



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

**Síntese por pirólise de aerossol e caracterização de molibdato de sódio e ítrio
($\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$) dopados com íons lantanídeos e estudos de conversão de
energia**

Douglas Luis da Silva

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências

Área de concentração: **Química**

RIBEIRÃO PRETO

2022

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

Douglas Luis da Silva

**Síntese por pirólise de aerossol e caracterização de molibdato de sódio e ítrio
(NaY(MoO₄)₂) dopados com íons lantanídeos e estudos de conversão de
energia**

Versão corrigida

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências

Área de concentração: **Química**

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut

RIBEIRÃO PRETO

2022

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.

Silva, Douglas Luis

Síntese por pirólise de aerossol e caracterização de molibdato de sódio e ítrio ($\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$) dopados com íons lantanídeos e estudos de conversão de energia. Ribeirão Preto, 2022.

146 p. : il. ; 30 cm

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

Orientador: Caiut, José Maurício Almeida

1. Terras raras. 2. Partículas micrométricas. 3. Luminescência. 4. Termometria. 5. Conversão ascendente de energia.

SILVA, D. L. Síntese por pirólise de aerossol e caracterização de molibdato de sódio e ítrio (NaY(MoO₄)₂) dopados com íons lantanídeos e estudos de conversão de energia. 2022. 146 p. Tese (Doutorado em Ciências, Área: Química) – Departamento de Química – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2022.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha família, meus pais Célia e José Carlos, que sempre me aconselham para sempre tomar o melhor caminho. Dedico também a minha irmã Débora Luiza, que sempre me incentivou ao longo deste processo. Sou muito grato com amor, admiração e gratidão pela compreensão, carinho, presença e total apoio.

AGRADECIMENTOS

À Deus por toda proteção e as bênçãos colocadas em minha vida.

Ao prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut, pela oportunidade de realizar o doutorado, por toda orientação, pelos ensinamentos, contribuindo para o meu conhecimento científico e intelectual, por ter sido paciente e amigo em todo o processo, e por contribuir na minha formação como pessoa.

À Faculdade de Filosofia ciências e Letras de Ribeirão Preto e Universidade de São Paulo por toda infraestrutura.

À minha namorada Daniella por sempre me incentivar e apoiar neste trabalho.

A todos os amigos do grupo NanoLum: Roberta, Eloísa, Euzane, Tatiana, Francisco, Izabela, Letícia, Larissa Mourão, Pedro, João, Fernando, André, Luan, Caroline, Larissa Justino e Ana Beatriz, por terem ajudado com o que precisasse e por tornar o nosso espaço de trabalho em um ambiente harmonioso, e de alguma forma todos contribuíram para minha formação.

À professora Rogéria Rocha Gonçalves por contribuir para minha formação e disponibilizar seu laboratório para realização de experimentos.

Aos professores Lucas A. Rocha e Eduardo Nassar, por serem muito solícitos e por me acolher bem todas as vezes que estive na UNIFRAN - Franca.

Ao Laboratório de materiais fotônicos UNESP – Araraquara.

Aos amigos do Laboratório Mater Lumen: Karmel, Mateus, Fabio Caixeta, Luiz Fernando e Fernanda por sempre me ajudarem quando precisei, e todos os amigos do departamento de química.

À técnica Ivana Borin por ser sempre prestativa e dedicada em tudo que precisei.

À FAPESP (processos 2016/11670–5 e 2019/18828–1)

À CAPES (Código de Financiamento 001) pela bolsa concedida.

Resumo

Materiais luminescentes dopados por íons lantanídeos têm sido amplamente estudados devido ao grande campo de aplicações. Dentre esses materiais podemos destacar as matrizes a base de molibdatos, uma vez que apresentam estabilidade química, alto índice de refração e baixa energia de fônon. Os molibdatos de forma geral $M\text{Ln}(\text{MoO}_4)_2$ (M = metais alcalinos; Ln = lantanídeos) são interessantes por possuírem solubilidade para os íons lantanídeos e, portanto, são capazes de suportar grande quantidade destes íons sem apresentar supressão da luminescência. Desse modo, este trabalho teve como objetivo a síntese, pelo método de pirólise de aerossol, da matriz molibdato de sódio e ítrio ($\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$) dopada por íons lantanídeos, e a estrutura e morfologia destes materiais foram caracterizadas, bem como as propriedades de fotoluminescência. Foram sintetizados materiais dopados por íon Eu^{3+} em três diferentes concentrações, com o objetivo de utilizá-lo como sonda estrutural para estudar o sítio de simetria onde o íon está inserido na matriz, e avaliar se o método de síntese empregado gera materiais livres de fases secundárias. Com o objetivo de obter materiais conversores ascendente de energia, foram sintetizados $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ contendo íons Er^{3+} com concentrações variando-se de 0,5 a 20% em relação ao ítrio (mol/mol). Os mecanismos de conversão ascendente foram avaliados, e estudos de termometria foram concluídos para os materiais contendo de 2 a 20% de Er^{3+} a partir da influência da temperatura na intensidade de emissão dos níveis termicamente acoplados, $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, com excitação em 980 nm. Foram sintetizados, também, $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ dopado por íon Pr^{3+} na concentração de 1% e codopado por íons ($\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) com 1% de Pr^{3+} variando-se a concentração de Yb^{3+} de 1 a 20% para estudar o processo de conversão descendente de energia. Os materiais foram obtidos com morfologia esférica de tamanhos na faixa de 300 – 3000 nm com estrutura de fase tetragonal do tipo da scheelita com grupo espacial $I4_1/a$. Os estudos de fotoluminescência para o íon Eu^{3+} indicaram um único sítio de simetria possível com grupo de ponto C_{2v} , indicando a ausência de fases espúrias. Os estudos de conversão ascendente para os materiais dopados por Er^{3+} com excitação em 980 e 1550 nm apresentaram o envolvimento de dois e três fótons, respectivamente, no mecanismo de emissão. Observou-se que a concentração de íon Er^{3+} também influenciou nos perfis dos espectros de emissão. Os estudos de termometria mostraram que os materiais apresentaram linearidade na temperatura de 213 a 473 K. Os estudos de conversão descende de energia para as amostras dopadas por íons Pr^{3+} e $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ apresentaram emissão na região do infravermelho próximo (900 – 1100 nm) com excitação em 488 nm. Foi possível observar a transferência de energia dos íons Pr^{3+} para o íon Yb^{3+} . Além disso, foram preparados filmes de PMMA contendo as partículas dos materiais codopados com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com concentração de 10 e 20% de Yb^{3+} . Os filmes apresentaram perfis de emissão na região do infravermelho, com excitação em 488 nm, semelhantes aos observados para apenas as partículas. O método de síntese empregado apresentou reprodutibilidade, e os materiais obtidos apresentaram-se promissores para aplicação em termometria e para futuros estudos em sistemas fotovoltaicos.

Palavras-chave: Terras raras; Partículas micrométricas; Luminescência; Termometria; Conversão ascendente de energia.

Abstract

Luminescent materials doped by lanthanide ions have been widely studied due to their numerous applications in different fields. Among these materials, we can highlight hosts based on molybdates, since they have good chemical stability, high refractive index and low phonon energy. Molybdates in general, with a formula $M\text{Ln}(\text{MoO}_4)_2$ (M = alkali metals; Ln = lanthanides), are interesting because they have good solubility for lanthanide ions and, therefore, they are able to receive a large amount of ions without showing luminescence suppression. Thus, this work aimed to synthesize by spray pyrolysis method the host sodium yttrium molybdate ($\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$) doped by lanthanide ions, and the structure and morphology of these materials were characterized, as well as their photoluminescence properties. Materials doped by Eu^{3+} were synthesized at three different concentrations, with the aim of using it as a structural probe to study the symmetry site where the ion is inserted in the host, and to evaluate whether the used synthesis method generates materials free of secondary structures. In order to obtain energy upconverting materials, we synthesized $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ doped by Er^{3+} ions with concentrations ranging from 0.5 to 20% in relation to yttrium (mol/mol). The upconversion mechanisms were evaluated, and thermometry studies were performed on materials doped from 2 to 20% of Er^{3+} by the observation of the influence of temperature on the emission intensity of the thermally coupled levels, $^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{S}_{3/2}$, with excitation at 980 nm. $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ doped by Pr^{3+} ion at a concentration of 1% and codoped by ions ($\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) with 1% Pr^{3+} were also synthesized, varying the concentration of Yb^{3+} , to carry out studies of down-conversion process. The materials were obtained with spherical morphology of sizes in the range of 300 – 3000 nm with a scheelite-type tetragonal phase structure with space group $I4_1/a$. Photoluminescence studies for the Eu^{3+} ion indicated a single site of possible symmetry with C_{2v} point group, indicating the absence of spurious phases. Upconversion studies for Er^{3+} doped materials with excitation at 980 and 1550 nm showed the involvement of two and three photons, respectively, for the emission mechanism. It was observed that the concentration of Er^{3+} ion also influenced the emission spectra profiles. Thermometry studies showed that the materials showed good linearity at temperatures from 213 to 473 K. The down-conversion studies for samples doped by Pr^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ ions showed emission in the infrared range (900 – 1100 nm) with excitation at 488 nm. It was possible to observe the transfer of energy from the Pr^{3+} ions to the Yb^{3+} ion. Furthermore, PMMA films were prepared containing the particles of materials codoped with $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ at a Yb^{3+} concentrations of 10 and 20%. The films showed emission profiles in the infrared region, with excitation at 488 nm, similar to those observed for only the particles. The used synthesis method showed reproducibility, and the materials obtained showed to be promising for applications in thermometry and for future studies in photovoltaic systems.

Keywords: Rare earth; Micrometric particles; Luminescence; Thermometry; Energy up-conversion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina do $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$. (a) MoO_4 tetraédrico e (b) $(\text{Na/Y})\text{O}_8$ octaédrico.	22
Figura 2: Luminescência em sólidos inorgânicos. (a) emissão a partir de um centro ativador, (b) emissão de um ativador a partir da transferência de energia de um sensibilizador e (c) transferência de energia entre a banda de um semicondutor para o centro ativador.	25
Figura 3: Estrutura dos níveis de energia parcial (diagrama de Dieke) para os íons Ln^{3+} do Ce^{3+} ao Yb^{3+} na matriz LaCl_3	27
Figura 4: Funções de onda para a distribuição radial dos orbitais 4f, 5s, e 5p para o íon Eu^{3+}	28
Figura 5: representação esquemática das ordens de magnitudes dos efeitos das interações intra-atômicas e campo ligante na configuração $4f^n$	29
Figura 6: Fluxograma dos desdobramentos das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ para o íon Eu^{3+} para diferentes simetrias.....	32
Figura 7: Mecanismo de downshifting envolvendo (a) e (b) um íon e (c) dois íons.	34
Figura 8: Principais mecanismos de conversão ascendente de energia. (a) absorção do estado excitado (ESA), (b) transferência de energia por conversão ascendente de energia (ETU) e (c) transferência de energia cooperativa.....	35
Figura 9: Conversão descendente de energia, mecanismo por quantum cutting (a) envolvendo um único íon; (b) transferência de energia entre um íon sensibilizador para dois ativadores, (c) e (d) transferência de energia de um íon sensibilizador para um ativador. ...	38
Figura 10: Possíveis mecanismos de conversão descendente de energia entre os pares Yb^{3+} e Pr^{3+}	40
Figura 11: Métodos de análise termométrica a partir de vários parâmetros de luminescência.	42
Figura 12: Esquema de conversão ascendente de energia entre íons Yb^{3+} e Er^{3+} com destaque para os níveis termicamente acoplados e equação da distribuição de Boltzmann.	43
Figura 13: Espectro de irradiância solar padrão (AM 1.5G) e as frações do total de energia disponíveis para <i>down-conversion</i> (DC) e/ou para <i>down-shifting</i> e de <i>up-conversion</i> (UC)..	46
Figura 14: Representação esquemática do sistema de pirólise de aerossol.	49
Figura 15: Esquema simplificado das possíveis formas de partículas obtidas por pirólise de aerossol.....	51

Figura 16: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras dopadas por Eu^{3+} : a) NYM-Eu0,1; b) NYM-Eu0,5; c) NYM-Eu1.....	63
Figura 17: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras dopadas por Er^{3+} : a) NYM-Er0,5; b) NYM-Er1; c) NYM-Er2; d) NYM-Er5; e) NYM-Er10; g) NYM-Er20.....	64
Figura 18: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras dopada por Pr^{3+} : a) NYM-Pr1 e co-dopadas por $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: b) NYM-Pr1Yb1; d) NYM-Pr1Yb10; e) NYM-Pr1Yb20.	65
Figura 19: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sem dopantes a) NYM sem tratamento térmico adicional, b) NYM com tratamento térmico a 600 °C 1 hora; e co-dopadas por $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ c) NYM-Pr1Yb20 sem tratamento térmico adicional e d) NYM-Pr1Yb20 com tratamento térmico a 600 °C 1 hora.....	67
Figura 20: Histograma da distribuição de tamanho de partículas das amostras sem dopantes a) NYM sem tratamento térmico prévio, b) NYM com tratamento térmico a 600 °C 1 hora, e co-dopadas por $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ c) NYM-Pr1Yb20 sem tratamento prévio e d) NYM-Pr1Yb20 com tratamento térmico a 600 °C 1 hora.	68
Figura 21: Difrátogramas dos molibdatos a) sem tratamento adicional e após tratamento adicional para as amostras dopadas com 0,5 e 20% de Er^{3+} , b) sem dopante e dopados por íons Eu^{3+} , c) dopados por Er^{3+} e d) dopado por Pr^{3+} e co-dopados por íon $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	70
Figura 22: Gráfico da equação modificada de Scherrer para a determinação do tamanho do cristalito para a amostra sem dopante NYM.	72
Figura 23: Espectros de FTIR dos molibdatos a) sem tratamento adicional e após tratamento adicional para da amostra NYM-Er15, e para as amostras tratadas termicamente a 600°C dopadas por íons b) Eu^{3+} , c) Er^{3+} , d) Pr^{3+} e co-dopadas por íon $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	75
Figura 24: Curvas de análise térmica diferencial DTA (azul) e termogravimétrica (preto) para as amostras dopadas por íons Er^{3+} : a) NYM-Er0,5; b) NYM-Er10, dopada com Pr^{3+} : c) NYM-Pr1 e co-dopada d) NYM-Pr1Yb20%.	76
Figura 25: Reflectância difusa das amostras: a) sem dopante e dopadas por Eu^{3+} , b) dopadas por Pr^{3+} e co-dopadas por $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, c) dopadas por Er^{3+}	78
Figura 26: Espectros de absorção por energia do fóton para as amostras: a) sem dopante e dopadas por Eu^{3+} , b) dopadas por Pr^{3+} e co-dopadas por $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, c) dopadas por Er^{3+}	80
Figura 27: Espectros de excitação das amostras NYM-Eu0,1; NYM-Eu0,5; NYM-Eu1 monitorando a emissão referente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	83
Figura 28: Espectros de emissão das amostras NYM-Eu0,1; NYM-Eu0,5; NYM-Eu1, a) excitação 280 nm, banda de transferência de carga, b) excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, c) excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$, d) ampliação do espectro de emissão na região de 560-600 nm da amostra NYM-Eu1 com excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$	84

Figura 29: Curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} com emissão em 615 nm das amostras NYM-Eu0,1; NYM-Eu0,5; NYM-Eu1, com excitação em a) 280 nm, b) 394 nm e c) 464 nm.....	86
Figura 30: Espectros de excitação das amostras dopada por íon Pr^{3+} e co-dopadas Pr^{3+}/Yb^{3+} monitorando as emissões em a) 605 nm, normalizado de 0 a 1 e em b) 980 nm e d) 1050 nm normalizados em 593 nm com relação a emissão $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$, c) e e) ampliação da região entre 430 a 650 nm para os espectros de excitação com emissão em 980 e 1050 nm, respectivamente.	91
Figura 31: Espectros de emissão na região do visível das amostras dopada por íon Pr^{3+} e co-dopadas Pr^{3+}/Yb^{3+} com excitação em a) 280 nm e b) 452 nm.....	92
Figura 32: Esquema do diagrama de nível de energia do possível mecanismo de transferência de energia do Pr^{3+} para o íon Yb^{3+}	93
Figura 33: Espectro de emissão na região do infravermelho com excitação em a) 280 nm e b) 488 nm.	95
Figura 34: Espectro de emissão na região do infravermelho das amostras co-dopadas pelo par Pr^{3+}/Yb^{3+} com excitação em 488nm	96
Figura 35: Espectros de emissão com excitação em 488 nm variando-se a potência de 22,6 – 121,3 mW para as amostras co-dopadas a) NYM-Pr1, b) NYM-Pr1Yb5, c) NYM-Pr1Yb10 e d) NYM-Pr1Yb20.	98
Figura 36: Duplo logaritmo da intensidade versus potência para as amostras co-dopadas a) NYM-Pr1, b) NYM-Pr1Yb5, c) NYM-Pr1Yb10 e d) NYM-Pr1Yb20.....	99
Figura 37: Espectros de fotoluminescência dos filmes a) excitação monitorando em 980 nm, b) emissão com excitação em 488 nm, e c) emissão com excitação em 280 nm para as amostras de filmes contendo as partículas I) NYM-Pr1Yb5, II) NYM-Pr1Yb5 e III) NYM-Pr1Yb10.....	100
Figura 38 Filmes de PMMA preparados com as amostras a) NYM-Pr1Yb20 e b) NYM-Pr1Yb10.....	101
Figura 39: Espectros de excitação monitorando a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda_{em} = 1532$ nm) das amostras a) NYM-Er0,5, b) NYM-Er1, c) NYM-Er2, d) NYM-Er5, e) NYM-Er10, f) NYM-Er15 e g) NYM-Er20.....	102
Figura 40: Espectros de emissão na região do visível e infravermelho com excitação em (a, c) 280 nm na banda de transferência de carga, (b, d) em 377,5 nm referente a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ do íon Er^{3+} ; para as amostras (I) NYM-Er0,5, (II) NYM-Er1, (III) NYM-Er2, (IV) NYM-Er5, (V) NYM-Er10, (VI) NYM-Er15 e (VII) NYM-Er20.....	104
Figura 41: Espectros de conversão ascendente de energia sob excitação de um laser em 1550 nm do íon Er^{3+} para as amostras a) NYM-Er2, b) NYM-Er5, c) NYM-Er10, d) NYM-Er15 e e) NYM-Er20.....	106

Figura 42: log-log das emissões de conversão ascendente de energia nas regiões do verde ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), vermelho ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e infravermelho próximo ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) versus a variação da potência do laser de 1550 nm, para as amostras a) NYM-Er2, b) NYM-Er5, c) NYM-Er10, d) NYM-Er15 e e) NYM-Er20.....	108
Figura 43: Diagrama parcial dos níveis de energia do Er^{3+} e possível mecanismo para emissões na região do verde, vermelho e infravermelho próximo com excitação em 1550 nm.	110
Figura 44: Espectros de conversão ascendente de energia do íon Er^{3+} sob excitação de um laser em 980 nm para as amostras a) NYM-Er0,5, b) NYM-Er1 c) NYM-Er2, d) NYM-5, e) NYM- Er10, f) NYM-Er15 e g) NYM-Er20.....	111
Figura 45: Duplo logaritmo, Log-log, sob excitação em 980 nm para as conversões ascendentes de energia nas regiões do verde referente as transições (a) $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, (b) $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, e (c) vermelho $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	113
Figura 46: Espectro de emissão do íon Er^{3+} na região do verde, normalizados em 530 nm, com variação da temperatura, de 213 K a 473 K, com excitação $\lambda_{exc} = 980$ nm, a) NYM-Er2, b) NYM- Er5, c) NYM- Er10, d) NYM- Er15 e e) NYM Er-20.	115
Figura 47: Logaritmo da razão entre as intensidades da fluorescência FIR (transições, $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$) com variação da temperatura para as amostras a) NYM-Er2, b) NYM-Er5, c) NYM-Er10, d) NYM-Er15 e e) NYM-Er20.....	117
Figura 48: Sensibilidade relativa das amostras a) NYM-Er2, b) NYM-Er5, c) NYM-Er10, d) NYM-Er15 e e) NYM-Er20.	119
Figura 49: FIR entre as transições $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$ com alternância de temperatura entre 293 K e 373 K como função do número de ciclos a) NYM-Er2, b) NYM-Er5, c) NYM-Er10, d) NYM-Er15 e e) NYM-Er20.	122
Figura 50: Variação da temperatura em função da potência de bombeio para a amostra NYM-Er10.....	123

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Nomes e mecanismos de luminescência	24
Tabela 2: Molibdatos sintetizados por pirólise de aerossol sem dopante ou dopados por íons Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} ou co-dopados com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com as respectivas porcentagens em relação a quantidade de ítrio Y^{3+}	56
Tabela 3: Tamanho médio dos cristalitos obtidos para a amostra sem dopante e dopadas por íons Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} e co-dopadas por íon $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	73
Tabela 4: Valores do band gap óptico das amostras sem dopagem e dopadas com Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} e co-dopadas com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	81
Tabela 5: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4), taxa radiativa (A_{rad}), tempos de vida radiativo e experimentais (T_{exp} , T_{rad}) e eficiência quântica (η)	88
Tabela 6: Sensibilidade relativa e $\Delta E/k$ dos materiais obtidos neste trabalho dopados com Er^{3+} e para diferentes materiais e metodologias de síntese encontrados na literatura.	120

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

CET: *cooperative energy transfer*

DS: *downshifting*

DC: *down-conversion*

DCM: Diclorometano

DRX: Difração de raios X

DSC: Differential scanning calorimetry

DTA: Differential thermal analysis

ESA: *excited state absorption*

EDTA: Ethylenediaminetetraacetic acid

ETU: *energy transfer upconversion*

FIR: *fluorescence intensity ratio*

FTIR: *Fourier transform infrared*

LED: "*light-emitting diode*"

Ln: lantanídeos

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MET: micrografia eletrônica de transmissão

PMMA: Polimetilmetacrilato

SP: *spray pyrolysis*

TG: análises de termogravimetria

TGA: *Thermogravimetric analysis*

TT: Tratamento térmico

SUMÁRIO

1. Introdução.....	16
1.1. Molibdatos.....	18
1.2. Luminescência	23
1.3. Lantanídeos	26
1.4. Conversão ascendente de energia	34
1.5. Conversão descendente de energia	37
1.6. Aplicações.....	40
1.6.1. Termometria	40
1.6.2. Células solares	44
1.7. Pirólise de aerossol.....	48
2. Objetivos.....	53
2.1. Objetivos específicos	53
3. Materiais e Métodos.....	54
3.1. Reagentes e materiais	54
3.1.1. Preparo das soluções aquosas de nitratos de terras raras.....	54
3.2. Síntese dos Molibdatos ($\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$) por pirólise de aerossol.....	55
3.2.2. Condições experimentais da síntese das partículas $\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:\text{Ln}^{3+x}$ por pirólise de aerossol.....	57
3.3. Preparação dos filmes de PMMA contendo partículas dos materiais co-dopados por $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	57
3.4. Técnicas de análise.....	58
3.4.1. Espectroscopia de fotoluminescência.....	58
3.4.2. Difratomia de raios X.....	59
3.4.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	59
3.4.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	59
3.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão.....	59
3.4.6. Análise Térmica.....	60
3.4.7. Reflectância difusa	60
4. Resultados e discussão	61
4.1. Caracterização estrutural e morfológica dos molibdatos $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ dopados por íons lantanídeos.....	61
4.1.1. Microscopia eletrônica de transmissão e de varredura.....	61
4.1.2. Difratomia de raios X	69
4.1.3. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR)	74

4.1.4.	Análise termogravimétrica	75
4.1.5.	Reflectância difusa	77
4.2.	Fotoluminescência dos molibdatos dopados por íons lantanídeos	82
4.2.1.	Fotoluminescência dos molibdatos dopados por íon Eu^{3+}	82
4.2.2.	Fotoluminescência dos materiais dopados por íon Pr^{3+} e co-dopados com o par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	89
4.2.3.	Fotoluminescência dos materiais dopados por íon Er^{3+}	101
4.2.3.1.	Termometria	113
5.	Conclusão	124
6.	Referências bibliográficas	127

1. Introdução

Materiais luminescentes, também chamados de luminóforos, são foco de estudos para muitos pesquisadores há décadas, devido ao grande campo de aplicação e a possibilidade de desenvolver novas tecnologias. Esses materiais são, por exemplo, encontrados em *displays* de celulares, nas telas de televisores e computadores [1], em sistemas de telecomunicação [2], *lasers* [3], e possuem potencial para aplicação como marcadores biológicos [4], termômetros luminescentes [5], sistemas fotovoltaicos [6], entre outros.

Luminóforos são materiais que possuem a capacidade de emitir luz após serem excitados. Dentre os luminóforos existentes podemos listar os corantes orgânicos, complexos metálicos, sólidos inorgânicos como os *quantum dots* e semicondutores [7]. Os materiais luminescentes podem emitir luz ao serem excitados por diferentes fontes de energia como por exemplo atrito, eletricidade, fótons, excitação por um feixe de elétrons [8,9]. Os materiais luminescentes de sólidos inorgânicos consistem em uma matriz hospedeira contendo um centro luminescente [10].

Dentre os centros luminescentes, os íons lantanídeos apresentam grande vantagem em relação aos metais de transição devido a sua rica estrutura eletrônica, o que permite uma ampla faixa para a absorção de fótons e, conseqüentemente, emissão compreendendo as regiões do ultravioleta, visível e infravermelho, o que amplia as suas possibilidades de aplicações, pois permite o controle do perfil de emissão pela substituição do íon de interesse [10,11]. Esses materiais apresentam características espectroscópicas bastantes interessantes, como por exemplo, são capazes de converter fótons de alta energia em baixa energia por meio das transições eletrônicas pelo processo conhecido como *downshifting* [6]. Podem ainda realizar conversão de energia por processo descendente de energia (*downconversion*), no qual um fóton de alta energia pode ser convertido em dois ou mais de baixa energia [12]. Outra possibilidade é a conversão ascendente de energia (*upconversion*), em que dois fótons ou mais de baixa energia são convertidos em um de alta energia [12].

Dentre os lantanídeos que possuem a capacidade de conversão ascendente de energia podemos citar o íon Er^{3+} , que pode absorver fótons de baixa energia, regiões do infravermelho próximo (980 e 1550 nm), com emissão na região do visível

(verde e vermelho na região de 520 e 660 nm, respectivamente) e infravermelho próximo (850 – 980 nm) [13]. O par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ também é empregado para conversão ascendente de energia. Neste caso, o Yb^{3+} é empregado como íon sensibilizador, ou seja, é responsável por absorver fóton na região de 980 nm e transferir essa energia para o íon Er^{3+} , o que aumenta a eficiência de emissão deste, já que o íon Yb^{3+} possui alta seção de choque [14]. Para a realização da conversão descendente de energia, íons como Pr^{3+} e Tb^{3+} foram reportados na literatura, co-dopados com Yb^{3+} , para a conversão de fótons de comprimentos de onda de alta energia em um ou dois fótons de baixa energia [15,16].

Estes processos de conversão de energia podem ser explorados para diversas aplicações, como por exemplo, em termometria. Nesse contexto, materiais dopados com Er^{3+} e co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ podem ser empregados como sensor de temperatura. Estes materiais podem ser excitados em 980 nm, seguido da emissão de fótons a partir de dois níveis emissores na região do verde, que estão termicamente acoplados, ou seja, que são influenciados pela temperatura, e dessa forma, podem ser utilizados como sonda termométrica [5,17]. A conversão ascendente, pode ainda, ser utilizada em sistemas fotovoltaicos para se melhorar a eficiência de células solares, absorvendo fótons do espectro solar que não são absorvidos por estes dispositivos, como por exemplo, fótons de energia na região do infravermelho, seguida de emissão de fótons com comprimentos de onda na região de absorção das células solares[18]. O processo de conversão descendente de energia, também pode ser utilizado para esta finalidade, por absorção de um fóton de alta energia do espectro solar, seguida da emissão de dois fótons de energia na região de absorção da célula solar [6].

A escolha da matriz para materiais luminescentes é muito importante, visto que exercerá influência na eficiência da luminescência observada. Desta forma, a matriz deverá possuir baixa energia de fônon, alto índice de refração, alta estabilidade química e ser compatível com o íon lantanídeos que será introduzido na matriz [6,10]. Dentre as diversas matrizes existentes, uma classe de materiais que tem sido amplamente estudada e que apresenta as características citadas acima são as matrizes à base de molibdato [19–22]. Uma matriz à base de molibdato que merece destaque é a do tipo $\text{MLn}(\text{MoO}_4)_2$ (M = metal alcalino; Ln = lantanídeos), que apresenta a estrutura do tipo scheelita [22]. Esta matriz apresenta boa solubilidade

dos íons lantanídeos e permite a inserção de grande quantidade de íons Ln^{3+} [19,21]. Esse tipo de material pode ser facilmente sintetizado controlando a estequiometria das espécies [21]. Um método de síntese que apresenta grande vantagem e que foi empregado neste trabalho é a pirólise de aerossol. A pirólise de aerossol permite a síntese de materiais em uma única etapa e produz grande quantidade de material em um curto período de síntese, além de produzir materiais com fase cristalina com alta pureza [23].

Dentre as matrizes do tipo $\text{MLn}(\text{MoO}_4)_2$, a matriz molibdato de sódio e ítrio ($\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$) tem sido amplamente estudada por diversos pesquisadores [24–26]. Já foram reportadas na literatura a síntese de $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ pelas metodologias hidrotermal [24–26] e reação do estado sólido [27] dopados com diversos íons lantanídeos. Trabalhos recentes mostraram que esta matriz apresenta potencial para aplicação em termometria a partir da conversão ascendente de energia, como reportado por Xingxing et al., 2015 [28] com a matriz co-dopada com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sintetizada pelo método hidrotermal [28]. Lili et al., 2022 [29] sintetizou pelo método hidrotermal a matriz dopada com Pr^{3+} para estudos de termometria a partir do processo de *downshifting* [29].

Portanto, este trabalho teve como principal foco a síntese de molibdato de sódio e ítrio ($\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$), pela primeira vez, por pirólise de aerossol dopados em várias concentrações de Er^{3+} para estudos de conversão ascendente de energia, e avaliação da influência da concentração de Er^{3+} no perfil espectral, visando aplicação em termometria. Foram obtidos, também, materiais co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ para estudos de transferência de energia entre estes íons e avaliação da influência da variação da concentração de Yb^{3+} neste processo. Já que o par $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ será uma estratégia interessante para diminuir a termalização de células solares e consequentemente aumentar a eficiência destes dispositivos.

1.1. Molibdatos

A busca por materiais luminescentes no estado sólido tem crescido nos últimos anos devido à importância desses materiais desde o ambiente acadêmico até na indústria de alta tecnologia, como por exemplo, para a geração de luz via *light-emitting*

diode (LED's) [30], produção de tela de celulares [1], construção de *lasers* [31], na área da saúde [32], termômetros luminescentes [5], conversores de energia [18], sensores [33], entre outras aplicações. Dentre as diferentes matrizes já estudadas, como sílica, aluminas, ítria, os molibdatos apresentam potencial para o desenvolvimento dessas novas tecnologias.

Os molibdatos apresentam vantagem em relação a algumas matrizes reportadas na literatura para a aplicação como materiais luminescentes por possuírem alta solubilidade dos íons lantanídeos e possuem íons em sua estrutura que são compatíveis em tamanho e carga com os íons lantanídeos o que permite a inserção de alta concentração dos íons ativadores (centros luminescentes ativos), além de possuírem estabilidade térmica podendo ser tratado termicamente a 1000 °C sem ser degradado, e possuem baixa energia de fônon ($800\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$), o que minimiza a competição entre o decaimento radiativo e a relaxação multifônon [34–36]. Além disso, esses compostos são sintetizados de forma relativamente simples, sendo possível obtê-los em uma única etapa, empregando reagentes e aparelhagem relativamente simples, como por exemplo, reação do estado sólido. Shandilya et al., 2021 [37] sintetizou a matriz $\text{SrMoO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ por reação do estado sólido a temperatura de 750 °C por 3 h, obtendo a fase cristalina tetragonal do tipo da scheelita [37]. Zhao et al., 2020 sintetizou o material $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ por metodologia sol-gel seguido de tratamento térmico posterior de 550 °C por 5 h, e foi obtida na estrutura tetragonal com grupo espacial I-4 [38].

As matrizes a base de molibdatos apresentam bandas de transferência de carga localizadas na região do espectro entre 250 – 450 nm, referente as transições $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ [21], região de interesse para aplicações como LED e termometria [29,39]. Ao se dopar essas matrizes por íons lantanídeos pode-se aproveitar a banda de transferência de carga (250 – 450 nm) para transferir energia para os íons lantanídeos [29,39]. Portanto ao se excitar a matriz, há a transferência de energia para os íons lantanídeos e ocorre a emissão na região do visível. Liu et al., 2014 [40] realizou estudo de transferência de energia entre a banda de transferência de carga da matriz e o íon Eu^{3+} na matriz $\text{LiLn}(\text{MO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ visando aplicação como LED [40]. Pan et al., 2020 realizou estudos de termometria para o material $\text{KBaY}(\text{MoO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, com excitação na banda de transferência de carga em 269 nm e monitorou as emissões

Tb³⁺ e Eu³⁺, a variação da intensidade dessas emissões em função da temperatura foi utilizada para estudos termométricos [39].

O molibdênio, que possui configuração eletrônica [Kr] 4d⁵5s¹, pode existir nos estados de oxidação 4+, 5+ e 6+ nos óxidos, no entanto, a forma que apresenta maior interesse para aplicação como materiais luminescentes é no estado de oxidação 6+ (Mo⁶⁺) [21]. Já foram reportados na literatura diversos molibdatos com diferentes estruturas no estado de oxidação 6+, que apresentaram transferência de energia com luminescência eficiente, mesmo com altas concentrações de íons lantanídeos [21]. Matrizes de molibdênio com estado de oxidação menor que seis interagem com o íon lantanídeo e a transferência de carga ocorre via metal-metal, e esse processo causa a supressão da luminescência [21].

Os molibdatos podem apresentar diversas estruturas, o que permite diferentes sítios de simetria onde os centros luminescentes possam ocupar e, conseqüentemente, apresentam propriedades ópticas distintas [21,41]. As principais estruturas encontradas na literatura são monoclinica para as formulas Ln₂(MoO₄)₃ [42,43], Ln₂Mo₄O₁₅ [44,45] e Ln₂MoO₆ [46], cúbica para Ln₂Mo₂O₉ e Ln₆MoO₁₂ [47–49], ortorrômbica para Ln₂(MoO₄)₃ [50–52] e tetraédrica para XMoO₄ (X = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺)[37,53–55] e MLn(MoO₄)₂ (M = Na⁺, Li⁺) [56,57].

Os compostos do tipo XMoO₄ como CaMoO₄, SrMoO₄ e BaMoO₄ cristalizam-se na forma tetragonal com grupo espacial I4₁/a. Esses materiais possuem estrutura semelhante as do CaWO₄ e CaMoO₄ que ocorrem na natureza nos minerais scheelita e powellita, respectivamente [58]. Neste arranjo, os cátions alcalinos terrosos são octacoordenados e o molibdênio é tetracoordenado, ambos por átomos de oxigênio [59]. Ao dopar estes materiais com os íons lantanídeos (Ln³⁺) ocorre a substituição dos íons alcalinos terrosos de carga +2 pelos Ln de carga +3, e devido a diferença de carga entre os íons, há uma incompatibilidade na substituição na matriz e, portanto, a solubilidade dos íons tende a diminuir [60]. Foram encontrados materiais com inserção de até 20% de Ln³⁺ em relação ao número de mols dos cátions alcalinos terrosos.

