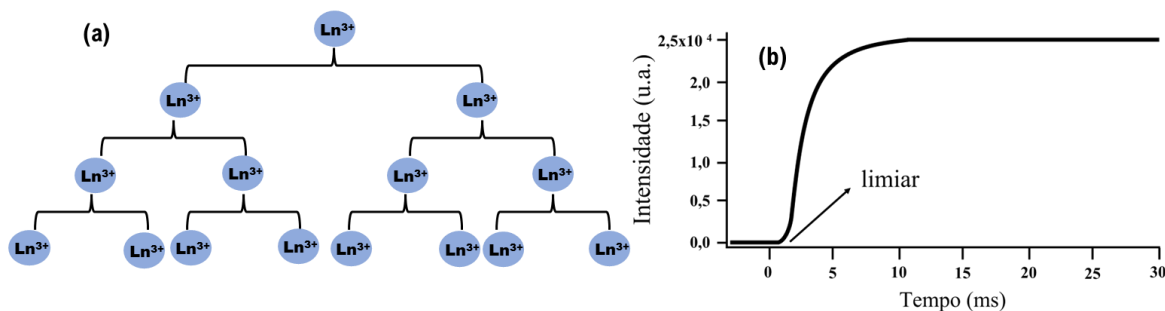
Figura 13: Ilustração genérica do processo PA de conversão ascendente de energia



Fonte: A autora

Esse processo possui algumas desvantagens, como uma lenta resposta a excitação, já que muitos ciclos ESA-CR precisam acontecer para que a emissão em avalanche seja observada. Assim, é necessário uma alta potência, devido a essa dependência temporal de excitação para se alcançar a intensificação da emissão. A relação de dependência da potência de excitação com a intensidade de saída é observada num gráfico com perfil em “S” (*Figura 14b*) que mostra o comportamento com valor limiar para o início do processo. Abaixo do limiar a intensidade de luminescência é baixa e o material é quase transparente a excitação, acima do limiar a intensidade da emissão é acentuada em algumas ordens de grandeza e a energia de excitação é altamente absorvida ^{33,90}.

Figura 14: (a) Ilustração do aumento do número de íons excitados no processo de PA (b) ilustração do aumento da intensidade de emissão com o tempo e limiar e excitação

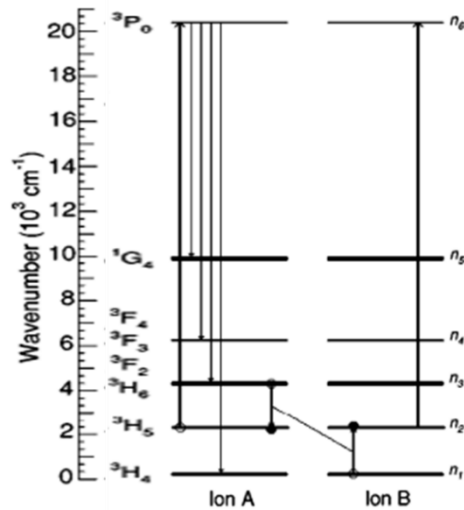


Fonte: A autora

As vantagens do processo de PA frente a ESA e ETU é que o comprimento de onda de excitação precisa ser ressonante com apenas uma transição, além disso, os processos de relaxação cruzada envolvidos no mecanismo fazem com que a concentração de lantanídeos na matriz seja alta o suficiente, desta forma não existe a possibilidade de um *quenching* de luminescência por concentração.

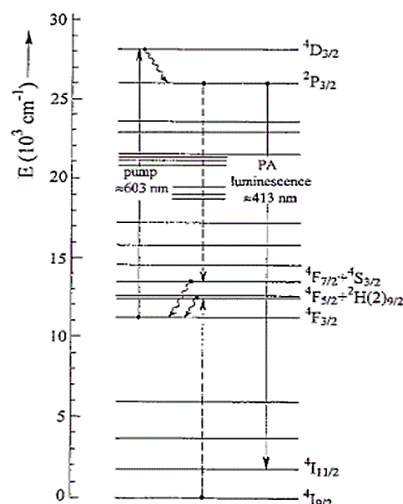
Os mecanismos de PA podem ser um caminho para o bombeio de laser por UC. Na literatura é reportado o uso de alguns íons lantanídeos para PA. D. B. Gatch e colaboradores⁹¹ demonstraram o processo de PA em $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$ quando excitado em 566 nm ($^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{P}_0$). Como observado na

Figura 15, após a excitação do nível $^3\text{P}_0$ ocorrem sucessivos decaimentos até níveis de menor energia. A relaxação cruzada entre um íon Pr^{3+} e seu vizinho acontece devido ao decaimento $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$, promovendo a excitação do íon vizinho $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$, assim esse segundo íon é capaz de absorver um fóton de excitação e promover seus elétrons por meio de um ESA ao nível $^3\text{P}_0$.

Figura 15: Mecanismo de PA proposto por D. B. Gatch para amostra de $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$ 

Fonte: Adaptado da referência ⁹¹

Outro exemplo da literatura é o trabalho de G. Chadeyron e colaboradores ⁹² que utilizaram $\text{LiKYF}_5:\text{Nd}^{3+}$ sob excitação de uma fonte com comprimento de onda em 603 nm ressonante a transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$. O processo de relaxação cruzada entre os íons Nd^{3+} acontece do nível ${}^3\text{P}_{3/2}$ (${}^3\text{P}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}, {}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$), em sequência os dois íons excitados sofrem um processo de relaxação não-radiativa até o nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ de onde mais um ciclo ESA-CR acontece (**Figura 16**).

Figura 16: Mecanismo de PA proposto por G. Chadeyron para a amostra de $\text{LiKYF}_5:\text{Nd}^{3+}$ 

Fonte: Adaptado da referência ⁹²

Como observado até o momento o processo PA acontece sem auxílio de outros mecanismos de excitação, além da fonte de radiação. Contudo, alguns trabalhos descritos na literatura utilizam, além da excitação laser, o aquecimento das amostras para que o processo de PA aconteça. Nesses casos, o fornecimento de energia térmica é capaz de excitar elétrons do nível fundamental até um nível excitado, tornando o processo ESA mais facilitado, esse tipo de estratégia é chamado de *photonavalanche-like* (PA-like) e será explorado e mais detalhado nesse trabalho no *item 2.6*.

1.5. Nanotermometria

Os processos de UC discutidos no *item 1.4* tem sido amplamente utilizados em materiais para aplicação termométrica, especialmente quando se trata da área biológica, já que a excitação ao ocorrer na região do infravermelho, irá sobrepor a janela biológica, sem perdas por absorção do tecido ou risco a exposição de radiação de mais alta energia ⁹³.

A temperatura é um conceito termodinâmico que está relacionado com a entropia e a energia interna de um sistema. Ela descreve a intensidade dos movimentos aleatórios microscópicos de partículas de um corpo, além disso, é uma das variáveis mais importantes a ser levada em consideração, já que pode afetar diversos mecanismos naturais e de engenharia ⁹⁴.

Os termômetros podem ser classificados em três tipos: invasivo, onde há um contato direto entre o sensor e o objeto; semi-invasivo, onde o sensor modifica o objeto para fazer a

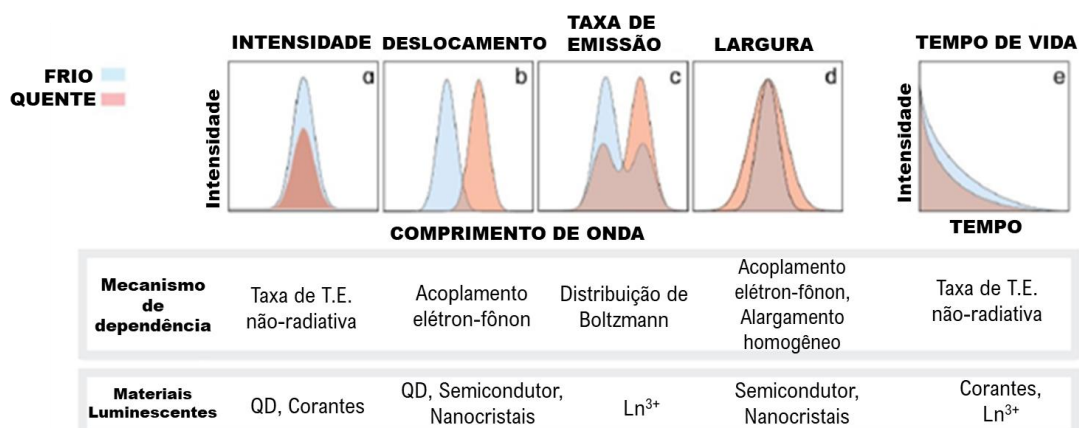
medida remota, e por último, o não-invasivo, onde o meio de interesse é observado exclusivamente de forma remota sem modificação do objeto⁹⁴⁻⁹⁶.

A temperatura em escala macrométrica pode ser medida utilizando as técnicas de expansão térmica de materiais como álcool, mercúrio, ar; a mudança de emissão de radiação infravermelho ou a condutividade de alguns metais, todas essas usando sensores invasivos e semi-invasivos. Contudo, em sistemas micro e nanométricos esses métodos não são eficientes, uma vez que é necessária uma transferência de calor e um equilíbrio térmico entre o termômetro e o objeto. Assim, sensores que utilizam de técnicas espectroscópicas, como aquelas observadas em materiais a base de íons lantanídeos, são ideais para esse tipo de medida⁹⁴⁻⁹⁶.

Além disso, a classificação pode ser relativa ao método de calibração que é aplicada para os termômetros. Aqueles que dispensam a calibração prévia com uma referência e respeitam a lei da termodinâmica utilizando uma equação de estado para uma correlação precisa entre a temperatura medida e a calculada, são chamados de termômetros primários. Já aqueles que necessitam de uma calibração prévia e bem definida, e não respeitam uma equação de estado, são chamados de termômetros secundários⁹⁴.

Os nanotermômetros englobam os materiais capazes de responder a variação da temperatura por meio de medidas espectroscópicas. As estratégias para as medidas variam quando se trata de uma única banda espectral, com variações como de mudança na intensidade de emissão, largura, deslocamento espectral ou tempo de vida do estado excitado podem ser avaliados. Porém, quando se trata de duas bandas de emissão a relação de intensidade entre elas pode ser avaliada (*Figura 17*)^{93,97}.

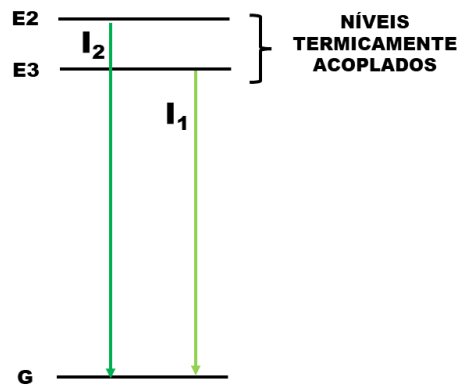
Figura 17: Estratégias de medida de temperatura e mecanismos de dependência para termômetros luminescentes



Fonte: Adaptado da referência ⁹⁷

Na estratégia de variação de taxa de emissão, os materiais a base de íons lantanídeos se destacam devido aos níveis eletrônicos termicamente acoplados. Para isso, os níveis considerados devem apresentar uma separação energética entre 200 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} , que permitirá prever a faixa de temperatura que esses termômetros poderão ser utilizados com maior eficiência. A população de elétrons entre esses níveis obedecerá a distribuição de Boltzmann (*Equação 4*), que está relacionada a probabilidade de distribuição de um sistema para um determinado nível de acordo com sua temperatura e estado de energia. Assim, é possível determinar a temperatura desse objeto por meio da razão integrada das intensidades das bandas termicamente acopladas (

Figura 18), visto que, a intensidade da transição será dependente da população de elétrons no estado emissor e da correlação desse valor com a equação de Boltzmann ⁹⁴.

Figura 18: Relação de níveis termicamente acoplados de um luminóforo

Fonte: A autora

$$N_2 = N_1 \left(\frac{g_2}{g_1} \right) x e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde N_1 é a população do estado 1, N_2 é a população do estado 2, g_n é a degenerescência do nível n , ΔE é a diferença energética entre o baricentro das bandas de emissões, k é a constante de Boltzmann ($0,695 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T é a temperatura.