Os materiais do tipo Ln₂MoO₆ cristalizam em diferentes estruturas, como na forma tetragonal com grupo espacial I4₁/acd (142), por exemplo o La₂MoO₄ [61], e monoclinico com grupo espacial C2/c (15) para o Eu₂MoO₆ [61,62]. Esta diferença de estrutura está relacionada a variação na concentração dos íons lantanídeos, observa-se que esta forma possui baixa solubilidade para inserção de íons lantanídeos. A

banda de absorção, referente a transferência de carga, para estes materiais é centrada em 380 nm, mas com baixa eficiência para sensibilizar a luminescência de lantanídeos [61,62].

A matriz de fórmula química $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ apresenta cristalização na forma cúbica, como observado para o composto $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ de grupo espacial $\text{P}2_13$ [63]. Essa matriz possui banda de absorção da região de 200 – 430 nm [64]. Esta matriz foi reportada com uma concentração máxima de íons Eu^{3+} de 25% (em relação ao La, mol/mol).

Por outro lado, os compostos de fórmula $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ apresentaram uma grande variação de fases cristalinas. Para o $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ foi encontrada a fase monoclinica de grupo espacial $\text{C}2/c$; já o $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ apresentou três fases. Para a cristalização em temperaturas elevadas (881 – 1144 °C) se obtêm a fase monoclinica de grupo espacial $\text{C}2/c$, já os materiais obtidos entre 180 e 881 °C obtêm-se a fase tetragonal de grupo espacial $\text{P}42_1m$, e em temperaturas inferior à 180 °C, a fase determinada foi a ortorrômbica com grupo espacial $\text{P}ba2$ [65]. Para este tipo de material foi possível encontrar elevada concentração de íons Eu^{3+} na estrutura (até 80%) [66]. A banda de transferência de carga para estes materiais corresponde a absorção larga na região de 200 – 350 nm [67,68].

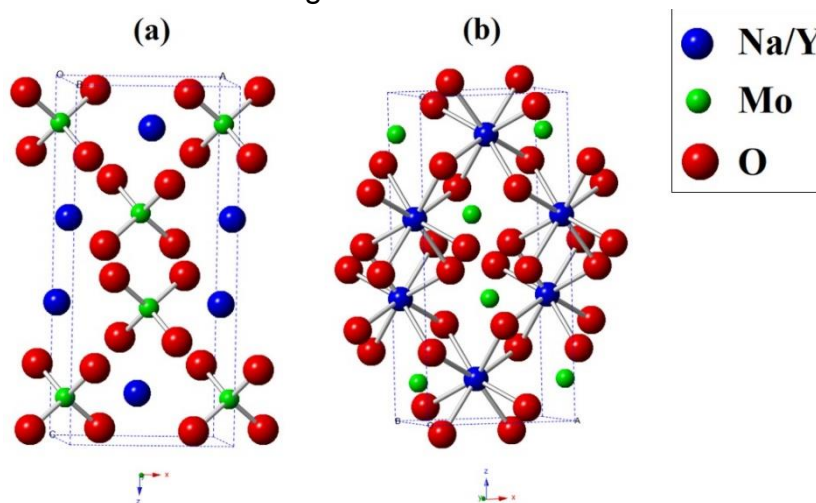
Materiais do tipo $\text{Ln}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ são estáveis para os materiais contendo $\text{Ln} = \text{Eu}$ - Lu e Y . Esses materiais cristalizam-se preferencialmente na fase monoclinica com grupo espacial $\text{P}2_1/c1$ [21,69,70], e são sintetizados geralmente no estado sólido com temperaturas elevadas de 600 – 700°C a partir de seus óxidos [44,45].

Já a matriz de composição $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$ possui duas possibilidades de cristalização. Para materiais contendo lantanídeos de maior raio iônico, como do lantânio ao disprósio, forma-se majoritariamente fase cúbica de grupo espacial $\text{Fm}3m$, enquanto que os compostos formados com lantanídeos com raio iônico menor, como do túlio ao lutécio, obtêm-se a fase romboédrica com grupo espacial $\text{R}3$ [71]. A banda de transferência de carga para este material está situada na região de 405 nm. A maior concentração de inserção de lantanídeos para este material foi da ordem 25 % de Eu^{3+} (em relação a Ln, mol/mol) [72].

Por fim, a matriz que apresenta vantagem frente as demais citadas e que foi empregada neste trabalho é a do tipo $\text{MLn}(\text{MoO}_4)_2$. Esta possui apenas um tipo de estrutura cristalina sendo a tetragonal do tipo da scheelita de grupo espacial $\text{I}41/a$. Nesta estrutura o molibdênio é coordenado por quatro átomos de oxigênio em um

ambiente químico tetraédrico regular e o sódio e ítrio por oito átomos de oxigênio (**Figura 1**) [27]. A obtenção destes materiais pode ocorrer por diversas metodologias como estado sólido [73], hidrotermal [74] e processo de reprecipitação assistida por ligante [75]. Essas matrizes possuem boa solubilidade com respeito aos íons lantanídeos, sendo possível encontrar na literatura materiais com inserção de até 100% de Eu^{3+} sem causar mudança na estrutura da matriz e com alta eficiência da luminescência [21,76]. Matrizes com essa estrutura apresentam bandas de transferência de carga com forte absorção correspondente ao par metal ligante $\text{Mo}^{6+}/\text{O}^{2-}$ por volta de 300 nm. Os lantanídeos inseridos nesta matriz substituem o Y^{3+} e estão coordenados por oito átomos de oxigênio em um dodecaedro distorcido com grupo pontual S_4 , como representado na (**Figura 1 b**) [60,77].

Figura 1: Estrutura cristalina do $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$. (a) MoO_4 com o Mo coordenado por quatro oxigênio em ambiente químico tetraédrico e (b) $(\text{Na/Y})\text{O}_8$ com Na^+ e Y^{3+} coordenado por oito átomos de oxigênio em um dodecaedro distorcido.



Fonte: Figura obtida de Tawalare et al. (2018) [27].

A matriz $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ foi amplamente utilizada para diversos estudos óticos, como por exemplo, em estudos de termometria com materiais dopados por Pr^{3+} [78] e co-dopados $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [28]. Também foram realizados estudos com materiais dopados por Nd^{3+} como conversores de energia com excitação na banda de transferência de carga e, conseqüente, emissão na região do infravermelho próximo[27], este efeito também foi observado em materiais co-dopados por $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ [79], o que permite estudos em sistemas fotovoltaicos visando melhorar a eficiência

de células solares. Considerando o fato desta matriz apresentar alta solubilidade para os íons lantanídeos, no presente trabalho foi realizada a síntese de $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ variando com altas concentrações de Er^{3+} para se estudar o efeito da concentração do Er^{3+} no perfil espectral para estudos de conversão ascendente de energia com os lasers de 980 e 1550 nm visando a aplicação em sistemas fotovoltaicos e, também, realizar estudos de termometria. Essa matriz se torna interessante para co-dopagem de $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ para estudos de conversão descendente de energia e, assim, estudar a influência da concentração de íons Yb^{3+} no processo de transferência de energia.

1.2. Luminescência

A luminescência se refere à emissão de luz, onda eletromagnética, por um determinado material após absorver energia. Materiais luminescentes podem ser encontrados em diversos dispositivos tecnológicos presentes em nosso cotidiano, como por exemplo, nos televisores, telas de celulares, telecomunicação, área da saúde, etc. [8].

O termo “luminescência” foi introduzido por Wiedemann em 1888 [80]. A luminescência pode ser gerada por diferentes fontes energéticas de excitação, como radiação eletromagnética, campo elétrico, raios X, partículas carregadas geradas por meio de decaimento radioativo, atrito, elétrons, voltagem, energia mecânica, por reação química, entre outros (**Tabela 1**) [8,81]. A denominação do tipo de luminescência é realizada com a adição de um prefixo correspondente a fonte de excitação. No caso da excitação por fóton (luz), o processo de luminescência denomina-se “fotoluminescência” [8].

Tabela 1: Nomes e mecanismos de luminescência

Nome	Mecanismo de excitação
Fotoluminescência	Absorção de luz (fótons).
Catodoluminescência	Elétrons
Radioluminescência	Raios-X, raios- α , - β , - γ
Termoluminescência	aquecimento
Eletroluminescência	Campo elétrico ou corrente
Triboluminescência	Energia mecânica
Sonoluminescência	Ondas sonoras em líquidos
Quimioluminescência	Reações químicas

Fonte: Adaptado de Solé, Bausá, Jaque (2005) [81].

O processo de luminescência, ocorre quando um determinado centro ativador é excitado por uma fonte de energia, como por exemplo radiação eletromagnética, e promove os elétrons do estado fundamental a um estado excitado de mais alta energia. Os elétrons neste estado excitado retornam ao estado fundamental, portanto, com emissão radiativa de um fóton.

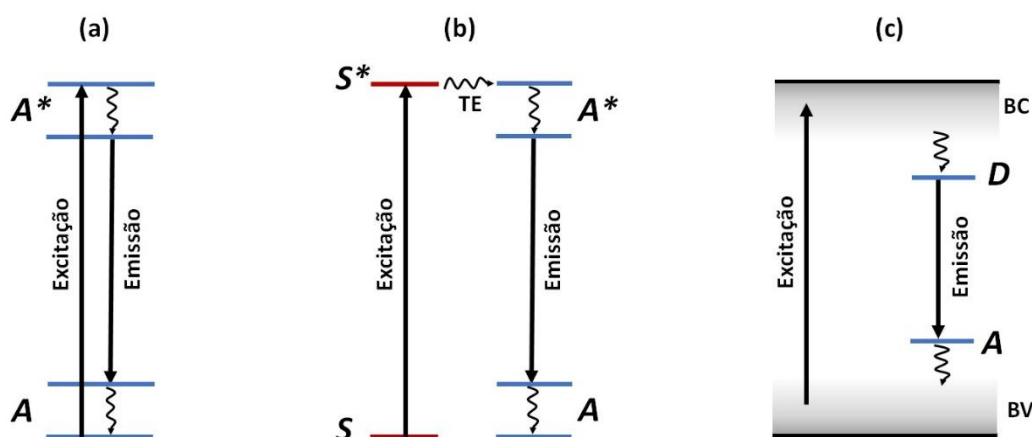
A luminescência é comumente dividida em livros didáticos em dois processos distintos: fluorescência e fosforescência. Esses são diferenciados de acordo com a variação do tempo de vida do estado excitado. A fluorescência possui tempos de vida curtos ($t < 10$ ms) após a fonte de excitação ser removida, enquanto a fosforescência possui tempos de decaimento maiores ($t > 0,1$ s) [6].

Sólidos inorgânicos que geram luminescência são chamados de luminóforos ou materiais luminescentes [8,9]. Estes são, geralmente, compostos por uma matriz hospedeira com estrutura cristalina e um centro emissor, um íon hospedeiro. As características das propriedades luminescentes podem ser controladas pela dopagem da matriz por quantidades controladas de íons hospedeiro [9]. A luminescência pode ocorrer pela absorção da energia por um íon e este mesmo íon decairá radiativamente com a emissão de um fóton (**Figura 2 a**), este íon que emite o fóton é chamado de ativador. O material luminescente pode também possuir dois íons, sendo um íon chamado de sensibilizador, que irá absorver a energia de excitação, e o íon ativador. Dessa forma o íon sensibilizador absorve a energia e os elétrons são excitados do

nível fundamental ao excitado, e essa energia é transferida por um processo não radiativo para o íon ativador e este decai ao estado fundamental com emissão de um fóton (**Figura 2 b**) [6,9]. Outro mecanismo que pode ocorrer é a absorção da energia pela matriz promovendo os elétrons da banda de valência para a banda de condução e, esta energia é transferida para o centro ativador, responsável pela emissão (**Figura 2 c**).

Figura 2: Luminescência em sólidos inorgânicos. (a) emissão a partir de um centro ativador, (b) emissão de um ativador a partir da transferência de energia de um sensibilizador e (c) transferência de energia entre a banda de uma semicondutor para o centro ativador.

A (estado fundamental do ativador); A* (estado excitado do ativador); S (estado fundamental do sensibilizador); S* (estado excitado do sensibilizador); BC (banda de valência do semicondutor); BC (banda de condução do semicondutor); D (nível de energia doadora); A (nível de energia aceitadora).



Fonte: Adaptado de Huang et al. (2013) [6].

Os comprimentos de onda de emissão dos materiais luminescentes podem ser ajustados a partir da variação da concentração do dopante ou trocando o centro ativador sem mudar a matriz hospedeira [9]. Os íons lantanídeos, por exemplo, são influenciados pelo ambiente químico onde estão inseridos e podem apresentar características diferentes quando inseridos em matrizes diferentes [41]. Assim, quando o elétron se encontra no estado excitado, este decai pela combinação do processo radiativo e não radiativo, e a taxa relativa destes processos determinará a eficiência quântica [12], que é definida como a razão entre a taxa de decaimento radiativo e a taxa do decaimento total. A emissão de um fóton por moléculas ou sólidos inorgânicos descreve o processo de decaimento radiativo dos elétrons no estado

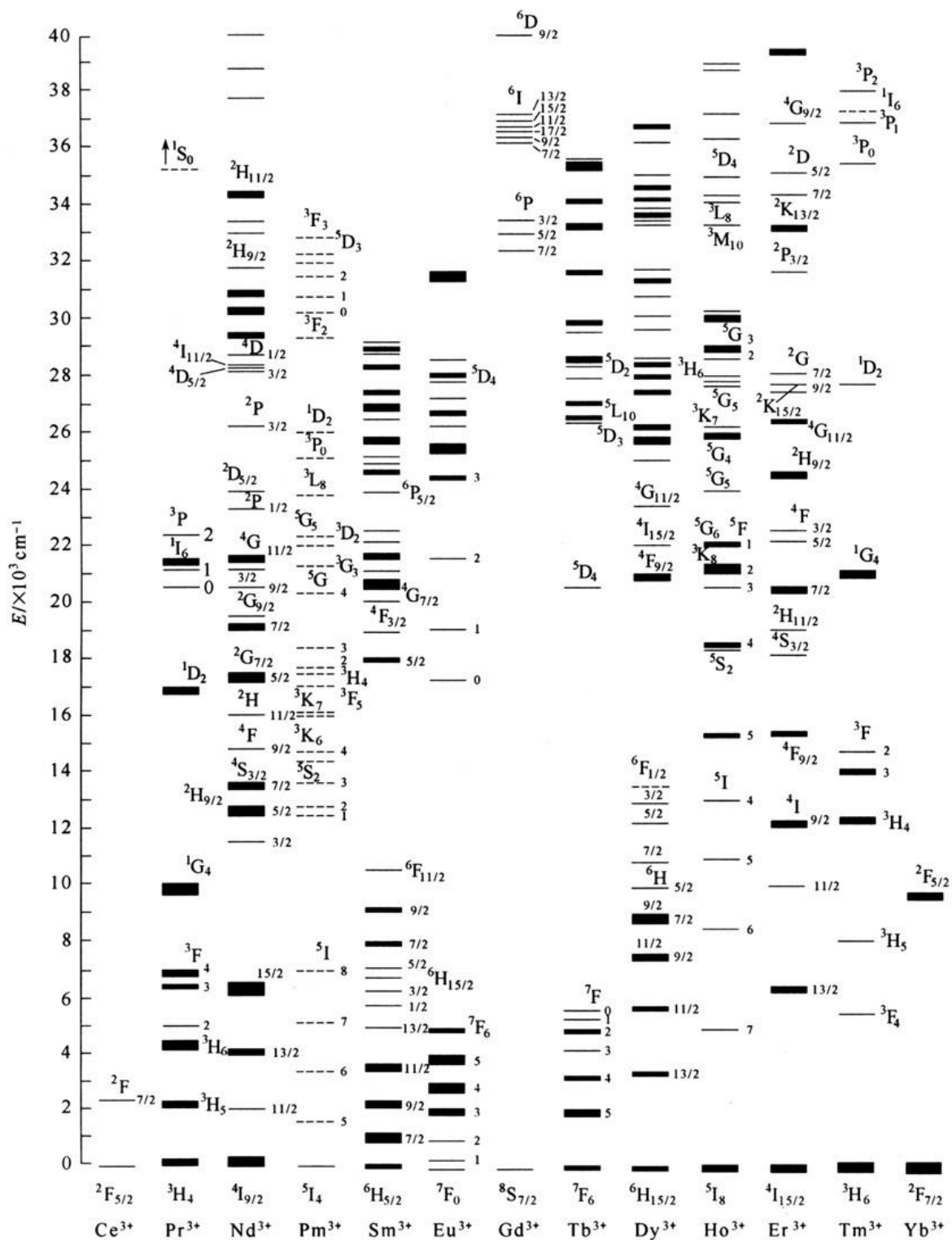
excitado (de maior energia) para o estado fundamental (de menor energia), e pode ocorrer também, simultaneamente, a relaxação por processos não radiativos onde a energia de excitação não é convertida em fótons, mas dissipada por processos térmicos como a relaxação vibracional [6].

1.3. Lantanídeos

Os lantanídeos (Ln) são constituídos por 15 elementos e são caracterizados pelo preenchimento progressivo dos orbitais 4f. Estes elementos abrangem os elementos do lantânio (La) ao lutécio (Lu) e possuem propriedades químicas semelhantes [82]. Os lantanídeos também são conhecidos como terras raras, no entanto o termo “terras raras” se refere aos elementos lantanídeos e incluem o escândio (Sc) e o ítrio (Y), uma vez que estes elementos são encontrados juntos na natureza [82]. Embora seja possível encontrar lantanídeos em estados de oxidação 2+ e 4+, como para os íons Eu^{2+} e Ce^{4+} [83], a forma mais estável para esses íons é o de 3+ (Ln^{3+}) e possuem configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n5s^25p^6$, onde n varia de 0 a 14 na série dos lantanídeos [84]. Estes íons parcialmente preenchidos, neste estado de oxidação, exibem propriedades magnéticas e ópticas interessantes.

Os n elétrons f da configuração do íon Ln^{3+} estarão associados a uma das sete funções de onda 4f, e como estes podem apresentar spin $\pm \frac{1}{2}$, o resultado será que existirão um grande número de combinações possíveis, microestados, e as configurações apresentarão energias diferentes, por exemplo, o íon Eu^{3+} ($[\text{Xe}] 4f^6$), o número de microestados é 3003 [41]. Para o íon livre, os níveis de energia são classificados com relação aos termos espectroscópicos [85]. Na **Figura 3** está representado o diagrama de energia para os íons lantanídeos, obtidos experimentalmente por Dieke, a partir dos espectros ópticos dos íons dopados na matriz cloreto de lantânio (LaCl_3) [86]. Esse diagrama exhibe a rica estrutura eletrônica dos íons lantanídeos, as quais permite uma ampla região de absorção e emissão entre os diferentes íons lantanídeos, desde o ultravioleta ao infravermelho. Desta forma, os íons lantanídeos são potencialmente úteis para aplicações distintas em dispositivos luminescentes, e a avaliação das energias relativas as transições permitirá ao pesquisador a escolha do íon de interesse para diferentes estudos.

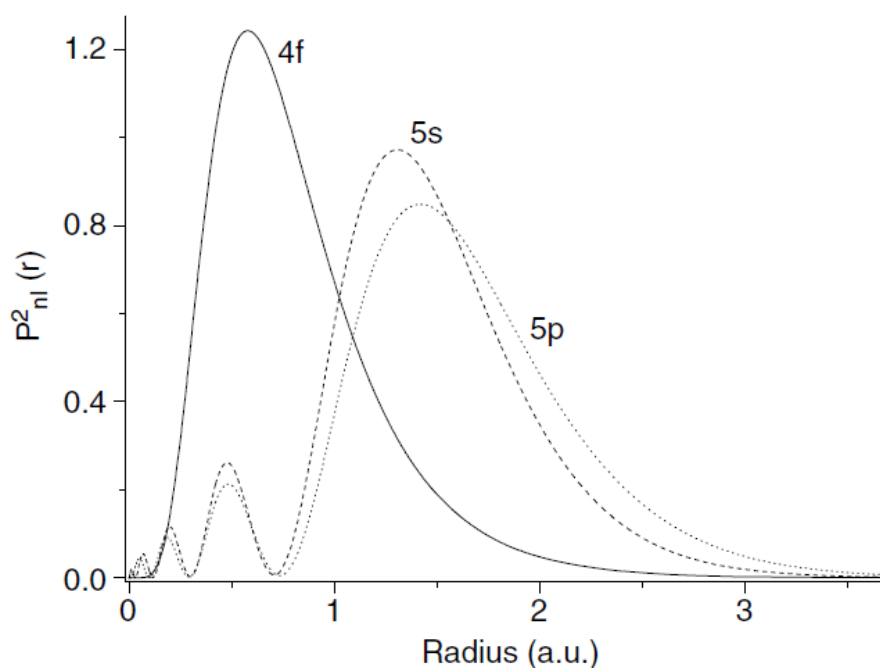
Figura 3: Estrutura dos níveis de energia parcial (diagrama de Dieke) para os íons Ln^{3+} do Ce^{3+} ao Yb^{3+} na matriz LaCl_3 .



Fonte: Figura obtida de Chen, Wang, Hong (2012) [86].

Os níveis de energia relativos à configuração eletrônica em orbitais 4f para íons lantanídeos são pouco influenciados quando estes íons são inseridos em diferentes matrizes hospedeiras. Isso ocorre devido ao orbital 4f, opticamente ativo, estar blindado do ambiente ligante da matriz pelos orbitais preenchidos, 5s e 5p, que são mais externos como pode ser observado na **Figura 4** [82].

Figura 4: Funções de onda para a distribuição radial dos orbitais 4f, 5s, e 5p para o íon Eu^{3+} .



Fonte: Figura obtida de Wybourne, Smentek (2007) [87]

As principais interações responsáveis pelo desdobramento dos níveis de energia para os íons lantanídeos Ln^{3+} são as correspondentes ao íon livre (H_{IL}) e a perturbação do campo ligante (H_{CL}) com menor ordem.

Portanto, o Hamiltoniano total (H_{total}) [88] para os íons Ln^{3+} é dado por:

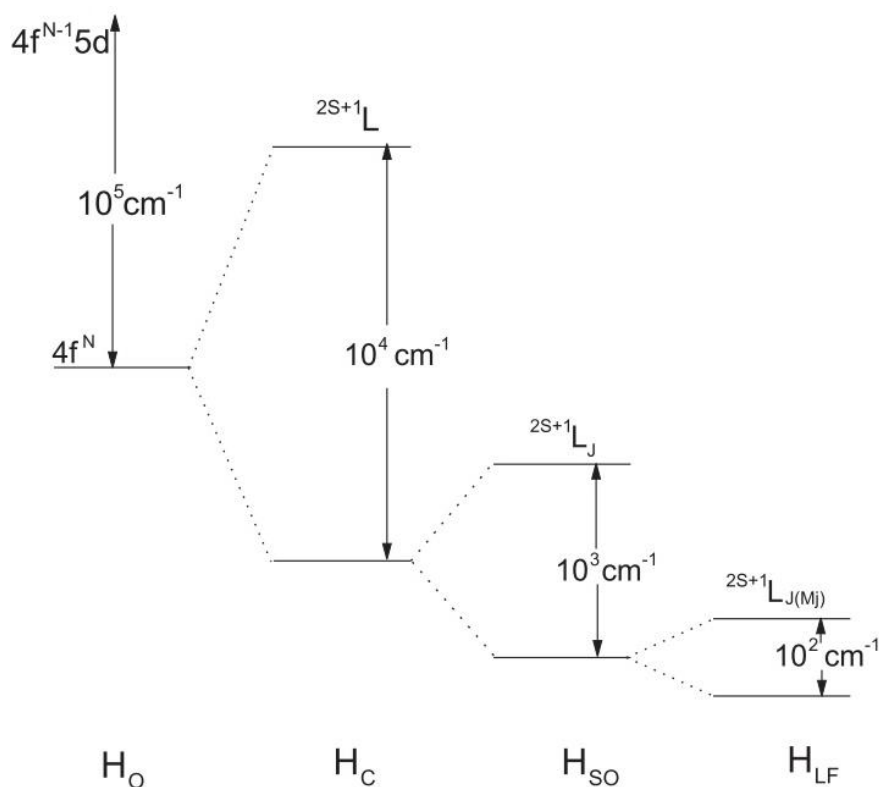
$$H_{total} = H_{IL} + H_{CL}$$

O Hamiltoniano para o íon livre H_{IL} é composto pela interação do campo central (H_0), e pelas perturbações que ocorrem entre as repulsões intereletrônicas, H_e , e pelo

acoplamento spin-orbita H_{so} [88]. A magnitude dos desdobramentos energéticos dessas interações segue a ordem $H_o > H_e > H_{so}$ com valores de aproximadamente $10^5 > 10^4 > 10^3 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente [88].

Como resultado da blindagem imposta pelos orbitais 5s e 5p, o campo ligante exercerá pequena influência, mas não menos importante, no desdobramento dos níveis ($^{2S+1}L_J$), este efeito levará a quebra da degenerescência dos níveis dando origem aos conhecidos níveis Starks, que apresentarão uma diferença de energia da ordem de 100 cm^{-1} , **Figura 5** [88], e cujo número e rótulo irá depender da simetria do campo ligante. Assim, os espectros de excitação e emissão, apresentam bandas finas nos espectros eletrônicos, assemelhando-se as transições eletrônicas atômicas, sem apresentar deslocamento significativo em energia [82].

Figura 5: representação esquemática das ordens de magnitudes dos efeitos das interações intra-atômicas e campo ligante na configuração $4f^n$.



Fonte: Figura obtida de Malta, Carlos (2003) [88]

As transições interconfiguracionais entre estados de paridade diferentes, com $\Delta l \pm 1$, são permitidas por Laporte e a transição eletrônica pode ocorrer por mecanismos de dipolo elétrico [41]. As transições 4f-4f de mesma paridade ($\Delta l = 0$) são proibidas e possuem intensidades de absorção e emissão relativamente baixas, e apresentam tempos de vida de emissão do estado excitado relativamente longos (ms) [82]. Contudo, esta regra de seleção é aplicada estritamente a ambientes centrossimétricos, como por exemplo, íons lantanídeos em fase gasosa. No entanto, quando os íons lantanídeos estão inseridos em um ambiente químico de baixa simetria, ou seja, sem centro de inversão, essa regra pode ser relaxada e ocorre mistura de configurações de paridades opostas ($4f^n$ e $4f^{n-1}5d$), tornando as transições intraconfiguracionais 4f permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado. Quando os íons Ln^{3+} estão inseridos em um sítio de simetria com centro de inversão, a regra de Laporte não será relaxada, e as transições $4f^n$ - $4f^n$ permanecem proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico [41].

Neste contexto, a partir da análise dos espectros de absorção e emissão é possível obter informações sobre o ambiente químico em torno do íon Ln^{3+} , sendo de grande utilidade para se estudar a simetria onde o íon ocupa em complexos e materiais inorgânicos [41,88]. Dentre os íons lantanídeos mais utilizado para estes estudos, podemos destacar o Eu^{3+} devido a sua estrutura dos níveis de energia. Os níveis de energia do Eu^{3+} são suficientemente espaçados entre os estados excitados 5D_j ($J=0-3$) com os níveis fundamentais correspondente aos termos 7F_j ($J=0-6$) de maneira a permitir distingui-los e utilizá-los para caracterização do sítio de simetria [41].

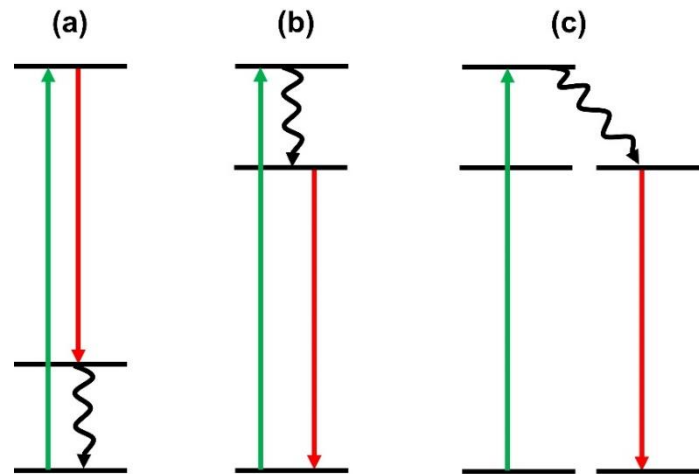
O estado fundamental 7F_0 e 5D_0 do Eu^{3+} não são degenerados, dessa forma a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ apresentará uma única banda, mesmo para sítios de simetria diferentes, assim essa transição pode ser utilizada como sonda para determinação estrutural [41]. Essa transição é proibida, no entanto quando inseridos em ambientes químicos de baixa simetria, como C_{nv} , C_n e C_s , há relaxação das regras de seleção e é possível observá-la [41]. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ocorre por mecanismo de dipolo magnético e, portanto, a intensidade não sofre influência significativa do campo cristalino, por consequência, esta transição é utilizada como referência para determinação dos parâmetros de intensidade e eficiência quântica. O aparecimento de mais de três bandas referente a essa transição permite ainda inferir que o íon Eu^{3+}

ocupa mais que um sítio de simetria. [41]. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é uma banda que ocorre por mecanismo de dipolo elétrico, que é bastante sensível ao ambiente químico onde o íon está inserido, sendo considerada uma transição hipersensível. Esta transição é observada para emissão de íons em sítios de baixa simetria [41].

Portanto, a partir das considerações sobre as transições eletrônicas no íon Eu^{3+} é possível obter informações acerca do processo de desdobramento do campo ligante, transferência de energia, tempos de vida do nível emissor (5D_0), eficiência quântica, grupo pontual, parâmetros de intensidade, utilizando os dados dos espectros de emissão e excitação [41]. Por exemplo, existe na literatura fluxogramas que auxiliam na determinação dos grupos de ponto de cada sítio de simetria a partir da análise dos espectros de absorção, como podemos observar na **Figura 6**.

O mecanismo de emissão descrito até o momento para os íons lantanídeos, e em especial para o íon Eu^{3+} , é denominado *downshifting*. Ou seja, um processo baseado na emissão de fótons, a partir de estados eletronicamente excitados, que pode envolver decaimento não radiativo entre níveis excitados, seguido da emissão de um fóton de menor energia em relação ao fóton absorvido no processo de excitação.

No processo de DS ocorre a conversão de um fóton de alta energia em um outro de baixa energia, e o rendimento quântico desse processo pode ser $\leq 100\%$. O processo DS pode ocorrer com apenas um único centro ativador, onde este absorve um fóton de alta energia, promovendo os elétrons do estado fundamental ao estado mais excitado. Os elétrons neste nível decaem, por processo multifonon, a um nível intermediário de menor energia, e por fim, decai deste último nível ao fundamental com emissão de um fóton de menor energia (**Figura 7 a**); ou ainda os elétrons no estado excitado podem decair radiativamente com a emissão de um fóton de baixa energia a um nível de menor energia, e em seguida os elétrons decai ao estado fundamental por relaxação multifonon (**Figura 7 b**) como observado para o material CaMoO_4 dopados por Tb^{3+} , Sm^{3+} e Tm^{3+} [89]. Há também a possibilidade deste processo ocorrer com dois íons [90,91]. Neste caso, inicialmente, um íon sensibilizador absorve um fóton de alta energia e ocorre um processo multifonon com decaimento dos elétrons ao nível intermediário de menor energia. Esta energia é transferida para o íon ativador, por um processo não radiativo por um nível ressonante, e este íon decai ao estado fundamental com emissão de um fóton de menor energia [92] (**Figura 7 c**). Este mecanismo foi observado para nano vidro de $\text{SiO}_2\text{-LaF}_3$ co-dopados com Ce^{3+} e Tb^{3+} , onde houve absorção de fóton de alta energia (280 nm) pelo Ce^{3+} e ocorreu a transferência para o Tb^{3+} e, conseqüentemente, emissão na região do azul, verde e vermelho [93].

Figura 7: Mecanismo de downshifting envolvendo (a) e (b) um íon e (c) dois íons.

Os materiais dopados por íons lantanídeos que apresentam a propriedade de DS são importantes pois apresentam larga banda de absorção na região do ultravioleta e emitem bandas finas na região visível ou infravermelho próximo, possuem alto coeficiente de absorção e eficiência quântica [94]. Essas características permitem uma vasta gama de aplicações como: aumento da eficiência de células solares [89], aplicação em LEDs [95], laser [91], sondas biológicas [92], entre outros.

Contudo, outros mecanismos de emissão podem ser observados em íons lantanídeos, como a conversão ascendente de energia e a conversão descendente de energia.

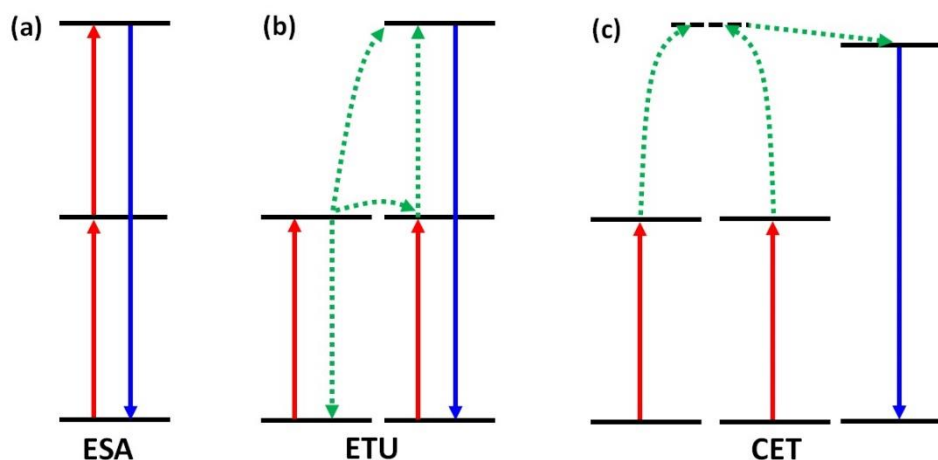
1.4. Conversão ascendente de energia

O processo de conversão ascendente de energia (UC da sigla em inglês *upconversion*) em materiais luminescentes a base de íons lantanídeos tem atraído a atenção de pesquisadores, e teve como divisor de fronteiras o excelente trabalho publicado por Auzel na década de 60. A conversão ascendente de energia é um processo óptico não linear anti-Stokes, o qual converte dois fótons ou mais de baixa energia em um fóton de alta energia. Quando se trata de UC, os íons lantanídeos apresentam grande vantagem para estudos desse fenômeno, devido sua rica estrutura eletrônica com níveis intermediários com tempos de vida longos, que

permitem a absorção sucessivas de fótons de baixa energia (nas regiões do infravermelho próximo e infravermelho), promovendo os elétrons no estado fundamental a níveis de maiores energia, e por fim, tem como consequência o decaimento radiativo com a emissão de fótons de alta energia (regiões do ultravioleta e visível) [96].

De maneira geral, há três principais mecanismos envolvidos no processo de conversão ascendente: absorção no estado excitado (ESA da sigla em inglês *excited state absorption*), transferência de energia por conversão ascendente (ETU da sigla em inglês *energy transfer upconversion*) e transferência de energia cooperativa (CET da sigla em inglês *cooperative energy transfer*) (**Figura 8**). Dentre esses processos, ESA e ETU, geralmente, são os que ocorrem com maior frequência [84].

Figura 8: Principais mecanismos de conversão ascendente de energia. (a) absorção do estado excitado (ESA), (b) transferência de energia por conversão ascendente de energia (ETU) e (c) transferência de energia cooperativa.



Fonte: Adaptado de Erol et al. (2021) [95].

No processo por ESA (**Figura 8 a**) geralmente ocorre em um único íon, onde um elétron no estado fundamental absorve um fóton sendo promovido a um estado excitado intermediário. Esse elétron no estado excitado possui tempo de vida suficientemente longo para absorver um segundo fóton sendo promovido a outro nível mais energético. Então, o elétron relaxa radiativamente deste último estado excitado ao estado fundamental emitindo um fóton de alta energia, correspondendo a soma dos dois fótons absorvidos [84]. Esse mecanismo geralmente ocorre para materiais

com baixa concentração de centros luminescentes, portanto, a probabilidade de ocorrer processo de relaxação cruzada é diminuído, de acordo com Auzel a eficiência determinada para este processo foi da ordem de $\eta = 10^{-5}$ para o material $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ [95–97].

O mecanismo de conversão ascendente por ETU (**Figura 8 b**) envolve dois íons próximos. Os dois íons absorvem um fóton promovendo os elétrons do estado fundamental a um estado excitado intermediário. Um dos íons (sensibilizador) transfere essa energia não radiativamente para o outro (ativador). O sensibilizador retorna ao estado fundamental e o ativador é promovido ao estado excitado de maior energia; por fim, este retorna ao estado fundamental por processo radiativo com emissão de um fóton de alta energia [84]. Muitos trabalhos na literatura, utilizam o íon Yb^{3+} como íon sensibilizador. Este íon se torna interessante por possuir uma larga seção de choque, o que aumenta a probabilidade de absorção deste íon, além deste íon possuir nível ressonante com outros lantanídeos favorecendo a transferência de energia, isso faz com que a luminescência do íon ativador aumente. A eficiência determinada para este processo foi da ordem de $\eta = 10^{-3}$ para o material $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Os pares mais comumente encontrados para estes processos são $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [98–100].

O processo de CET (**Figura 8 c**) é similar ao ETU, o qual envolve dois íons. No entanto, neste caso, o íon ativador não possui um nível intermediário real. Portanto, dois íons são sensibilizados promovendo os elétrons no estado fundamental ao estado excitado e ambos transferem essa energia simultaneamente para o íon ativador. Este ativador decai ao estado fundamental por processo radiativo com a emissão de um fóton de alta energia [95,96]. A eficiência determinada para este processo foi da ordem de $\eta = 10^{-6}$ para o material $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [14]. Este mecanismo foi observado para o material CaF_2 co-dopado com íons Eu^{3+} e Yb^{3+} [101], onde dois íons Yb^{3+} absorvem um fóton de 980 nm e estes dois íons simultaneamente transferem ambas as energias promovendo os elétrons a um estado excitado virtual de mais alta energia, este estado virtual é ressonante com o $^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} e, portanto, ocorre a transferência de energia. O Európio decai com emissão na região do vermelho [101].

Estes processos de conversão ascendente de energia são importantes para diversas aplicações em várias áreas, como por exemplo, marcadores biológicos [102,103], células solares [12], termometria [5,11] e telecomunicação [104].

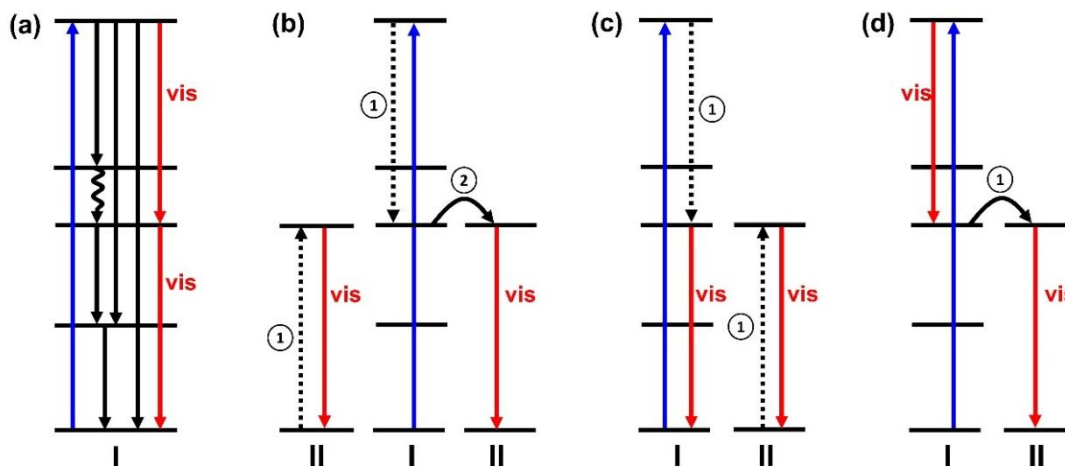
1.5. Conversão descendente de energia

A conversão descendente de energia do inglês *down-conversion* (DC) também chamado de *quantum cutting* (QC), um fóton de alta energia é convertido em dois ou mais fótons de baixa energia, e o rendimento quântico deste processo pode ser $\geq 100\%$ [12].

A ideia de se obter rendimento quântico acima de 100% criando múltiplos fótons a partir de um fóton de excitação, com a divisão deste fóton de alta energia em dois fótons de baixa energia, foi proposto inicialmente por Dexter em 1957 [11]. O mecanismo proposto envolveu a transferência simultânea de energia do doador para dois aceptores, cada um recebeu a metade da energia do doador e ocorreu a emissão de dois fótons de baixa energia [11]. Em 1974 Sommerdijk et al. mostrou que um único fóton na região do ultravioleta (210 nm) foi convertido em dois na região do visível na matriz YF_4 e $\alpha\text{-NaYF}_4$ [95]. Rendimentos quânticos maiores que 100 % foram obtidos para Luminóforos Pr^{3+} como íon ativador [105].

O processo de QC pode ocorrer por diferentes mecanismos, como apresentados na **Figura 9** [106]. Para conversão descendente de energia há quatro principais possíveis mecanismos, sendo um envolvendo apenas um único íon e três mecanismos envolvendo dois íons diferentes [106–108].

Figura 9: Conversão descendente de energia, mecanismo por quantum cutting (a) envolvendo um único íon; (b) transferência de energia entre um íon sensibilizador para dois ativadores, (c) e (d) transferência de energia de um íon sensibilizador para um ativador.



Fonte: Figura retirado de Wengh et al. (1999) [106].

No processo envolvendo apenas um íon (**Figura 9 a**) há a absorção de um fóton de alta energia promovendo o elétron do estado fundamental ao estado excitado de maior energia. Em seguida, ocorre o decaimento radiativo, correspondente a metade da energia do fóton incidente, a um nível intermediário, em seguida ocorre o decaimento radiativo deste nível intermediário ao fundamental com energia também correspondendo a metade da energia [106].

Os outros três tipos de mecanismo necessitam de um íon sensibilizador e outro ativador. Geralmente o íon ativador utilizado para esses mecanismos tem sido o Yb^{3+} , pois possui emissão no infravermelho, e os íons como Tm^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+} , e Nd^{3+} são utilizados como sensibilizadores por possuir nível ressonante com Yb^{3+} [109–113].

A **Figura 9 b** mostra o mecanismo em que três íons são envolvidos no processo, um ativador e dois sensibilizadores. Em um primeiro momento, um íon sensibilizador absorve um fóton de alta energia promovendo o elétron do estado fundamental ao nível de mais alta energia, seguido da transferência de metade dessa energia para um íon vizinho (representado pela flexa preta tracejada em 1), por processo não radiativo, promovendo os elétrons do íon vizinho do estado fundamental ao estado excitado, assim, este último decai ao estado fundamental com emissão de um fóton de menor energia. A energia remanescente do íon sensibilizador é

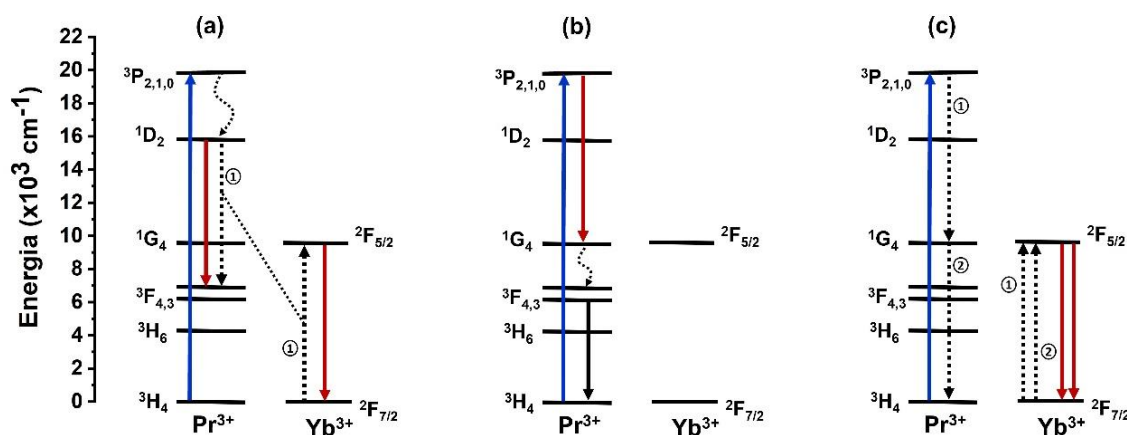
transferida para outro íon vizinho (flexa curva representado em 2), por processo não radiativo, e novamente, este último decai por processo radiativo emitindo o segundo fóton de baixa energia, e o íon ativador decai ao estado fundamental [108].

O mecanismo referente a **Figura 9 c)** envolve dois íons, um sensibilizador e um ativador. Neste processo, o íon ativador absorve um fóton de alta energia da mesma maneira como descrito anteriormente, transfere metade da energia ao íon ativador por processo não radiativo (representado pela flexa preta tracejada em 1), e então este decai ao estado fundamental com emissão de um fóton de baixa energia. Então, os elétrons no nível intermediário do sensibilizador decaem radiativamente ao estado fundamental com emissão do segundo fóton.

A **Figura 9 d)** mostra o mecanismo em que o íon sensibilizador absorve um fóton de alta energia promovendo os elétrons do estado fundamental ao estado de mais alta energia. Em seguida decai a um nível intermediário com a emissão de um fóton com a metade da energia de excitação. Por fim, o íon sensibilizador transfere a energia remanescente ao íon ativador por um processo não radiativo (representado pela flexa contínua em 1) decaindo ao estado fundamental e promovendo os elétrons do íon ativador do estado fundamental ao estado excitado [108].

Os mecanismos citados acima foram verificados no trabalho de Grzeszkiewicz et al, 2016 [15], para a matriz $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}/Yb^{3+}$, com o objetivo de avaliar a influência da concentração de íons Yb^{3+} no processo de transferência entre o Pr^{3+} para Yb^{3+} . A **Figura 10** ilustra a transferência de energia que pode ocorrer em um sistema co-dopado com os pares Yb^{3+} e Pr^{3+} , no qual o íon Pr^{3+} será o sensibilizador com absorção de energia na região do ultravioleta e, conseqüentemente, transferindo energia para o íon Yb^{3+} . A energia absorvida pelo praseodímio geralmente ocorre na região de 480 nm, com energia de aproximadamente 20000 cm^{-1} . A diferença de energia do nível do íon Yb^{3+} é de 980 nm, correspondente a aproximadamente 10000 cm^{-1} , metade da energia, o que facilita a conversão de um fóton de alta energia em dois de baixa energia, e dessa forma estes sistemas podem ser utilizados para se melhorar a eficiência de células solares convertendo os fótons de alta energia, que causam termalização, em comprimentos de onda na região de maior absorção das células solares [6].

Figura 10: Possíveis mecanismos de conversão descendente de energia entre os pares Yb^{3+} e Pr^{3+} .



Fonte: Adaptado de Grzeszkiewicz et al. (2016) [15].

1.6. Aplicações

1.6.1. Termometria

Os processos de conversão de energia discutidos até o momento são de grande importância para diversas aplicações, neste texto será destacado a termometria. Nos últimos anos, pesquisadores têm desenvolvido diferentes materiais luminescentes dopados por íons lantanídeos para atuarem como termômetros luminescentes [5,114,115].

Materiais luminescente são interessantes para termometria por ser um método sem a necessidade de contato entre o sensor e o detector para coletar o sinal e ainda possuir vantagem de se obter materiais micro e nano estruturados, que podem ser utilizados para aferir temperatura em escala nanométricas e micrométricas, como por exemplo, determinar a temperatura em dispositivos microeletrônicos, sistemas fotônicos, em ambientes biológicos, entre outros [116,117]. É importante, por exemplo, determinar a temperatura de tecido tumoral a nível celular, e a elevada precisão é fundamental ao correto diagnóstico e delimitação da neoplasia, e assim, prosseguir

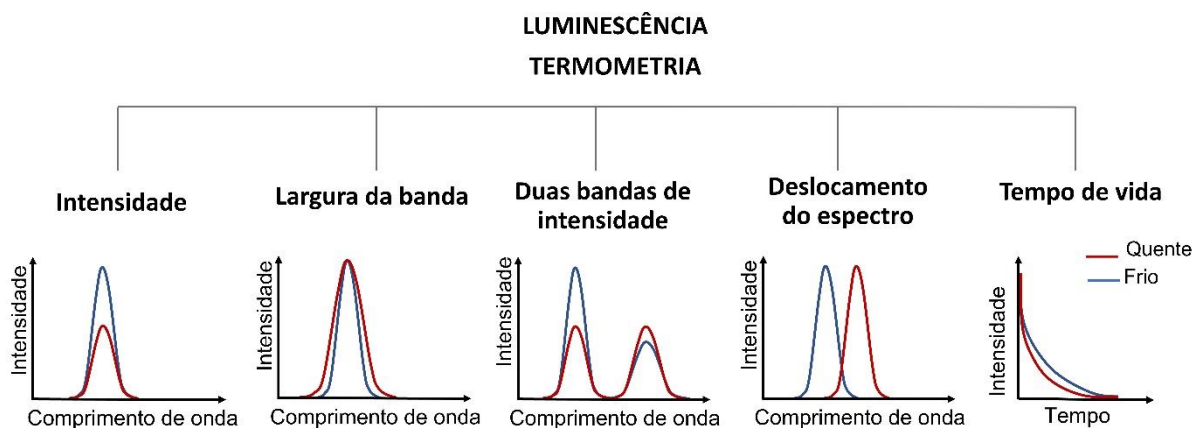
com o correto tratamento. Utilizando-se materiais nanométricos luminescentes essas medidas se tornam possíveis [116], em adição, os materiais a base de íons lantanídeos possuem transições dentro da janela biológica, como excitação e emissão da amostra em comprimento de onda, no qual o tecido não absorve [118].

Os termômetros, de uma maneira geral, podem ser classificados de diferentes formas, a mais comum é de acordo com o tipo de medida a ser realizada, como por exemplo, se há contato ou não do termômetro com a sonda. Os termômetros de contato são ideais para se medir objetos imóveis, enquanto que os de não contato permitem medir a temperatura de objetos em movimento e determinar a temperatura de locais de difícil acesso, bem como ambientes que apresentam alto risco de segurança [5]. Para certificar se um termômetro é adequado para uma determinada aplicação, necessita-se conhecer o desempenho de detecção como a faixa de detecção, sensibilidade térmica, incerteza de temperatura, taxa de aquisição e resolução espaço temporal [5].

Os termômetros podem ainda ser classificados em secundários e primários, considerando o método de sua calibração. Termômetros que dispensam calibração com respeito a uma referência é considerado termômetro primário. Já os termômetros secundários são termômetros que necessitam ser calibrados a partir de uma referência [5].

Para se utilizar materiais luminescentes como termômetros, deve-se avaliar o perfil de luminescência em função da temperatura, e neste sentido, diferentes estratégias são empregadas como por exemplo: variações na largura de bandas de emissão, intensidade de uma única banda, deslocamento das bandas de emissão, tempo de vida e razão entre intensidades de bandas de emissão [5] (**Figura 11**). Estes parâmetros respeitam a distribuição de Boltzmann, e permitem determinar a temperatura de objetos [5]. Dentre as técnicas citadas acima as mais empregadas são a variação da intensidade, tempo de vida e razão das intensidades da fluorescência (do inglês *fluorescence intensity ratio*, FIR) entre duas bandas de emissão a partir de níveis excitados termicamente acopladas [119].

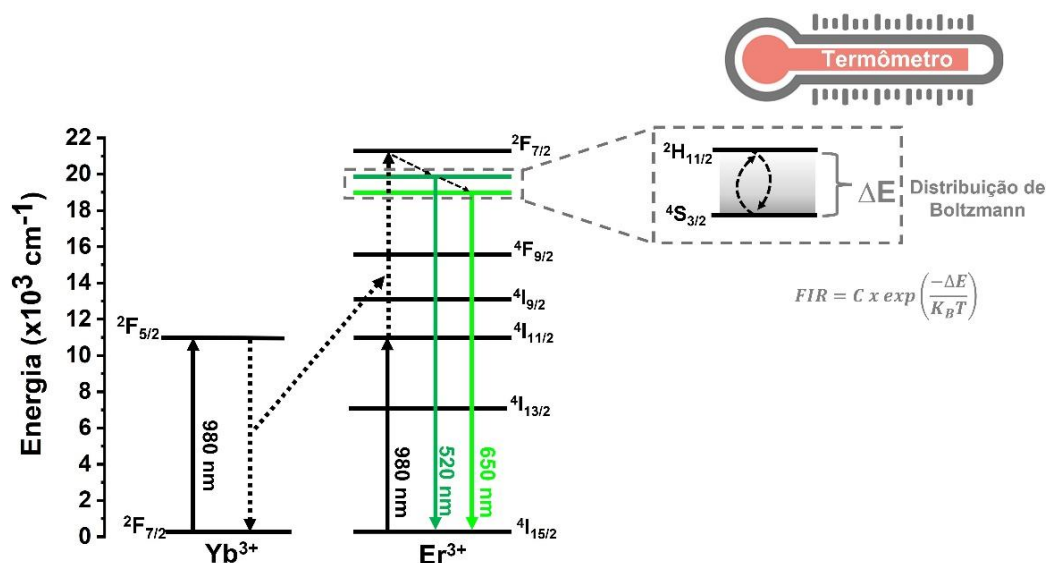
Figura 11: Métodos de análise termométrica a partir de vários parâmetros de luminescência.



Fonte: Figura adaptado de Brites, Balabhadra, Carlos (2019) [5].

Vários íons lantanídeos possuem níveis de energia próximos que são termicamente acoplados, ou seja, a população de elétrons pode variar nesses níveis com a mudança de temperatura. A **Figura 12** mostra um esquema de conversão ascendente de energia entre os íons Yb^{3+} e Er^{3+} com destaque para os níveis termodinamicamente acoplados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$. Os níveis termicamente acoplados dependeram da separação energética entre eles, por exemplo, o espaçamento energético entre os níveis poderá variar de $200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ [5], e essa diferença indicará que faixa de temperatura o sistema terá maior eficiência. A variação da população nestes níveis respeitará a distribuição Boltzmann, representada na **Figura 12**, e a razão entre as intensidades integradas das bandas relativas as transições envolvendo os níveis termicamente acoplados em função da temperatura será utilizada para estudos de termometria. Considerando o fato de este método respeitar uma equação de estado, os termômetros que fazem das razões entre as intensidades das emissões da luminescência (FIR) são considerados como termômetros primários, e dispensam calibração prévia [5].

Figura 12: Esquema de conversão ascendente de energia entre íons Yb^{3+} e Er^{3+} com destaque para os níveis termicamente acoplados e equação da distribuição de Boltzmann.



Fonte: Adaptado de Shang et al. (2019) [120].

Foram reportados na literatura materiais dopados com apenas um único íon, como por exemplo o érbio $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ [121] e $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ [122]. Nestes trabalhos, os estudos de termometria foram realizados por meio de conversão ascendente de energia com excitação em 980 nm e foram determinadas as razões de intensidades entre as bandas de emissão do érbio referente as transições $2H_{11/2}$ e $4S_{3/2}$ ao estado fundamental. Materiais dopados por íons Pr^{3+} e Nd^{3+} também já foram alvo de estudos explorando o processo de *down-shifting* com excitação em comprimentos de onda de alta energia e emissão de fótons de menor energia, via análise das razões de intensidade das transições com origem nos níveis termicamente acoplados [123–125]. Laia et al, 2020 estudou essas propriedades na matriz $\text{LiBaPO}_4:\text{Nd}^{3+}$ de estrutura cristalina da tridimita hexagonal, analisando a razão entre as transições $4F_{7/2}$ e $4F_{3/2}$ do Nd^{3+} [125]. Li et al, 2021 estudou a matriz $\text{SrMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$ de estrutura de fase tetragonal a partir das razões entre as intensidades do níveis termicamente acoplados $3P_0 \rightarrow 3H_4$ e $1D_2 \rightarrow 3H_4$ [124].

Trabalhos clássicos envolvem matrizes co-dopadas com o par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, Y_2O_3) [126,127], com excitação também em 980 nm, foram realizados fazendo a razão das intensidades das transições $2H_{11/2}$ e $4S_{3/2}$ ao estado fundamental

do Er^{3+} em função da temperatura [128–130]. Outros íons lantanídeos já foram também estudados, co-dopados com o íon Yb^{3+} , para termometria explorando a conversão ascendente de energia pelo método de FIR, por exemplo, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ [131–133].

Portanto, o emprego de materiais luminescentes dopados por íons lantanídeos é promissor na área de termometria, pois esses materiais geralmente apresentam alta estabilidade térmica. A luminescência é sensível a variação em larga escala temperatura podendo fornecer resultados variando desde regiões crioscópicas a regiões de altas temperatura. Muitos apresentaram excelente linearidade na região de temperatura biológica o que permite aplicá-los na medicina para a identificação de doenças [5].

1.6.2. Células solares

Os processos de conversão de energia a base de íons lantanídeos são de grande interesse para estudos na área de geração de energia elétrica. Nesse contexto, conversão ascendente e descendente de energia são amplamente estudados para aplicação em sistemas fotovoltaicos, visando melhorar a eficiência destes dispositivos na conversão de fótons em energia elétrica [134].

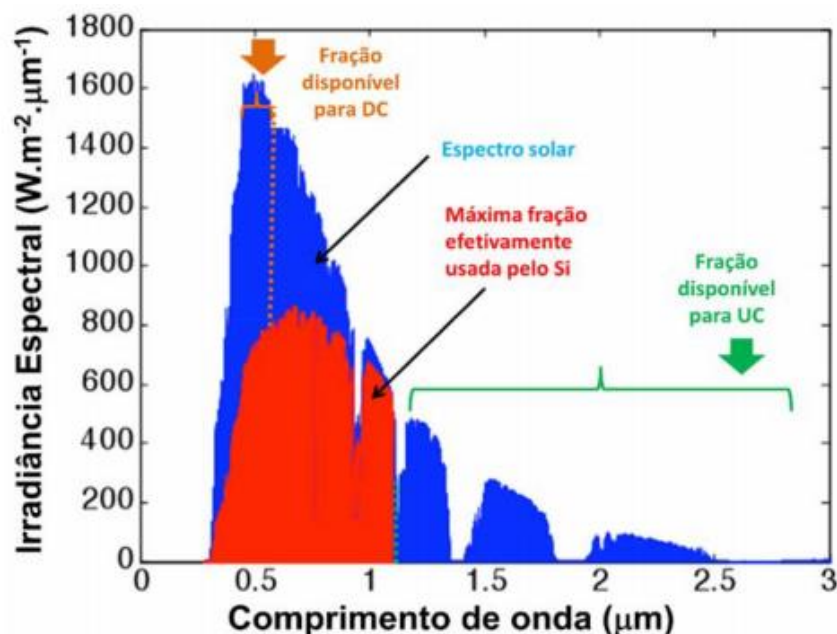
As células solares ou células fotovoltaicas são materiais semicondutores que possuem a capacidade de gerar eletricidade a partir de radiação solar [135]. Quando a luz do sol atinge a superfície desses semicondutores os fótons ativam os elétrons das células solares promovendo os elétrons a uma banda de condução de mais alta energia e essa transição é utilizada para geração de energia elétrica [6]. As células solares são materiais semicondutores portadores de cargas positivas (p) ou negativas (n). A união desses dois tipos de semicondutores é a base para produzida uma célula fotovoltaica, há, portanto, a formação de uma camada denominada junção p-n[6]. A energia de gap (E_g) (separação entre bandas de valência e de condução) destes semicondutores impõe um limite superior na eficiência da conversão da célula. A conversão da luz em corrente elétrica ocorre quando a energia do fóton incidente ($h\nu$) é maior ou igual a energia de gap do semicondutor, de modo que pares de elétrons-buraco ($e-h+$) são gerados pela absorção dos fótons no interior do material. Os

elétrons e os buracos são acelerados em sentidos opostos pelo campo elétrico da junção p-n, produzindo, dessa maneira a corrente elétrica [6].

Já foram reportados na literatura diversos semicondutores capazes de produzir energia elétrica a partir de radiação solar. Há três principais classificações para células fotovoltaicas: primeira, segunda e terceira geração [135]. As células a base de silício mono e poli cristalino são consideradas sistemas fotovoltaicos de primeira geração e estes sistemas são majoritários no mercado de energia elétrica solar [135]. Células solares de segunda geração são tecnologias a base de filmes finos, com o objetivo de se reduzir os custos com relação as de primeira geração [135]. As células solares de segunda geração são de CdTe, sílica amorfa, cobre-índio-galio-enxofre, GaAs com eficiência entre 20-30% [134–136]. Outra classe de materiais bastante importante e que tem atraído a atenção é a de terceira geração, que apresentam baixo custo de produção e possuem boa eficiência[136]. A terceira geração inclui materiais a base de um sistema de multijunção, com vários semicondutores de diferentes band gap para se aumentar a região de absorção com eficiência de aproximadamente 38% [137], Perovskitas com rendimento de 20 % [135,136,138], células solares a base de pigmentos (corantes) [139]. Esta última atraiu a atenção de diversos pesquisadores e evoluiu muito desde a obtenção da primeira célula solar obtida por Gratzel e co-autores [140,141]. Isto se deve ao fato de as células fotovoltaicas a base de corantes apresentarem baixo custo de produção, fácil processo de fabricação, serem produzidos por compostos ambientalmente viáveis, e apresentam relativa eficiência na conversão de luz em energia elétrica [142]. Os melhores rendimentos obtidos até o momento tem sido de aproximadamente 12% [134,138].

Atualmente, as células solares baseadas em silício amorfo, policristalino e cristalino representam mais de 90% da produção mundial [134,142]. As produzida por silício amorfo possui uma eficiência de conversão cerca de 10% [134]. Por outro lado, as células de silício policristalino e mono cristalino (Si-C) podem atingir eficiência de conversão máxima de 20-27% [94,134,138]. O baixo rendimento das células solares está relacionado à pequena escala de absorção do espectro solar pelas tecnologias disponíveis, citadas anteriormente. O espectro solar que incide a superfície da terra contém os comprimentos de ondas na faixa de 280 – 2500 nm (**Figura 13**) [6].

Figura 13: Espectro de irradiância solar padrão (AM 1.5G) e as frações do total de energia disponíveis para *down-conversion* (DC) e/ou para *down-shifting* e de *up-conversion* (UC).



Fonte: Nalin et al. (2016) [143].

A incompatibilidade espectral gera redução na eficiência dos dispositivos por meio de dois principais mecanismos, termalização e perda por transparência, os quais são responsáveis por 70% das perdas totais [84]. A perda por termalização é gerada após a absorção de um fóton (região do UV-Vis) com energia muito maior do que a energia de gap da célula solar de Si-c ($E > E_g$), de modo que o excesso de energia é perdido como calor (via relaxação multifônons) durante a rápida termalização dos portadores de carga. Esta perda é mais crítica na região de comprimentos de onda < 600 nm, onde a intensidade do espectro solar é maior [84,144]. A perda por transparência ocorre quando somente uma parte do espectro solar é capaz de excitar os elétrons da célula solar de Si-c, e por isso, os fótons com energia menor do que a energia de gap da célula de Si-c ($E < E_g$) não são absorvidos, ou seja, para os comprimentos de ondas superiores a 1100 nm, a célula será transparente [84,144].

Para contornar esta perda, uma estratégia tem sido desenvolver materiais luminescentes dopados por íons lantanídeos com capacidade de converterem comprimentos de ondas que não são absorvidos em comprimento de ondas úteis. Por

exemplo, a célula solar de Si-c absorve os comprimentos de onda representado em vermelho na **Figura 13**, com absorção eficiente na região de 950 – 1100 nm [6], enquanto que a região em azul, em comprimentos de onda de alta energia (250 - 600 nm) não são aproveitados para geração de energia bem como a região do infravermelho e infravermelho próximo na região de 1100 – 2500 nm. No entanto, utilizando matrizes e íons de terras raras (TR) adequados, podemos diminuir essa perda [134].

O íon Er^{3+} é bastante promissor para esta aplicação por possui boa absorção na região do infravermelho, por volta de 1500 nm, correspondente a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Esta região não é absorvida pela célula solar e, portanto, pode ser convertida por processo de conversão ascendente de energia em fótons na região do visível, nos comprimentos de onda infravermelho próximo em aproximadamente 980 nm pelo íon Er^{3+} , onde a célula solar possa absorver e gerar energia elétrica. Foi reportado na literatura o estudo de conversão ascendente de energia na matriz fluorindato dopada por íon Er^{3+} com excitação em 1550 nm, e observou-se emissões na região do visível e na região do infravermelho próximo em aproximadamente 980 nm. Como prova de conceito, este material foi aplicado em célula solar e observou-se que a conversão ascendente de energia pelo íon Er^{3+} gerou corrente elétrica na célula solar de silício [13]. Em trabalho semelhante foi observado a geração de corrente elétrica em vidro de telureto dopado com 3% de Er^{3+} [145], demonstrando o potencial desses materiais para melhorar a eficiência de células solares.

Trabalhos realizados com outros materiais co-dopados com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ também mostraram-se bastante promissores a partir de testes em células solares para conversão descendente de energia de um fóton de comprimento de onda da região azul (400 - 480 nm) em dois fótons na região do infravermelho próximo em 980 nm, essa conversão foi observada para os materiais $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [38] e $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [146].

Neste contexto, materiais luminescentes dopados por íons lantanídeos são promissores para se melhorar a eficiência de células solares, com o objetivo de tornar estes dispositivos economicamente viáveis. Na literatura já foram reportados diversos materiais sintetizados por diferentes metodologias. Dutta et al., 2019 [147] sintetizou, por metodologia hidrotermal, o material $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para conversão ascendente de energia com excitação na transição do Yb^{3+} em 980 nm com emissão no visível,

visando a aplicação em corantes orgânicos [147]. QingBei et al., 2011 [148] sintetizou o material $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ por precipitação homogênea, para se melhorar a eficiência de células solares de corantes por meio do processo de downshifting [148]. Florêncio et al., 2016 [149] sintetizou o vidro de telureto co-dopado por Yb^{3+}/Tb^{3+} pelo método de fusão para conversão descendente de energia para se melhorar a eficiência de celular solar de silício [149]. Uma outra metodologia que apresenta grandes vantagens para a síntese de materiais luminescentes a base de íons lantanídeos para diversas aplicações é a pirólise de aerossol, pois é possível obter materiais em uma única etapa e em larga escala, com materiais com alto grau de pureza de fase cristalina. Bae e Jung, 2021 [150] sintetizaram em uma única etapa o material $Y_2O_3:Ho^{3+}/Yb^{3+}$ por pirólise de aerossol para estudos de conversão ascendente de energia com controle da morfologia destes materiais [150]. Com o objetivo de se obter materiais de forma reprodutível e com alto grau de pureza, no presente trabalho os materiais foram sintetizados por pirolise de aerossol.

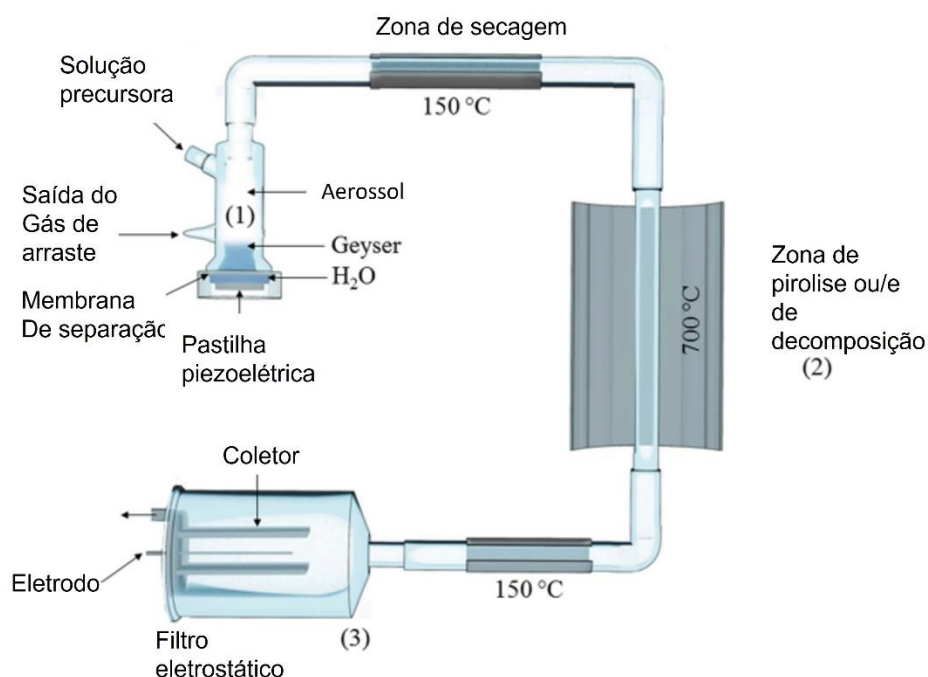
1.7. Pirólise de aerossol

A técnica de pirólise de aerossol (do inglês *spray pyrolysis*, SP) tem sido amplamente empregada em laboratórios de pesquisa, bem como em alguns seguimentos industriais, tanto para a produção de materiais inorgânicos em forma de pó quanto filmes finos para diversas aplicações como, por exemplo, baterias recarregáveis e conversores de energia [23,151,152]. Dentre destes materiais podemos citar os pós supercondutores, cerâmicas, catalisadores e na produção de eletrodos[152,153]. Empresas como a Umicore Co.,Ltda (Belgica) e Huayou Cobalt Co., Ltda (China) utilizam a técnica de pirólise de aerossol na produção do precursor Co_3O_4 para a produção do catalisador $LiCoO_2$ [153].

A pirólise de aerossol apresenta algumas vantagens em relação a outras metodologias de sínteses por apresentar baixo custo, produzir materiais com alta reprodutibilidade e alto grau de pureza, as partículas são obtidas separadas sem a formação de aglomerados, apresenta um alto rendimento dos produtos obtidos e, conseqüentemente, permite a produção em larga escala de forma contínua [152,153].

A técnica por pirólise de aerossol necessita de um conjunto de dispositivos com custo relativamente baixo. No processo de pirólise de aerossol ocorrem três etapas fundamentais: (1) zona de nebulização que possui entrada de gás de arraste e entrada para adição de solução ou suspensão precursora, (2) zona de pirólise e (3) coleta do produto obtido como mostrado na **Figura 14** [152,154,155].