A intensidade das emissões está diretamente ligada a população daquele nível, e então, a **Equação 5** pode ser redefinida levando em consideração a razão entre as intensidades relativas das transições, sendo reescrita como:

$$LIR = \frac{I_2}{I_1} = B x e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (\text{Equação 5})$$

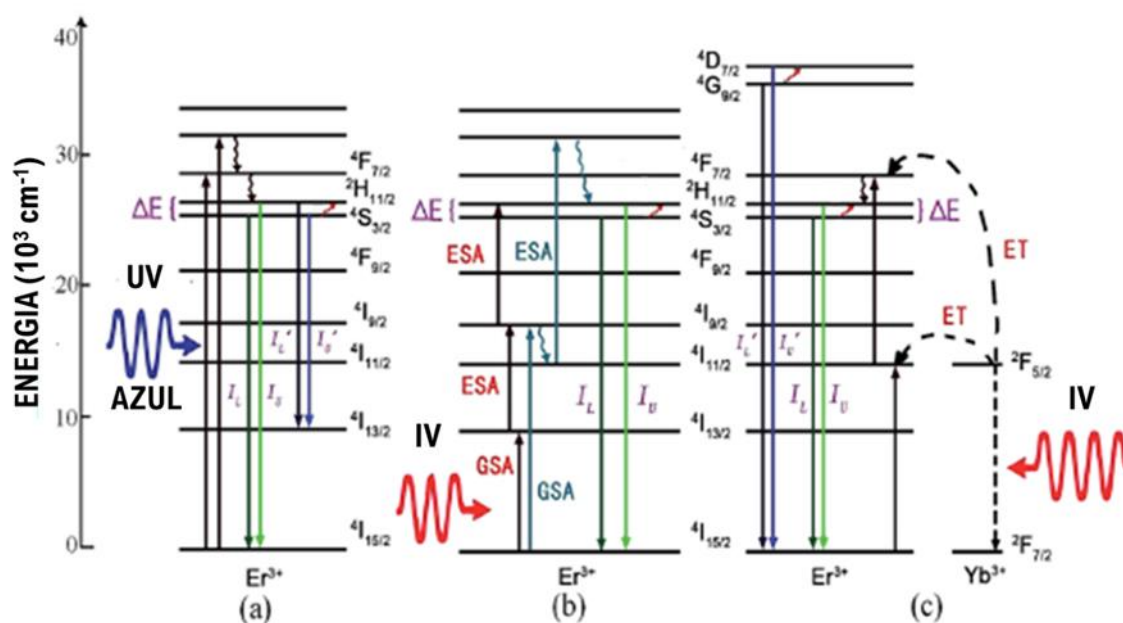
Onde, B é uma constante que leva em consideração algumas características do material, como taxa de emissão espontânea, tempo de vida do estado excitado e pode ser calculado de acordo com os parâmetros de Judd-Ofelt ⁹⁴. Dessa maneira, por respeitar uma

equação de estado, os termômetros luminescentes são considerados termômetros primários e não necessitam de uma calibração prévia.

O par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ é um dos mais utilizados em matrizes dopadas com lantanídeos para aplicação termométrica. O acoplamento térmico entre os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ do Er^{3+} com intensa emissão na região do verde e a possibilidade de excitação em 980 nm, que cai dentro da primeira janela biológica, desperta grande interesse da comunidade científica ⁹⁸.

X. Wang e colaboradores ⁹⁸ mostraram como o íon Er^{3+} pode ser usado para aplicação termométrica utilizando os processos de DC via excitação na região do azul ou ultravioleta; UC via ESA pela excitação em 980 nm e via ETU pela transferência de energia entre $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ (Figura 19).

Figura 19: Mecanismo de conversão de energia para o íon Er^{3+} em aplicação termométrica



Fonte: Adaptado da referência ⁹⁸

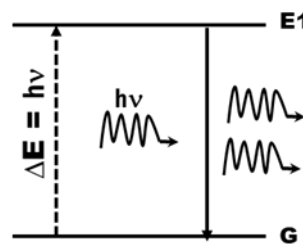
Sangeetha Balabhadra e colaboradores ⁹⁹ mostraram a performance termométrica de $\text{SrF}_2: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, e os resultados apresentaram uma alta sensibilidade térmica ($1,169 \% \cdot \text{K}^{-1}$), uma alta repetibilidade ($>99\%$) e um baixo valor de incerteza da temperatura ($0,265 \text{ K}$). A. Pandey e colaboradores ^{100,101}, por sua vez, reportaram os resultados termométricos para $\text{SrWO}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ com sensibilidade térmica de $14,98 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Em nosso grupo de pesquisa, trabalhos com aplicação termométricas foram desenvolvidos usando como matriz

hospedeira YAG:Yb³⁺/Er³⁺ ¹⁰¹ e NaY(MoO₄)₂:Er³⁺ ¹⁰² que apresentaram resultados expressivos no desempenho como nanotermômetro.

1.6. Laser Aleatório

Além do processo de emissão espontânea discutido no *item 1.2*, materiais luminescentes podem emitir radiação a partir do estímulo de fótons incidentes. Esse fenômeno acontece quando um fóton com energia similar a diferença energética entre o nível emissor e o estado fundamental interage com um íon no estado excitado E1, e assim promove um decaimento radiativo com a emissão de um fóton estimulado com características idênticas ao fóton incidente (*Figura 20*). De forma geral, para ocorrer a emissão estimulada é necessário que o fóton incidente encontre espécies no estado excitado disponíveis, e a eficiência desse processo dependerá da existência de mais íons no estado excitado que no estado fundamental relativo à transição, o que definimos como inversão de população. Esse mecanismo de emissão é o princípio básico para o desenvolvimento de materiais com emissão laser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), caracterizados por emitirem uma radiação quase monocromática, intensa, altamente direcional e com uma frequência bem definida ^{103,104}.

Figura 20: Ilustração genérica do processo de emissão estimulada



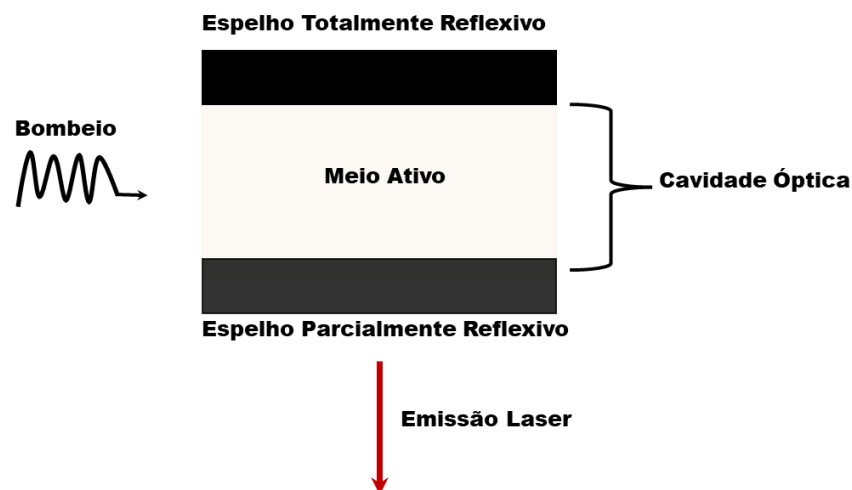
Fonte: A autora

Laser é essencialmente composto por três partes como ilustrado na

Figura 21: o sistema de bombeio, um meio ativo, e a cavidade óptica. O sistema de bombeio é a fonte que fornecerá energia para que as excitações, e como consequência, as emissões aconteçam, ela pode variar de descarga elétrica, reações químicas até outras fontes laser. O meio ativo é constituído pelo material capaz de sofrer emissão estimulada, podendo

ser um sólido, líquido ou um gás. A cavidade óptica é o principal mecanismo de *feedback* para o laser convencional. Por meio dessa componente é criada a condição necessária para que a emissão estimulada aconteça. Ela consiste em dois espelhos paralelos, um completamente reflexivo e outro parcialmente reflexivo. Esse conjunto permite que os fótons circulem diversas vezes pelo meio ativo. Assim que a intensidade de emissão é amplificada, o espelho parcialmente reflexivo permitirá que um feixe de fóton escape da cavidade óptica, sendo este o feixe laser ^{104,105}.

Figura 21: Ilustração das componentes de um laser convencional



Fonte: A autora

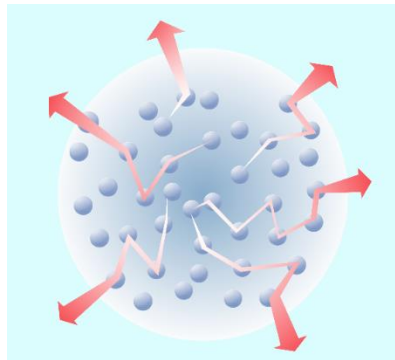
A inversão de população é o principal evento para que a emissão estimulada aconteça, assim é necessário que haja um fóton iniciador e que mais espécies estejam no estado excitado para que os ganhos compensem as perdas numa condição chamada de limiar laser (*laser threshold*) ^{106,107}. Nesse caso a taxa de bombeio deve ser suficientemente alta para que as perdas de intensidade por transmissão através do espelho parcialmente reflexivo não superem o ganho. Dessa maneira as espécies excitadas não terão tempo de decair espontaneamente antes que um fóton incidente a alcance promovendo a emissão estimulada ^{105,108,109}.

O material do meio ativo quando excitado produz um momento de dipolo capaz de interagir de forma ressonante com a radiação eletromagnética incidida, portanto, há uma intensificação do campo enquanto fatores como o vetor de onda e fase são preservados. A

interação entre a espécie excitada e a radiação eletromagnética incidida promove o decaimento de um fóton idêntico ao incidido, com mesma fase, direção, comprimento de onda, polarização e propagação ^{105,109}.

Um sistema de emissão laser sem cavidade óptica é objeto de interesse na comunidade científica. Nestes, os espalhamentos são gerados por irregularidades do meio ativo (**Figura 22**), e a radiação emitida acontece em todas as direções, já que esse sistema não apresenta a mesma coerência espacial dos lasers convencionais, estes são chamados de laser aleatório (*Random Laser*) ^{103,106,107,110}.

Figura 22: Ilustração do mecanismo de *feedback* de um laser aleatório



Fonte: Adaptado da referência ¹¹⁰

A primeira proposta veio de Letokhov em 1968 que afirmou que múltiplos espalhamentos levariam a uma amplificação da luz e conseqüentemente uma emissão laser ¹¹¹. Nesse modelo o meio ativo, que pode atuar como meio espalhador, absorve energia e é eletronicamente excitado. O fóton decaído da emissão espontânea é amplificado ao sofrer múltiplos espalhamentos e atravessar o longo caminho óptico da amostra gerados pelos defeitos no meio ^{107,110}.

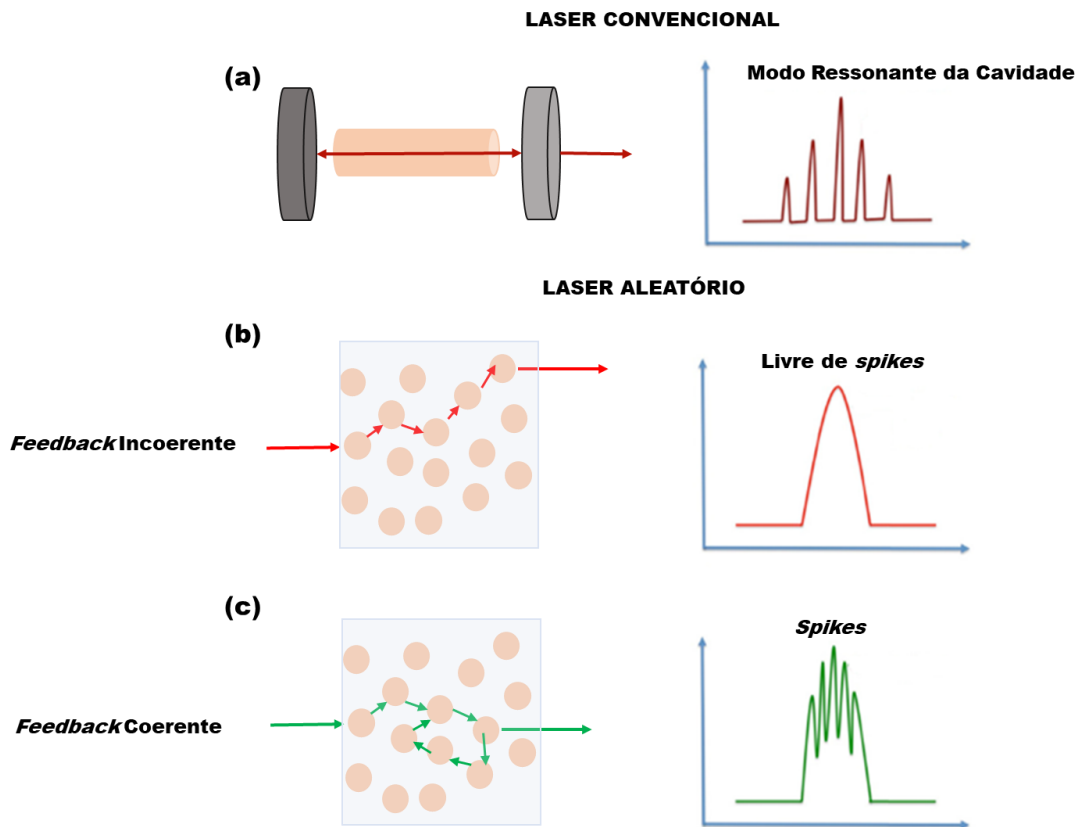
O fenômeno de espalhamento acontece quando a luz muda de direção, mas mantém sua amplitude após encontrar interferências no seu caminho óptico. No contexto laser é considerado o espalhamento elástico, onde há mudança de direção com conservação de energia. Ao considerar um meio espalhador constituído de átomos, a radiação eletromagnética será espalhada por esses átomos que agirão como dipolos elétricos. Devido as dimensões de espaçamento serem reduzidas frente ao comprimento de onda da radiação, o espalhamento

terá apenas a velocidade reduzida em comparação com as demais características do campo incidente, e esse meio é chamado de homogêneo. Contudo, o contrário também é válido, meios onde as dimensões de caminho não são proporcionais ao comprimento de onda são ditas como não-homogênea^{108,112}.

Assim, as propriedades de espalhamento estão diretamente relacionadas com tamanho, morfologia e composição do meio espalhador. Quando o tamanho das partículas é muito menor que o comprimento de onda da radiação incidente dá-se o nome de espalhamento Rayleigh^{106,108,112}, onde o campo elétrico da radiação incidente cria um dipolo elétrico na partícula carregada espalhando a luz. Contudo, quando o tamanho das partículas é comparável com o comprimento de onda da radiação incidente, e a morfologia das partículas puder ser resumida em esferas, o modelo de espalhamento mais próximo é o Mie^{106,108}.

Diferente do observado no laser convencional, o mecanismo de *feedback* em laser aleatório pode ser dado de duas maneiras: *Feedback* Incoerente, quando o comprimento do espalhamento (L) é maior que o caminho livre que o fóton percorre (l_s), em contrapartida é maior que o comprimento de onda de emissão (λ) - ($\lambda < l_s < L$). Apenas parte dos fótons amplificados retornam para o material, assim é removida qualquer tipo de ressonância espacial. Já no *Feedback* Coerente, o caminho livre que o fóton percorre é da mesma magnitude que o comprimento de onda de excitação ($l_s \approx \lambda$), os fótons são aprisionados na estrutura desordenada e caminham em ciclos fechados, o que gera efeitos de interferência que são observados na forma de picos (*spikes*) finos no espectro de emissão (**Figura 23**)^{106,113}.

Figura 23: Princípios de feedback de (a) laser convencional com espectro de emissão com picos referente a soa modos ressonante da cavidade (b) laser aleatório com feedback incoerente e espectro de emissão livre de spikes (c) laser aleatório com feedback coerente e espectro de emissão com a presença de spikes



Fonte: Adaptado da referência ¹⁰⁶

Nos modelos de laser aleatório, o meio ativo pode ser constituído de duas diferentes formas: na primeira uma única espécie é responsável pelo espalhamento e emissão, assim o meio ativo é constituído de apenas um material; no segundo modelo partículas espalhadoras são incorporadas ao meio de ganho, deste modo, o meio ativo contém mais de um elemento ¹⁰⁵.

Se para a emissão estimulada acontecer os ganhos precisam superar as perdas, e a amplificação depende do tempo que a luz fica confinada, nos laser aleatório o tamanho e morfologia das partículas envolvidas influenciam no ganho do sistema. Ou seja, sistemas com partículas maiores e morfologia que auxilie o aprisionamento dos fótons, como o caso de materiais porosos, podem facilitar a condição em que o ganho seja maior que a perda.

Os efeitos de espalhamento para a amplificação da luz podem ser melhorados com a inserção de nanopartículas metálicas junto ao material emissor, já que possuem uma alta seção de choque de espalhamento, quando comparadas com partículas dielétricas de mesma dimensão, como ZnO, TiO₂ ou GaP, devido ao alto índice de refração. Além disso, a produção de um campo elétrico nas proximidades da superfície das partículas, causado pelo

efeito do plasmon de ressonante de superfície (PRS) aumenta o confinamento da luz o que gera maiores ganhos ópticos. As propriedades de espalhamento das partículas metálicas são dependentes do tamanho e da morfologia, usando o método de síntese adequado esses fatores podem ser facilmente modificados e os efeitos de espalhamento melhorados. A excitação desses materiais acontece na região de PRS da NP e gera um *feedback* plasmônico com valores de limiar laser menores em comparação ao centro emissor isolado, dessa forma, esses materiais são conhecidos como laser aleatório plasmônico ¹¹⁴⁻¹¹⁶.

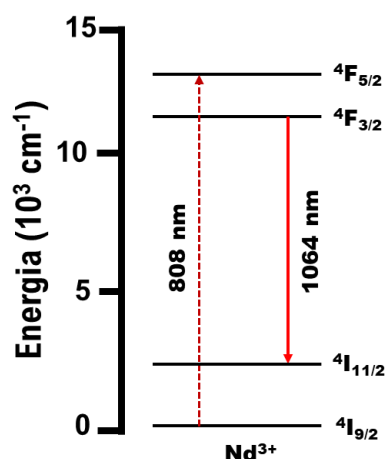
Devido a ampla possibilidade de constituintes do meio ativo, dispensável exigência de um cristal óptico de alta qualidade, bem como a ausência de cavidade óptica, os lasers aleatórios possuem a vantagem de ser um sistema de mais baixo custo e com a possibilidade de controle e variedade do tamanho e forma ^{110,117}.

De maneira geral dispositivos laser são descritos na literatura para diversas aplicações como em cirurgias médicas ^{118,119}, odontologia ¹²⁰, engenharia industrial ^{121,122}, aeroespacial ^{123,124}, sensores ^{125,126}, comunicação ^{127,128} e possuem tamanho que variam de um fio de cabelo até centenas de metros, comprimento de onda de emissão que cobrem desde os raios X até a região de micro-ondas ¹⁰³.

Os meios ativos para emissão laser podem ser retratados em seus mais diferentes estados físicos, na forma gasosa, como o CO₂ ¹²⁹, líquida como corantes ^{130,131} e no estado sólido como semicondutores ^{132,133}, nanopartículas metálicas ¹³⁴, monocristais ^{135,136} ou nanopartículas ¹³⁷.

Escolher um bom meio ativo é essencial para se obter um material mais eficiente. Quando se trata de laser no estado sólido, os íons lantanídeos chamam atenção devido as suas propriedades espectroscópicas como um rico diagrama de níveis eletrônicos e estados excitados com longo tempo de vida. Dentre os lantanídeos, o íon Nd³⁺ é amplamente estudado por possuir baixa energia de limiar laser e alta eficiência em diferentes matrizes ¹⁰³. Considerado um sistema de quatro níveis, a excitação acontece usualmente por meio do bombeio de uma fonte com comprimento de onda 808 nm referente a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ um decaimento não-radiativo popula o nível $^4F_{3/2}$ de onde parte a emissão laser (1064 nm) até o nível $^4I_{11/2}$ ¹³⁸ (**Figura 24**).

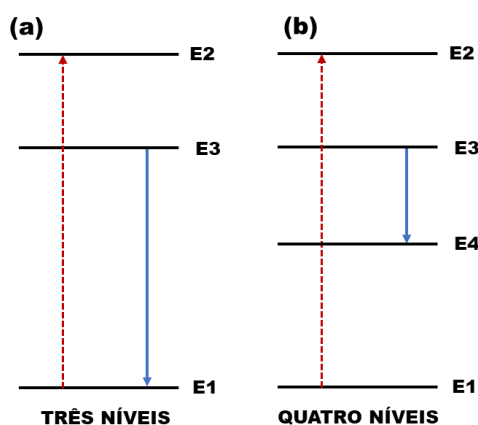
Figura 24: Níveis eletrônicos do Nd³⁺ envolvidos na emissão laser a partir da excitação em 808 nm



Fonte: A autora

Esse sistema possui uma vantagem em relação aos lasers com sistemas de três níveis, onde o nível inferior da emissão laser é o estado fundamental E1. Enquanto isso no sistema de quatro níveis o nível inferior não é o estado fundamental do íon e sim um nível metaestável intermediário E4 (*Figura 25*). Desta forma, na posição de equilíbrio térmico a população do nível inferior da emissão E4 é muito baixa em relação ao estado fundamental E1, assim a inversão de população é mais facilmente alcançada com menores potências de bombeio ¹³⁸.

Figura 25: Comparação entre os níveis eletrônicos envolvidos num sistema laser (a) de três níveis e (b) de quatro níveis



Fonte: A autora

1.7. Materiais Compósitos

Materiais compósitos são aqueles formados a partir de dois ou mais componentes produzindo um material único que explore as propriedades específicas de seus componentes e

ainda produza outras características que não poderiam ser alcançadas por seus componentes individualmente ¹³⁹. São amplamente explorados nas indústrias automobilísticas, aeroespacial e engenharia civil, utilizados devido as suas características físico-químicas, como, por exemplo, rigidez, resistência mecânica ou temperatura, densidade, entre outras. ^{140,141}

Uma das partes constituintes dos materiais compósitos é a matriz, e ela tem a função de proteger, distribuir tensão e fornecer forma ao material final. Já o material de reforço tem como objetivo fornecer as propriedades mecânicas e reforçar a matriz. Eles podem ser classificados em três categorias: compósitos de matriz polimérica (PMC), compósito de matriz metálica (MMC) e compósito de matriz cerâmica (CMC) ¹⁴¹.

Dentro dos PMC há duas possibilidades de matrizes, os polímeros termofixos e os polímeros termoplásticos. O termofixos são polímeros constituídos de uma cadeia orgânica altamente reticulada e que permanecerem rígidos quando aquecidos, são bastante resistentes e tem baixa ductibilidade. Dentre os mais utilizados estão as resinas epóxi e as resinas de poliéster na produção de artigos como vigas, caixas d'água, produtos esportivos, peças estruturais para automóveis e barcos ^{140,141}.

Os termoplásticos são polímeros constituídos de cadeias lineares flexíveis e que se entrelaçam por meio de ligações fracas que amolecem quando aquecidos. Eles possuem uma ductibilidade elevada, maior viscosidade e são facilmente moldáveis, o que faz esses polímeros serem recicláveis. Dentre os mais utilizados estão a poliamida, as poliolefinas, poliacrílicos e polivinílicos ^{140,141}.

Os MMC são usados quando alta condutividade térmica ou elétrica é exigida, além disso, são altamente resistentes, superando os PMC, e não são transparentes a luz, sendo amplamente aplicados na área de construção civil, automobilística e aeroespacial. Os metais mais utilizados são alumínio, titânio e magnésio. Contudo, o alto custo de produção e dificuldade de processamento condicionam o uso desses materiais ¹⁴¹.

Os CMC são conhecidos por sua alta resistência térmica, baixa reatividade e condução térmica em relação aos metais, e em sua maioria são isolantes térmicos. As matrizes mais comuns são alumina, carbetos de silício, fibra de carbono ¹⁴¹.

Além dos compósitos sintéticos também é possível trabalhar com compósitos naturais, de origem animal ou vegetal, que além de fornecer características própria aos materiais, como alta flexibilidade, baixa densidade, porosidade, biocompatibilidade e baixo custo de produção, também os tornam renováveis. Dentre os materiais utilizados estão os compostos naturais

como celulose, cânhamo, quitosana, fibras de bambu e de coco, e ácido polilático (PLA) ¹⁴²⁻¹⁴⁴

Em nosso grupo de pesquisa existem trabalhos envolvendo compósito a base de fibroína, que confere transparência, flexibilidade e suporte natural, com partículas luminescentes de YAG: Yb³⁺/Tm³⁺, que apresentam emissão na região do azul por meio de processos de conversão ascendente de energia, mostrando potencial resultado para aplicação fotônica ¹⁴⁵.

Fundamentando nos conceitos apresentados aqui, este trabalho buscou novas rotas sintéticas para a matriz de alumino borato de ítrio – YAB – bem como o estudo estrutural e espectroscópico apresentado por cada rota sintética. Sendo os YAB matrizes hospedeiras com alto índice de refração, estabilidade física e que permite um alto grau de dopagem, os materiais foram dopados com íon Nd³⁺ para o estudo da emissão laser aleatório e os processos de PA. Além disso, materiais compósitos a base de poli(metilmetaacrilato), um termoplástico de alta resistência mecânica, transparente e de baixo custo, e partículas de YAB:Nd³⁺, bem como, sistemas obtidos a partir de partículas de YAB:Nd³⁺ decoradas com nanopartículas de ouro e prata foram sintetizadas, a fim de avaliar a resposta frente aos processo de PA e laser aleatório.

A conversão ascendente de energia e a resposta termométrica também foram estudadas nas matrizes dopadas com Er³⁺ e o par Yb³⁺/Er³⁺.

2. Conclusões

Com base nos estudos já publicados sobre a matriz e com os resultados apresentados nesse trabalho, foi possível inferir que a obtenção da matriz de YAB acontece durante o tratamento térmico, por meio da reação entre os intermediários YBO₃ e Al₄B₂O₉, tanto para a síntese de Pc, descrita anteriormente na literatura, quando para as sínteses Pp e Sv, aqui propostas, com temperaturas de cristalização em 836 °C e 967 °C e que terminam em 1150 °C.