Figura 14: Representação esquemática do sistema de pirólise de aerossol.



Fonte: Imagem obtida de Pugina et al. (2021) [155].

Na etapa 1 ocorre inicialmente a nebulização gerando gotas de aerossol da solução ou suspensão coloidal precursora. O aerossol pode ser gerado de diferentes formas, como por exemplo, processo pneumático, eletrostático e nebulizador ultrassônico [152], e esta Etapa 1 será importante na determinação do tamanho das partículas [23,153]. Cada um desses nebulizadores gera gotas de tamanhos diferentes, com taxa e velocidade distintas. A velocidade que a gota sai do nebulizador é um parâmetro importante, pois irá influenciar na taxa de aquecimento e no tempo de residência dessas gotas durante as fases seguintes [23,153]. A técnica

pneumática, por exemplo, utiliza-se ar comprimido que é misturado a solução precursora. Essa solução é ejetada com alta velocidade na ordem de 0,5 a 20 m/s, com gotas de tamanho mínimo de 10 μm [153]. Já o nebulizador eletrostático gera gotas de tamanhos na faixa de 0,1 a 10 μm [153].

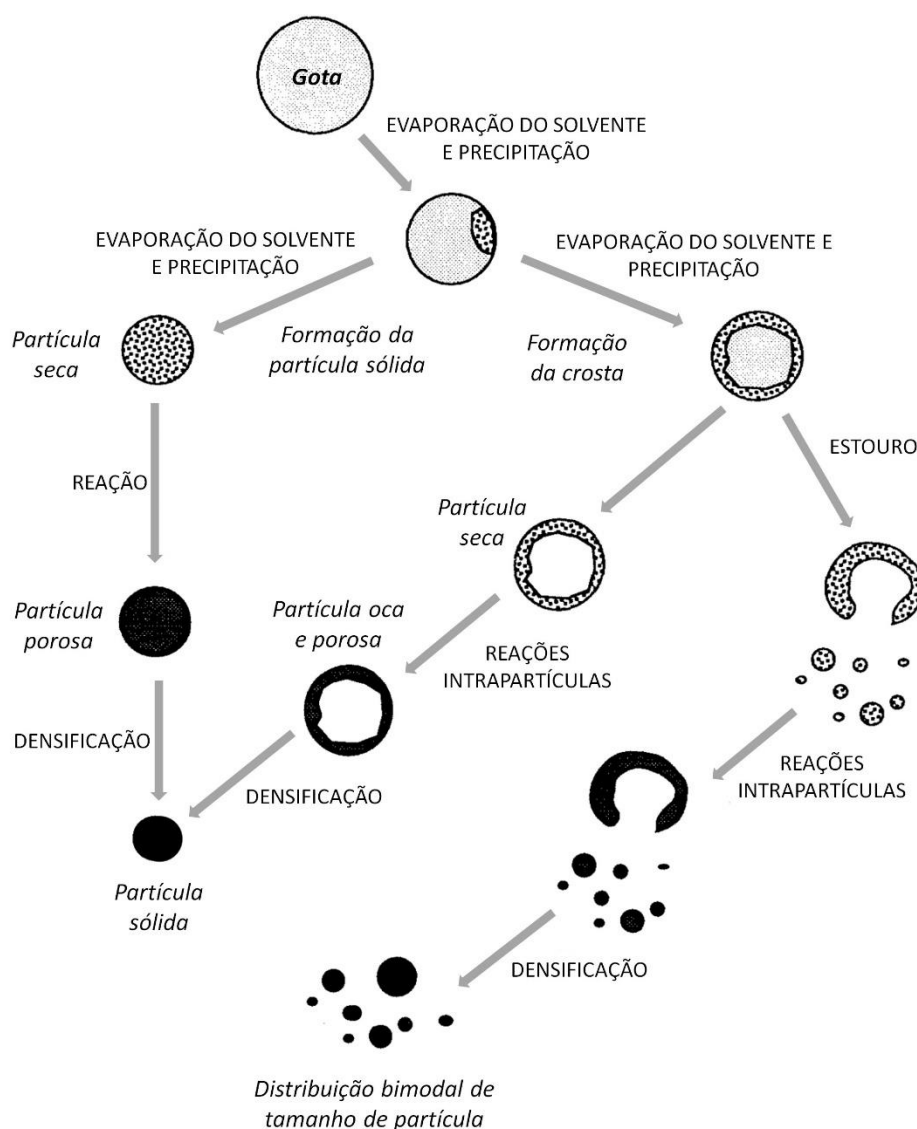
A técnica empregada neste trabalho para nebulizar a solução foi a partir do ultrassom aplicado a solução precursora pela ação de uma pastilha piezoelétrica. O nebulizador ultrassônico gera gotas via uma perturbação constante de ondas ultrassônicas de alta frequência. O mecanismo de um nebulizador ultrassônico é baseado na teoria da cavitação [153]. Por este processo, quando uma camada líquida é perturbada por ondas ultrassônicas, microbolhas como cavidades são geradas por vibração hidráulica. A diferença de pressão faz com que as cavidades se rompam e a energia do campo sonoro seja liberada. Gotas finas são liberadas da superfície do líquido por choques de ondas gerados pelo colapso da cavidade. A formação e, conseqüentemente, o tamanho da gota depende de alguns fatores como tensão superficial do líquido, densidade, viscosidade, a taxa do fluxo volumétrico do líquido e as propriedades ultrassônica (amplitude e frequência). [153]. O tamanho da gota gerada por esta técnica é da ordem de 1 – 100 μm com velocidade da gota de 0,2 - 0,4 m s^{-1} [153].

Quando ocorre a nebulização da solução precursora, o aerossol formado é arrastado com o auxílio de um gás de arraste até a próxima etapa, uma zona de temperatura mais branda, onde ocorre a secagem da gota. Nesta etapa, chamada de etapa de evaporação, ocorrem vários eventos simultaneamente onde a morfologia e o tamanho das partículas são moldados, dependendo da propriedade dos reagentes e tempo de retenção da gota nos sistemas de pirólise [23].

Podem ser geradas no sistema de pirólise de aerossol partículas esféricas sólidas, ocas, particuladas, mas em geral, com uma vasta distribuição de tamanhos de partículas [23,153]. Para a formação de partículas ocas, no processo de secagem ocorre um gradiente de concentração, seguido da precipitação próximo a superfície da gota onde há maior concentração do soluto. Assim, quando a gota passa rapidamente pelo sistema de pirólise, não haverá tempo para a difusão do soluto dentro da gota. Em casos que este precipitado forma uma crosta impermeável, o vapor formado dentro da gota causará o aumento de pressão interna e, poderá ocorrer o rompimento da esfera gerando partículas quebradas. Essas partículas quebradas

podem densificar e ter como resultado partículas com ampla distribuição de tamanhos [23]. Já as partículas sólidas, são formadas quando o soluto na solução precursora possui alta solubilidade, o solvente apresenta baixa taxa de evaporação, e geralmente é observado em soluções com baixas concentrações, associado a maior tempo de residência na zona de pirólise e precursores que formam estruturas reticuladas na gota, o que será a base para formar partículas densas [23]. A **Figura 15** mostra o esquema de possíveis mecanismos para a formação para as partículas sintetizadas por pirólise de aerossol.

Figura 15: Esquema simplificado das possíveis formas de partículas obtidas por pirólise de aerossol.



Fonte: Figura obtida de Gurav et al. (1993) [23].

Diferentes matrizes inorgânicas podem ser obtidas via essa metodologia, em nosso grupo de pesquisa, citamos como exemplo a obtenção de partículas de YAG:Nd³⁺ sintetizadas por pirolise de aerossol com morfologia esféricas e densas com tamanhos variando de 100-2000 nm, com tamanho médio em 600 nm [155]. O mesmo comportamento foi observado na síntese em uma única etapa do material YVO₄:Eu³⁺/γ-Al₂O₃ [156]. Já na obtenção de luminóforos para emissão no ultra violeta no vácuo (UVC) [157], partículas ocas submicrométricas composta de uma superfície formada por nanocristais de tamanho entre 50 – 100 nm foi obtida em escala industrial. Em outros trabalhos encontrados na literatura, por exemplo, Mg_{1-x}Sr_xMoO₄ também foi obtido na forma sólida densa e esférica com grande distribuição de tamanhos, essas partículas foram formadas por nanocristais esféricos [158]. Rocha et al, 2015 [159] sintetizou partículas de sílica mesoporosa contendo complexo de európio, obtendo-se partículas de tamanho variando de 50 nm a 2,5 μm com poros de ~2,2 nm, mostrando ser possível obter materiais estruturados [159]. Freira et al, 2016 [160] mostrou que é possível controlar o tamanho das partículas variando-se a potência do filtro eletrostático, dessa forma a baixas potências foi possível coletar partículas de tamanhos menores de 200 nm, enquanto que em potências maiores foram obtidas partículas de tamanho na faixa de 1000 nm [160].

Nesse contexto, os materiais NaY(MoO₄)₂ dopados por íons lantanídeos obtidos neste trabalho foram sintetizados por esta técnica, tendo em vista a possibilidade de se obter materiais em grande quantidade e com alto grau de pureza de fase cristalina, além de ser uma técnica reprodutível, sendo possível obtê-los em uma única etapa.

2. Objetivos

Síntese por pirólise de aerossol de molibdato de sódio e ítrio ($\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$) dopados com diferentes íons lantanídeos visando estudos de conversão ascendente e descendente de energia, o que habilitará esses materiais para aplicações futuras como em termometria, ou serem úteis para melhorar a eficiência células fotovoltaicas.

2.1. Objetivos específicos

- Síntese de molibdato de sódio e ítrio dopado com íons lantanídeos pela metodologia de pirólise de aerossol: $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$);
- Caracterização estrutural e morfológica destes materiais;
- Estudos espectroscópicos e avaliação da luminescência dos materiais $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}$ para a conversão ascendente de energia, e dos materiais dopados com Pr^{3+} e codopados por $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ para a conversão descendente de energia;
- Estudos do comportamento espectroscópico de emissão em função da temperatura para os materiais dopados por íons Er^{3+} .

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes e materiais

Água alta pureza ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) foi obtida de um sistema de purificação Millipore Milli-Q. Nitrato de sódio (NaNO_3 , Sigma-Aldrich com pureza $> 99\%$), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Sigma-Aldrich, pureza $>99\%$), molibdato de amônio tetra hidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, pureza 99.98%). Os óxidos de terras raras (Y_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3) foram obtidos de Sigma-Aldrich. O ácido nítrico concentrado (65%) foi obtido de Synth. Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

3.1.1. Preparo das soluções aquosas de nitratos de terras raras

Para as sínteses das partículas preparou-se, inicialmente, soluções ($\sim 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) de nitratos das terras raras. A solução de nitrato de Pr^{3+} foi preparada a partir do sal comercial $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$. Para o preparo das soluções de Y^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} , os óxidos dos respectivos TR foram devidamente pesados e dissolvidos com HNO_3 concentrado em uma cápsula de porcelana. Após a abertura dos óxidos, a solução foi aquecida para evaporação do ácido em excesso. Em seguida, adicionou-se água e evaporou-se novamente, processo este repetido até o valor do pH igualar-se a 4 e, por fim, o volume foi completado até 25 mL.

Estas soluções foram padronizadas via titulação a partir de uma solução de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Para isso pipetou-se $50 \mu\text{L}$, em triplicata, de cada solução de terras raras preparadas em um erlenmeyer de 50 mL contendo 3 mL de uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio (HOAc/NaOAc) de concentração $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,88). Para a identificação do ponto de viragem, foi utilizado o alaranjado de xilenol. Por fim, as concentrações foram determinadas utilizando-se uma microbureta (tipo bang) com torneira de teflon e base de 5 mL.

3.2. Síntese dos Molibdatos ($\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$) por pirólise de aerossol

3.2.1. Preparo das soluções precursoras utilizadas no sistema de pirólise de aerossol

Neste trabalho foram preparados molibdatos puros e dopados por íons Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} e $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em diferentes concentrações. Foi preparada, inicialmente, a solução precursora para a síntese do $\text{NaY}_{0,99}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}_{0,01}$ com 1% de európio em relação ao número de mols de Y^{3+} , seguindo o método adaptado de [161]. Portanto, para o preparo misturou-se 24,75 mL de uma solução aquosa de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e 280 μL de uma solução aquosa de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ($0,1795 \text{ mol L}^{-1}$). A esta mistura reacional, adicionou-se 424,97 mg de NaNO_3 ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$), como fonte de sódio, e 960,62 mg de ácido cítrico ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$) para estabilização das terras raras. Com o auxílio de um agitador magnético, a mistura foi mantida sob agitação durante 30 minutos. Após este período, foi adicionado 1,7654 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de Mo^{6+}) e, por fim, adicionou-se água ultrapura até um volume de 50,0 mL e a solução foi agitada durante 1 hora. Utilizando-se esta mesma metodologia, foram sintetizados os demais materiais com diferentes concentrações de Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} e co-dopados $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (**Tabela 2**), variando-se as concentrações dos íons lantanídeos em relação a Y^{3+} . A este conjunto de amostras, também foi preparada a solução para a síntese do molibdato sem dopante.

Tabela 2: Molibdatos sintetizados por pirólise de aerossol sem dopante ou dopados por íons Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} ou co-dopados com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com as respectivas porcentagens em relação a quantidade de ítrio Y^{3+}

Materiais	% (mol/mol) de Ln^{3+} em relação ao Y^{3+}	Código dos materiais
$\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$	0	NYM
$\text{NaY}_{0,999}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}_{0,001}$	0,1	NYM-Eu0,1
$\text{NaY}_{0,995}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}_{0,005}$	0,5	NYM-Eu0,5
$\text{NaY}_{0,99}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}_{0,01}$	1	NYM-Eu1
$\text{NaY}_{0,99}(\text{MoO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}_{0,01}$	1	NYM-Pr1
$\text{NaY}_{0,98}(\text{MoO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}_{0,01}/\text{Yb}^{3+}_{0,01}$	2	NYM-Pr1Yb1
$\text{NaY}_{0,94}(\text{MoO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}_{0,01}/\text{Yb}^{3+}_{0,05}$	6	NYM-Pr1Yb5
$\text{NaY}_{0,89}(\text{MoO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}_{0,01}/\text{Yb}^{3+}_{0,10}$	11	NYM-Pr1Yb10
$\text{NaY}_{0,79}(\text{MoO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}_{0,01}/\text{Yb}^{3+}_{0,20}$	21	NYM-Pr1Yb20
$\text{NaY}_{0,995}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}_{0,005}$	0,5	NYM-Er0,5
$\text{NaY}_{0,99}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}_{0,01}$	1	NYM-Er1
$\text{NaY}_{0,98}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}_{0,02}$	2	NYM-Er2
$\text{NaY}_{0,95}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}_{0,05}$	5	NYM-Er5
$\text{NaY}_{0,90}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}_{0,10}$	10	NYM-Er10
$\text{NaY}_{0,85}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}_{0,15}$	15	NYM-Er15
$\text{NaY}_{0,80}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}_{0,20}$	20	NYM-Er20

Fonte: Produção do próprio autor.

3.2.2. Condições experimentais da síntese das partículas $\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:\text{Ln}^{3+}$ por pirólise de aerossol

As sínteses foram realizadas como descrito em trabalhos precedentes do grupo NanoLum [162–164]. O processo experimental consistiu de quatro etapas sequenciais: (1) geração do aerossol, (2) secagem das gotas, (3) pirólise e (4) coleta do produto [162]. Na primeira etapa, o aerossol a partir da solução precursora foi produzido a partir das vibrações ultrassônicas gerada por uma pastilha piezoelétrica com frequência de 2,4 MHz. O aerossol foi conduzido com o auxílio de um gás de arraste, ar atmosférico, com um fluxo de $0,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ através de duas zonas de aquecimento: a primeira zona de aquecimento, a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, onde ocorre a secagem das gotas de aerossol, e a segunda, a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, onde ocorre a pirólise do material. Finalmente, os molibdatos sintetizados ($\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:\text{Ln}^{3+}$), com as concentrações de inserção de íons lantanídeos referente a **Tabela 2**, foram coletados por um filtro eletrostático (a $150 \text{ }^\circ\text{C}$) aoperando a 16 kV.

Devido ao curto tempo de residência das gotas na zona de pirólise (3-4 s) [162], especificamente neste trabalho, as partículas coletadas apresentaram-se com cor cinza, o que pode ser atribuído ao carbono residual da combustão incompleta do ácido cítrico durante a pirólise. Portanto, foi realizado um tratamento adicional das partículas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Contudo, as partículas antes e após o tratamento térmico foram analisadas para confirmar a origem da cor cinza.

3.3. Preparação dos filmes de PMMA contendo partículas dos materiais co-dopados por $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Para a preparação dos filmes de PMMA foi realizada a dissolução de 2,4 g de pastilhas de PMMA comercial em 20 mL de DCM (120 mg de PMMA/mL de solvente). O substrato utilizado para a preparação dos filmes foi lâminas de vidro para microscopia. Inicialmente, as lâminas foram lavadas com água e detergente e enxaguadas com água em abundância. Na sequência, estas foram colocadas em uma solução de água/ácido nítrico 1:1 (v/v), posteriormente lavou-se com água e em

seguida com água ultrapura em abundância. Por fim, as lâminas foram tratadas a 400 °C por 1 hora.

A preparação dos filmes foi uma adaptação do trabalho de Cardoso e colaboradores [165]. Para isso utilizou-se as partículas dos materiais contendo o par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nas concentrações de 5, 10 e 20% de Yb^{3+} . Portanto, 5,0 mg de partículas foram suspensas em 1,0 mL da solução de PMMA, previamente preparada, com o auxílio de um ultrassom. Por fim, em um dessecador em ambiente de DCM, a suspensão formada foi adicionada na superfície do substrato, com o auxílio de uma micropipeta. O filme foi deixado no dessecador durante 30 minutos. Após este período, os filmes foram completamente secos na estufa a vácuo durante 12 horas a 60 °C.

3.4. Técnicas de análise

3.4.1. Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação nas regiões do visível e infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofluorímetro FluoroLog 3 Horiba-Jobin Yvon FL3-22 equipado com fotomultiplicadora Hamamatsu R928 para região do visível operando em 900W e para detecção na região do infravermelho uma fotomultiplicadora Hamamatsu H10330-75 NIR. Ambos os espectros de emissão e excitação foram obtidos utilizando como fonte de excitação uma lâmpada contínua de xenônio e os tempos de vida das amostras foram obtidas utilizando uma lâmpada pulsada de xenônio de 450 W. Os espectros de conversão ascendente de energia com excitação em 980 nm foram obtidos com um laser de diodo DMC Group 980 mW com potência (P) de 250 – 600 mW cedido pela Profa. Dra. Rogéria R. Gonçalves do laboratório Mater Lumen do Departamento de Química da USP-Ribeirão Preto. Os estudos de conversão ascendente de energia com excitação em 1550 nm foram realizados utilizando um laser de diodo (CNI MDL-N – 1550 nm 3W).

As análises de termometria foram realizadas utilizando o controlador de temperatura Linkam Scientific THSM600 (T95 – HT), com controle de temperatura de $\pm 0,1$ °C. As medidas foram obtidas na faixa de temperatura de 213 a 473 K. A fonte

de excitação das amostras foi com laser de 976 nm a 2W. O sinal da luminescência foi coletado com uma fibra óptica e analisado na região do visível no mesmo fluorímetro citado acima.

3.4.2. Difratometria de raios X

As análises de difração de raios X em pó foram realizadas no equipamento Bruker-AXS D2 Phaser operando com radiação monocromática Cu Ka ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a temperatura ambiente em uma faixa 2θ de 10 a 80° , e foi calibrado com o padrão da Bruker, Korundprobe A26-B26-S. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da FFCLRP da USP-Ribeirão Preto.

3.4.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR foram obtidas na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ no espectrômetro PerkinElmer spectrum two, com resolução de 2 cm^{-1} utilizando-se pastilhas de KBr (na proporção 1/100, amostra/KBr) no laboratório sob responsabilidade do Prof. Dr. Luiz Alberto Beraldo de Moraes do Departamento de Química da FFCLRP da USP-Ribeirão Preto.

3.4.4. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura ZEISS EVO 50. Para o recobrimento das amostras com ouro foi utilizado o equipamento de pulverização de ouro e evaporação de carbono Bal-Tec SCD 050 Sputter coater.

3.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias eletrônicas de transmissão (MET), foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JEM 100CXII equipado com câmera digital Hamamatsu ORCA-HR. As amostras foram dispersas em etanol e adicionadas na grade para microscopia.

3.4.6. Análise Térmica

As curvas das análises de termogravimetria (TG) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos produtos obtidos por pirólise de aerossol foram medidos simultaneamente no intervalo de 20 – 1200 °C, utilizando um instrumento SDT Q600 TA, com rampa de aquecimento de 10 °C/minuto em ar atmosférico.

3.4.7. Reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Varian Carry 5000 Uv-Vis-NIR na região de 250 – 1650 nm no laboratório de Materiais Fotônicos do Prof. Dr. Sidney Ribeiro do Instituto de Química de Araraquara – IQ – UNESP. Para a calibração do branco, foi utilizado sal de KBr seco e macerado.

4. Resultados e discussão

Inicialmente, será apresentada a discussão dos resultados relacionados a caracterização estrutural e morfológica para os molibdatos sintetizados por pirólise de aerossol. Na caracterização morfológica foram empregadas as técnicas de MET e MEV, e para caracterização estrutural foram utilizadas as técnicas de DRX, FTIR, TGA e reflectância difusa. Na sequência, será apresentado os resultados de fotoluminescência dos materiais obtidos, iniciando pelos molibdatos dopados por íons Eu^{3+} com o objetivo de caracterizar o sítio de simetria ocupado pelos íons lantanídeos, e avaliar se o método de síntese empregado foi eficiente para a produção dos molibdatos com fase cristalina pura, livre de fases secundárias. Então, serão apresentados os resultados de fotoluminescência dos molibdatos dopados por Pr^{3+} e co-dopados por $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, bem como os resultados e discussão dos filmes para estudos de conversão descendente de energia. Por último, a discussão sobre os estudos de fotoluminescência nos molibdatos dopados por íons Er^{3+} para estudos de conversão ascendente de energia, bem como, a análise do perfil espectroscópico em função da temperatura para estes molibdatos.

4.1. Caracterização estrutural e morfológica dos molibdatos $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ dopados por íons lantanídeos

4.1.1. Microscopia eletrônica de transmissão e de varredura

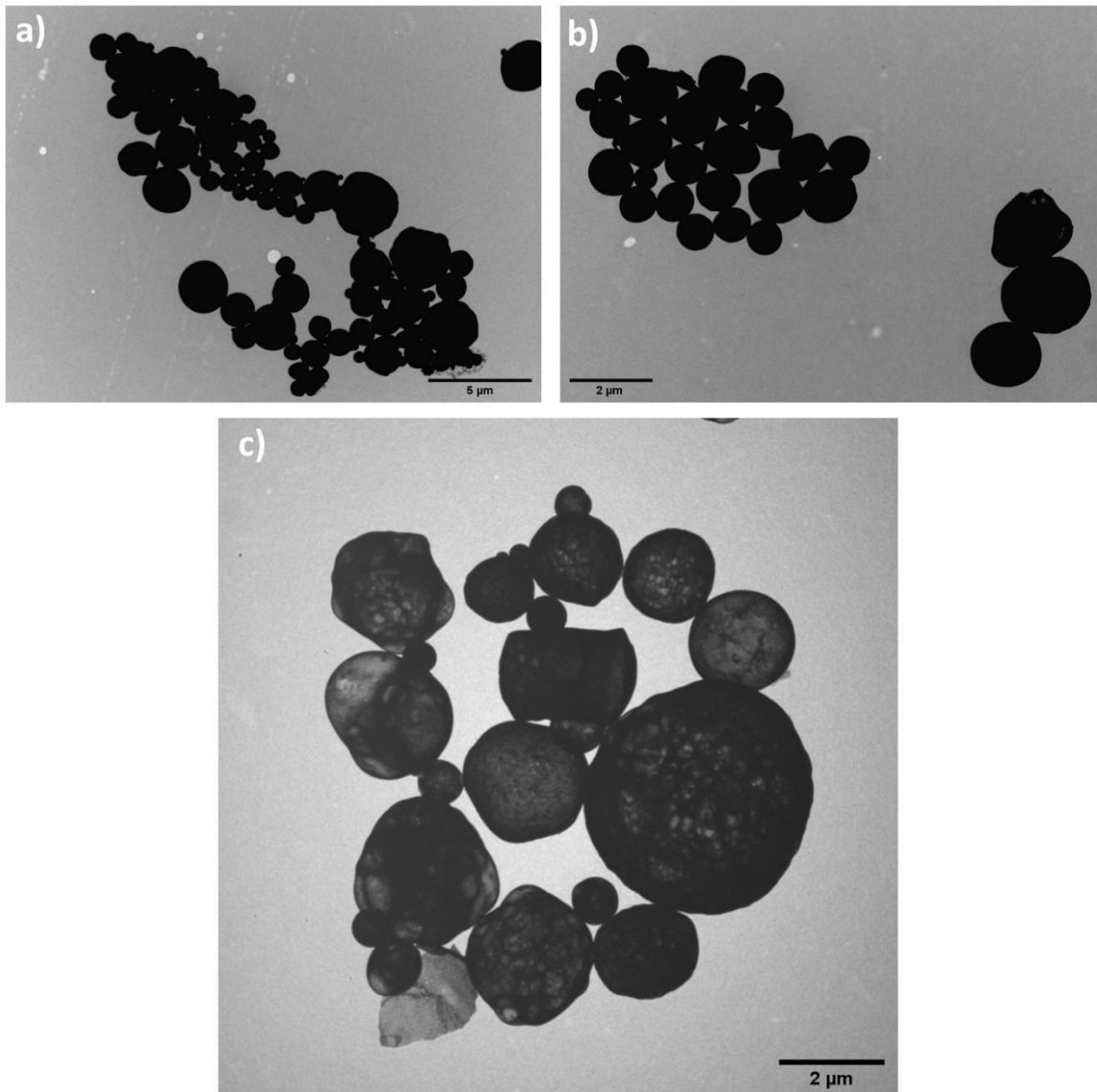
Nas **Figura 16 a 18** estão apresentadas as micrografias dos molibdatos sintetizados, e foi confirmada a morfologia esférica com uma ampla distribuição de tamanhos, variando de 250 a 5000 nm. Além disso, foi possível observar que as partículas apresentaram superfície porosa, consistindo de pequenos nanocristais. As imagens também indicaram a presença de partículas ocas.

Esses resultados contrastam com alguns trabalhos encontrados na literatura que reportam tamanhos típicos de amostras obtidas por pirólise de aerossol com distribuição de tamanhos entre 200 – 2000 nm, com diâmetro médio de 600 nm

[155,162,166]. No caso dos molibdatos obtidos, o elevado tamanho médio das partículas pode ser consequência da possível coalescência durante o processo de pirólise de aerossol [167].

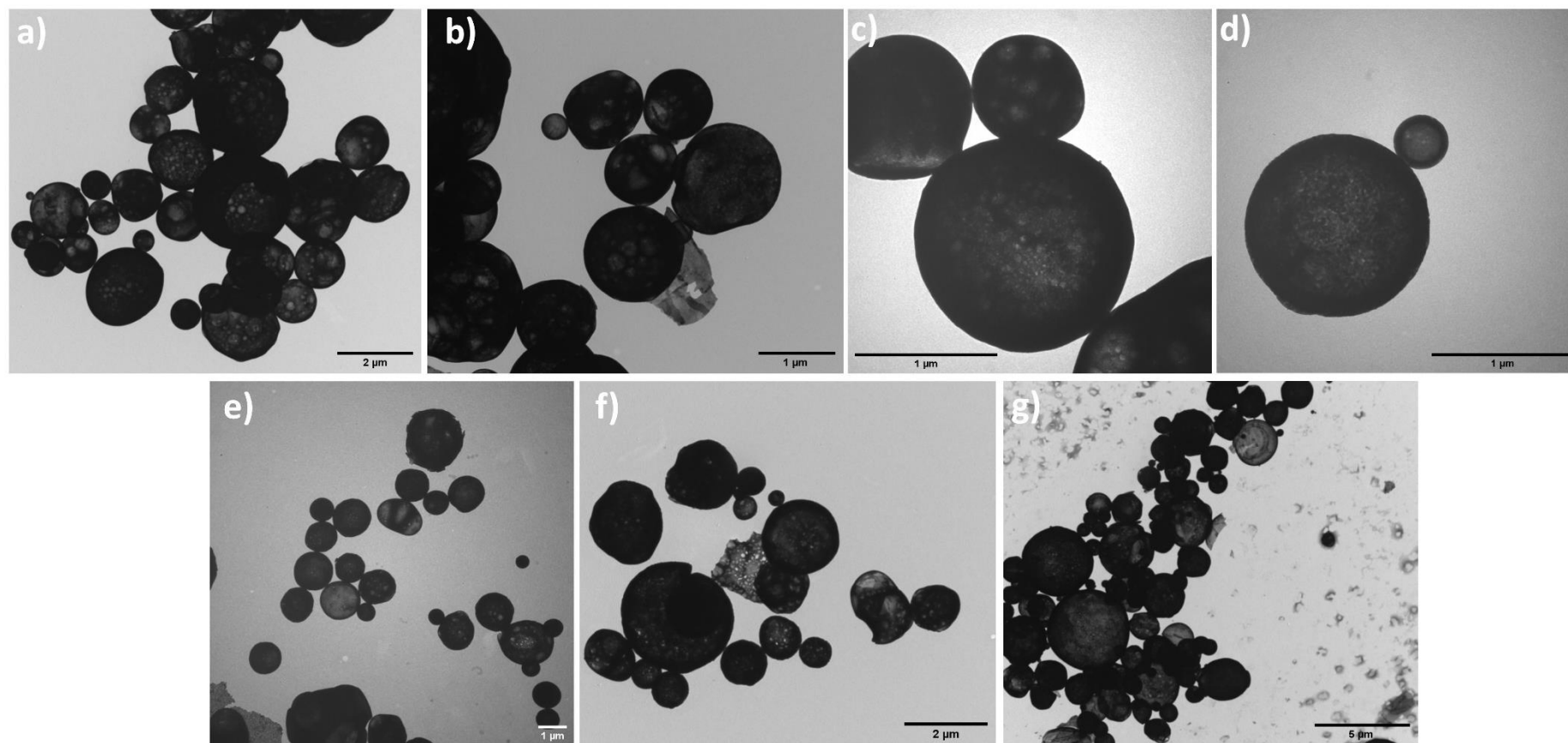
De acordo com a literatura, partículas ocas originam-se na zona de secagem, onde o processo de evaporação é seguido de um gradiente de concentração produzido pela ineficiente difusão do soluto dentro das gotas, causando a precipitação na superfície das gotas [23,154]. O soluto precipita primeiro na superfície devido a supersaturação causada pela secagem do solvente, este processo ocorre em um tempo muito curto, e como consequência não há tempo suficiente para ocorrer a difusão do soluto na gota. Em função desta rápida precipitação, há a formação de nanocristais, os quais se agregam e formam a partícula micrométrica deixando espaços vazios dando origem aos poros como constados por Bae e Jung na síntese de $Y_2O_3:Yb^{3+}/Ho^{3+}$ [150] e Santiago e coautores na síntese de $Mg_{1-x}Sr_xMoO_4$ [158]. A partícula oca é, portanto, totalmente formada quando ocorre a evaporação total do solvente dentro das gotas [158].

Figura 16: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras dopadas por Eu^{3+} : a) NYM-Eu0,1; b) NYM-Eu0,5; c) NYM-Eu1.



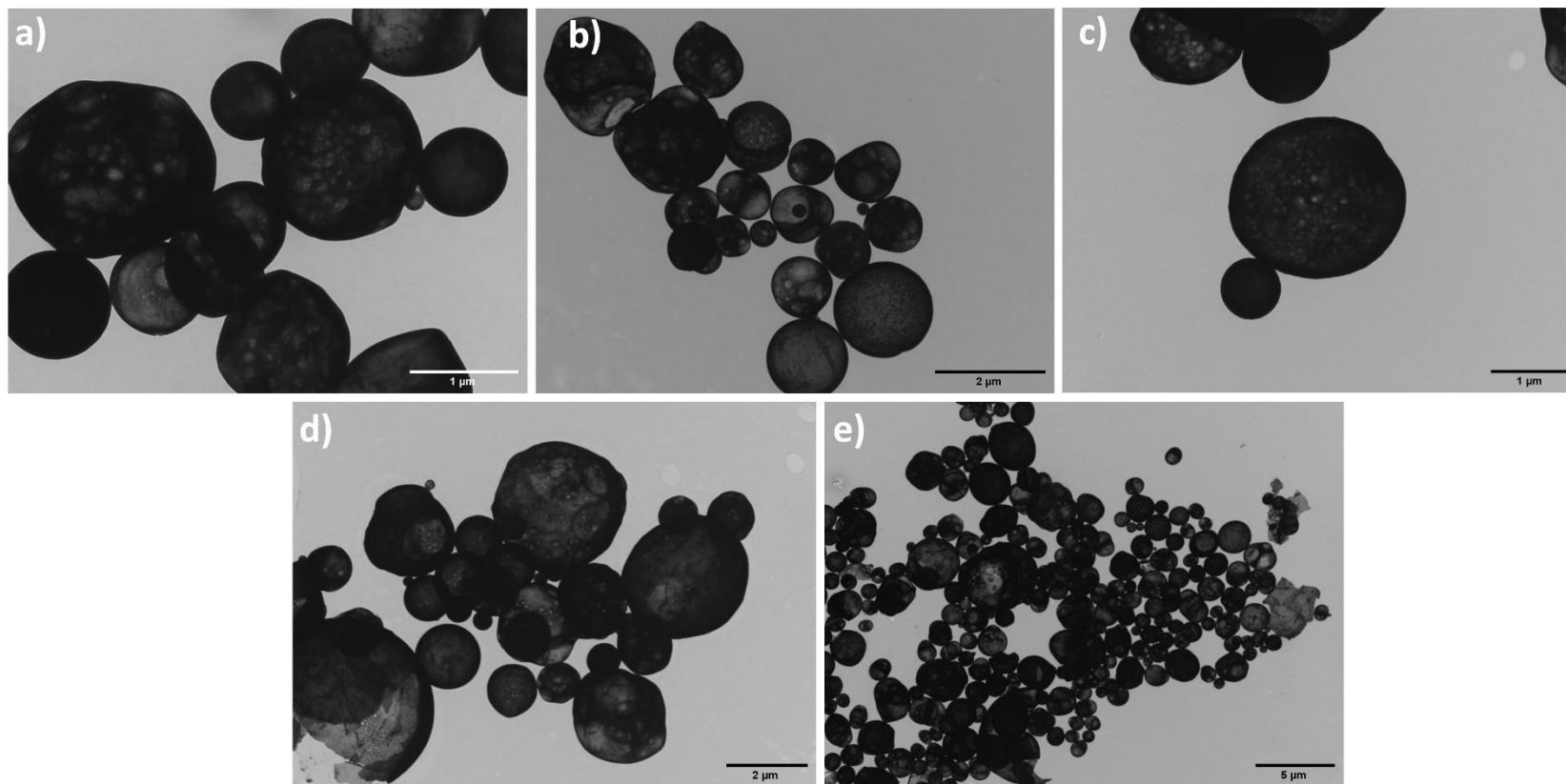
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 17: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras dopadas por Er^{3+} : a) NYM-Er0,5; b) NYM-Er1; c) NYM-Er2; d) NYM-Er5; e) NYM-Er10; g) NYM-Er20.