Os resultados mostraram que foi possível sintetizar com sucesso as matrizes de YAB por uma nova rota sintética, a precipitação com ureia. Os materiais obtidos por essa via apresentaram boa cristalinidade e uma pureza comparada aos sintetizados pelo método Pechini. A segunda proposta de síntese, Sv, se mostrou ineficiente para obtenção do YAB, apresentando baixa cristalinidade e alta quantidade de fases espúrias, evidenciando uma

incompleta reação entre os intermediários YBO_3 e $\text{Al}_4\text{B}_3\text{O}_9$ para a formação do material final. A matriz apresentou uma boa inserção dos íons lantanídeos, suportando altas concentrações de dopantes. Com o alto grau de inserção de íons Nd^{3+} na matriz foi notado a formação de uma solução sólida com o deslocamento dos planos de difração para menores valores de 2θ , mostrando que com altas dopagens não há uma mudança de estrutura cristalina e nem formação de fase secundária.

As técnicas de espectroscopias vibracionais ajudaram a identificar os grupos BO_3^{3-} e BO_4 na matriz. Os espectros de FTIR mostraram bandas referente aos estiramentos do grupo BO_3^{3-} atribuídos as simetrias C_2 e D_3 . Já para as análises Raman dois perfis foram observados. Para as amostras dopadas com Nd^{3+} , quando excitadas com laser em 633 nm foi notado apenas bandas entre 1100 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} referentes a BO_3^{3-} e BO_4 . Para as amostras de Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (com excitação em 785 nm) foi possível constatar bandas de estiramento dos grupos BO_3^{3-} na região entre 200 cm^{-1} e 500 cm^{-1} quanto bandas referentes ao estiramento da ligação $\text{O}_3\text{-Ln}^{3+}$, possibilitando uma caracterização mais ampla do material.

As micrografias mostraram partículas com tamanhos irregulares e sem morfologia definida para todas as sínteses, sendo a síntese Sv a menos uniforme. Os tamanhos médios das partículas variaram de 300 nm para Pp, 500 nm para Pc e 600 nm para Sv.

A caracterização espectroscópica iniciada com a análise de reflectância difusa mostrou, além das bandas compatíveis com as absorções dos íons Ln^{3+} , banda alargada na região do UV referentes a vacâncias de oxigênio e absorções dos grupos BO_3^{3-} . Para as amostras dopadas com Er^{3+} , além das transições em alta energia referente as absorções do grupo BO_3^{3-} , transições referentes as absorções do nível fundamental para níveis excitados foram observadas. A absorção na região 980 nm se intensificou com a inserção do íon Yb^{3+} , devido a elevada seção de choque a absorção desse elemento nessa região. Além disso, diferindo das dopagens com os outros íons lantanídeos, uma banda intensa em mais alta energia referente a transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ foi observada.

Para as análises de luminescência, as matrizes dopadas com Nd^{3+} apresentaram espectros com boa resolução e com bandas compatíveis com as transições do íon. Com o aumento da concentração de Nd^{3+} , um deslocamento espectral para maiores comprimento de onda para a emissão em 1064 nm foi observado devido a mudanças no ambiente sentidas pelo íon. Para as matrizes dopadas com Er^{3+} os espectros exibiram um perfil pouco resolvido e com

baixa intensidade. Com a inserção dos íons Yb^{3+} houve uma melhora significativa do perfil espectral, em especial aos espectros de excitação e de emissão da banda em torno de 980 nm.

Análises de laser aleatório dos pós puros confirmaram emissão laser com *feedback* não-ressonante para os materiais obtidos por Pc e Pp por meio da intensificação das emissões, alteração dos valores de FWHM e diminuição do tempo de vida do estado excitado ocasionados pela mudança de regimento de emissão espontânea para emissão estimulada. A síntese Pc apresentou emissão laser para amostra de menor dopagem até as mais concentradas - 10% a 80% - enquanto para Pp o mesmo resultado não foi observado - 20% a 80%. Um maior tamanho de partícula e porosidade apresentada pelas amostras obtidas por Pc justificam esse resultado. O aumento na concentração de Nd^{3+} diminuiu os valores de limiar laser das amostras, além disso houve um deslocamento para a região do vermelho no comprimento de onda máximo de emissão com o aumento da dopagem, ocasionado pela mudança de ambiente cristalino do Nd^{3+} .

Os compósitos de YAB+PMMA foram obtidos com efetividade por meio das fibras ocas e os pós preparados. Filmes transparentes também foram obtidos usando os *pallets* de PMMA como precursor. Contudo, esses materiais não apresentaram emissão laser aleatório de maneira satisfatória, justificado pelo formato dos compósitos e concentração das partículas no filme.

A decoração dos YAB: Nd^{3+} com nanopartículas metálicas usando a síntese de jato de plasma foi efetiva e com rápido tempo de síntese. Os tamanhos obtidos para as NP de ouro variaram entre 10 nm e 30 nm enquanto para as NP de prata foi de 10 nm a 100 nm. As micrografias das amostras decoradas mostraram uma maior quantidade de AgNP depositadas sob as partículas de YAB. Esse fator foi determinante para os resultados obtidos nas análises de laser aleatório e fotoavalanche.

As emissões laser aleatório com as partículas decoradas não mostraram grandes aperfeiçoamento com a inserção de AgNP, principalmente em baixa concentração de Nd^{3+} , pela exploração do efeito de PRS. Medidas da intensidade da luz retroespalhada mostraram que as NP não alteraram o livre caminho médio dos fótons no meio. Dentre as diferentes, a que mostrou maior alteração em valores de limiar laser e intensidade de emissão foi a amostra YNdPc8 Au, e dentre os diferentes comprimentos de onda de excitação o que melhor beneficiou a análise foi 748 nm, mais próximo a banda de absorção de PRS das partículas de ouro. Resultados adicionais mostraram que a inserção das NP promove uma melhora nos

processos de conversão ascendente de energia, em especial para as partículas de prata, que estão em maior concentração na superfície do YAB, intensificando as emissões no visível dificultando a inversão de população necessária para a emissão laser aleatório.

O estudo de conversão ascendente de energia por processo de *PA-like* mostrou que a inserção das NP aumenta significativamente a temperatura local, e a intensidade das emissões, em especial em 750 nm, 600 nm e 810 nm. Contudo, um comportamento de limiar característico de processo *PA-like* puro só foi observado para a amostra NdABPc. Mostrando que a concentração de Nd^{3+} é um fator determinante para o processo, já que favorece os mecanismos de CR. Enquanto isso a amostra NdABPc Au apresentou um comportamento misto de *PA-like* e processo Anti-Stokes. O aumento significativo da temperatura com a inserção das NP, especialmente as partículas de AgNP, levou a uma excitação térmica para níveis de maiores energia, além disso promoveu uma maior população do nível $^4\text{I}_{11/2}$ evitando que o material fosse transparente a excitação, um dos principais fatores para se alcançar um processo de PA.

As amostras dopadas com Er^{3+} se mostraram ineficiente para o processo de conversão ascendente de energia devido à alta energia de fônon da matriz e a baixa seção de choque de absorção dos íons Er^{3+} em 980 nm. Contudo, co-dopando a matriz com o par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ foi possível observar um perfil típico de conversão ascendente de energia com o aumento da potência de excitação, mesmo com baixa luminescência a olho nu. O perfil espectral das amostras variou devido a concentração de íons Yb^{3+} , sendo a amostra YYbErPp1 a que apresentou menor intensidade e não atingiu baixas potências de excitação. Usando os cálculos da Lei de Potência foi possível determinar o número de fótons envolvido no processo que foi de 2 para as transições na região do verde e 1,5 para a transição na região do vermelho.

A constatação da conversão ascendente de energia possibilitou que a amostra YYbErPp3 fosse testada para aplicação termométrica. O resultado mostrou uma resposta linear em altas temperaturas, assim como para as amostras dopadas com Nd^{3+} , com sensibilidade térmica de $0,79\% \text{K}^{-1}$ na temperatura de 323 K. os resultados foram condizentes aos reportados na literatura para matrizes de borato.

Como conclusão tem-se que um estudo sobre novas metodologias de síntese para a matriz, produção de compósitos e partículas decoradas, bem como o estudo dos processos de conversão ascendente de energia tanto para Nd^{3+} como o par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, aplicação em laser aleatório e termométrica foi cumprida por esse projeto. Entretanto algumas análises e estudos

ainda podem ser realizadas a fim de complementar os resultados aqui obtidos e os já encontrados na literatura, como um estudo mais aprofundado sobre a estrutura da matriz por meio de análises de RMN; modificação no preparo dos compósitos de YAB+PMMA e filmes de PMMA, a fim de se observar emissões laser aleatório; análises do tempo de vida do estado excitado das matrizes dopadas com Er^{3+} e $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ para cálculos de rendimento quântico.

Ainda estão em andamento, em parceria com o grupo de coordenado pelo Prof. Dr. Anderson S. L. Gomes o estudo de emissão fotoacústica das partículas de YAB: Er^{3+} , além da continuação do estudo do efeito termométrico das partículas dopadas com Nd^{3+} e decoradas com NP metálicas em parceria com o grupo de física coordenado pelo Prof. Dr. André L. Moura.

3. Referências Bibliográficas

1. Feldmann, C., Jüstel, T., Ronda, C. R. & Schmidt, P. J. Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. *Adv Funct Mater* **13**, 511–516 (2003).
2. Buffa, M., Carturan, S., Debije, M. G., Quaranta, A. & Maggioni, G. Dye-doped polysiloxane rubbers for luminescent solar concentrator systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **103**, 114–118 (2012).
3. Bailey, S. T. *et al.* Optimized excitation energy transfer in a three-dye luminescent solar concentrator. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, 67–75 (2007).
4. Hao, Chen, Zhou, Zhang & Xu. Recent Progress in Metal–Organic Framework (MOF) Based Luminescent Chemodosimeters. *Nanomaterials* **9**, 974 (2019).
5. Zhou, H., Han, J., Cuan, J. & Zhou, Y. Responsive luminescent MOF materials for advanced anticounterfeiting. *Chemical Engineering Journal* **431**, 134170 (2022).
6. Bhargava, R. N., Gallagher, D. & Welker, T. Doped nanocrystals of semiconductors - a new class of luminescent materials. *J Lumin* **60–61**, 275–280 (1994).

7. Bronstein, N. D. *et al.* Luminescent Solar Concentration with Semiconductor Nanorods and Transfer-Printed Micro-Silicon Solar Cells. *ACS Nano* **8**, 44–53 (2014).
8. Xie, H.-Y. *et al.* Luminescent CdSe-ZnS quantum dots as selective Cu²⁺ probe. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **60**, 2527–2530 (2004).
9. Wu, X., Tian, F., Zhao, J. X. & Wu, M. Evaluating pharmacokinetics and toxicity of luminescent quantum dots. *Expert Opin Drug Metab Toxicol* **9**, 1265–1277 (2013).
10. Liu, R. *et al.* Luminescent properties and structure of Dy³⁺ doped germanosilicate glass. *J Lumin* **226**, 117378 (2020).
11. Hu, S., Dong, Y., Yang, J., Liu, J. & Cao, S. Simultaneous synthesis of luminescent carbon nanoparticles and carbon nanocages by laser ablation of carbon black suspension and their optical limiting properties. *J. Mater. Chem.* **22**, 1957–1961 (2012).
12. Zhou, C., Yang, S., Liu, J., Yu, M. & Zheng, J. Luminescent gold nanoparticles: A new class of nanoprobes for biomedical imaging. *Exp Biol Med* **238**, 1199–1209 (2013).
13. Schweizer, S. *et al.* Lanthanide-doped glasses as frequency-converter for high-power LED applications. *Opt Mater (Amst)* **88**, 74–79 (2019).
14. Sreena, T. S., Prabhakar Rao, P., Raj, A. K. V. & Aju Thara, T. R. Exploitation of Eu³⁺ red luminescence through order–disorder structural transitions in lanthanide stannate pyrochlores for warm white LED applications. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 24287–24299 (2018).
15. Jianren Lu, J. L. *et al.* Nd³⁺:Y₂O₃ Ceramic Laser. *Jpn J Appl Phys* **40**, L1277 (2001).
16. Taira, T. Ceramic YAG lasers. *C R Phys* **8**, 138–152 (2007).
17. van der Ende, B. M., Aarts, L. & Meijerink, A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 11081 (2009).
18. Lian, H. *et al.* Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells. *Energy* **57**, 270–283 (2013).
19. Ebendorff-Heidepriem, H. *et al.* Properties of Er³⁺-doped glasses for waveguide and fiber lasers. in (ed. Jiang, S.) 29 (2000). doi:10.1117/12.382861.
20. Rao, H. *et al.* High power YAG/Nd:YAG/YAG ceramic planar waveguide laser. *Laser Phys Lett* **14**, 045801 (2017).
21. Chen, X., Yao, W., Wang, Q. & Wu, W. Designing Multicolor Dual-Mode Lanthanide-Doped NaLuF₄/Y₂O₃ Composites for Advanced Anticounterfeiting. *Adv Opt Mater* **8**, 1901209 (2020).
22. Kumar, P., Nagpal, K. & Gupta, B. K. Unclonable Security Codes Designed from Multicolor Luminescent Lanthanide-Doped Y₂O₃ Nanorods for Anticounterfeiting. *ACS Appl Mater Interfaces* **9**, 14301–14308 (2017).
23. Zhou, S. *et al.* Upconversion luminescence of NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ for temperature sensing. *Opt Commun* **291**, 138–142 (2013).

24. Tan, M. *et al.* Accurate In Vivo Nanothermometry through NIR-II Lanthanide Luminescence Lifetime. *Small* **16**, 2004118 (2020).
25. Huang, P. *et al.* Lanthanide-Doped LiLuF₄ Upconversion Nanoprobes for the Detection of Disease Biomarkers. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 1252–1257 (2014).
26. Ranjan, S., Jayakumar, M. K. G. & Zhang, Y. Luminescent lanthanide nanomaterials: an emerging tool for theranostic applications. *Nanomedicine* **10**, 1477–1491 (2015).
27. Shen, J., Zhao, L. & Han, G. Lanthanide-doped upconverting luminescent nanoparticle platforms for optical imaging-guided drug delivery and therapy. *Adv Drug Deliv Rev* **65**, 744–755 (2013).
28. Chung, J. W., Gerelkhuu, Z., Oh, J. H. & Lee, Y.-I. Recent advances in luminescence properties of lanthanide-doped up-conversion nanocrystals and applications for bio-imaging, drug delivery, and optosensing. *Appl Spectrosc Rev* **51**, 678–705 (2016).
29. Shibu, E. S., Hamada, M., Murase, N. & Biju, V. Nanomaterials formulations for photothermal and photodynamic therapy of cancer. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **15**, 53–72 (2013).
30. Ranjan, S., Jayakumar, M. K. G. & Zhang, Y. Luminescent lanthanide nanomaterials: an emerging tool for theranostic applications. *Nanomedicine* **10**, 1477–1491 (2015).
31. Han, S., Deng, R., Xie, X. & Liu, X. Enhancing Luminescence in Lanthanide-Doped Upconversion Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 11702–11715 (2014).
32. Wang, F., Banerjee, D., Liu, Y., Chen, X. & Liu, X. Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy. *Analyst* **135**, 1839 (2010).
33. Wang, F. & Liu, X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chem Soc Rev* **38**, 976 (2009).
34. Maia, L. J. Q. *et al.* Elaboration and optimization of (Y,Er)Al₃(BO₃)₄ glassy planar waveguides through the sol-gel process. *Opt Mater (Amst)* **32**, 484–490 (2010).
35. García-Revilla, S. *et al.* Random laser performance of Nd_xY_{1-x}Al₃(BO₃)₄ laser crystal powders. *Opt Mater (Amst)* **34**, 461–464 (2011).
36. Leonyuk, N. I. *et al.* Crystal growth and laser properties of new RAl₃(BO₃)₄ (R = Yb, Er) crystals. *Opt Mater (Amst)* **30**, 161–163 (2007).
37. Li, J. *et al.* Thermal and laser properties of Yb:YAl₃(BO₃)₄ crystal. *J Cryst Growth* **250**, 458–462 (2003).
38. Ju, M. *et al.* Theoretical investigation of the electronic structure and luminescence properties for Nd_xY_{1-x}Al₃(BO₃)₄ nonlinear laser crystal. *J Mater Chem C Mater* **5**, 7174–7181 (2017).
39. Ballman, A. A. A new series of synthetic borates isostructural with the carbonate mineral huntite. *American Mineralogist* **47**, 1380–1383 (1962).

40. Földvári, I. *et al.* Growth and spectroscopic properties of Er:YAB single crystal. *Radiation Effects&Defects in Solids* **158**, 285–288 (2003).
41. Guimarães, V. F. *et al.* Controlled preparation of aluminum borate powders for the development of defect-related phosphors for warm white LED lighting. *Solid State Sci* **65**, 6–14 (2017).
42. Majchrowski, A., Cieslik, I., Jaroszewicz, L. R. & Kityk, I. v. Laser-induced, second-order optical susceptibilities of YAB:Cr³⁺ single crystals. *Philosophical Magazine* **92**, 2826–2834 (2012).
43. You, W. *et al.* The fluorescence properties of Yb³⁺ and Er³⁺ Co-doped YAl₃(BO₃)₄ powders prepared by sol-gel method. *Opt Spectrosc* **116**, 62–67 (2014).
44. Moura, A. L., Pincheira, P. I. R., Maia, L. J. Q., Gomes, A. S. L. & de Araújo, C. B. Two-color random laser based on a Nd³⁺ doped crystalline powder. *J Lumin* **181**, 44–48 (2017).
45. Kuvandikov, O. K. *et al.* Magnetic Properties of Rare-Earth Ferro- and Aluminoborates RM₃(BO₃)₄ (M = Fe OR Al and R = Y, Gd, Er, or Dy). *Russian Physics Journal* **56**, 1398–1402 (2014).
46. Scheel, H. J. Developments in crystal growth from high-temperature solutions. *Progress in Crystal Growth and Characterization* **5**, 277–290 (1982).
47. Teshima, K. *et al.* Application of Flux Method to the Fabrication of Ba₅Ta₄O₁₅, Sr₅Ta₄O₁₅, Sr₂Ta₂O₇, and BaTaO₂N Polycrystalline Films on Ta Substrates. *Cryst Growth Des* **17**, 1583–1588 (2017).
48. Liao, J., Lin, Y., Chen, Y., Luo, Z. & Huang, Y. Flux growth and spectral properties of Yb:YAB single crystal with high Yb³⁺ concentration. *J Cryst Growth* **267**, 134–139 (2004).
49. Dislich, H. Sol-gel: Science, processes and products. *J Non Cryst Solids* **80**, 115–121 (1986).
50. Mackenzie, J. D. Applications of the sol-gel process. *J Non Cryst Solids* **100**, 162–168 (1988).
51. Danks, A. E., Hall, S. R. & Schnepf, Z. The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater Horiz* **3**, 91–112 (2016).
52. Maia, L. J. Q., Ibanez, A., Ortega, L., Mastelaro, V. R. & Hernandez, A. C. Er:YAB nanoparticles and vitreous thin films by the polymeric precursor method. *Journal of Nanoparticle Research* **10**, 1251–1262 (2008).
53. Sontakke, A. D., Martin, L. I. D. J., Castaing, V., Viana, B. & Smet, P. F. Cathodoluminescence and microstructural analysis of amorphous yttrium-aluminum-borate luminescent powders. *J Lumin* **215**, 116669 (2019).
54. Ferrari, C. R., Baccia, M., Ibanez, A. & Hernandez, A. C. Thermal and structural investigation of Er:YAl₃(BO₃)₄ nanocrystalline powders. *J Therm Anal Calorim* **95**, 59–62 (2009).

-
55. Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Application*. (Wiley-VCH, 2001).
 56. Solé, J. G., Bausá, L. E. & Jaque, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. (Wiley, 2005). doi:10.1002/0470016043.
 57. Blasse, G. & Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials. Springer Handbooks* (Springer-Verlag, 1994). doi:10.1007/978-3-642-79017-1.
 58. Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord Chem Rev* **295**, 1–45 (2015).
 59. Sousa Filho, P. C. de, Lima, J. F. & Serra, O. A. From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials. *J Braz Chem Soc* (2015) doi:10.5935/0103-5053.20150328.
 60. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry. Lanthanide and Actinide Chemistry* (John Willey and Sons, Ltd, 2006).
 61. Sousa Filho, P. C. de & Serra, O. A. Rare Earths in Brazil: Historical Aspects, Production and PerspectiveS. *Quim Nova* **37**, (2014).
 62. Sousa Filho, P. C. de & Serra, O. A. Rare Earths in Brazil: Historical Aspects, Production and PerspectiveS. *Quim Nova* **37**, (2014).
 63. Cordier, D. J. Rare Earth Statistic and Information. *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries* (2023).
 64. Teixeira, J. C., Paganine, J., Guedes, S. & Brasil, T. Terras Raras: Estratégia para o Futuro. *Revista de Audiências públicas do Senado Federal* (2013).
 65. Huang, X., Han, S., Huang, W. & Liu, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 173–201 (2013).
 66. Wybourne, B. G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. (John Wiley & Sons Inc, 1965).
 67. Malta, O. L. & Carlos, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Quim Nova* **26**, 889–895 (2003).
 68. Malta, O. L. Lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions hypersensitive to the environment. *Mol Phys* **42**, 65–72 (1981).
 69. Jørgensen, C. K. & Reisfeld, R. Judd-Ofelt parameters and chemical bonding. *Journal of the Less Common Metals* **93**, 107–112 (1983).
 70. Dieke, G. H. & Crosswhite, H. M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *Appl Opt* **2**, 675 (1963).
 71. Peijzel, P. S., Meijerink, A., Wegh, R. T., Reid, M. F. & Burdick, G. W. A complete energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. *J Solid State Chem* **178**, 448–453 (2005).
 72. Wang, R. & Zhang, F. CHAPTER 1. Lanthanide-Based Near Infrared Nanomaterials for Bioimaging. in 1–39 (2016). doi:10.1039/9781782623939-00001.

-
73. Jüstel, T., Nikol, H. & Ronda, C. New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays. *Angewandte Chemie International Edition* **37**, 3084–3103 (1998).
 74. Wen, S. *et al.* Advances in highly doped upconversion nanoparticles. *Nat Commun* **9**, 2415 (2018).
 75. Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J Chem Phys* **21**, 836–850 (1953).
 76. Auzel, F. History of upconversion discovery and its evolution. *J Lumin* **223**, 116900 (2020).
 77. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem Rev* **104**, 139–174 (2004).
 78. Kumar, G. A., De la Rosa, E. & Desirena, H. Radiative and non radiative spectroscopic properties of Er³⁺ ion in tellurite glass. *Opt Commun* **260**, 601–606 (2006).
 79. Zhang, H. X. *et al.* Visible up-conversion luminescence in Er³⁺:BaTiO₃ nanocrystals. *Opt Mater (Amst)* **15**, 47–50 (2000).
 80. Liang, L., Qin, X., Zheng, K. & Liu, X. Energy Flux Manipulation in Upconversion Nanosystems. *Acc Chem Res* **52**, 228–236 (2019).
 81. Xu, J. *et al.* All-in-One Theranostic Nanomedicine with Ultrabright Second Near-Infrared Emission for Tumor-Modulated Bioimaging and Chemodynamic/Photodynamic Therapy. *ACS Nano* **14**, 9613–9625 (2020).
 82. Hemmer, E. *et al.* In vitro and in vivo investigations of upconversion and NIR emitting Gd₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺ nanostructures for biomedical applications. *J Mater Sci Mater Med* **23**, 2399–2412 (2012).
 83. Mai, H.-X., Zhang, Y.-W., Sun, L.-D. & Yan, C.-H. Highly Efficient Multicolor Up-Conversion Emissions and Their Mechanisms of Monodisperse NaYF₄:Yb,Er Core and Core/Shell-Structured Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 13721–13729 (2007).
 84. Naccache, R., Vetrone, F., Speghini, A., Bettinelli, M. & Capobianco, J. A. Cross-Relaxation and Upconversion Processes in Pr³⁺ Singly Doped and Pr³⁺Yb³⁺ Codoped Nanocrystalline Gd₃Ga₅O₁₂: The Sensitizer/Activator Relationship. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 7750–7756 (2008).
 85. Balda, R., Fernández, J., Mendioroz, A., Voda, M. & Al-Saleh, M. Infrared-to-visible upconversion processes in Pr³⁺Yb³⁺ -codoped KPb₂C₁₅. *Phys Rev B* **68**, 165101 (2003).
 86. Liu, M., Wang, S. W., Zhang, J., An, L. Q. & Chen, L. D. Upconversion luminescence of Y₃Al₅O₁₂ (YAG):Yb³⁺, Tm³⁺ nanocrystals. *Opt Mater (Amst)* **30**, 370–374 (2007).
 87. Zhao, C. *et al.* Li⁺ ion doping: an approach for improving the crystallinity and upconversion emissions of NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ nanoparticles. *Nanoscale* **5**, 8084 (2013).