Fonte: Produção do próprio autor.

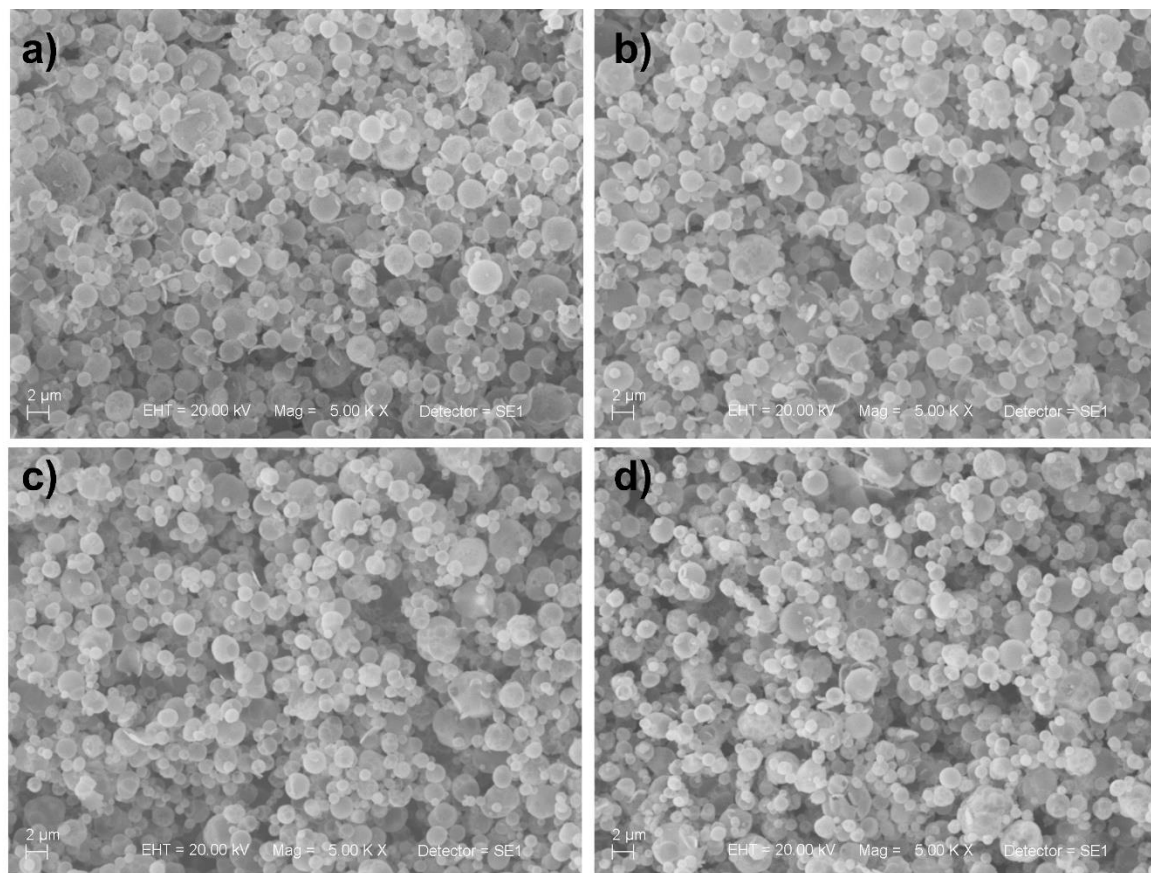
Figura 18: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras dopada por Pr^{3+} : a) NYM-Pr1 e co-dopadas por $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$; b) NYM-Pr1Yb1; d) NYM-Pr1Yb10; e) NYM-Pr1Yb20.



Fonte: Produção do próprio autor.

A **Figura 19** apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas **Figura 19 a)** e **Figura 19 b)** estão apresentadas as imagens das partículas correspondente a amostra sem íons lantanídeos não tratada termicamente e tratada termicamente a 600 °C, respectivamente. As **Figura 19 c)** e **Figura 19 d)** são correspondentes a amostra contendo o par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com maior concentração desses pares (1% de Pr^{3+} e 20 % Yb^{3+}) sem tratamento térmico prévio e tratada termicamente a 600 °C, respectivamente. Observou-se, que mesmo após o tratamento térmicos a 600 °C por 1 hora, não houve mudança na morfologia dos materiais em comparação com os não tratados termicamente.

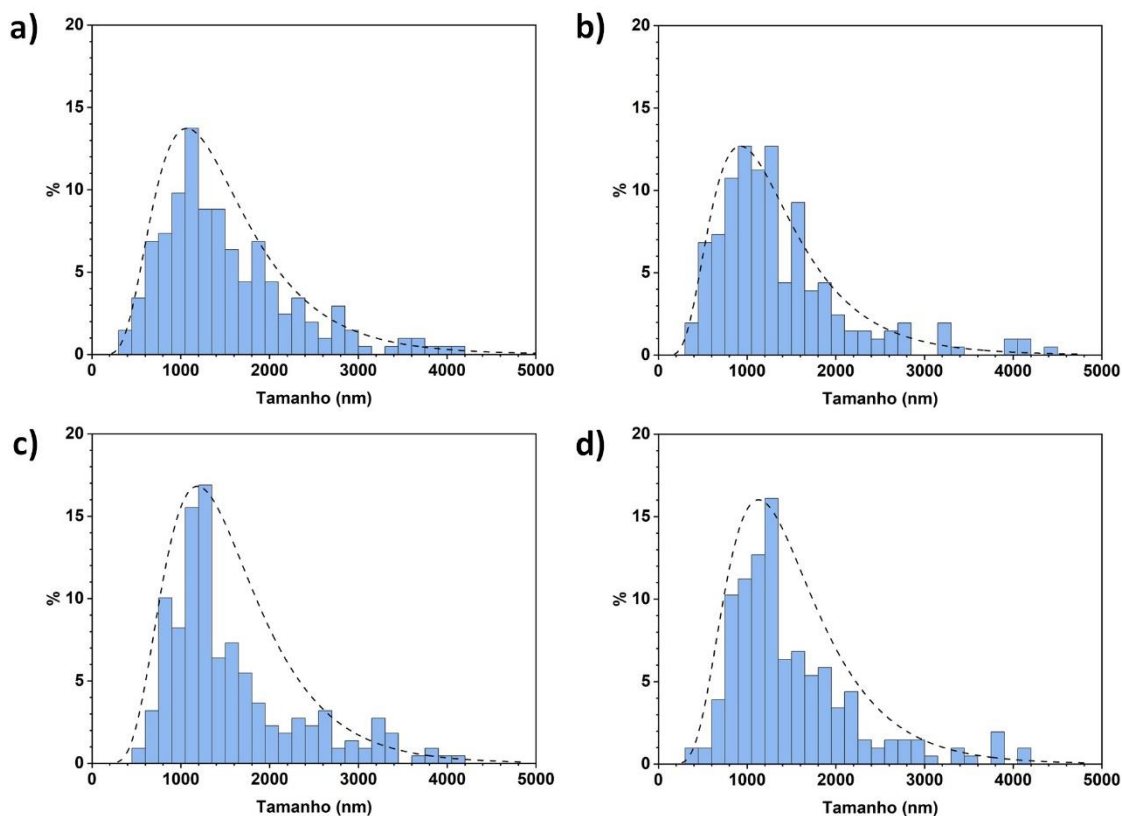
Figura 19: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sem dopantes a) NYM sem tratamento térmico adicional, b) NYM com tratamento térmico a 600 °C 1 hora; e co-dopadas por Pr³⁺/Yb³⁺ c) NYM-Pr1Yb20 sem tratamento térmico adicional e d) NYM-Pr1Yb20 com tratamento térmico a 600 °C 1 hora.



Fonte: Produção do próprio autor.

A partir das imagens de MEV foram produzidos histogramas da distribuição do tamanho das partículas para os molibdatos sem dopagem não tratados termicamente e tratados a 600 °C por 1 hora (**Figura 20 a**) e **Figura 20 b**) e amostras de molibdatos co-dopados por $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nas concentrações de 1% de Pr^{3+} e 20 % Yb^{3+} em relação ao Y^{3+} , sem tratamento prévio e tratados a 600 °C por 1 hora (**Figura 20 c**) e **Figura 20 d**). Os histogramas foram obtidos a partir da contagem de 200 partículas utilizando o software “*ImageJ*.” A partir do histograma, foi observado uma grande distribuição de tamanhos 250 – 5000 nm, como já citado anteriormente, com predominância de partículas de tamanhos por volta de 1000 nm. A alta concentração de íons lantanídeos, Pr^{3+} e Yb^{3+} , em substituição ao Y^{3+} na matriz não influenciou no tamanho e também na morfologia das partículas, o que implica em reprodutibilidade das sínteses para os materiais com diferentes tipos de íons e concentrações de dopantes.

Figura 20: Histograma da distribuição de tamanho de partículas das amostras sem dopantes a) NYM sem tratamento térmico prévio, b) NYM com tratamento térmico a 600 °C 1 hora, e co-dopadas por $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ c) NYM-Pr1Yb20 sem tratamento prévio e d) NYM-Pr1Yb20 com tratamento térmico a 600 °C 1 hora.



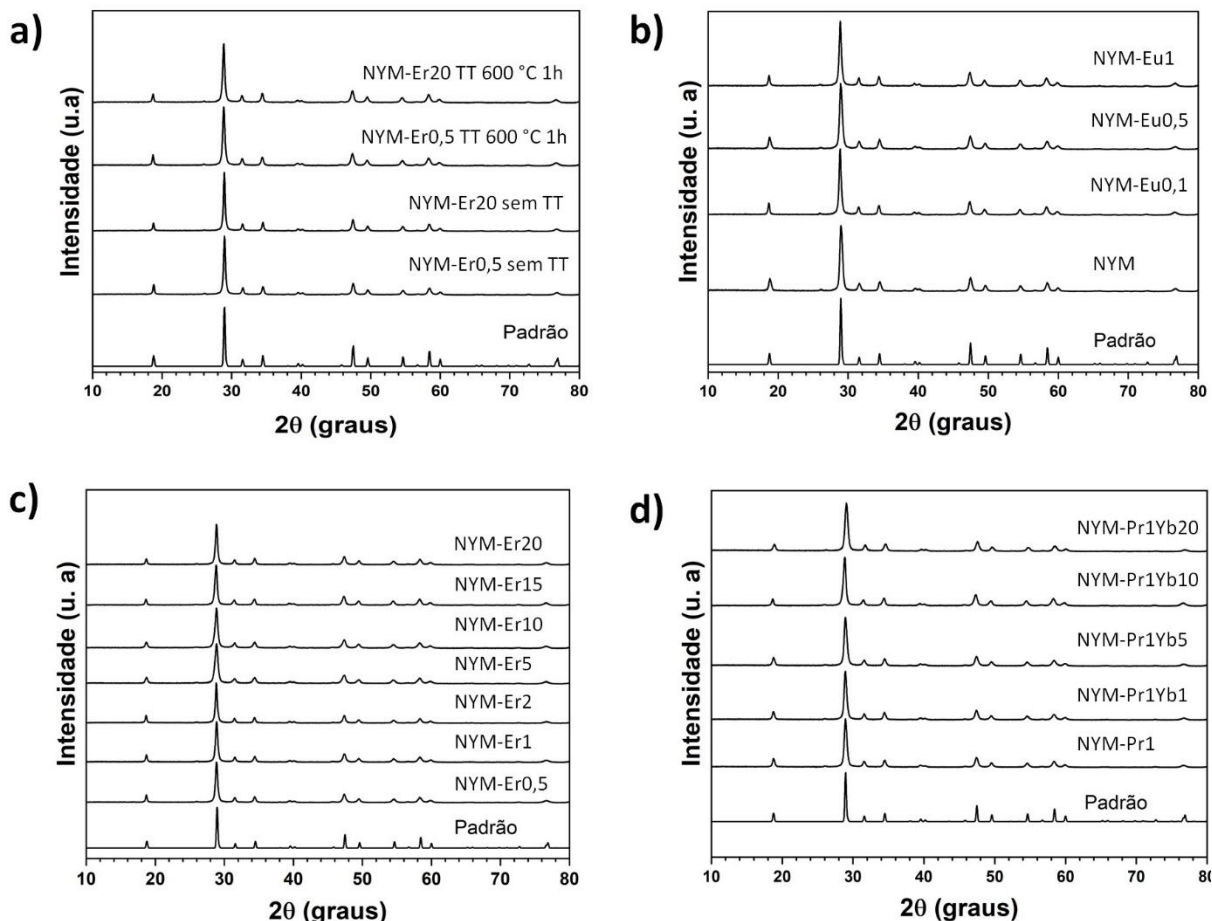
Fonte: Produção do próprio autor.

4.1.2. Difratometria de raios X

Na **Figura 21** estão apresentados os difratogramas das amostras sintetizados neste trabalho para os molibdatos dopados com os íons Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} e co-dopados $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Com a finalidade de se comparar a estrutura dos materiais antes e após o tratamento adicional, na **Figura 21 a)** está representado o difratograma das amostras dopadas por Er^{3+} nas concentrações de 0,5 e 20%. Ao se comparar estes resultados com o padrão, nota-se que não houve mudança no perfil dos difratogramas para os materiais obtido diretamente do sistema de pirólise de aerossol e as amostras com tratamento adicional de 600 °C.

Todos os molibdatos sintetizados apresentaram picos relacionados aos planos estrutural da fase pura da estrutura tetragonal da *scheelita*, com grupo espacial $I41/a$ [168]. Na cela unitária dessa estrutura, o molibdênio está coordenado por quatro átomos de oxigênio em uma estrutura tetraédrica, com distâncias iguais. O ítrio e o sódio são octacoordenados [22], e o Y^{3+} possui simetria S_4 sem centro de inversão [35,169]. Dessa forma, os picos em 18,7°; 28,9°; 31,4°; 34,4°; 39,5°; 40,1°; 47,4°; 49,5°; 54,5°; 58,3° estão em concordância com o padrão esperado para a estrutura do tipo *Scheelita* conforme a ficha cristalográfica JCPDS n°. 52-1802 e correspondem, respectivamente, aos planos de rede (101), (112), (004), (200), (211), (114), (204), (220), (116), (312) [26]. Ainda, não foi observado, a partir dos resultados de raios X, distorções na estrutura cristalina do material causada pela inserção dos íons lantanídeos, mesmo para altas concentrações. Isso se deve ao tamanho do raio iônico dos íons Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} e Yb^{3+} (1,064, 1,004, 1,122 e 0,984 Å respectivamente, em ambiente octacoordenados) serem similares ao do Y^{3+} (1,015 Å) [22,170,171].

Figura 21: Difratogramas dos molibdatos a) sem tratamento adicional e após tratamento adicional para as amostras dopadas com 0,5 e 20% de Er^{3+} , b) sem dopante e dopados por íons Eu^{3+} , c) dopados por Er^{3+} e d) dopado por Pr^{3+} e co-dopados por íon $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$



Fonte: Produção do próprio autor.

A partir dos difratogramas foram determinados os tamanhos dos cristalitos para essas amostras utilizando-se a equação de Scherrer modificada (equação 3), para se ter resultados mais acurados [172]. A determinação do tamanho dos cristalitos das partículas utilizando a equação de Scherrer original é realizada considerando os picos de forma individual, e de acordo com trabalhos encontrados na literatura, para uma mesma amostra é possível encontrar diferentes valores de tamanho de cristalitos quando os cálculos são realizados para cada pico do difratograma. No entanto, o método que utiliza a equação de Scherrer modificada, os erros sistemáticos são minimizados, pois para a determinação do tamanho do cristalito para uma única amostra, considera-se todos os picos simultaneamente. Inicialmente, plota-se um gráfico com os valores de todos os picos e, a partir do coeficiente linear da reta, obtém-

se o tamanho médio para as partículas. Para se obter a equação de Scherrer modificada, parte-se inicialmente da equação de Scherrer original (equação 1):

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{ou} \quad \beta = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Nesta equação β é a largura a meia altura em radianos FWHM dos picos de reflexão, K é a constante que depende da simetria de reflexão e que usualmente é 0,9, λ é o comprimento de onda dos raios X em nanômetros, θ é a posição do pico, em radianos, e L é o tamanho do cristalito.

A equação 1 pode ser reescrita como:

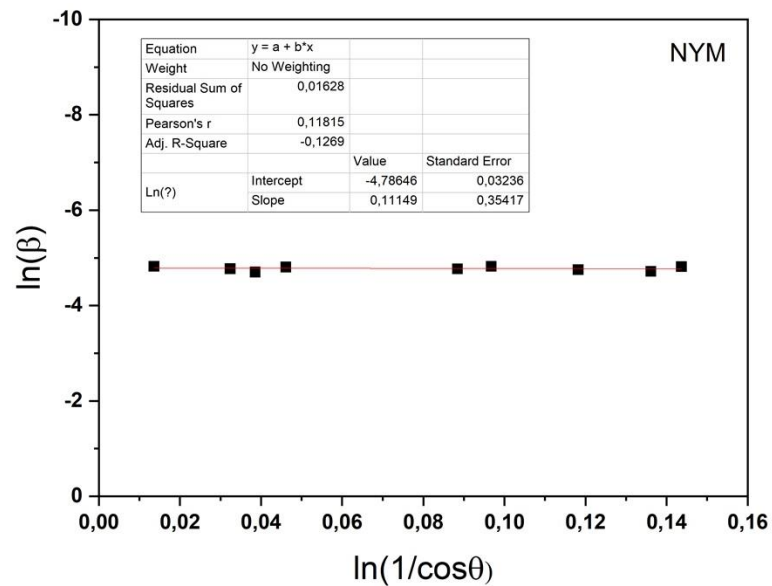
$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta} = \frac{K \lambda}{L} \cdot \frac{1}{\cos \theta} \quad (2)$$

E então se extrai o logaritmo neperiano da equação e se obtém:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{K \lambda}{L} \cdot \frac{1}{\cos \theta}\right) = \ln \frac{K \lambda}{L} + \ln \frac{1}{\cos \theta} \quad (3)$$

A equação 3, é conhecida como a equação modificada de Scherrer [172], e pode ser plotada como uma reta linear ($y = a + bx$, onde $y = \ln(\beta)$, $a = \ln(K\lambda/L)$ e $x = \ln(1/\cos\theta)$) por análise de todos os picos observados no difratograma de raios X, como pode ser observado para a amostras NYM na **Figura 22**.

Figura 22: Gráfico da equação modificada de Scherrer para a determinação do tamanho do cristalito para a amostra sem dopante NYM.



Fonte: Produção do próprio autor.

Então, a partir do coeficiente linear determina-se o tamanho do cristalito (L) por meio da relação: $intercept = \ln(K\lambda/L)$. O valor médio dos tamanhos dos cristalitos encontrados para todas as amostras sintetizadas neste trabalho foram calculados e estão apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3: Tamanho médio dos cristalitos obtidos para a amostra sem dopante e dopadas por íons Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} e co-dopadas por íon $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Amostra	Tamanho (nm)
NYM	17
NYM-Eu0,1	24
NYM-Eu0,5	17
NYM-Eu1	22
NYM-Pr1	18
NYM-Pr1Yb1	19
NYM-Pr1Yb5	16
NYM-Pr1Yb10	19
NYM-Pr1Yb20	15
NYM-Er0,5	21
NYM-Er1	21
NYM-Er2	23
NYM-Er5	13
NYM-Er10	14
NYM-Er15	20
NYM-Er20	21

Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados dos tamanhos dos cristalitos confirmaram que as partículas micrométricas obtidas consistem em pequenos cristais com tamanho médio na região de 13 a 24 nm, conforme observado pela análise por MET. No entanto, não foi possível inferir se a variação da concentração dos íons lantanídeos influenciou no tamanho do cristalito, pois há incongruências nos tamanhos obtidos (**Tabela 3**). Para a amostra sem dopagem (NYM), por exemplo, o valor obtido foi de 16,6 nm, valor próximo ao material co-dopado por praseodímio/itérbio (NYM-Pr1Yb5) sendo de 16,3 nm. Ao se comparar os resultados do tamanho dos cristalitos dos molibdatos dopados com os mesmos íons lantanídeos, também não há um padrão na formação dos cristalitos. A amostra NYM-Er0,5, por exemplo, possui tamanho de cristalito de 21,2 nm, enquanto as amostras NYM-Er5 e NYM-Er20 apresentam um valor de 13,3 e 21,5 nm,

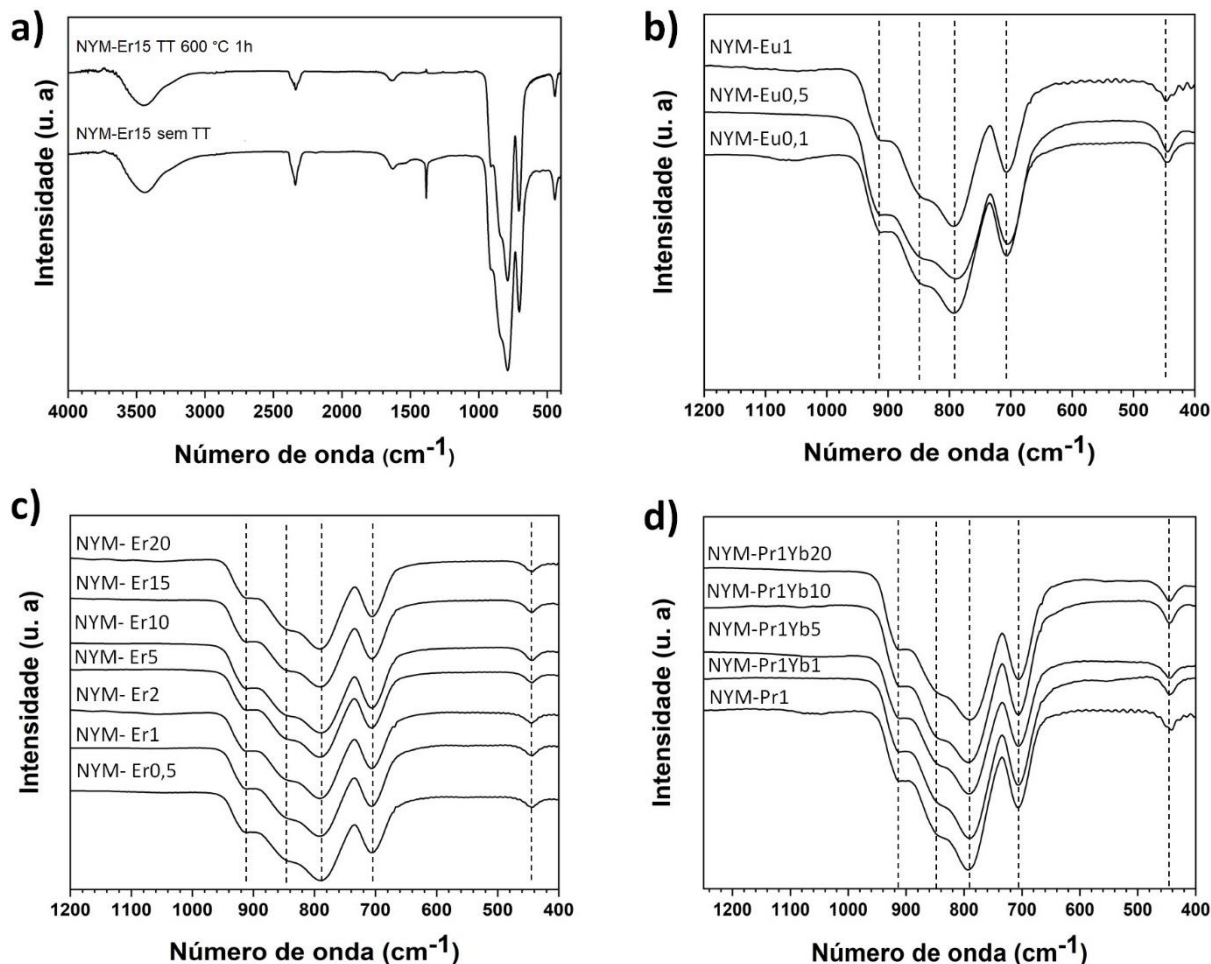
respectivamente. As micropartículas com esses cristalitos muito pequenos podem gerar uma superfície com defeitos, e esses defeitos podem influenciar negativamente nos processos luminescentes por favorecer decaimentos não radiativo [24,173].

4.1.3. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

A **Figura 23** mostra os espectros de FTIR na região do infravermelho para as amostras obtidas. Os molibdatos tratados termicamente a 600 °C por 1 hora (**Figura 23 b, c e d**) apresentaram no espectro de FTIR quatro bandas vibracionais intensas em 920, 855, 791 e 706 cm^{-1} atribuídas as vibrações $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ e $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ da estrutura cristalina da scheelita, relacionadas aos estiramentos vibracionais entre as ligações O-Mo na estrutura do tetraedro do grupo MoO_4 , além de uma banda em 447 cm^{-1} atribuída aos modos vibracionais de dobra da ligação Mo-O [55,174,175]. Portanto, a partir desta análise pode-se ter evidência da formação da estrutura tetragonal da scheelita como discutido para os resultados de difração de raios X.

Para se compreender a presença da cor cinza dos molibdatos obtidos por pirólise de aerossol, foi realizado o espectro da amostra NYM-Er15 sem tratamento adicional e após o tratamento térmico a 600 °C por 1 hora, representado na **Figura 23 a**). A partir destes resultados não foi possível concluir se há a presença de composto orgânico, devido ao não aparecimento de bandas referentes a estiramentos de compostos orgânicos. Portanto, não é possível afirmar se houve completa decomposição do ácido cítrico. Mas foi possível observar uma banda fina em 1384 cm^{-1} devido a presença da oscilação dos grupos NO_3^- [176]. As bandas na região de 3442 e 1630 cm^{-1} na **Figura 23 a**) para a amostra sem tratamento térmico referem-se aos estiramentos O-H e dobras do grupo H-O-H de devido à presença de pequena quantidade de água na superfície dos materiais [175,177] mesmo após o tratamento térmico. A banda de menor intensidade em 2449 cm^{-1} foi atribuída a vibração CO_2 [178].

Figura 23: Espectros de FTIR dos molibdatos a) sem tratamento adicional e após tratamento adicional para da amostra NYM-Er15, e para as amostras tratadas termicamente a 600°C dopadas por íons b) Eu^{3+} , c) Er^{3+} , d) Pr^{3+} e co-dopadas por íon $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.



Fonte: Produção do próprio autor.

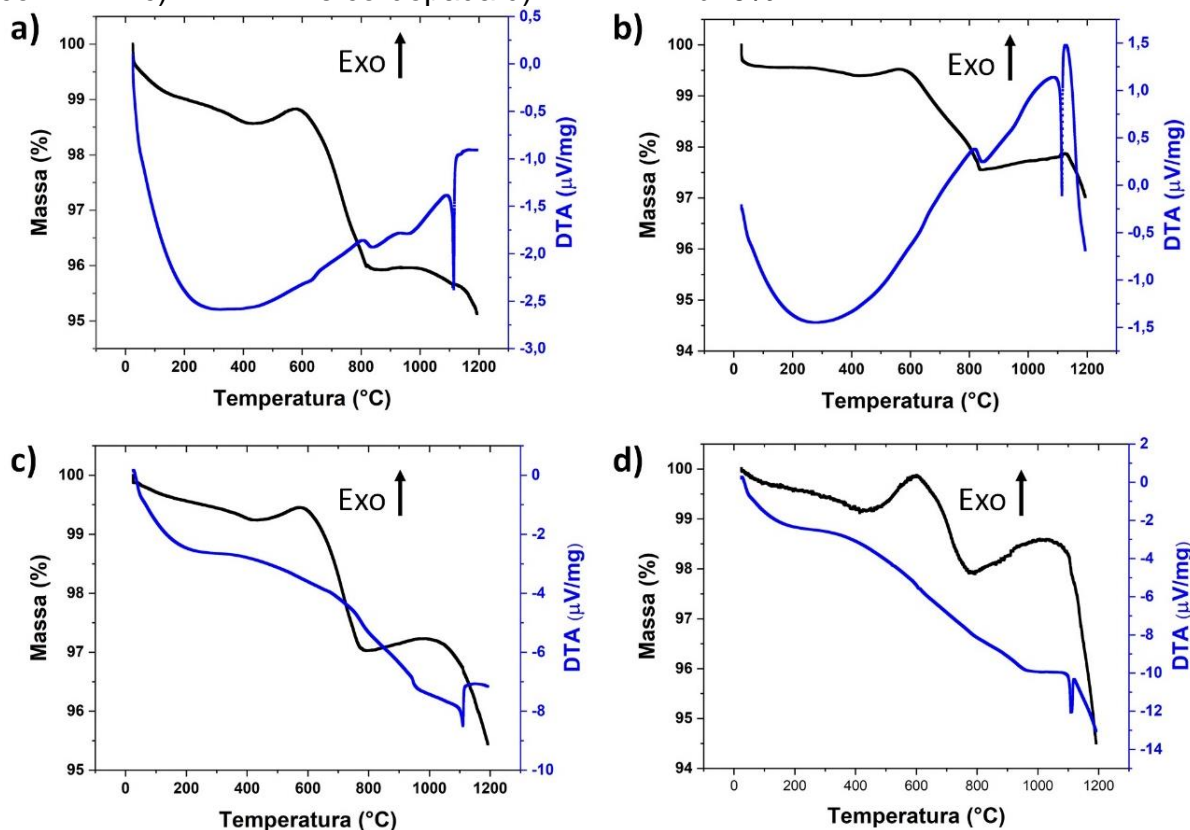
4.1.4. Análise termogravimétrica

A **Figura 24** apresenta os resultados das análises térmicas para os molibdatos obtidos diretamente do sistema de pirólise de aerossol sem tratamento adicional dopados por íons Er^{3+} em concentração baixa de 0,5 % (NYM-Er0,5; **Figura 24 a**) e intermediária de 10% (NYM-Er10; **Figura 24 b**), e para as amostras dopadas com 1% de Pr (NYM-Pr1; **Figura 24 c**) e co-dopadas 1% Pr^{3+} e 20% de Yb^{3+} (NYM-Pr1Yb20; **Figura 24 d**). Foi observada uma pequena variação na massa, sendo de

aproximadamente 4% do início da análise em 25 °C a 1200 °C. Esta observação está coerente, considerando o fato de as partículas passarem pela zona de pirólise a 700 °C, proporcionando a eliminação de moléculas de água e a pirólise de materiais orgânicos. Essa baixa porcentagem indica que pode haver pequena quantidade de residual orgânico e nitratos presentes nas amostras.

Foi observada uma variação menor que 1% entre 25 a 600 °C para as amostras, indicando baixa quantidade de moléculas de água na matriz na superfície da amostra. Houve uma pequena variação nas curvas de termogravimetria (~2%) na região de 590 a 790 °C, porém não ocorreu mudança na análise térmica diferencial, evidenciando a não mudança de fase [26]. Entretanto, em 800 °C há uma pequena variação endotérmica, o que pode estar associada a um possível processo de coalescência tendo em vista que o material não apresenta variação de fase cristalina até 900 °C [26]. Notou-se um pico fino em 1107 °C característico de ponto de fusão [179].

Figura 24: Curvas de análise térmica diferencial DTA (azul) e termogravimétrica (preto) para as amostras dopadas por íons Er^{3+} : a) NYM-Er0,5; b) NYM-Er10, dopada com Pr^{3+} ; c) NYM-Pr1 e co-dopada d) NYM-Pr1Yb20%.

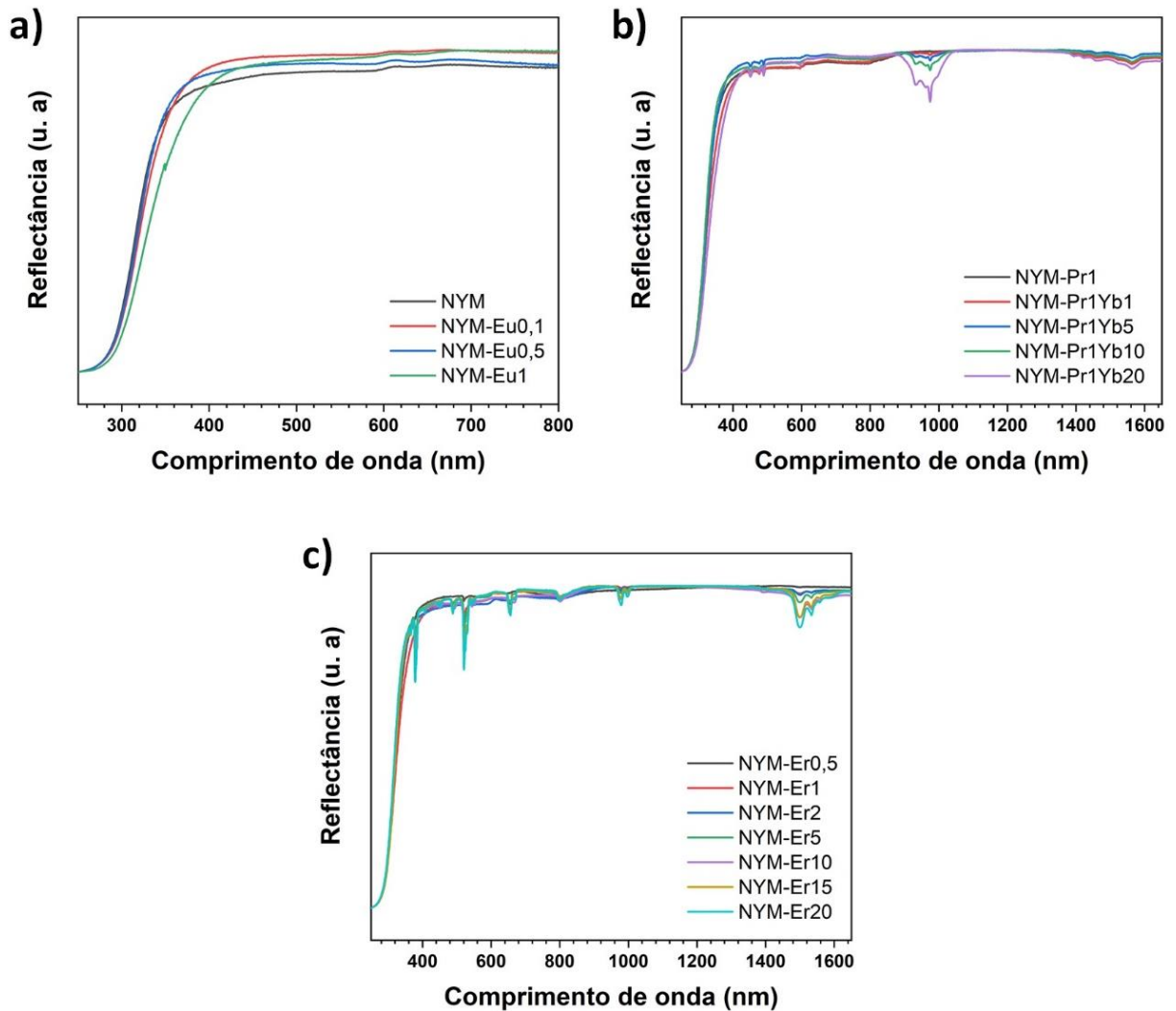


Fonte: Produção do próprio autor.