-
88. Martín-Rodríguez, R. & Meijerink, A. Infrared to near-infrared and visible upconversion mechanisms in LiYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺. *J Lumin* **147**, 147–154 (2014).
 89. Martín, I. R., Rodríguez, V. D., Lavín, V. & Rodríguez-Mendoza, U. R. Upconversion dynamics in Yb³⁺–Ho³⁺ doped fluorindate glasses. *J Alloys Compd* **275–277**, 345–348 (1998).
 90. Joubert, M.-F. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. *Opt Mater (Amst)* **11**, 181–203 (1999).
 91. Gatch, D. B., Dennis, W. M. & Yen, W. M. Photon avalanche effect in LaCl₃Pr³⁺. *Phys Rev B* **62**, 10790–10796 (2000).
 92. Chadeyron, G. *et al.* Violet Upconverted Luminescence via Photon-Avalanche Pumping in Monoclinic LiKYF₅:Nd³⁺ Single-Centered Laser Crystals. *physica status solidi (a)* **171**, 597–604 (1999).
 93. Brites, C. D. S., Balabhadra, S. & Carlos, L. D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. *Adv Opt Mater* **7**, 1801239 (2019).
 94. Brites, C. D. S., Millán, A. & Carlos, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. in 339–427 (2016). doi:10.1016/bs.hpre.2016.03.005.
 95. Jaque, D. & Vetrone, F. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale* **4**, 4301 (2012).
 96. Brites, C. D. S. *et al.* Thermometry at the nanoscale. *Nanoscale* **4**, 4799 (2012).
 97. Bednarkiewicz, A., Marciniak, L., Carlos, L. D. & Jaque, D. Standardizing luminescence nanothermometry for biomedical applications. *Nanoscale* **12**, 14405–14421 (2020).
 98. Wang, X. *et al.* Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors. *RSC Adv* **5**, 86219–86236 (2015).
 99. Balabhadra, S., Debasu, M. L., Brites, C. D. S., Ferreira, R. A. S. & Carlos, L. D. Upconverting Nanoparticles Working As Primary Thermometers In Different Media. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 13962–13968 (2017).
 100. Pandey, A., Rai, V. K., Kumar, V., Kumar, V. & Swart, H. C. Upconversion based temperature sensing ability of Er³⁺–Yb³⁺codoped SrWO₄: An optical heating phosphor. *Sens Actuators B Chem* **209**, 352–358 (2015).
 101. Pugina, R. S. *et al.* Silk fibroin-Yb³⁺/Er³⁺:YAG composite films and their thermometric applications based on up-conversion luminescence. *Polymer (Guildf)* **241**, 124541 (2022).
 102. Silva, D. L., Pugina, R. S. & Almeida Caiut, J. M. Green, red, and near-infrared up-conversion emission of NaY(MoO₄)₂:Er³⁺ submicrometric particles obtained by one-step synthesis, and its thermometric application. *J Lumin* **243**, 118639 (2022).
 103. Noginov, M. A. *Solid-State Random Lasers*. (Springer, 2005).
 104. Renk, K. F. *Basics of Laser Physics*. (Springer International Publishing, 2017). doi:10.1007/978-3-319-50651-7.

-
105. Wiersma, D. S. *Light in Strongly Scattering and Amplifying Random Media*. (Universiteit van Amsterdam, 1995).
 106. Luan, F. *et al.* Lasing in nanocomposite random media. *Nano Today* **10**, 168–192 (2015).
 107. Cao, H. Lasing in random media. *Waves Random Media* **13**, (2003).
 108. van Soest, G. *Experiments on random lasers*. (Universiteit van Amsterdam, 2001).
 109. Kamil, N. A. I. M. *et al.* Principles and characteristics of random lasers and their applications in medical, bioimaging and biosensing. in 020017 (2020). doi:10.1063/1.5142109.
 110. Wiersma, D. The smallest random laser. *Nature* **406**, 133–135 (2000).
 111. Letokhov, V. S. Generation of Light by a Scattering Medium with Negative Resonance Absorption. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* **26**, 835 (1968).
 112. Kuzmany, H. *Solid-State Spectroscopy*. (Springer Berlin Heidelberg, 2009). doi:10.1007/978-3-642-01479-6.
 113. Cao, H. Review on latest developments in random lasers with coherent feedback. *J Phys A Math Gen* **38**, 10497–10535 (2005).
 114. Meng, X., Fujita, K., Murai, S. & Tanaka, K. Coherent random lasers in weakly scattering polymer films containing silver nanoparticles. *Phys Rev A (Coll Park)* **79**, 053817 (2009).
 115. Meng, X., Fujita, K., Zong, Y., Murai, S. & Tanaka, K. Random lasers with coherent feedback from highly transparent polymer films embedded with silver nanoparticles. *Appl Phys Lett* **92**, 201112 (2008).
 116. Li, S. *et al.* Plasmonic random lasing in polymer fiber. *Opt Express* **24**, 12748 (2016).
 117. Wiersma, D. S. The physics and applications of random lasers. *Nat Phys* **4**, 359–367 (2008).
 118. Azadgoli, B. & Baker, R. Y. Laser applications in surgery. *Ann Transl Med* **4**, 452–452 (2016).
 119. Ossoff, R. H. *et al.* Clinical applications of lasers in otolaryngology—head and neck surgery. *Lasers Surg Med* **15**, 217–248 (1994).
 120. Walsh, L. The current status of laser applications in dentistry. *Aust Dent J* **48**, 146–155 (2003).
 121. Huang Junyuan, 黄俊媛 *et al.* Applications of Laser Surface Treatment Technologies in Petroleum Machinery. *Laser & Optoelectronics Progress* **56**, 060005 (2019).
 122. Padmanabham, G. & Bathe, R. Laser Materials Processing for Industrial Applications. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences* **88**, 359–374 (2018).

-
123. Watkins, K. G. *et al.* Laser Forming of Aerospace Alloys. in (2001). doi:10.4271/2001-01-2610.
 124. Affan Ahmed, S., Mohsin, M. & Zubair Ali, S. M. Survey and technological analysis of laser and its defense applications. *Defence Technology* **17**, 583–592 (2021).
 125. Lahcen, A. A. *et al.* Electrochemical sensors and biosensors using laser-derived graphene: A comprehensive review. *Biosens Bioelectron* **168**, 112565 (2020).
 126. Liu, X. & He, R. Application of Laser Sensor in Urban Vehicle Type Detection. *Tehnicki vjesnik - Technical Gazette* **25**, (2018).
 127. Ding Ye, 丁焯, Li Qiang, 李强, Li Jingyi, 李靖怡, Wang Lianfu, 王联甫 & Yang Lijun, 杨立军. Application of Ultrafast Lasers in the Manufacture of Passive Optical Waveguide Devices: A Review. *Chinese Journal of Lasers* **48**, 0802020 (2021).
 128. Lancry, M. & Poumellec, B. UV laser processing and multiphoton absorption processes in optical telecommunication fiber materials. *Phys Rep* **523**, 207–229 (2013).
 129. Sobolev, N. N. & Sokovikov, V. V. CO₂ Lasers. *Soviet Physics Uspekhi* **10**, 153–170 (1967).
 130. Shimamoto, K. I. Operation of Rhodamine 6G Dye Laser in Water Solution. *Jpn J Appl Phys* **34**, 3093 (1995).
 131. Sinha, S., Ray, A. K., Kundu, S., Sasikumar, S. & Dasgupta, K. Heavy-water-based solutions of rhodamine dyes: photophysical properties and laser operation. *Applied Physics B* **75**, 85–90 (2002).
 132. Eaton, S. W., Fu, A., Wong, A. B., Ning, C.-Z. & Yang, P. Semiconductor nanowire lasers. *Nat Rev Mater* **1**, 16028 (2016).
 133. Zhang, Q., Shang, Q., Su, R., Do, T. T. H. & Xiong, Q. Halide Perovskite Semiconductor Lasers: Materials, Cavity Design, and Low Threshold. *Nano Lett* **21**, 1903–1914 (2021).
 134. Sharifi, M. *et al.* Plasmonic gold nanoparticles: Optical manipulation, imaging, drug delivery and therapy. *Journal of Controlled Release* **311–312**, 170–189 (2019).
 135. Azkargorta, J. *et al.* Random Laser Action in Nd:YAG Crystal Powder. *Materials* **9**, 369 (2016).
 136. Délen, X. *et al.* Single crystal fiber for laser sources. in (eds. Clarkson, W. A. & Shori, R. K.) 934202 (2015). doi:10.1117/12.2081184.
 137. Pugina, R. S. *et al.* Nd³⁺:YAG microspheres powders prepared by spray pyrolysis: Synthesis, characterization and random laser application. *Mater Chem Phys* **269**, 124764 (2021).
 138. Wang, W. C., Zhou, B., Xu, S. H., Yang, Z. M. & Zhang, Q. Y. Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers. *Prog Mater Sci* **101**, 90–171 (2019).
 139. Caggiano, A. Machining of Fibre Reinforced Plastic Composite Materials. *Materials* **11**, 442 (2018).

-
140. Khosravani, M. R. Composite Materials Manufacturing Processes. *Applied Mechanics and Materials* **110–116**, 1361–1367 (2011).
 141. Teti, R. Machining of Composite Materials. *CIRP Annals* **51**, 611–634 (2002).
 142. Reddy, M. S. B., Ponnamma, D., Choudhary, R. & Sadasivuni, K. K. A Comparative Review of Natural and Synthetic Biopolymer Composite Scaffolds. *Polymers (Basel)* **13**, 1105 (2021).
 143. Milosevic, M., Valášek, P. & Ruggiero, A. Tribology of Natural Fibers Composite Materials: An Overview. *Lubricants* **8**, 42 (2020).
 144. Zimniewska, M., Myalski, J., Koziol, M., Mankowski, J. & Bogacz, E. Natural Fiber Textile Structures Suitable for Composite Materials. *Journal of Natural Fibers* **9**, 229–239 (2012).
 145. Pugina, R. S. & Caiut, J. M. A. Blue emission from silk fibroin-Yb³⁺/Tm³⁺:YAG films by up-conversion. *Mater Lett* **314**, 131866 (2022).
 146. Carreño, S. J. M. *et al.* Interplay between random laser performance and self-frequency conversions in Nd_xY_{1.00-x}Al₃(BO₃)₄ nanocrystals powders. *Opt Mater (Amst)* **54**, 262–268 (2016).
 147. Zhang, F. *et al.* Controllable synthesis and tunable luminescence of yttrium orthoborate microcrystals with multiform morphologies and dimensions. *J Lumin* **219**, 116890 (2020).
 148. Yin, X. *et al.* Synthesis and luminescent properties of uniform monodisperse YBO₃:Eu³⁺/Tb³⁺ microspheres. *CrystEngComm* **16**, 5543 (2014).
 149. Madarász, J., Beregi, E., Sztatisz, J., Földvári, I. & Pokol, G. Combined DTA and XRD Study of Sintering Steps Towards YAl₃(BO₃)₄. *J Therm Anal Calorim* **64**, 1059–1065 (2001).
 150. Beregi, E., Watterich, A., Kovács, L. & Madarász, J. Solid-state reactions in Y₂O₃:Al₂O₃:4B₂O₃ system studied by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction. *Vib Spectrosc* **22**, 169–173 (2000).
 151. Maia, L. J. Q. Síntese e caracterização de filmes finos do sistema Y₂O₃-Er₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃ para aplicação como amplificadores ópticos planares. *Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo* (2006).
 152. Dobretsova, E. A., Borovikova, E. Y., Boldyrev, K. N., Kurazhkovskaya, V. S. & Leonyuk, N. I. IR spectroscopy of rare-earth aluminum borates RAl₃(BO₃)₄ (R = Y, Pr-Yb). *Opt Spectrosc* **116**, 77–83 (2014).
 153. Mészáros, G., Sváb, E., Beregi, E., Watterich, A. & Tóth, M. Rietveld refinement for yttrium aluminum borates from neutron- and X-ray diffraction. *Physica B Condens Matter* **276–278**, 310–311 (2000).
 154. Chadeyron, G., El-Ghozzi, M., Mahiou, R., Arbus, A. & Cousseins, J. C. Revised Structure of the Orthoborate YBO₃. *J Solid State Chem* **128**, 261–266 (1997).