4.1.5. Reflectância difusa

Na **Figura 25** estão apresentados os espectros de reflectância difusa das amostras sem dopante e dopadas por Eu^{3+} (**Figura 25 a**), amostras dopadas por Pr^{3+} e co-dopadas por $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (**Figura 25 b**) e amostras dopadas por Er^{3+} (**Figura 25 c**). Observou-se uma absorção intensa na região do ultravioleta (250 - 350 nm) com máximo em 260 nm, correspondente a transição eletrônica no grupo MoO_4^{2-} da matriz [89]. Comparando estes resultados com outros trabalhos na literatura, o material $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ sintetizado pelo método hidrotermal seguido de tratamento térmico a 800 °C por 4 horas, reportado por Qi Wu et al., apresentou absorção da região de (280 – 400 nm) com absorção máxima em 300 nm [35]. O cristal de $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ tratado termicamente a 850 °C por 24 horas, reportado por Jianyu Zhang et al., apresentou absorção da região de 200 – 350, possuindo alto valor de transmitância da região de 400 – 800 nm [180]. Para as amostras dopada por íon Pr^{3+} , co-dopadas $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e Er^{3+} foi possível observar, ainda, as bandas de absorção correspondentes as transições intraconfiguracionais dos orbitais *f-f* dos íons lantanídeos. Observou-se na **Figura 25 b**) absorções correspondentes aos íons praseodímio em 451, 477 e 489 nm correspondente as transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$, respectivamente [181,182]. Foram observadas também duas outras transições na região do infravermelho próximo, uma na região de 980 nm correspondente a transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do íon Yb^{3+} , e outra na região de 1370–1600 nm correspondente a transição do praseodímio $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$ [181,182]. As amostras dopadas por Er^{3+} (**Figura 25 c**) apresentaram as transições referentes a absorção do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$, para os estados excitados $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$ e $^2\text{G}_{9/2}$ [183]. Devido à baixa concentração dos íons Eu^{3+} na matriz e pelo fato de a absorção da matriz ser elevada, não foi visível as transições referentes ao íon Eu^{3+} .

Figura 25: Reflectância difusa das amostras: a) sem dopante e dopadas por Eu^{3+} , b) dopadas por Pr^{3+} e co-dopadas por $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, c) dopadas por Er^{3+} .



Fonte: Produção do próprio autor.

O *band gap* dos materiais foram determinados de acordo com a teoria de Tauc e Kubelka-Munk [184] utilizando-se os espectros de reflectância difusa. De acordo com o método de Tauc o coeficiente de absorção, α , pode ser expresso pela seguinte equação [185]:

$$(\alpha \cdot hu)^{1/\gamma} = B(hu - E_g) \quad (4)$$

Onde h é a constante de Planck, u é a frequência do fóton, E_g é a energia de band gap, B é uma constante. O fator γ depende da natureza da transição do elétron que pode ter os seguintes valores, de acordo com [186]:

Transições diretas permitidas: $\gamma = 1/2$

Transições diretas proibidas: $\gamma = 3/2$

Transições indiretas proibidas: $\gamma = 2$

Transições indiretas proibidas: $\gamma = 3$

Os molibdatos com a estrutura do tipo da *scheelita* possuem transições direta permitidas [187], portanto o valor de γ utilizado foi 1/2. De acordo com a teoria de Kubelka – Munk, o espectro de reflectância medido pode ser transformado em espectro de absorção correspondente aplicando a função Kubelka-Munk ($F(R^\infty)$)[185].

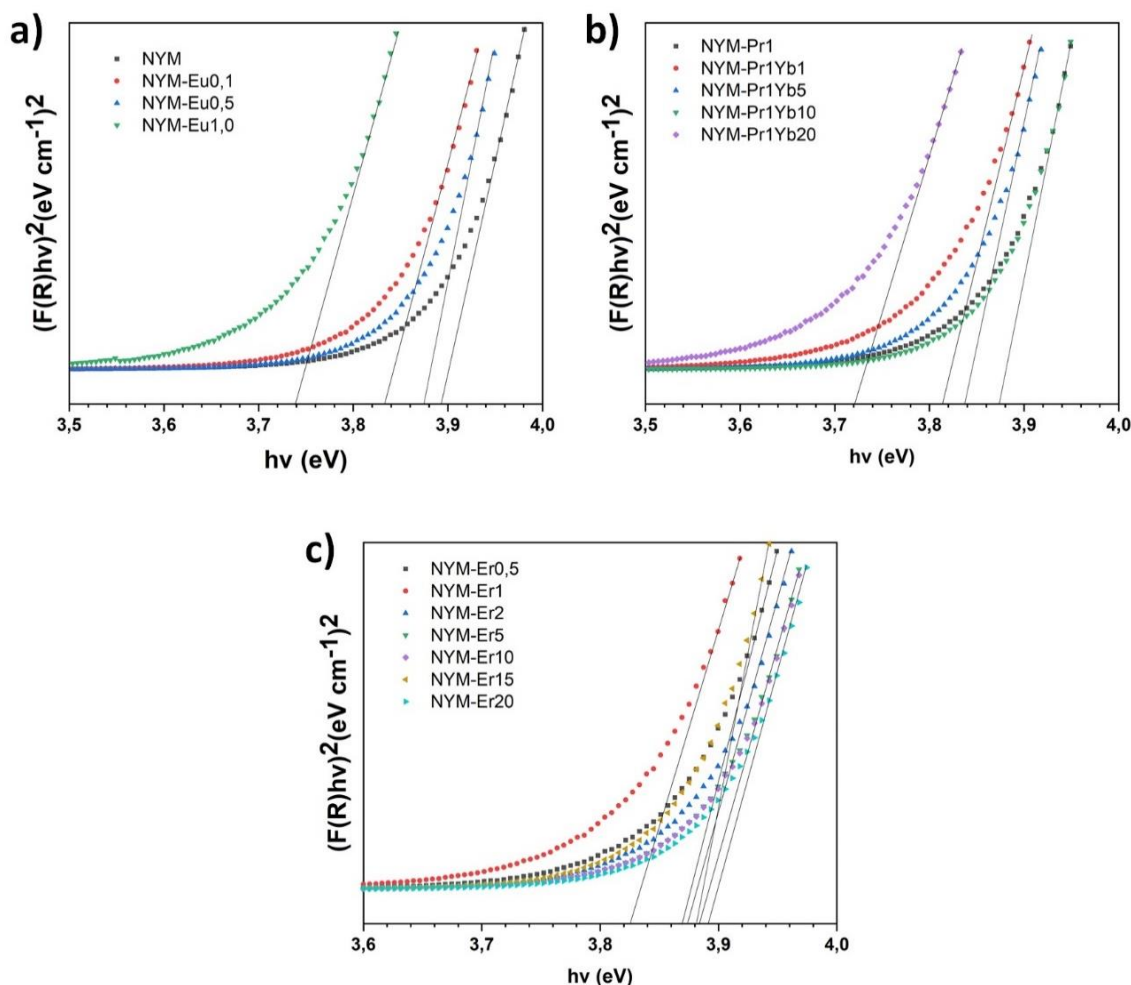
$$F(R^\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R^\infty)^2}{2R^\infty} \quad (5)$$

Onde $(R^\infty) = \frac{R_{amostra}}{R_{padrão}}$ é a reflectância, K e S são os coeficientes de absorção e espalhamento, respectivamente. Substituindo o coeficiente α pela função $F(R^\infty)$ na equação obtemos:

$$(F(R^\infty).hu)^{1/\gamma} = B(hu - E_g) \quad (6)$$

A partir do plot de $(F(R^\infty).hu)^2$ versus hu (**Figura 26**), o valor de E_g foi obtido por extrapolação da região linear até o valor de $(F(R^\infty).hu)^2 = 0$.

Figura 26: Espectros de absorção por energia do fóton para as amostras: a) sem dopante e dopadas por Eu^{3+} , b) dopadas por Pr^{3+} e co-dopadas por $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, c) dopadas por Er^{3+} .



Fonte: Produção do próprio autor.

O *band gap* é associado ao mínimo no espectro, onde a absorbância tem o aumento máximo em relação a energia do fóton. Os valores de *band gap* são dependentes da estrutura cristalina do material, bem como de sua morfologia. Os resultados obtidos de energia de *gap* para as amostras (**Tabela 4**) mostraram *band gap* entre 3,7 – 3,9 eV.

Nota-se que o material não teve variação significativa na energia de *band gap* à medida que o íon Y^{3+} foi substituído na matriz, não alterando a estrutura da matriz mesmo aumentando a concentração dos íons, corroborando com os resultados de difração de raios X. Os valores encontrados são comparáveis aos da literatura para a

matriz $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ sendo de 3,34 eV em um cristal como reportado por Jianyu Zhang et al. [180] e um valor de 3,28 eV correspondendo um valor de 378 nm para a mesma matriz obtida por hidrotermal como descrito por Qi Wu [35].

Tabela 4: Valores do *band gap* óptico das amostras sem dopagem e dopadas com Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} e co-dopadas com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Amostras	E_g (eV)
NYM	3,89
NYM-Eu0,1	3,83
NYM-Eu0,5	3,88
NYM-Eu1	3,74
NYM-Pr1	3,87
NYM-Pr1Yb1	3,81
NYM-Pr1Yb5	3,83
NYM-Pr1Yb10	3,87
NYM-Pr1Yb20	3,72
NYM-Er0,5	3,87
NYM-Er1	3,82
NYM-Er2	3,87
NYM-Er5	3,88
NYM-Er10	3,88
NYM-Er15	3,88
NYM-Er20	3,89

Fonte: Produção do próprio autor.

A absorção relativa ao *band gap* envolve a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução na matriz, mas segundo o trabalho de Q. Wu e colaboradores [35], no qual foi apresentado o cálculo DFT (density functional theory) para a matriz de $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$. O nível de Fermi apresentou contribuição dominante de orbitais 2p do oxigênio e a banda de condução logo a cima deste nível apresentou contribuição dominante dos orbitais 4d do molibdênio, em conclusão, neste caso, banda em alta energia foi descrita como uma banda de transferência de carga entre os estados $\text{O-2p} \rightarrow \text{Mo-4d}$.

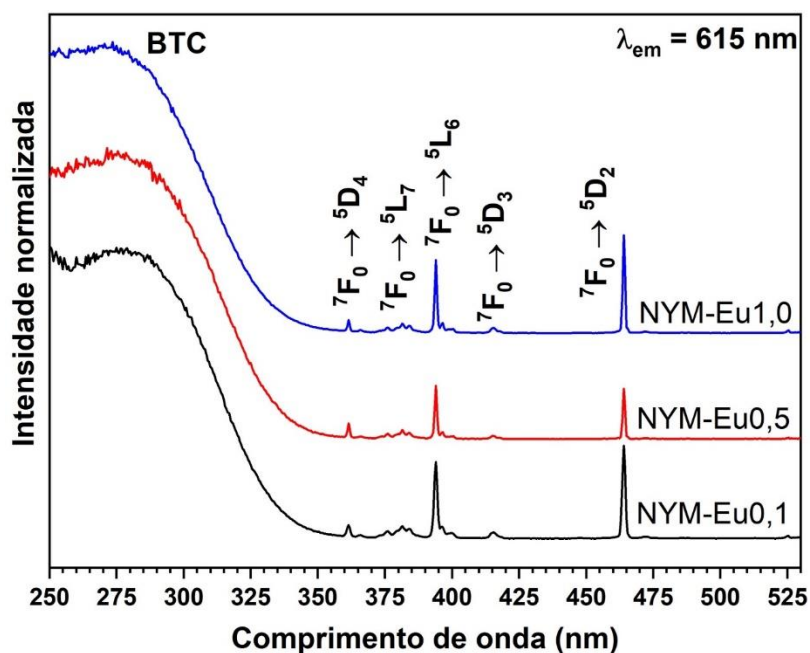
4.2. Fotoluminescência dos molibdatos dopados por íons lantanídeos

4.2.1. Fotoluminescência dos molibdatos dopados por íon Eu^{3+}

Com o objetivo de estudar os possíveis sítios de simetria ocupados pelos íons lantanídeos na matriz $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ sintetizadas por pirólise de aerossol, foram preparados materiais dopados por íons Eu^{3+} com concentrações de dopagens em relação ao ítrio (mol/mol) de 0,1; 0,5 e 1% de Eu^{3+} . O íon Eu^{3+} é interessante devido as emissões deste serem sensíveis as variações dos ambientes químicos onde está inserido [41,88,188,189], apresentando, portanto, perfis distintos de emissão, o que permite a caracterização com respeito ao sítio de simetria onde o Eu^{3+} está inserido [41,88,188,189], ou seja, é uma excelente sonda estrutural [41,88,188,189]. Portanto, os estudos de fotoluminescência foram realizados para as três amostras dopadas com Eu^{3+} por meio dos espectros de excitação e emissão e tempos de vidas.

Na **Figura 27** estão apresentados os espectros de excitação na região 250 – 530 nm monitorando a emissão em 615 nm, referente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} , para as três amostras de $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ dopadas com Eu^{3+} nas concentrações 0,1; 0,5 e 1,0% referente as amostras NYM-Eu0,1, NYM-Eu0,5 e NYM-Eu1, respectivamente. A banda larga (250 – 350 nm) observada, com máximo em aproximadamente 270 nm, é referente a banda de transferência de carga entre o oxigênio e o molibdênio da matriz Mo-O [176,190]. A banda de excitação pertencente ao grupo MoO_4^{2-} , como foi observada monitorando a emissão do Eu^{3+} , indica a existência de um mecanismo de transferência de energia entre o grupo molibdato na estrutura tetragonal da *Scheelita* e os íon Eu^{3+} [176]. As bandas finas em 361, 381, 394, 415 e 464 nm correspondem as transições intraconfiguracionais entre os orbitais *f-f* do Eu^{3+} correspondente aos níveis $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$, respectivamente [176,190].

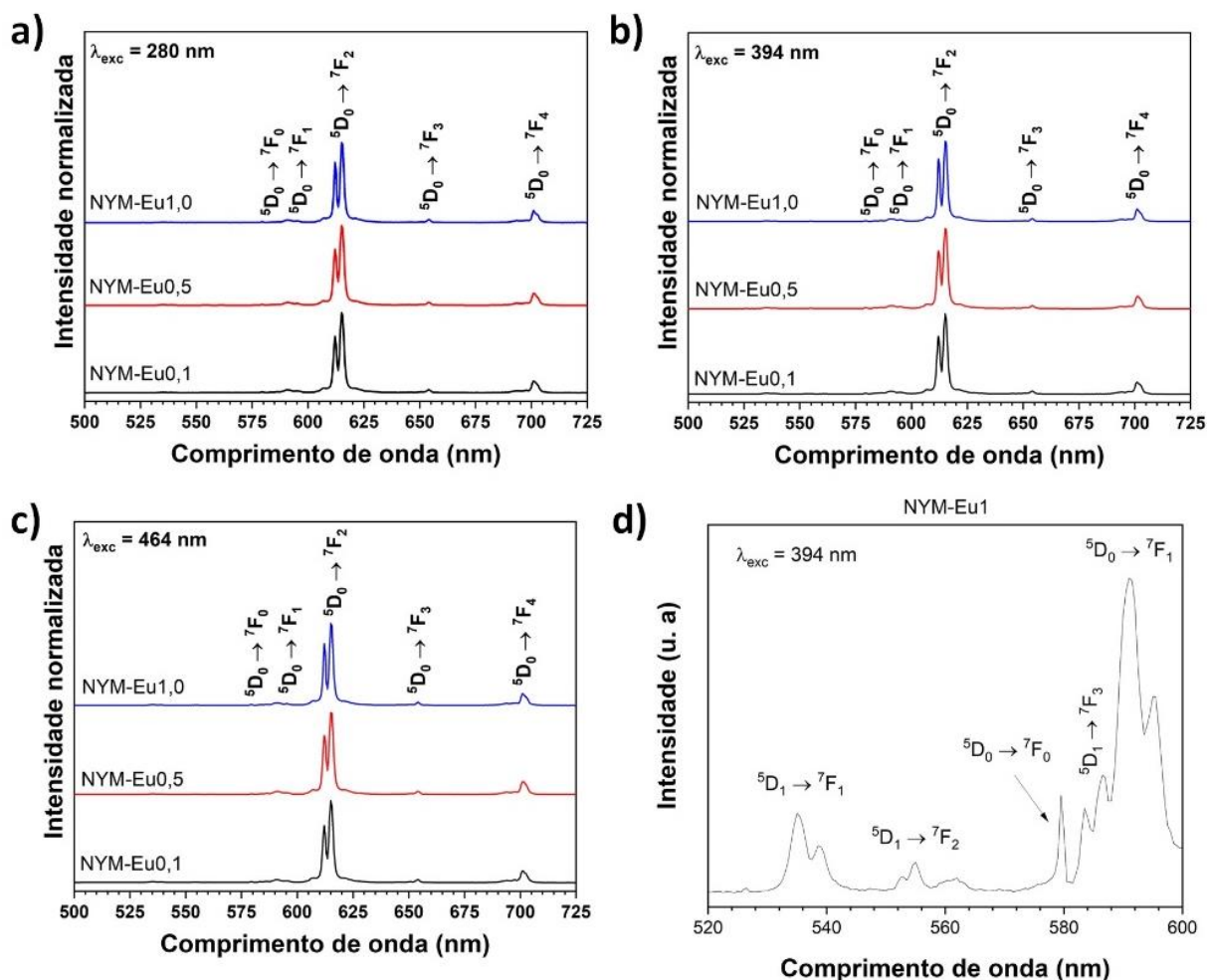
Figura 27: Espectros de excitação das amostras NYM-Eu0,1; NYM-Eu0,5; NYM-Eu1 monitorando a emissão referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na **Figura 28** estão representados os espectros de emissão na região de 500 - 725 nm para as amostras NYM-Eu0,1; NYM-Eu0,5 e NYM-Eu1 com excitação na banda de transferência de carga em 280 nm e nas transições do íon Eu^{3+} em 394 e 464 nm correspondente as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, respectivamente. As amostras com diferentes concentrações de íon Eu^{3+} dopante apresentaram o mesmo perfil espectral com emissão em 579, 590, 615, 654 e 701 nm correspondendo as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente [191].

Figura 28: Espectros de emissão das amostras NYM-Eu0,1; NYM-Eu0,5; NYM-Eu1, a) excitação 280 nm, banda de transferência de carga, b) excitação na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, c) excitação na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, d) ampliação do espectro de emissão na região de 560-600 nm da amostra NYM-Eu1 com excitação na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$.



Fonte: Produção do próprio autor.

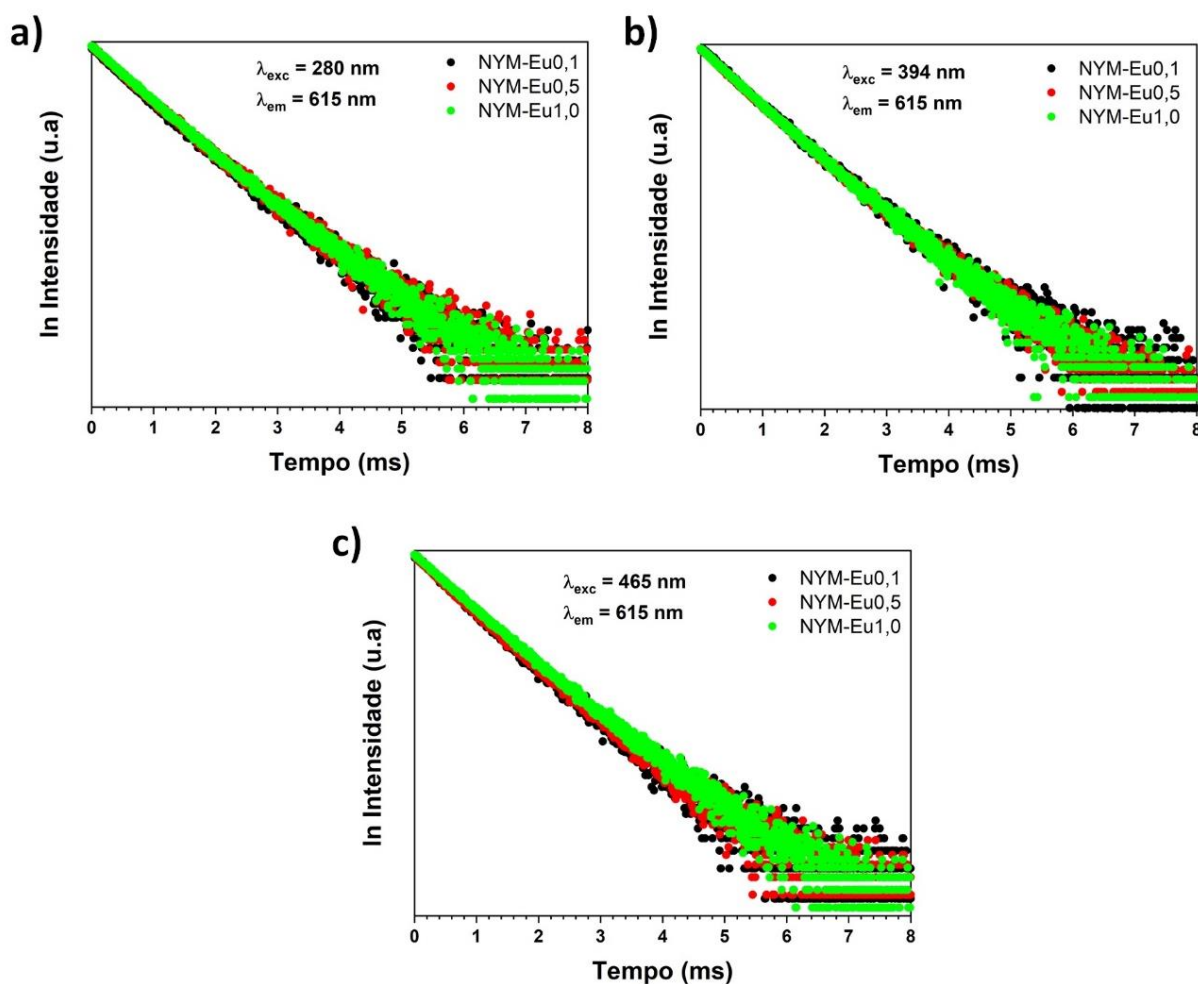
Nota-se que ao excitar as amostras nos comprimentos de onda em 280, 394 e 464 nm, os espectros de emissão apresentaram o mesmo perfil, o que indica que os íons Eu^{3+} ocuparam sítio de simetria similares, e pode evidenciar a presença de um único sítio possível para os íons lantanídeos. Há dois outros fatores que dão fortes indícios de que os íons Eu^{3+} ocupam um único sítio de simetria, o aparecimento de uma única banda referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ [192,193] como observado na **Figura 28 d)**, onde está representado uma ampliação do espectro de emissão na região 560 – 600 nm da amostra dopada com 1% de Eu^{3+} com excitação em 394 nm, e também

pela linearidade da curva do tempo de vida (**Figura 29**) que dá indício de decaimento exponencial de primeira ordem indicando o decaimento radiativo característico de európio contido em um único ambiente químico [192]. O tempo de vida encontrado para as amostras NYM-Eu0,1, NYM-Eu0,5 e NYM-Eu1 foram de 0,77, 0,76 e 0,73 ms, respectivamente. Esse valor, indicou que o material possui baixa perda de energia por processo não radiativo. O aparecimento das bandas referentes ao ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ é outro indicativo de que há baixo decaimento por processos não radiativos[41]. Li e Liu 2014 [77] obtiveram um tempo de vida de 0,448 ms para a matriz $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por via hidrotermal [77]. Liao et al., 2012 [190] obteve um tempo de vida de 0,38 ms para a matriz isoestrutural $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por sol-gel [190].

É importante observar nos espectros de emissão uma maior intensidade em 615 nm, referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, quando comparado a emissão em 590 nm correspondente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é uma transição de dipolo elétrico hipersensível, já a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é uma transição de dipolo magnético [41]. Como citado anteriormente, as emissões dos íons Eu^{3+} são sensíveis ao ambiente de coordenação em que está inserido, e quando os íons estão inseridos em um ambiente de baixa simetria apresentam transição por dipolo elétrico dominante [41]. Portanto, a partir dos espectros obtidos, observou-se intensidade muito superior para todas as amostras em 615 nm referente a transição de dipolo elétrico, indicando que os íons ocupam sítio de coordenação de baixa simetria [41]. De acordo com [190], para a matriz isoestrutural do material obtido, $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$, os íons La^{3+} pertencem ao grupo de ponto S_4 [190], com La^{3+} octacoordenado com átomos de oxigênio. Em princípio, ao inserir o Eu^{3+} na matriz $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ deve ocorrer a substituição do íon Y^{3+} que possui um sítio cristalográfico com grupo de ponto de simetria S_4 . O número de bandas originados dos desdobramentos Stark para as emissões correspondentes as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ deveriam ser 0, 2 e 3, respectivamente [194]. No entanto, foi observado o aparecimento de uma banda, referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, que indica que o íon európio pode estar em um sítio de baixa simetria na matriz $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ [194]. O número de bandas referente as transições do 5D_0 para 7F_0 , 7F_1 e 7F_2 observadas foram 1, 3, 4, respectivamente. Esse resultado, pode levar ao sítio de simetria C_{2v} , de acordo com o fluxograma para o desdobramento dos níveis Starks para o íon Eu^{3+} [85]. A distorção do S_4 para o C_{2v} pode estar relacionada a diferença no tamanho dos raios entre o Y^{3+} e o Eu^{3+} em um sistema octacoordenado, como citado

anteriormente [170]. Outro fator que pode influenciar na distorção dos resultados para o sítio de simetria ocupado pelo Eu^{3+} , é o fato do comprimento das ligações dos oxigênios ao Eu^{3+} serem diferentes. Na matriz $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$, quatro oxigênios possuem comprimento de ligação 2,435 Å e quatro com 2,511 Å [195]. Wang et al., 2013 [196] determinou, para uma matriz isoestrutural de tungstato de sódio e lutécio ($\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$), o sítio de simetria C_2 para o Eu^{3+} [196].

Figura 29: Curvas de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} com emissão em 615 nm das amostras NYM-Eu0,1; NYM-Eu0,5; NYM-Eu1, com excitação em a) 280 nm, b) 394 nm e c) 464 nm.



Fonte: Produção do próprio autor.

Para se compreender melhor o efeito do ambiente químico nas propriedades luminescentes do íon Eu^{3+} foram determinados os parâmetros de intensidade de emissão para o íon Eu^{3+} na matriz de molibdato, a partir do coeficiente de emissão espontânea radiativa para as transições entre um estado excitado J de maior energia para um estado de menor energia J' . O parâmetro de intensidade experimental Ω_λ para transições $J - J'$ contém as contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico [192]. Esses valores podem ser determinados experimentalmente por meio dos espectros emissão a partir do coeficiente de emissão espontânea de Einstein (equação 7).

$$A_{0 \rightarrow j} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu_{0 \rightarrow j}^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} D_{DE} + n^3 D_{DM} \right] \quad (7)$$

Onde $\nu_{0 \rightarrow j}$ é o baricentro da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ em cm^{-1} , h é a constante de Planck, n é o índice de refração médio, D_{DE} e D_{DM} é a força do dipolo elétrico e dipolo magnético, respectivamente. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ocorre puramente por mecanismo de dipolo magnético e não depende do ambiente químico onde está inserido, portanto é utilizado como referência [192].

O coeficiente de emissão espontânea de Einstein referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ foi calculada a partir da teoria, sendo $A_{0 \rightarrow 1} = 14,65 n^3$ em s^{-1} [197–199] (neste trabalho foi considerado um valor médio de $n = 1,5$, considerando a possibilidade de haver ar nas partículas obtidas neste trabalho). A partir dessas considerações, a equação 8 pode ser obtida e aplicada para os cálculos de $A_{0 \rightarrow J}$ ($J = 0, 2-6$) usando as razões das intensidades I das transições (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{J=0,2-6}$) e (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$).

$$A_{0 \rightarrow j} = A_{0 \rightarrow 1} \cdot \frac{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j)}{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} \cdot \frac{\nu_{0 \rightarrow 1}}{\nu_{0 \rightarrow j}} \quad (8)$$

O valor de $A_{\text{rad}} = \sum A_{0 \rightarrow j}$ e $T_{\text{rad}} = 1/A_{\text{rad}}$ foram obtidos desconsiderando as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{5,6}$. A eficiência quântica (η) foi obtida por meio da razão entre T_{exp} e T_{rad} , e os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_λ ($\lambda=2, 4$) foram calculados de acordo com a equação 9 [198]

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3h}{64\pi^4 e^2 \bar{\nu}^3} \frac{9}{n(n^2+2)^2} \frac{1}{|\langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_j \rangle|^2} A_{0 \rightarrow j} \quad (9)$$

Onde h é a constante de Planck, $A_{0 \rightarrow j}$ é o coeficiente de Einstein relacionado as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$, e é a carga elementar, $\bar{\nu}$ o baricentro da transição, (n) é o índice de refração do meio, e $|\langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_j \rangle|^2$ o elemento de matriz obtido da literatura que possui valores de 0,0032 e 0,0023 para 7F_2 e 7F_4 , respectivamente[197]. Os dados obtidos estão descritos na **Tabela 5**.

Tabela 5: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4), taxa radiativa (A_{rad}), tempos de vida radiativo e experimentais (T_{exp} , T_{rad}) e eficiência quântica (η)

Amostras	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	T_{rad} (ms)	T_{exp} (ms)	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	η (%)	Referência
NYM-Eu0,1	1237	61,7	0,81	0,77	33,0	7,4	95	Este trabalho
NYM-Eu0,5	1236	79,8	0,81	0,76	32,8	7,6	95	Este trabalho
NYM-Eu1	1149	221	0,87	0,73	27,7	6,2	86	Este trabalho
LiLa(MoO ₄) ₂ :Eu ³⁺	0,45	-	-	-	19,5	7,4	68	[190]
NaY(MoO ₄) ₂ :Eu ³⁺	0,38	-	-	-	10,2	0,13	18	[77]

Fonte: Produção do próprio autor.

Os materiais obtidos neste trabalho apresentaram altos valores dos parâmetros de intensidade quando comparado com trabalhos na literatura para molibdatos de mesma estrutura cristalina. Liao (2012) determinou para a matriz LiLa(MoO₄)₂:Eu³⁺ [190] valores para $\Omega_{2,4}$ de $19,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$ e $7,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$ e eficiência quântica de 68%. Li e Liu (2014) encontram para a mesma matriz utilizada neste trabalho NaY(MoO₄)₂:Eu³⁺ valores de $10,17 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$ e $0,13 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$ com eficiência quântica de 18,49%[77]. Os valores encontrados para as três amostras neste trabalho apresentaram valores maiores que os encontrados na literatura, com valores para $\Omega_{2,4}$ de $33 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$ e $7,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$. O parâmetro Ω_2 se relaciona com a simetria local do Eu³⁺. O parâmetro Ω_4 é relacionado ao fator de covalência. Esses altos valores para $\Omega_{2,4}$ sugerem de há forte covalência entre o íon Eu³⁺ e o oxigênio, e reforça o argumento de o íon Eu³⁺ estar em um sitio de baixa simetria [77]. Os valores de

eficiência quântica encontrados neste trabalho foram superiores aos da literatura, sendo da ordem de 85 – 94%, sendo melhor para os materiais de baixa concentração de dopantes e essa pequena diferença pode estar associada a *quenching* por concentração.

Portanto, a espectroscopia de emissão do íon Eu^{3+} confirmou a presença de uma fase única, sem fase secundária, e os íons lantanídeos tiveram preferência por um único sítio de simetria, mostrando que a técnica de síntese é viável para a obtenção de materiais de fase puramente cristalina do tipo *Scheelita*, com reprodutibilidade.

4.2.2. Fotoluminescência dos materiais dopados por íon Pr^{3+} e co-dopados com o par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

O Pr^{3+} possui níveis de energia na região do visível (430 – 500 nm) referentes aos níveis $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$, e possui também níveis de energia na região do infravermelho próximo em 950 - 1070 nm, correspondente as transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$, e estes níveis de energia no infravermelho próximo são ressonantes com o nível $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} [200,201]. Dessa forma, o par $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ é empregado no estudo de conversão descendente de energia, onde há absorção de fótons na região de 430 - 500 nm pelos íons Pr^{3+} e, conseqüentemente, ocorre a transferência de energia para o íon Yb^{3+} com emissão em 980 nm [6,201]. Contudo, dois processos podem ocorrer: um fóton de alta energia pode ser convertido em dois fótons de baixa energia pelo processo de conversão ascendente de energia (*quantum cutting*) ou converter um fóton de alta energia em um de baixa energia pelo processo de *downshifting* [6]. Portanto, neste trabalho foram realizados estudos para determinar se ocorre a conversão descendente de energia nos molibdatos dopados por Pr^{3+} e co-dopados por $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$.

Na **Figura 30** estão apresentados os espectros de excitação para os molibdatos dopados com 1% Pr^{3+} e co-dopados com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ na dopagem de 1% de Pr^{3+} , variando-se a concentração de Yb^{3+} em 1, 5, 10 e 20%, monitorando a emissão na região do visível em 605 nm (normalizado de 0 a 1) (**Figura 30 a**), e na região do infravermelho em 980 nm (**Figura 30 b**) e 1050 nm (**Figura 30 d**) normalizados em

relação a transição $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ (593 nm) do Pr^{3+} . Foi observado nos espectros uma banda larga na região de 250 – 350 nm com máximo em 280 nm, correspondendo a banda de transferência de carga referente aos grupos MoO_4^{2-} [29,78], como observado anteriormente para as amostras dopadas com Eu^{3+} [176,190]. Observou-se as bandas referentes as transições *f-f* do praseodímio em 451, 475 e 488 nm referentes as transições $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$, $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$ e $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$, respectivamente, para todos os espectros de excitação [202], como, também, foi observado para os espectros de excitação (monitorando na região do infravermelho) uma banda em 593 nm referente a transição $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ do Pr^{3+} [202].