155. Lin, J., Sheptyakov, D., Wang, Y. & Allenspach, P. Structures and phase transition of vaterite-type rare earth orthoborates: A neutron diffraction study. *Chemistry of Materials* **16**, 2418–2424 (2004).
156. Noirault, S., Joubert, O., Caldes, M. T. & Piffard, Y. High-temperature form of neodymium orthoborate, NdBO₃. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* **62**, 228–230 (2006).
157. Levin, E. M., Roth, R. S. & Martin, J. B. Polymorphism of ABO₃ type rare earth borates. *Am Mineral* **46**, 1030–1055 (1961).
158. Galsin, J. S. Defects in Crystalline Solids. in *Solid State Physics* 513–537 (Elsevier, 2019). doi:10.1016/B978-0-12-817103-5.00023-2.
159. Nair, R. G. *et al.* Size induced modification of boron structural unit in YBO₃: Systematic investigation by experimental and theoretical methods. *RSC Adv* **6**, 64065–64071 (2016).
160. Solgi, S., Sasani Ghamsari, M., Tafreshi, M. J. & Karvane, R. Synthesis condition effects on the emission enhancement of YBO₃ powder. *Optik (Stuttg)* **218**, 165031 (2020).
161. Fedorov, P. P. Morphotropism of Rare-Earth Orthoborates RBO₃. *Journal of Structural Chemistry* **60**, 679–691 (2019).
162. Kovács, L., Beregi, E., Polgár, K. & Péter, Á. FTIR spectroscopy of borate crystals. *SPIE - The International Society for Optics and Photonics* **3724**, 256–259 (1999).
163. Borovikova, E. Y. *et al.* Vibrational spectra and factor group analysis of rare-earth chromium borates, RCr₃(BO₃)₄, with R = La-Ho. *Vib Spectrosc* **68**, 82–90 (2013).
164. Oreshonkov, A. S. *et al.* Structural , Electronic and Vibrational Properties of YA1₃(BO₃)₄. *Materials* **3**, 1–16 (2020).
165. Kurazhkovskaya, V. S., Borovikova, E. Y., Leonyuk, N. I., Koporulina, E. v. & Belokoneva, E. L. Infrared spectroscopy and the structure of polytypic modifications of RM₃(BO₃)₄ borates (R - Nd, Gd, Y; M - Al, Ga, Cr, Fe). *Journal of Structural Chemistry* **49**, 1035–1041 (2008).
166. Fausti, D. *et al.* Raman scattering from phonons and magnons in RFe₃(BO₃)₄. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **74**, 1–12 (2006).
167. Song, W. S., Huang, G. X. Y., Dai, R. C., Wang, Z. P. & Zhang, Z. M. Raman scattering and photoluminescence investigation of YBO₃:Eu³⁺ under high temperature and high pressure. *J Mater Chem C Mater* **3**, 2405–2412 (2015).
168. Sohal, S. *et al.* Effect of Tb³⁺ concentration on the optical and vibrational properties of YBO₃ tri-doped with Eu³⁺, Ce³⁺, and Tb³⁺. *J Appl Phys* **115**, (2014).
169. Pimenta, J. O., Fabris, Z. v. & Maia, L. J. Q. Blue photoluminescence behavior in Tm_xY_{1-x}Al₃(BO₃)₄ nanopowders and structural correlations. *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol* **247**, (2019).

-
170. Maia, L. J. Q., Ferrari, C. R., Mastelaro, V. R., Hernandez, A. C. & Ibanez, A. Synthesis optimization, structural evolution and optical properties of $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ nanopowders obtained by soft chemistry methods. *Solid State Sci* **10**, 1835–1845 (2008).
 171. Zhang, F. *et al.* Controllable synthesis and tunable luminescence of yttrium orthoborate microcrystals with multiform morphologies and dimensions. *J Lumin* **219**, 116890 (2020).
 172. Zhu, Q., Wang, S., Li, J.-G., Li, X. & Sun, X. Spherical engineering and space-group dependent luminescence behavior of $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors. *J Alloys Compd* **731**, 1069–1079 (2018).
 173. Yokosawa, N., Suzuki, K. & Nakazawa, E. Vacuum ultraviolet excitation processes of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{R}$ ($\text{R} + \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} and Tb^{3+}). *Jpn J Appl Phys* **42**, 5656–5659 (2003).
 174. Liu, J. *et al.* Coexistence mechanism of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ions in $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$: Crystal structure, luminescence property, and substitution defects. *Journal of the American Ceramic Society* **102**, 6760–6776 (2019).
 175. Lee, K., Yu, B., Pyun, C. & Mho, S. Vacuum ultraviolet excitation and photoluminescence characteristics of $(\text{Y,Gd})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4/\text{Eu}^{3+}$. *Solid State Commun* **122**, 485–488 (2002).
 176. Reshak, A. H., Auluck, S., Majchrowski, A. & Kityk, I. v. Band structure features of nonlinear optical yttrium aluminium borate crystal. *Solid State Sci* **10**, 1445–1448 (2008).
 177. Wang, Y., Wang, L. & Li, H. Electronic structure and linear optical properties of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. *J Appl Phys* **102**, (2007).
 178. Jaque, D., Capmany, J., Luo, Z. D. & Solé, J. G. Optical bands and energy levels of Nd^{3+} ion in the $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ nonlinear laser crystal. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 9715–9729 (1997).
 179. Moura, A. L., Maia, L. J. Q., Gomes, A. S. L. & de Araújo, C. B. Optimal performance of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ nanocrystals random lasers. *Opt Mater (Amst)* **62**, 593–596 (2016).
 180. Santos, C. N. *et al.* Luminescent and thermo-optical properties of Nd^{3+} -doped yttrium aluminoborate laser glasses. *J Appl Phys* **106**, 023512 (2009).
 181. Ali, U., Karim, K. J. Bt. A. & Buang, N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews* **55**, 678–705 (2015).
 182. Hu, J., Zhu, Y., Huang, H. & Lu, J. Recent advances in shape–memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Prog Polym Sci* **37**, 1720–1763 (2012).
 183. Liu, T. *et al.* Optically transparent poly(methyl methacrylate) with largely enhanced mechanical and shape memory properties via in-situ formation of polylactide stereocomplex in the matrix. *Polymer (Guildf)* **126**, 231–239 (2017).

-
184. Alobaidani, A. D., Furniss, D., Johnson, M. S., Endruweit, A. & Seddon, A. B. Optical transmission of PMMA optical fibres exposed to high intensity UVA and visible blue light. *Opt Lasers Eng* **48**, 575–582 (2010).
 185. Kuriki, K., Koike, Y. & Okamoto, Y. Plastic Optical Fiber Lasers and Amplifiers Containing Lanthanide Complexes. *Chem Rev* **102**, 2347–2356 (2002).
 186. Zubia, J. & Arrue, J. Plastic Optical Fibers: An Introduction to Their Technological Processes and Applications. *Optical Fiber Technology* **7**, 101–140 (2001).
 187. Yamada, N., Ohno, E., Nishiuchi, K., Akahira, N. & Takao, M. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. *J Appl Phys* **69**, 2849–2856 (1991).
 188. Ito, A., Maeno, R. & Yamaguchi, M. Control of optical and mechanical properties of poly(methyl methacrylate) by introducing lithium salt. *Opt Mater (Amst)* **83**, 152–156 (2018).
 189. Kim, G. A PMMA composite as an optical diffuser in a liquid crystal display backlighting unit (BLU). *Eur Polym J* **41**, 1729–1737 (2005).
 190. Moreno, R. O., Penott-Chang, E. K., Rojas de Gáscue, B. & Müller, A. J. The effect of the solvent employed in the synthesis of hydrogels of poly (acrylamide-co-methyl methacrylate) on their structure, properties and possible biomedical applications. *Eur Polym J* **88**, 148–160 (2017).
 191. Letchmanan, K. *et al.* Mechanical properties and antibiotic release characteristics of poly(methyl methacrylate)-based bone cement formulated with mesoporous silica nanoparticles. *J Mech Behav Biomed Mater* **72**, 163–170 (2017).
 192. Lewis, G. Properties of nanofiller-loaded poly (methyl methacrylate) bone cement composites for orthopedic applications: a review. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* **105**, 1260–1284 (2017).
 193. Abdulrazzaq Naji, S. *et al.* Evaluation of Antimicrobial Properties of Conventional Poly(Methyl Methacrylate) Denture Base Resin Materials Containing Hydrothermally Synthesised Anatase TiO₂ Nanotubes against Cariogenic Bacteria and *Candida albicans*. *Iran J Pharm Res* **17**, 161–172 (2018).
 194. Nandi, S. K. *et al.* Understanding osteomyelitis and its treatment through local drug delivery system. *Biotechnol Adv* **34**, 1305–1317 (2016).
 195. Mills, D. K., Jammalamadaka, U., Tappa, K. & Weisman, J. Studies on the cytocompatibility, mechanical and antimicrobial properties of 3D printed poly(methyl methacrylate) beads. *Bioact Mater* **3**, 157–166 (2018).
 196. Ramesh, S., Leen, K. H., Kumutha, K. & Arof, A. K. FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **66**, 1237–1242 (2007).
 197. Patil, V. S., Vithya, K., Premalatha, M. & Sundaresan, B. FTIR Studies on PMMA-LiNO₃ Polymer Electrolyte. *Macromol Symp* **387**, 1800177 (2019).

-
198. Bodas, D. S. & Gangal, S. A. Structural characterization of sputtered PMMA in argon plasma. *Mater Lett* **59**, 2903–2907 (2005).
 199. Habib, T., Caiut, J. M. A. & Caillier, B. Synthesis of silver nanoparticles by atmospheric pressure plasma jet. *Nanotechnology* **33**, (2022).
 200. Gonçalves, J. M., Guillot, Ph., Caiut, J. M. A. & Caillier, B. Atmospheric plasma-assisted modification of nanosized LiYF₄:Eu³⁺ with gold nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **30**, 16724–16731 (2019).
 201. Mariotti, D., Patel, J., Švrček, V. & Maguire, P. Plasma-Liquid Interactions at Atmospheric Pressure for Nanomaterials Synthesis and Surface Engineering. *Plasma Processes and Polymers* **9**, 1074–1085 (2012).
 202. Weerasinghe, J. *et al.* Bactericidal Silver Nanoparticles by Atmospheric Pressure Solution Plasma Processing. *Nanomaterials* **10**, 874 (2020).
 203. Chen, Q., Li, J. & Li, Y. A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial synthesis. *J Phys D Appl Phys* **48**, 424005 (2015).
 204. Nesterov, N. S., Shalygin, A. S., Glazneva, T. S., Pakharukova, V. P. & Martyanov, O. N. The facile synthesis of aerogel-like alumina highly-loaded with gold nanoparticles. *Gold Bull* **54**, 69–74 (2021).
 205. Lakshmeesha Rao, B. *et al.* Rapid synthesis of gold nanoparticles using silk fibroin: characterization, antibacterial activity, and anticancer properties. *Gold Bull* **50**, 289–297 (2017).
 206. Majee, R., Kumar, A., Das, T., Chakraborty, S. & Bhattacharyya, S. Tweaking Nickel with Minimal Silver in a Heterogeneous Alloy of Decahedral Geometry to Deliver Platinum-like Hydrogen Evolution Activity. *Angewandte Chemie International Edition* **59**, 2881–2889 (2020).
 207. Ogundare, O. D., Akinribide, O. J., Adetunji, A. R., Adeoye, M. O. & Olubambi, P. A. Crystallite size determination of thermally deposited Gold Nanoparticles. *Procedia Manuf* **30**, 173–179 (2019).
 208. Noginov, M. A. *Solid-State Random Lasers*. vol. 105 (Springer-Verlag, 2005).
 209. Markushev, V. M., Zolin, V. F. & Briskina, Ch. M. Luminescence and stimulated emission of neodymium in sodium lanthanum molybdate powders. *Soviet Journal of Quantum Electronics* **16**, 281–283 (1986).
 210. Moura, A. L. *et al.* Random lasing in Nd³⁺ doped potassium gadolinium tungstate crystal powder. *J Appl Phys* **117**, 083102 (2015).
 211. Benayas, A. *et al.* Effects of neodymium incorporation on the structural and luminescence properties of the YAl₃(BO₃)₄-NdAl₃(BO₃)₄ system. *Journal of Physics Condensed Matter* **19**, 246204 (2007).
 212. Cho, K., Rajan, G., Farrar, P., Prentice, L. & Prusty, B. G. Dental resin composites: A review on materials to product realizations. *Compos B Eng* **230**, 109495 (2022).

-
213. Frybort, S., Mauritz, R., Teischinger, A. & Mueller, U. Cement Bonded Composites - A Mechanical Review. *Bioresource* **3**, 602–626 (2008).
 214. Ravishankar, B., Nayak, S. K. & Kader, M. A. Hybrid composites for automotive applications – A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **38**, 835–845 (2019).
 215. Kostopoulos, V. *et al.* A critical review of nanotechnologies for composite aerospace structures. *CEAS Space Journal* **9**, 35–57 (2017).
 216. Guo, Z., Poot, A. A. & Grijpma, D. W. Advanced polymer-based composites and structures for biomedical applications. *Eur Polym J* **149**, 110388 (2021).
 217. Zhai, T. *et al.* A RGB random laser on an optical fiber facet. *RSC Adv.* **7**, 45852–45855 (2017).
 218. Hu, Z. *et al.* Gold nanoparticle-based plasmonic random fiber laser. *Journal of Optics* **17**, 035001 (2015).
 219. Li, L. & Deng, L. Random lasers in dye-doped polymer-dispersed liquid crystals containing silver nanoparticles. *Physica B Condens Matter* **407**, 4826–4830 (2012).
 220. de Almeida, R., da Silva, D. M., Kassab, L. R. P. & de Araújo, C. B. Eu³⁺ luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures. *Opt Commun* **281**, 108–112 (2008).
 221. Bolundut, L. *et al.* Structural and spectroscopic properties of some neodymium-boro-germanate glasses and glass ceramics embedded with silver nanoparticles. *Ceram Int* **43**, 12232–12238 (2017).
 222. Yusof, N. N., Ghoshal, S. K., Jupri, S. A. & Azlan, M. N. Synergistic effects of Nd³⁺ and Ag nanoparticles doping on spectroscopic attributes of phosphate glass. *Opt Mater (Amst)* **110**, 110403 (2020).
 223. Tirtha, S. & Basudeb, K. Nano Au enhanced upconversion in dichroic Nd³⁺:Au–antimony glass nanocomposites. *Solid State Sci* **11**, 1044–1051 (2009).
 224. Reza Dousti, M. *et al.* Nano-silver enhanced luminescence of Eu³⁺-doped lead tellurite glass. *J Mol Struct* **1065–1066**, 39–42 (2014).
 225. Kassab, L. R. P., Silva, D. M., Garcia, J. A. M., da Silva, D. S. & de Araújo, C. B. Silver nanoparticles enhanced photoluminescence of Nd³⁺ doped germanate glasses at 1064 nm. *Opt Mater (Amst)* **60**, 25–29 (2016).
 226. Santos, D. V. Lasers com realimentação por espalhamento de luz. (Universidade Federal de Pernambuco, 2011).
 227. da Silva, J. F., da Silva, R. F., Santos, E. P., Maia, L. J. Q. & Moura, A. L. Photon-avalanche-like upconversion in NdAl₃(BO₃)₄ nanoparticles excited at 1064 nm. *Appl Phys Lett* **117**, 151102 (2020).
 228. Santos, E. P. *et al.* Temperature triggering a photon-avalanche-like mechanism in NdAl₃(BO₃)₄ particles under excitation at 1064 nm. *J Lumin* **245**, 118645 (2022).