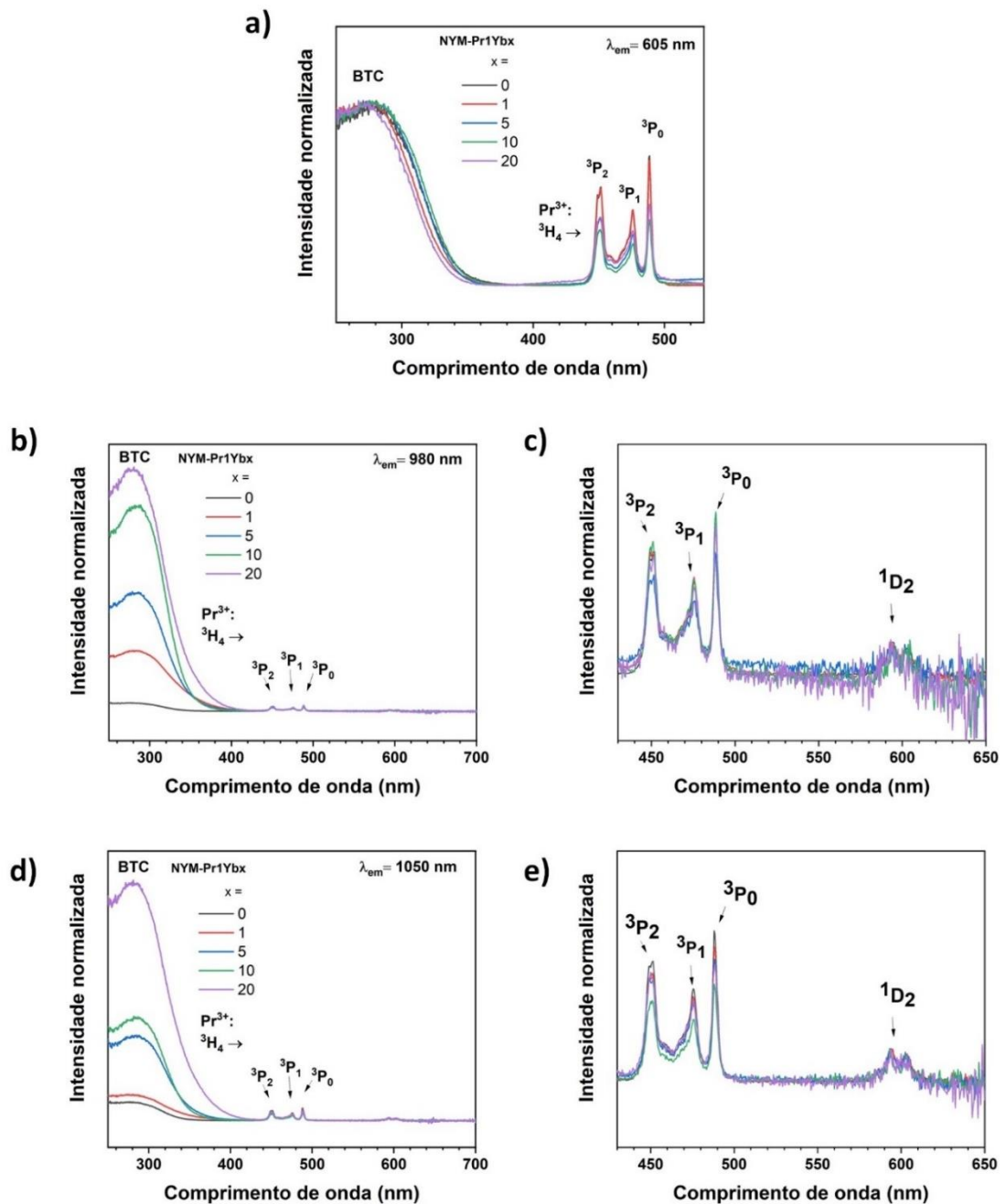
Para a compreensão do processo fotoluminescente, foram analisados a excitação das amostras monitorando a emissão em 980 nm referente a transição do íon Yb^{3+} ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$), como mostrado na **Figura 30 b**), bem como, a emissão em 1050 nm (**Figura 30 d**) monitorando a transição do praseodímio ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$) [203]. Ambos os espectros foram normalizados com respeito a banda em 593 nm referente a transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ do praseodímio.

Inicialmente, foi observado um aumento da intensidade da banda de transferência de carga com o aumento da concentração de íons Yb^{3+} na amostra. Este comportamento foi atribuído a transferência de carga que ocorre entre $O^{2-} \rightarrow Yb^{3+}$ [204], o que mostra uma eficiente transferência de carga entre a matriz e o íon Yb^{3+} [204]. Foram observadas as bandas de excitação referentes as transições do Pr^{3+} em 451, 475 e 488 nm, evidenciando a sensibilização do íon Yb^{3+} pelo Pr^{3+} [204,205].

Já nos espectros de excitação monitorando a emissão na região do infravermelho, e normalizado em relação a transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, com destaque para as regiões de 450 – 500 nm e 590 nm (**Figura 30 c**) e **Figura 30 e**)), foi observado que não houve alteração de intensidade entre as bandas referentes as transições do Pr^{3+} na região de 450 – 500 nm, com a variação da concentração de íons Yb^{3+} . Este resultado evidencia que o processo de transferência de energia para o Pr^{3+} pode não ocorrer por conversão descendente de energia, ou seja, não há a conversão de um fóton de alta energia em dois de baixa energia. Borrero-González et al. 2013 observou para fluorindato co-dopados por Yb^{3+}/Pr^{3+} um aumento na intensidade das bandas em 450 – 500 nm referente a banda de excitação do Pr^{3+} a medida que concentração de Yb^{3+} aumentou na matriz, o que possibilitou evidenciar o processo de conversão descendente de energia [203]. Guille et al. 2012, reportou um comportamento similar

para $\text{CaYAIO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, destacando a conversão descendente para estes materiais [206]. Sendo assim, o possível processo de transferência de energia que pode estar envolvido para os molibdatos co-dopados por $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ é o *downshift*.

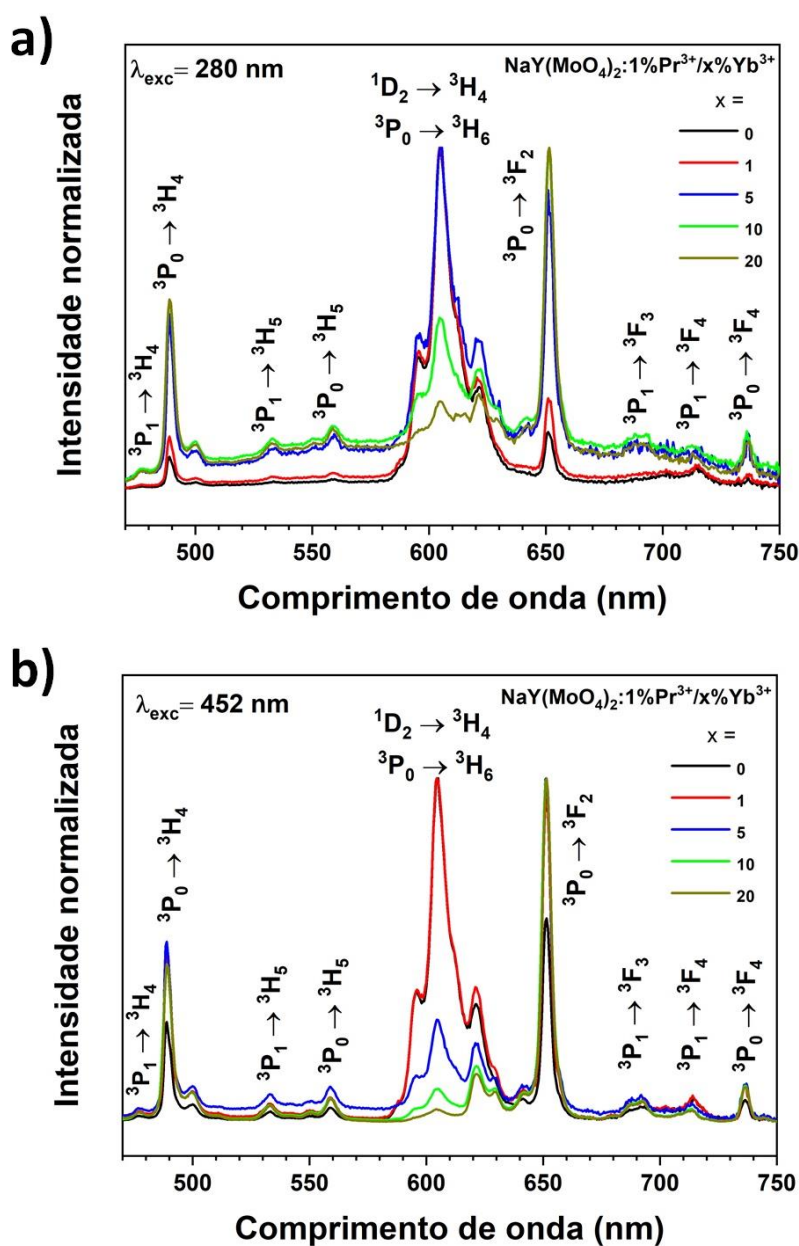
Figura 30: Espectros de excitação das amostras dopada por íon Pr^{3+} e co-dopadas $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ monitorando as emissões em a) 605 nm, normalizado de 0 a 1 e em b) 980 nm e d) 1050 nm normalizados em 593 nm com relação a emissão ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$, c) e e) ampliação da região entre 430 a 650 nm para os espectros de excitação com emissão em 980 e 1050 nm, respectivamente.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na **Figura 31** estão apresentados os espectros de emissão na região do visível com excitação em 280 nm (**Figura 31 a**) e 452 nm (**Figura 31 b**) para os molibdatos dopados por Pr^{3+} e co-dopados $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$. Foram observadas as bandas em 476, 489, 533, 559, 605, 651, 688, 713 e 736 nm referentes as transições ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, (${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$), ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$, ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{F}_3$, ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ e ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, respectivamente [29,202,207–210].

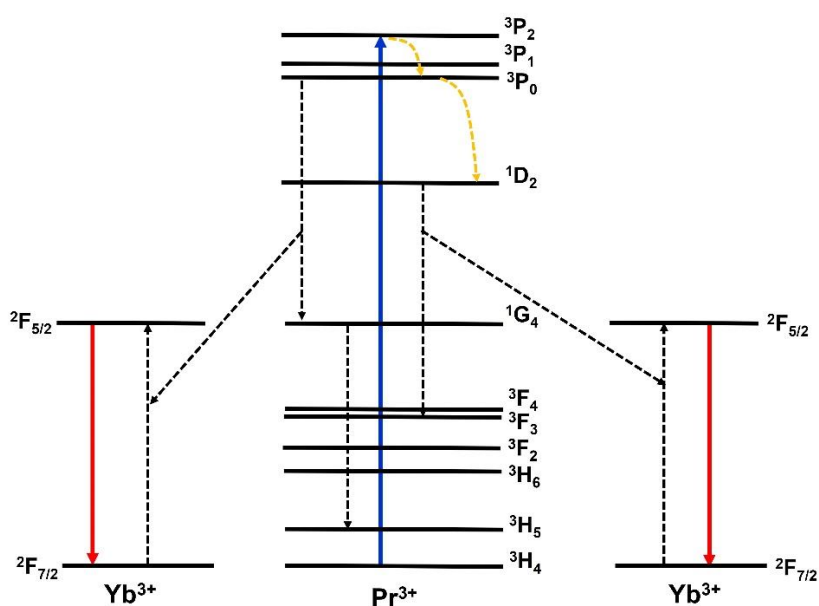
Figura 31: Espectros de emissão na região do visível das amostras dopada por íon Pr^{3+} e co-dopadas $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com excitação em a) 280 nm e b) 452 nm.



Fonte: Produção do próprio autor.

Ao analisar os espectros de emissão na região do visível, observa-se que a banda de emissão do Pr^{3+} na região de 580 – 630 nm (${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$) diminui com o aumento da concentração de íon Yb^{3+} , enquanto a intensidade da emissão em ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ e ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ aumenta, sendo essa observação mais pronunciada para os espectros de emissão com excitação em 452 nm. De acordo com X. Zhou et al. 2019, a diminuição da banda na região de 580 – 630 nm, referente a transição ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, está relacionada com a transferência de energia dos elétrons no nível ${}^1\text{D}_2$ para o íon Yb^{3+} [202]. Assim, ao se aumentar a concentração de íons Yb^{3+} na amostra, a banda de emissão na região do visível, referente ao decaimento dos elétrons no estado ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ do Pr^{3+} , tende a diminuir [211]. De acordo com a literatura, o Pr^{3+} transfere a energia do nível ${}^1\text{D}_2$, por relaxação cruzada para o Yb^{3+} , promovendo os elétrons no estado fundamental ${}^2\text{F}_{7/2}$ ao estado excitado ${}^2\text{F}_{5/2}$, e os elétrons ${}^1\text{D}_2$ no nível do Pr^{3+} decaem para o nível intermediário ${}^3\text{F}_{4,3}$ [15,212], como apresentado no diagrama de energia mostrado da **Figura 32**. Por fim, pode ocorrer decaimento radiativo dos elétrons do íon Yb^{3+} no estado excitado ao fundamental com emissão de um fóton na região do infravermelho. Dessa forma, ao se variar a concentração de Yb^{3+} foi possível evidenciar a transferência de energia do Pr^{3+} para o íon Yb^{3+} para o molibdatos sintetizados.

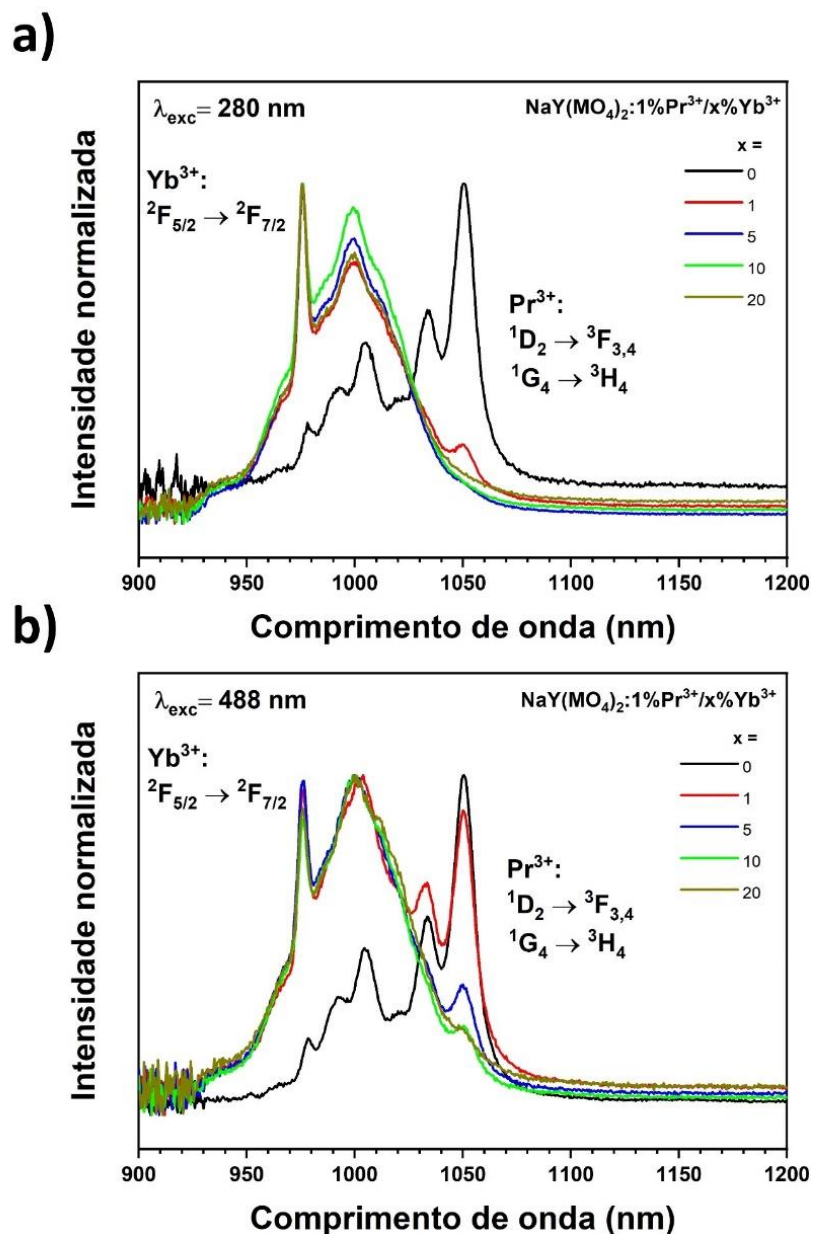
Figura 32: Esquema do diagrama de nível de energia do possível mecanismo de transferência de energia do Pr^{3+} para o íon Yb^{3+} .



Fonte: Adaptado de [207].

Na **Figura 33** estão apresentados os espectros de emissão na região do infravermelho com excitação em 280 e 488 nm. Para a amostra dopada apenas com Pr^{3+} observou-se, ao se excitar na região da banda de transferência de carga (**Figura 33 a**), emissão do íon Pr^{3+} em 1050 nm e 1004 nm correspondente as transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ respectivamente [200,207,212], indicando uma eficiente transferência de energia da matriz para os íons Pr^{3+} , como já observado no espectro de excitação monitorando em 1050 nm. Para as amostras co-dopadas, observou-se emissão predominantemente em 980 nm referente a transição do íon Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$)[207], confirmando a transferência de energia entre a matriz e o íon Yb^{3+} [204]. A amostra co-dopada com 1% de Yb^{3+} apresentou uma pequena banda em 1050 nm, referente a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$ do Pr^{3+} , e esta banda é praticamente ausente para as amostras com maiores concentrações de Yb^{3+} , indicando maior probabilidade de a transferência de energia ocorrer entre a matriz e o Yb^{3+} . Para os espectros com excitação em 488 nm (**Figura 33 b**) foi observada, para a amostra dopada apenas com praseodímio, um perfil semelhante ao espectro com excitação em 280 nm. A amostra co-dopada com 1% Yb^{3+} apresentou a emissão referente ao íon ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) Yb^{3+} e emissão em 1050 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$) correspondente ao íon Pr^{3+} . A medida que a concentração de Yb^{3+} aumentou, a banda referente ao Pr^{3+} diminuiu gradativamente para as amostras dopadas com 5 e 10% de Yb^{3+} , se tornando ausente para a amostra dopadas com 20% de Yb^{3+} , indicando a transferência de energia do íon praseodímio para o íon itérbio [201]. Este resultado corrobora com o observado para o espectro de emissão na região do visível onde foi observado a diminuição da intensidade da banda referente a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (**Figura 31**).

Figura 33: Espectro de emissão na região do infravermelho com excitação em a) 280 nm e b) 488 nm.



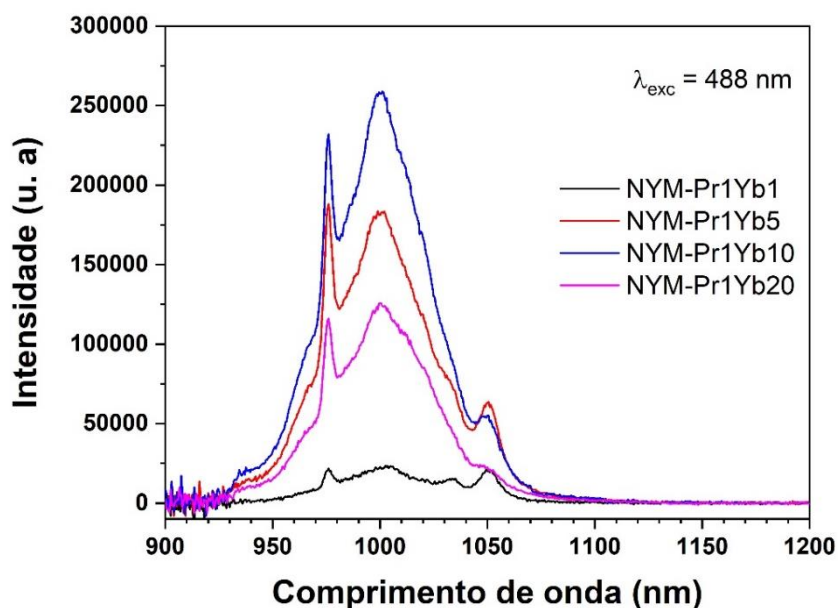
Fonte: Produção do próprio autor.

Na **Figura 34** estão apresentados os espectros das amostras co-dopadas com o par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com excitação em 488 nm. Todos os espectros foram obtidos nas mesmas condições. Os espectros apresentaram perfis semelhantes aos observados na **Figura 33**, evidenciando a transferência de energia entre os íons Pr^{3+} e Yb^{3+} . Considerando os resultados dos espectros de luminescência e como discutido

anteriormente, o provável mecanismo envolvido neste processo é o de relaxação cruzada entre o praseodímio e itérbio: $\text{Pr}^{3+}: {}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$; $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ seguido da emissão de um fóton por $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ de acordo com o diagrama de energia mostrado na **Figura 32**.

Observou-se que a amostra dopada com 1% de Pr e 1% de Yb apresentou a menor intensidade. À medida que a concentração de Yb^{3+} aumentou na amostra, houve um aumento progressivo da intensidade até a amostra dopada com 10% Yb^{3+} . A amostra dopada com 20% de Yb^{3+} apresentou uma diminuição bastante significativa na intensidade, sendo menor que as amostras com 5 e 10% de Yb^{3+} . Essa diminuição da intensidade está relacionada ao processo de reabsorção do fóton por transferência de energia, onde o Yb^{3+} transfere energia novamente do nível ${}^2\text{F}_{5/2}$ para o nível ${}^1\text{G}_4$ do praseodímio [201,203,207].

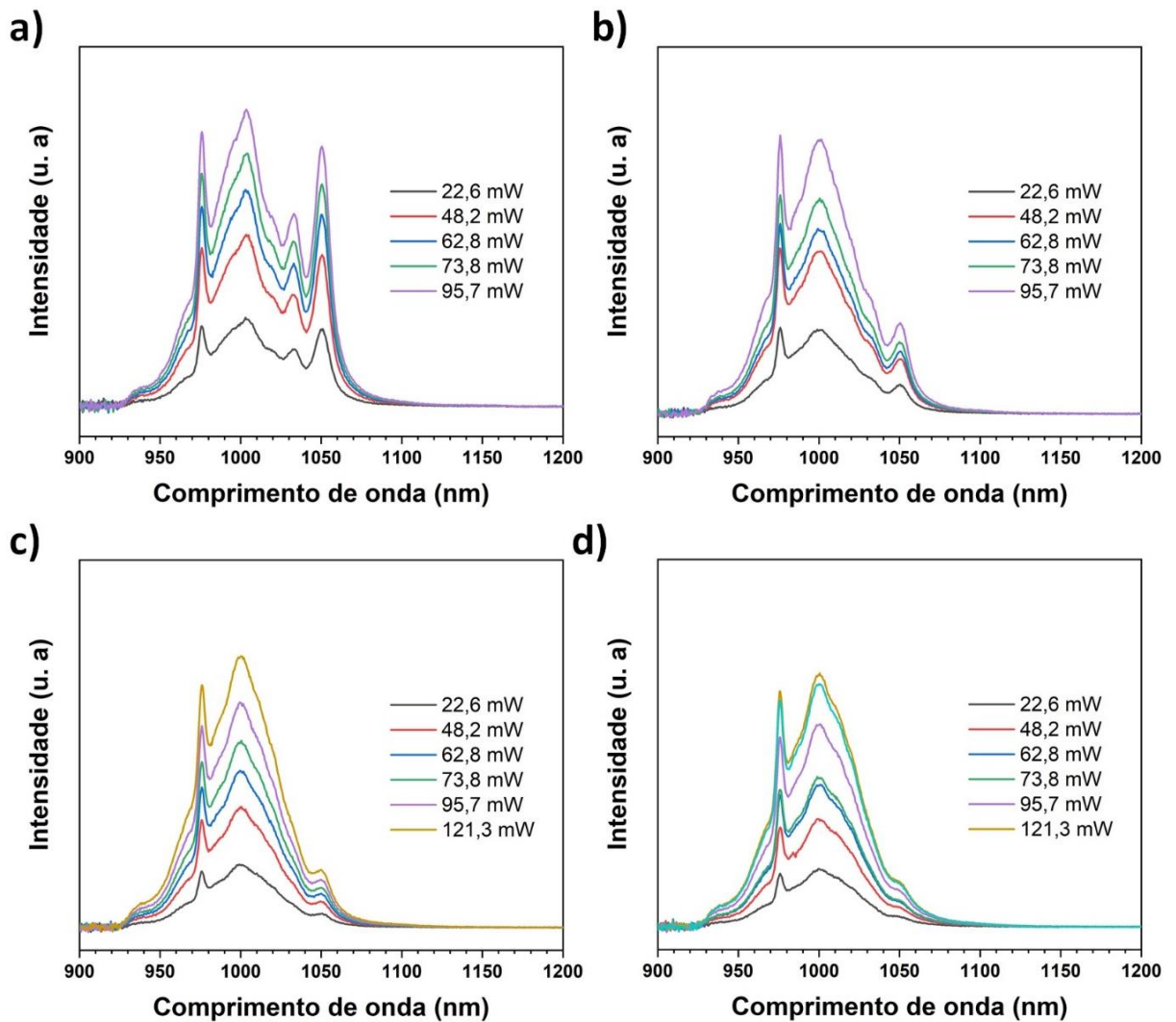
Figura 34: Espectro de emissão na região do infravermelho das amostras co-dopadas pelo par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com excitação em 488nm



Fonte: Produção do próprio autor.

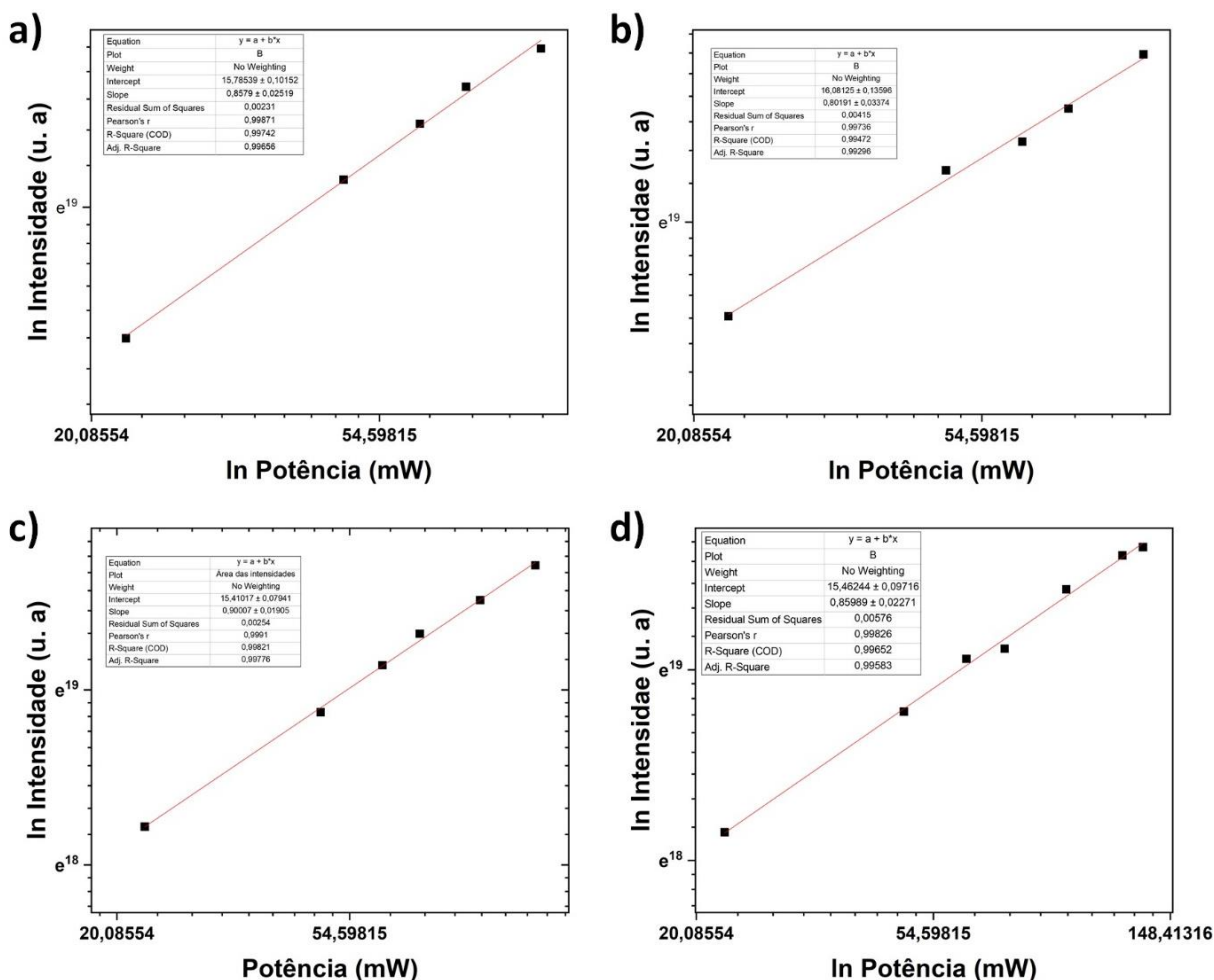
De forma complementar, para buscar uma proposta de mecanismo envolvido em um possível processo de conversão de energia, utilizou-se como base os trabalhos dos professores W. Stręk, D. Hreniak [15] e K. Annapurna [213], neste foi demonstrada uma relação em duplo logaritmo da intensidade integrada da banda de emissão em função da variação da potência do Laser de excitação. Então, na determinação do número de fótons envolvidos no processo, para os materiais co-dopados, as amostras foram excitadas com o laser de 488 nm, variando-se a potência na região de 22 a 122 mW e o sinal coletado na região do infravermelho próximo (900 – 1200 nm) (**Figura 35**). Como a conversão descendente de energia é a conversão de um fóton de alta energia em dois fótons de baixa energia, implica que o coeficiente angular para o gráfico duplo log da intensidade de emissão versus a variação da potência seja aproximadamente 0,5 [15,213] e para processos lineares (emissão Stokes) os valores devem estar próximos a 1 [15,213]. Os valores encontrados para as amostras (**Figura 36**) foram de 0,85, 0,80, 0,90 e 0,86 para as amostras NYM-Pr1Yb1, NYM-Pr1Yb5, NYM-Pr1Yb10 e NYM-Pr1Yb20, respectivamente. Estes resultados corroboram com os resultados precedentes, ou seja, o mecanismo está relacionado a transferência de energia entre os íons Pr^{3+} e Yb^{3+} é um processo linear com relaxação cruzada como citado anteriormente.

Figura 35: Espectros de emissão com excitação em 488 nm variando-se a potência de 22,6 – 121,3 mW para as amostras co-dopadas a) NYM-Pr1, b) NYM-Pr1Yb5, c) NYM-Pr1Yb10 e d) NYM-Pr1Yb20.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 36: Duplo logaritmo da intensidade versus potência para as amostras co-dopadas a) NYM-Pr1, b) NYM-Pr1Yb5, c) NYM-Pr1Yb10 e d) NYM-Pr1Yb20.

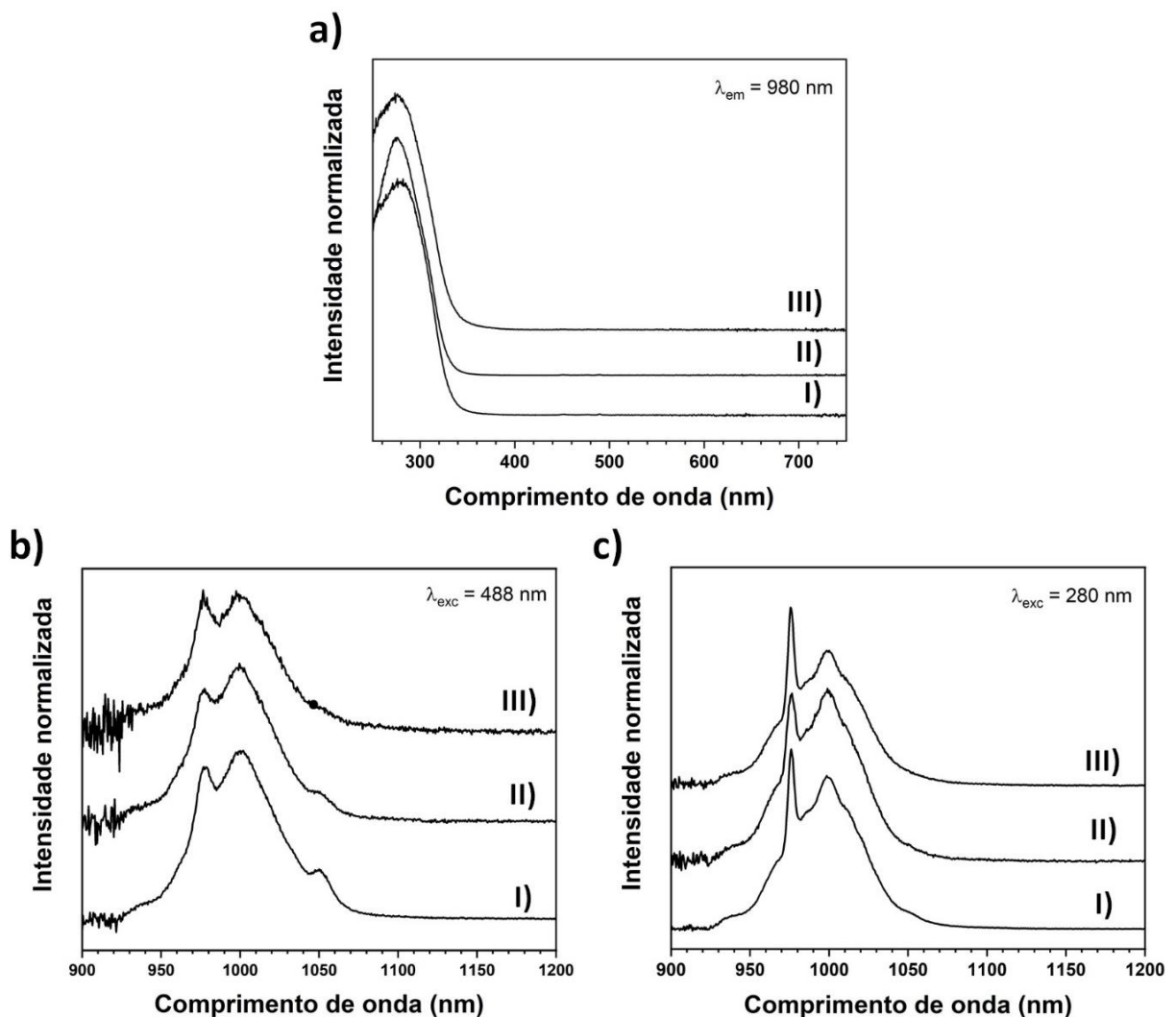


Fonte: Produção do próprio autor.

Como o objetivo futuro de se aplicar estes materiais em sistemas fotovoltaicos, foram preparados filmes de PMMA contendo os molibdatos co-dopados com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nas maiores concentrações de Yb^{3+} (5, 10 e 20%), NYM-Pr1Yb5, NYM-Pr1Yb10 e NYM-Pr1Yb20. Na **Figura 37** estão representados os resultados de fotoluminescência para estes materiais. No espectro de excitação com emissão em 980 nm (**Figura 37 a**), foi observado nestas amostras uma banda intensa na região do ultravioleta na região de 250 – 350 nm com máximo em 275 nm, a esta banda foi atribuída a transferência de carga entre o $\text{O}^{2-} - \text{Yb}^{3+}$. Contudo, não foi observado as transições referentes ao íon Pr^{3+} , uma possível explicação é o fato de as partículas estarem diluídas no filme.

Na **Figura 37 b)** e **Figura 37 c)** estão apresentados os espectros de emissão na região do infravermelho dos filmes com excitação em 488 e 280 nm, respectivamente. Observou-se que mesmo não sendo observado as bandas do praseodímio nos espectros de excitação, as partículas apresentaram emissão ao excitar as amostras em 488 nm, referente a transição $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$. Não houve variação no perfil das emissões das partículas presentes no filme em comparação com as análises realizadas diretamente nas partículas. Portanto, estes resultados se mostraram promissores para a aplicação em sistemas fotovoltaicos.