-
229. de Andrés, A. *et al.* Raman active phonons of $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{R}=\text{La}$ or Nd , single crystals. *J Alloys Compd* **250**, 396–399 (1997).
 230. Hong, J., Zhang, L., Xu, M. & Hang, Y. Effect of erbium concentration on optical properties of Er:YLF laser crystals. *Infrared Phys Technol* **80**, 38–43 (2017).
 231. Lu, C., Huang, W., Ni, Y. & Xu, Z. Hydrothermal synthesis and luminescence properties of octahedral LiYbF_4 : Er^{3+} microcrystals. *Mater Res Bull* **46**, 216–221 (2011).
 232. Chen, X. *et al.* Highly Efficient LiYF_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} Upconversion Single Crystal under Solar Cell Spectrum Excitation and Photovoltaic Application. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**, 9071–9079 (2016).
 233. Lim, H. *et al.* Synthesis, structure, and upconversion emission of Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped YBO_3 . *Solid State Sci* **117**, 106616 (2021).
 234. Atabaev, T. S., Piao, Z., Hwang, Y.-H., Kim, H.-K. & Hong, N. H. Bifunctional Gd_2O_3 : Er^{3+} particles with enhanced visible upconversion luminescence. *J Alloys Compd* **572**, 113–117 (2013).
 235. Singh, V., Haritha, P., Venkatramu, V. & Kim, S. H. Efficient visible upconversion luminescence in Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped Y_2O_3 phosphors obtained by solution combustion reaction. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **126**, 306–311 (2014).
 236. Sokolnicki, J. Upconversion luminescence from Er^{3+} in nanocrystalline $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Er^{3+} and $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ phosphors. *Mater Chem Phys* **131**, 306–312 (2011).
 237. Yan, B. & Wang, C. Synthesis and luminescence properties of $\text{REAl}_3(\text{BO}_3)_4$: $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}$) phosphors from sol–gel composition of hybrid precursors. *Solid State Sci* **10**, 82–89 (2008).
 238. Borges, F. H. *et al.* Luminescent thermometry based on $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped yttrium niobate with high NIR emission and NIR-to-visible upconversion quantum yields. *J Lumin* **248**, 118986 (2022).
 239. Martins, J. C. *et al.* Primary Luminescent Nanothermometers for Temperature Measurements Reliability Assessment. *Adv Photonics Res* **2**, 2000169 (2021).
 240. Strohhofer, C. & Polman, A. Absorption and emission spectroscopy in Er^{3+} – Yb^{3+} doped aluminum oxide waveguides. *Opt Mater (Amst)* **21**, 705–712 (2003).
 241. Dong, B., Li, C. R. & Lei, M. K. Green and red up-conversion emissions of Er^{3+} – Yb^{3+} -codoped Al_2O_3 powders prepared by the nonaqueous sol–gel method. *J Lumin* **126**, 441–446 (2007).
 242. Pollnau, M., Gamelin, D. R., Lüthi, S. R., Güdel, H. U. & Hehlen, M. P. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Phys Rev B* **61**, 3337–3346 (2000).
 243. Tian, Y. *et al.* Effect of Yb^{3+} concentration on upconversion luminescence and temperature sensing behavior in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped YNbO_4 nanoparticles prepared via molten salt route. *Chemical Engineering Journal* **297**, 26–34 (2016).

-
244. Gonçalves, I. M. *et al.* Phonon-assisted NIR-to-visible upconversion in single β -NaYF₄ microcrystals codoped with Er³⁺ and Yb³⁺ for microthermometry applications: Experiment and theory. *J Lumin* **231**, 117801 (2021).
 245. Gonçalves, R. R. *et al.* Infrared-to-visible CW frequency upconversion in erbium activated silica–hafnia waveguides prepared by sol–gel route. *J Non Cryst Solids* **322**, 306–310 (2003).
 246. Kaiser, M., Würth, C., Kraft, M., Soukka, T. & Resch-Genger, U. Explaining the influence of dopant concentration and excitation power density on the luminescence and brightness of β -NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanoparticles: Measurements and simulations. *Nano Res* **12**, 1871–1879 (2019).
 247. Schroter, A., Märkl, S., Weitzel, N. & Hirsch, T. Upconversion Nanocrystals with High Lanthanide Content: Luminescence Loss by Energy Migration versus Luminescence Enhancement by Increased NIR Absorption. *Adv Funct Mater* **32**, 2113065 (2022).
 248. Walasek, A., Zych, E., Liqiong, A., Zhang, J. & Wang, S. Spectroscopic properties of Y₃TaO₇ powders activated with Eu, Er and co-activated with Yb. *J Phys Conf Ser* **79**, 012043 (2007).
 249. Zhou, S. *et al.* Upconversion luminescence of NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ for temperature sensing. *Opt Commun* **291**, 138–142 (2013).
 250. Nigoghossian, K., Messaddeq, Y., Boudreau, D. & Ribeiro, S. J. L. UV and Temperature-Sensing Based on NaGdF₄:Yb³⁺:Er³⁺@SiO₂–Eu(tta)₃. *ACS Omega* **2**, 2065–2071 (2017).
 251. Caixeta, F. J. *et al.* High-Quantum-Yield Upconverting Er³⁺ /Yb³⁺ -Organic–Inorganic Hybrid Dual Coatings for Real-Time Temperature Sensing and Photothermal Conversion. *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 19892–19903 (2020).
 252. Savchuk, O. I. *et al.* Er:Yb:NaY₂F₅O up-converting nanoparticles for sub-tissue fluorescence lifetime thermal sensing. *Nanoscale* **6**, 9727 (2014).
 253. Jaque, D. & Vetrone, F. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale* **4**, 4301 (2012).
 254. Brites, C. D. S., Balabhadra, S. & Carlos, L. D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. *Adv Opt Mater* **7**, 1801239 (2019).
 255. Balabhadra, S., Debasu, M. L., Brites, C. D. S., Ferreira, R. A. S. & Carlos, L. D. Upconverting Nanoparticles Working As Primary Thermometers In Different Media. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 13962–13968 (2017).
 256. Brites, C. D. S., Millán, A. & Carlos, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* vol. 49 339–427 (2016).
 257. Suo, H. *et al.* Sensitivity Modulation of Upconverting Thermometry through Engineering Phonon Energy of a Matrix. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**, 30312–30319 (2016).
 258. Hu, C., Lei, L., Wang, Y. & Xu, S. Improved thermally coupled levels based temperature sensing performance by engineering host phonon energy. *J Lumin* **252**, 119357 (2022).

-
259. Mahata, M. K. *et al.* Incorporation of Zn²⁺ ions into BaTiO₃:Er³⁺/Yb³⁺ nanophosphor: an effective way to enhance upconversion, defect luminescence and temperature sensing. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 20741–20753 (2015).
 260. Mukhopadhyay, L., Rai, V. K., Bokolia, R. & Sreenivas, K. 980 nm excited Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺/Ba²⁺:NaZnPO₄ upconverting phosphors in optical thermometry. *J Lumin* **187**, 368–377 (2017).
 261. Abdel-Baki, M. & El-Diasty, F. Oxyfluoroborate host glass for upconversion application: phonon energy calculation. *Opt Rev* **23**, 284–289 (2016).
 262. Mecklenburg, M. *et al.* Nanoscale temperature mapping in operating microelectronic devices. *Science (1979)* **347**, 629–632 (2015).
 263. Liu, M.-H., Zhang, P., Liu, D.-Y., Wong, W.-H. & Zhang, D.-L. Application of ratiometric thermometry based on green luminescence of Er³⁺/Yb³⁺:NaGd(WO₄)₂ phosphor in microelectronic component. *J Lumin* **230**, 117723 (2021).
 264. Rosso, L., Tabandeh, S., Beltramino, G. & Fericola, V. Validation of phosphor thermometry for industrial surface temperature measurements. *Meas Sci Technol* **31**, 034002 (2020).
 265. Heyes, A. L., Seefeldt, S. & Feist, J. P. Two-colour phosphor thermometry for surface temperature measurement. *Opt Laser Technol* **38**, 257–265 (2006).
 266. Gallery, J. *et al.* Luminescent thermometry for aerodynamic measurements. *Review of Scientific Instruments* **65**, 712–720 (1994).
 267. Khlevnoy, B. B. *et al.* Development of High-Temperature Blackbodies and Furnaces for Radiation Thermometry. *Int J Thermophys* **32**, 1686–1696 (2011).
 268. Fischer, J. & Fellmuth, B. Temperature metrology. *Reports on Progress in Physics* **68**, 1043–1094 (2005).
 269. Dong, B. *et al.* Optical thermometry through infrared excited green upconversion emissions in Er³⁺–Yb³⁺ codoped Al₂O₃. *Appl Phys Lett* **90**, 181117 (2007).
 270. Dey, R. & Rai, V. K. Yb³⁺ sensitized Er³⁺ doped La₂O₃ phosphor in temperature sensors and display devices. *Dalton Trans.* **43**, 111–118 (2014).
 271. Manzani, D., Petrucci, J. F. da S., Nigoghossian, K., Cardoso, A. A. & Ribeiro, S. J. L. A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glass. *Sci Rep* **7**, 41596 (2017).
 272. Dai, W. B. *et al.* Study on the structure and optical properties of phosphor Ca₃La₃(BO₃)₅:Dy³⁺ for potential application in temperature sensing. *J Lumin* **227**, 117529 (2020).
 273. Ye, Z. *et al.* Multi-site occupancies of Dy³⁺ in Ca₃Gd(AlO)₃(BO₃)₄ and their optical thermometric applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **33**, 12965–12975 (2022).

-
274. Zhang, X. *et al.* Synthesis and luminescent property of Ce³⁺-doped NaSrY(BO₃)₂ efficient blue-emitting phosphor as luminescent thermometer. *J Lumin* **251**, 119278 (2022).
 275. ZHAO, L., CAO, Z., WEI, X., YIN, M. & CHEN, Y. Luminescence properties of Eu³⁺ doped YBO₃ for temperature sensing. *Journal of Rare Earths* **35**, 356–360 (2017).
 276. Li, M., You, F., Liang, C. & He, Z. Ratiometric thermal sensing based on dual emission of YBO₃:Ce³⁺, Tb³⁺. *J Alloys Compd* **833**, 155011 (2020).
 277. Wu, H. *et al.* Design of white-emitting optical temperature sensor based on energy transfer in a Bi³⁺, Eu³⁺ and Tb³⁺ doped YBO₃ crystal. *J Mater Chem C Mater* **9**, 7264–7273 (2021).
 278. Yang, L. *et al.* Ratiometric optical thermometry based on a Dy³⁺, Eu³⁺ co-doped GdAl₃(BO₃)₄ phosphor. *New Journal of Chemistry* **46**, 19534–19541 (2022).
 279. Elzbieciak-Piecka, K. & Marciniak, L. Optical heating and luminescence thermometry combined in a Cr³⁺-doped YAl₃(BO₃)₄. *Sci Rep* **12**, 16364 (2022).
 280. Shi, M., Yao, L., Yu, S., Dong, Y. & Shao, Q. Enhancing the temperature sensitivity of Cr³⁺ emissions by modification of the host's composition for fluorescence thermometry applications. *Dalton Transactions* **51**, 587–593 (2022).
 281. Yu, D. *et al.* One ion to catch them all: Targeted high-precision Boltzmann thermometry over a wide temperature range with Gd³⁺. *Light Sci Appl* **10**, 236 (2021).