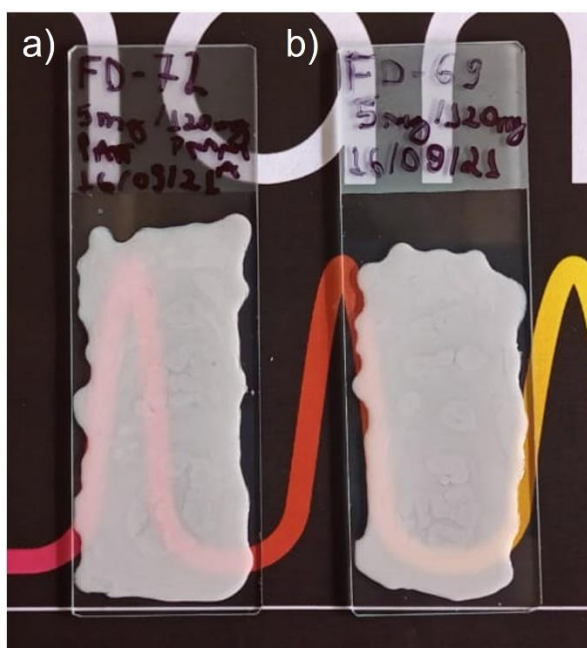
Figura 37: Espectros de fotoluminescência dos filmes a) excitação monitorando em 980 nm, b) emissão com excitação em 488 nm, e c) emissão com excitação em 280 nm para as amostras de filmes contendo as partículas I) NYM-Pr1Yb5, II) NYM-Pr1Yb5 e III) NYM-Pr1Yb10.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na **Figura 38** estão representados os filmes de PMMA obtidos com os molibdatos co-dopados NYM-Pr1Yb20 e NYM-Pr1Yb10. Observou-se que os filmes apresentaram coloração branca. Isto pode estar relacionado a grande quantidade de partículas utilizadas para a preparação dos filmes.

Figura 38: Filmes de PMMA preparados com as amostras a) NYM-Pr1Yb20 e b) NYM-Pr1Yb10



Fonte: Produção do próprio autor.

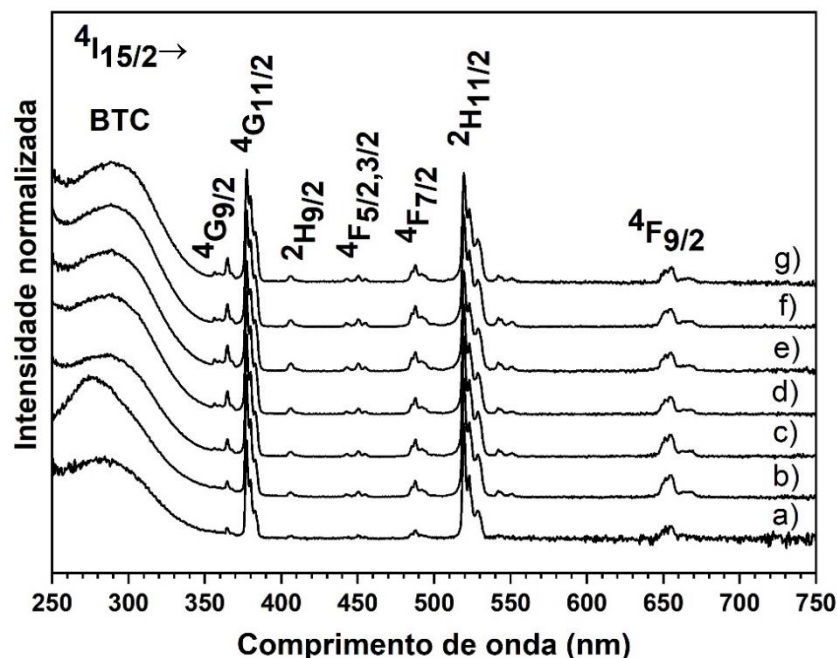
4.2.3. Fotoluminescência dos materiais dopados por íon Er^{3+}

O íon Er^{3+} tem sido foco de estudo de diversos grupos de pesquisa devido a capacidade de apresentar emissão via mecanismo de conversão ascendente de energia, convertendo fótons de baixa energia (região do infravermelho) em fóton alta energia na região do visível. O íon Er^{3+} foi utilizado como íon ativador na matriz $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ nas concentrações de 0,5, 1, 2, 5, 10, 15 e 20% em relação ao íon Y^{3+} . Os materiais foram obtidos em diversas concentrações com o objetivo de estudar a influência dessas diferentes concentrações nas propriedades luminescentes. As propriedades de fotoluminescência foram avaliadas a partir dos espectros de

excitação e emissão, bem como estudos de conversão ascendente de energia com excitação com os lasers de 1550 nm e 980 nm.

Na **Figura 39** estão apresentados os espectros de excitação para todas as amostras monitorando a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em 1532 nm. Foi observado as transições típicas de excitação do íon Er^{3+} [183], e não houve variações nos perfis de excitação entre as amostras de baixa e alta concentração. Todas as amostras apresentaram uma banda larga de excitação na região do ultravioleta de 250-350 nm com máximo centrado em 280 nm atribuída a banda de absorção dos grupos MoO_4^{2-} da matriz relacionada a banda de transferência de carga (BTC) do O^{2-} para Mo^{6+} [22,35]. As bandas finas observadas em 365, 377,5, 406, 450,5, 487,5, 519,5 e 655,5 nm foram atribuídas as transições f-f do íon Er^{3+} $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2,3/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ respectivamente [13,214].

Figura 39: Espectros de excitação monitorando a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda_{em} = 1532$ nm) das amostras a) NYM-Er0,5, b) NYM-Er1, c) NYM-Er2, d) NYM-Er5, e) NYM-Er10, f) NYM-Er15 e g) NYM-Er20.

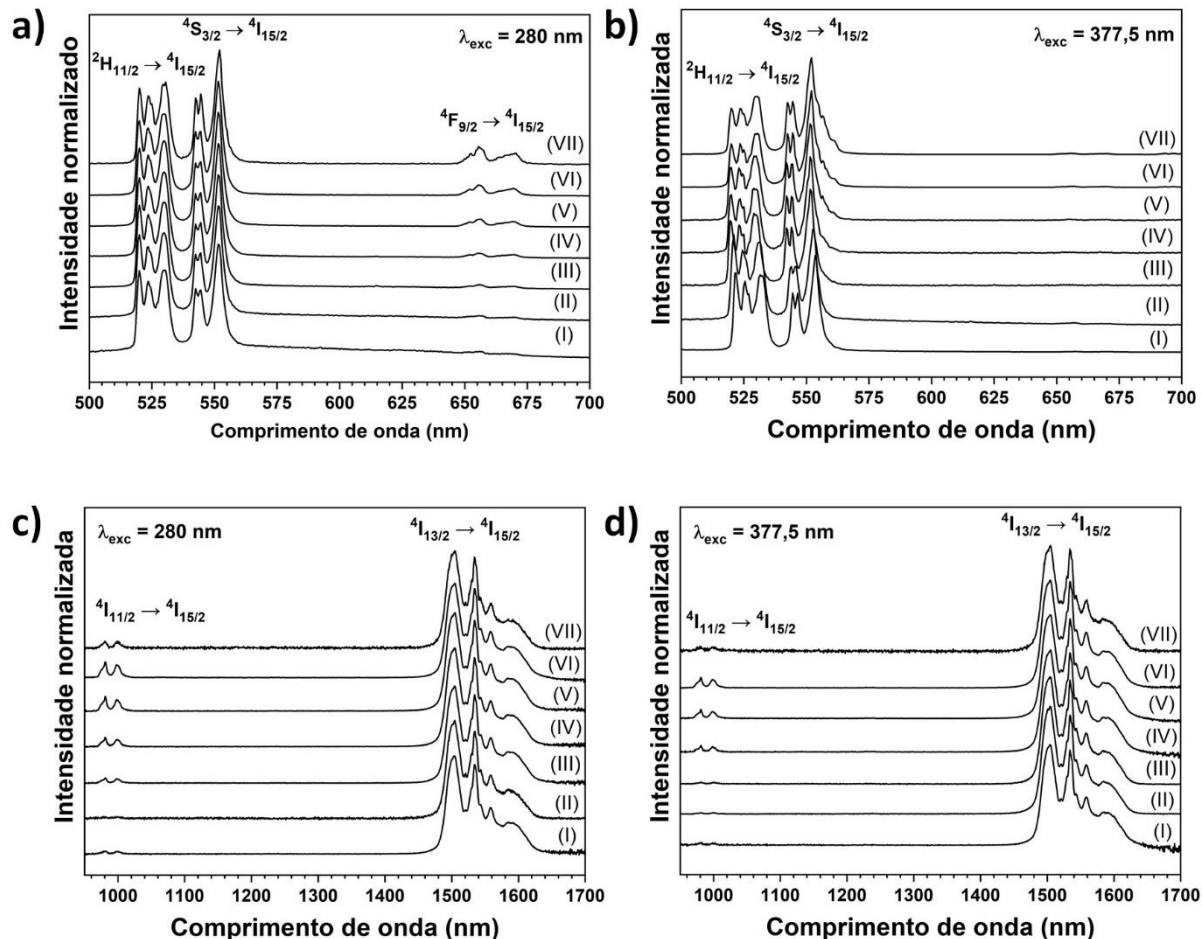


Fonte: Obtido de Silva et al., 2022 [215].

Os espectros de emissão do íon Er^{3+} foram obtidos na região do visível e com excitação em 280 nm (**Figura 40 a**) e na transição do íon $\text{Er}^{3+} 4I_{15/2} \rightarrow 4G_{11/2}$ em 377,5 nm (**Figura 40 b**). Os espectros de emissão para todas as amostras apresentaram comportamento similares, com bandas de emissão finas na região do verde, entre 520 e 550 nm, relacionadas as transições do estado excitado $2H_{11/2}$ e $4S_{3/2}$ com decaimento ao estado fundamental $4I_{15/2}$, respectivamente [183]. As componentes Stark bem resolvidas na região do verde, para os dois comprimentos de onda de excitação distintos, corroboram com os resultados obtidos por difratometria de raios X evidenciando a existência de uma única fase cristalina para os materiais obtidos, e conseqüentemente, um único sítio de simetria ocupado pelos íons Er^{3+} , como observado para os materiais dopados com os íons Eu^{3+} já discutidos. No entanto, ao excitar a amostra diretamente na transição $f-f$ do Er^{3+} em 377,5 nm, observou-se um pequeno alargamento inhomogeneo referente a banda de emissão $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ para as amostras contendo 5% de Er^{3+} , sugerindo que as amostras com alta concentração de íon Er^{3+} podem induzir a uma pequena distorção no sítio de simetria ocupado. Observou-se também o aparecimento da emissão na região do vermelho em 668 nm, relacionado a transição $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do Er^{3+} [183] para as amostras com concentração de Er^{3+} entre 5 – 20%.

A partir do espectro de emissão na região do infravermelho com excitação em 280 e 377,5 nm (**Figura 40 c**) e **Figura 40 d**) foi observada uma banda larga intensa na região de 1480 a 1625 nm atribuída a transição $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, e para as amostras com concentrações maiores que 2% de Er^{3+} apresentaram uma banda na região de 990 nm, devido a transição $4I_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ [183]. Essas transições foram o foco durante nossos estudos para os processos de conversão ascendente de energia.

Figura 40: Espectros de emissão na região do visível e infravermelho com excitação em (a, c) 280 nm na banda de transferência de carga, (b, d) em 377,5 nm referente a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ do íon Er^{3+} ; para as amostras (I) NYM-Er0,5, (II) NYM-Er1, (III) NYM-Er2, (IV) NYM-Er5, (V) NYM-Er10, (VI) NYM-Er15 e (VII) NYM-Er20.

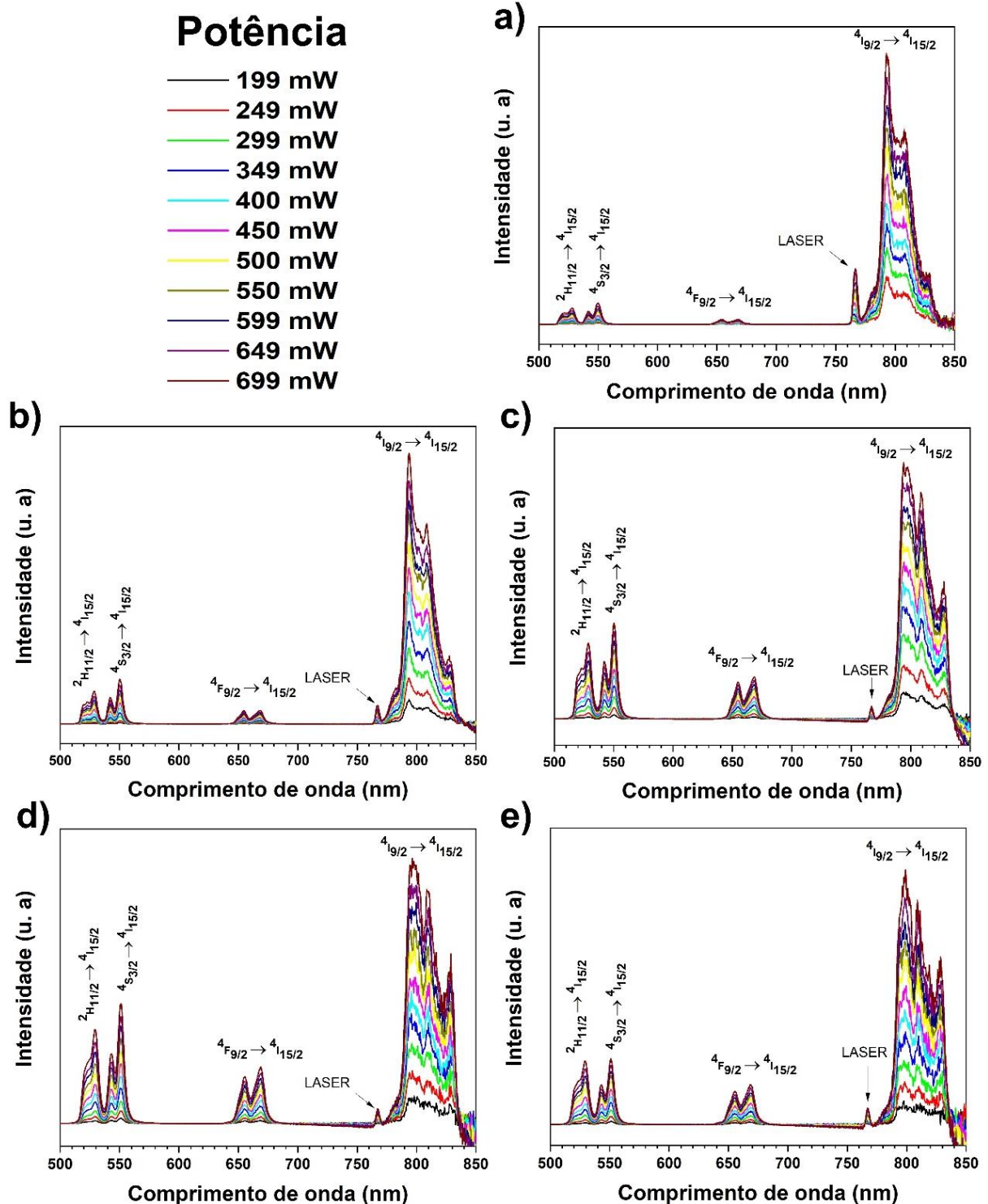


Fonte: Obtido de Silva et al., 2022 [215].

A **Figura 41** mostra os espectros de emissão via conversão ascendente de energia na região do visível para as amostras de $NaY(MoO_4)_2:Er^{3+}$ para as concentrações de 2, 5, 10, 15 e 20% de Er^{3+} sob excitação à 1550 nm. Foram observadas as emissões na região do verde em 530 e 550 nm atribuídas as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , e vermelho em 660 nm referente a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [183]. A emissão mais intensa foi observada na região do infravermelho próximo, por volta de 800 nm, e foi atribuída a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. As amostras com baixa concentração de íons Er^{3+} (NYM-0,5 e NYM-1) não apresentaram emissão de conversão ascendente de energia sob excitação em 1550 nm. Observou-se apenas as emissões para as amostras com altas concentrações de íons Er^{3+} , o que pode dar

indício de que o processo de conversão ascendente de energia ocorre por transferência de energia entre íons Er^{3+} vizinhos, sugerindo o mecanismo ETU [216]. As altas concentrações de íons Er^{3+} promovem a rápida migração de energia, então, os níveis de mais alta energia podem ser populados com excitação em 1550 nm.

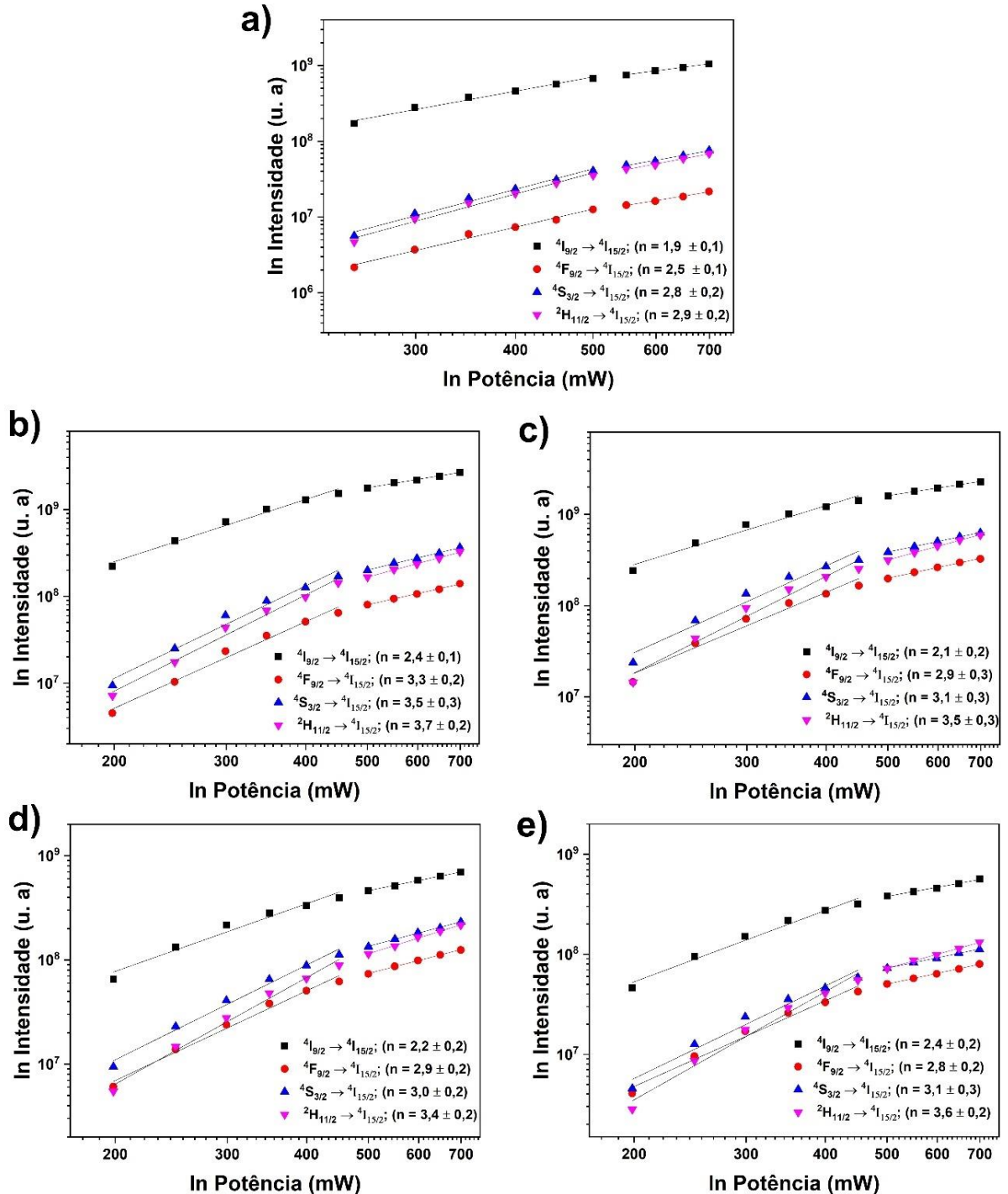
Figura 41: Espectros de conversão ascendente de energia sob excitação de um laser em 1550 nm do íon Er^{3+} para as amostras a) NYM-Er2, b) NYM-Er5, c) NYM-Er10, d) NYM-Er15 e e) NYM-Er20.



Fonte: Obtido de Silva et al., 2022 [215].

Para compreender melhor o mecanismo de conversão ascendente de energia, a partir da lei de potência, foi realizada a análise das intensidades integradas para as emissões em função da variação da potência da fonte de bombeio em 1550 nm, nas amostras de concentração de 2 – 20% de Er³⁺ (**Figura 42**). Baseado na relação entre a intensidade e potência $I \propto P^n$ [217] foi possível determinar o número de fótons necessários para popular cada nível de energia emissor do Er³⁺, e os resultados apresentaram dois perfis distintos. Para valores mais altos de potência, acima de 500 mW, ocorreu o efeito de saturação e a relação de intensidade e potência não teve uma boa linearidade, o que impediu inferir sobre o real número de fótons envolvidos no processo [217]. No entanto, para potências mais baixas, de 200 – 450 mW foi determinado o coeficiente angular linear, e os valores de n obtidos foram de 2 para conversão ascendente na região do infravermelho próximo ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e 3 para conversão ascendente de energia para as regiões do verde ($^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e vermelho ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). Portanto, foram necessários 3 fótons de 1550 nm para popular os níveis emissores $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$, enquanto dois fótons foram necessários para se popular o nível emissor $^4I_{9/2}$.

Figura 42: log-log das emissões de conversão ascendente de energia nas regiões do verde ($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), vermelho ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e infravermelho próximo ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) versus a variação da potência do laser de 1550 nm, para as amostras a) NYM-Er2, b) NYM-Er5, c) NYM-Er10, d) NYM-Er15 e e) NYM-Er20.

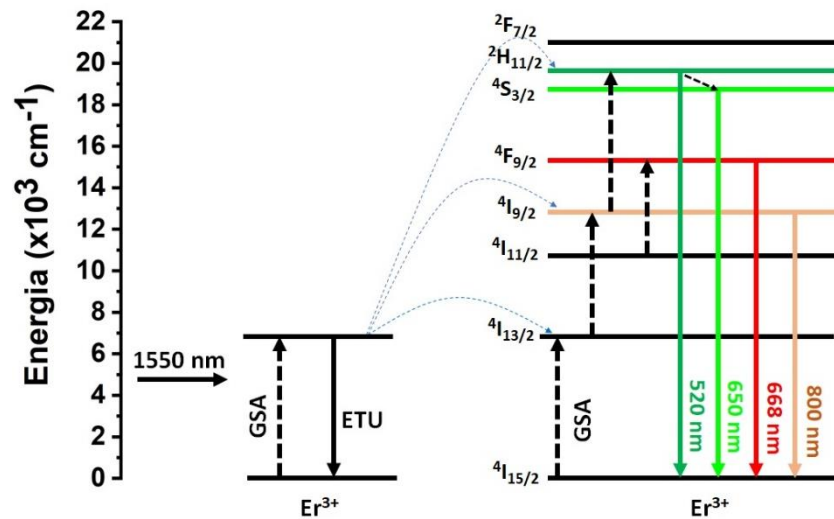


Fonte: Obtido de Silva et al., 2022 [215].

No diagrama parcial de energia na **Figura 43** está representado o mecanismo de energia de conversão ascendente de energia pelo processo ETU. Esse mecanismo geralmente é correlacionado a sistemas que contém altas concentrações de Er^{3+} e a transferência de energia se dá entre íons Er^{3+} próximos [139,218]. Dois fótons de 1550 nm excitam dois íons Er^{3+} vizinhos por processo de absorção do estado fundamental (GSA) promovendo os elétrons do estado fundamental do Er^{3+} ao primeiro estado excitado $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Então, um íon Er^{3+} decai ao estado fundamental por processo não radiativo ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), e a energia é transferida ao segundo íon Er^{3+} que está no estado excitado por ETU, promovendo os elétrons ao estado $^4I_{9/2}$ ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) [218]. Outro íon Er^{3+} pode ser excitado por GSA, e outro processo ETU pode ocorrer, então o íon excitado no estado $^4I_{9/2}$ pode absorver essa energia e ser excitado até ao nível $^2H_{11/2}$. Em seguida, este íon decai ao estado fundamental por processo radiativo com emissão de um fóton em 520 nm. Porém, um decaimento não radiativo pode ocorrer do nível $^2H_{11/2}$ ao $^4S_{3/2}$, e deste último decair radiativamente ao estado fundamental com emissão de um fóton em 550 nm [103].

A emissão na região do vermelho, referente a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, pode ocorrer por outro processo. Um íon Er^{3+} no estado excitado $^4I_{9/2}$ pode decair ao nível $^4I_{11/2}$ por um processo não radiativo, e esse íon pode ser excitado ao nível $^4F_{9/2}$ por um processo de transferência de energia ETU, e então ocorre o decaimento deste último nível ao estado fundamental com emissão de um fóton na região de 660 nm [103]. Em conclusão, a emissão da conversão ascendente de energia dos níveis $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, e $^2H_{11/2}$ pelo mecanismo ETU requer 2, 3, 3, e 3 fótons respectivamente [103,218].

Figura 43: Diagrama parcial dos níveis de energia do Er^{3+} e possível mecanismo para emissões na região do verde, vermelho e infravermelho próximo com excitação em 1550 nm.

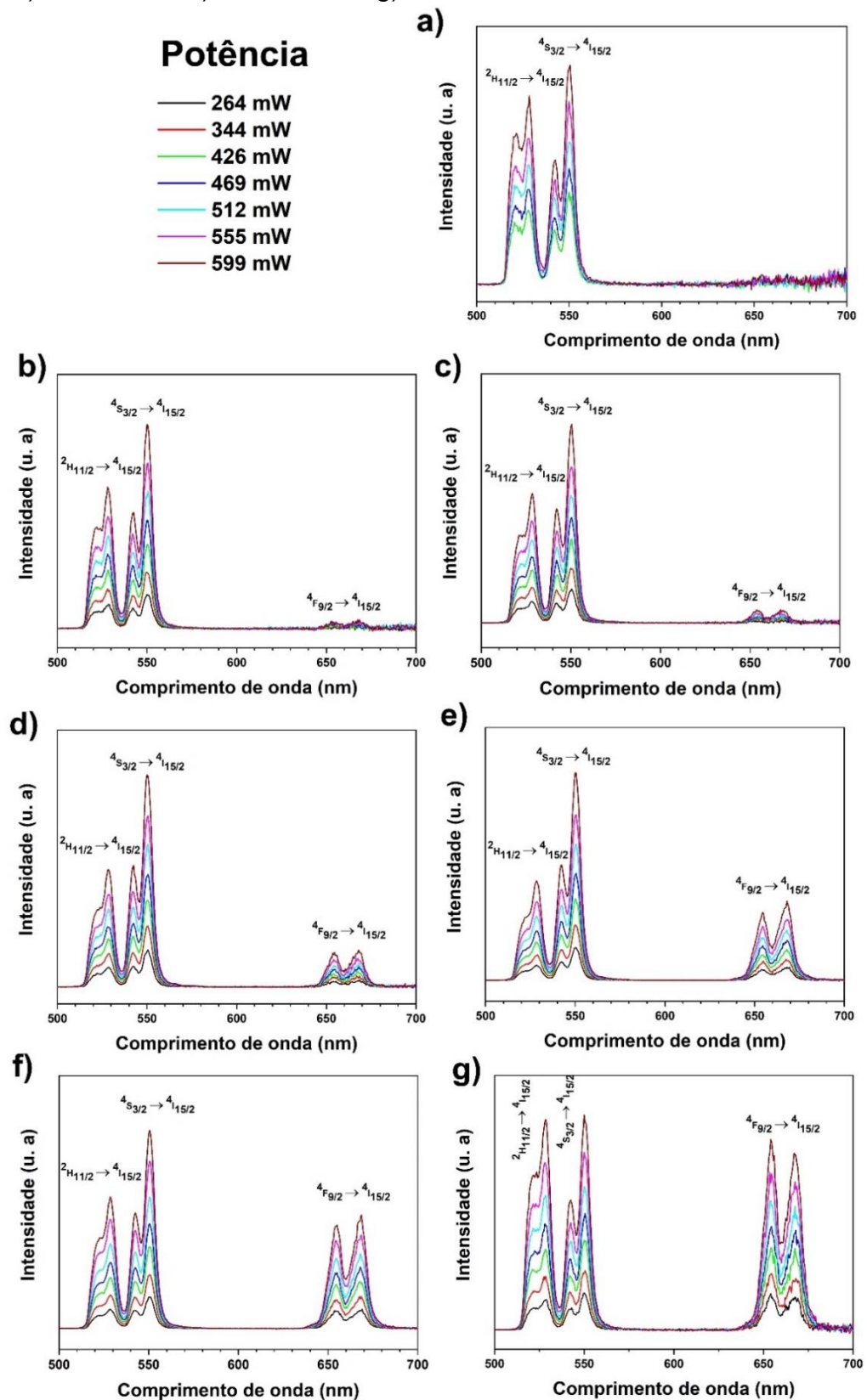


Fonte: Adaptado de [219].

A emissão da conversão ascendente em 800 nm é a mais intensa entre as bandas devido à maior probabilidade do processo envolvendo dois fótons ocorrer em face aos processos que envolvem três fótons. No entanto, o aumento na concentração de Er^{3+} resultou no crescimento relativo nas intensidades das bandas na região do verde e vermelho. Assim, o aumento da concentração de íons Er^{3+} pode acarretar na diminuição do espaçamento entre íons Er^{3+} , aumentando a eficiência na transferência de energia entre eles.

Nos estudos de conversão ascendente de energia sob excitação com laser a 980 nm, na transição $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$, foi observado conversão ascendente de energia para todas as amostras, mesmo para as amostras de menor concentração de Er^{3+} **Figura 44**. As amostras NYM-0,5 e NYM-1 apresentaram emissão apenas na região do verde, em 520 e 550 nm, atribuídas as transições $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ e $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, respectivamente. As amostras com concentração acima de 2% de Er^{3+} apresentaram emissão na região do vermelho em 660 nm, devido a transição $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$. À medida que a concentração de Er^{3+} foi aumentada, a intensidade relativa da emissão no vermelho também apresentou uma intensificação, sugerindo um processo de conversão de energia com transferência de energia e, acompanhado de um processo de relaxação cruzada.

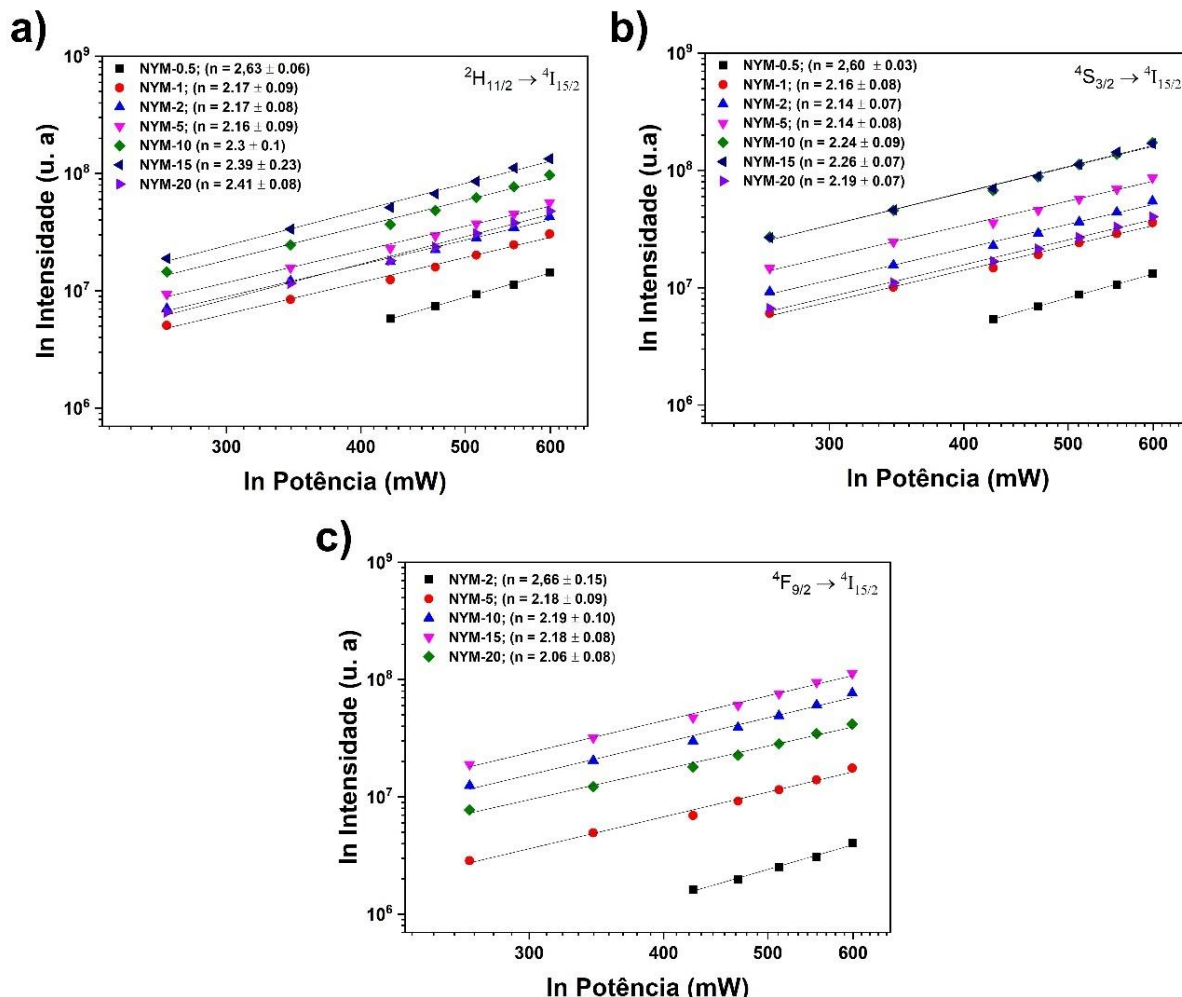
Figura 44: Espectros de conversão ascendente de energia do íon Er^{3+} sob excitação de um laser em 980 nm para as amostras a) NYM-Er0,5, b) NYM-Er1 c) NYM-Er2, d) NYM-5, e) NYM- Er10, f) NYM-Er15 e g) NYM-Er20.



Fonte: Obtido de Silva et al., 2022 [215].

Com o objetivo de compreender melhor os mecanismos envolvidos no processo de conversão de energia com excitação com laser de 980 nm, também, foi realizada a lei de potência a partir da variação da intensidade (I) em função da potência (P) **Figura 45**. O coeficiente angular encontrado para todas as amostras foi de aproximadamente 2 para as emissões analisadas (verde e vermelho) indicando que foram necessários dois fótons de 980 nm para o processo de conversão ascendente de energia [220]. Em consequência desse resultado, dois mecanismos são possíveis, ESA e ETU [14,18], mas, como explicado por Auzel [14], o mecanismo por ETU possui maior eficiência e pode ser o principal mecanismo. No entanto, um segundo processo pode ocorrer como a relaxação cruzada (RC) [214,216], contribuindo para a intensidade relativa na região do vermelho ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) em 660 nm. Isso acontece devido a maior concentração de íons Er^{3+} que diminui a distância entre os íons, o que pode levar ao processo de relaxação cruzada.

Figura 45: Duplo logaritmo, Log-log, sob excitação em 980 nm para as conversões ascendentes de energia nas regiões do verde referente as transições (a) ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, (b) ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, e (c) vermelho ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.



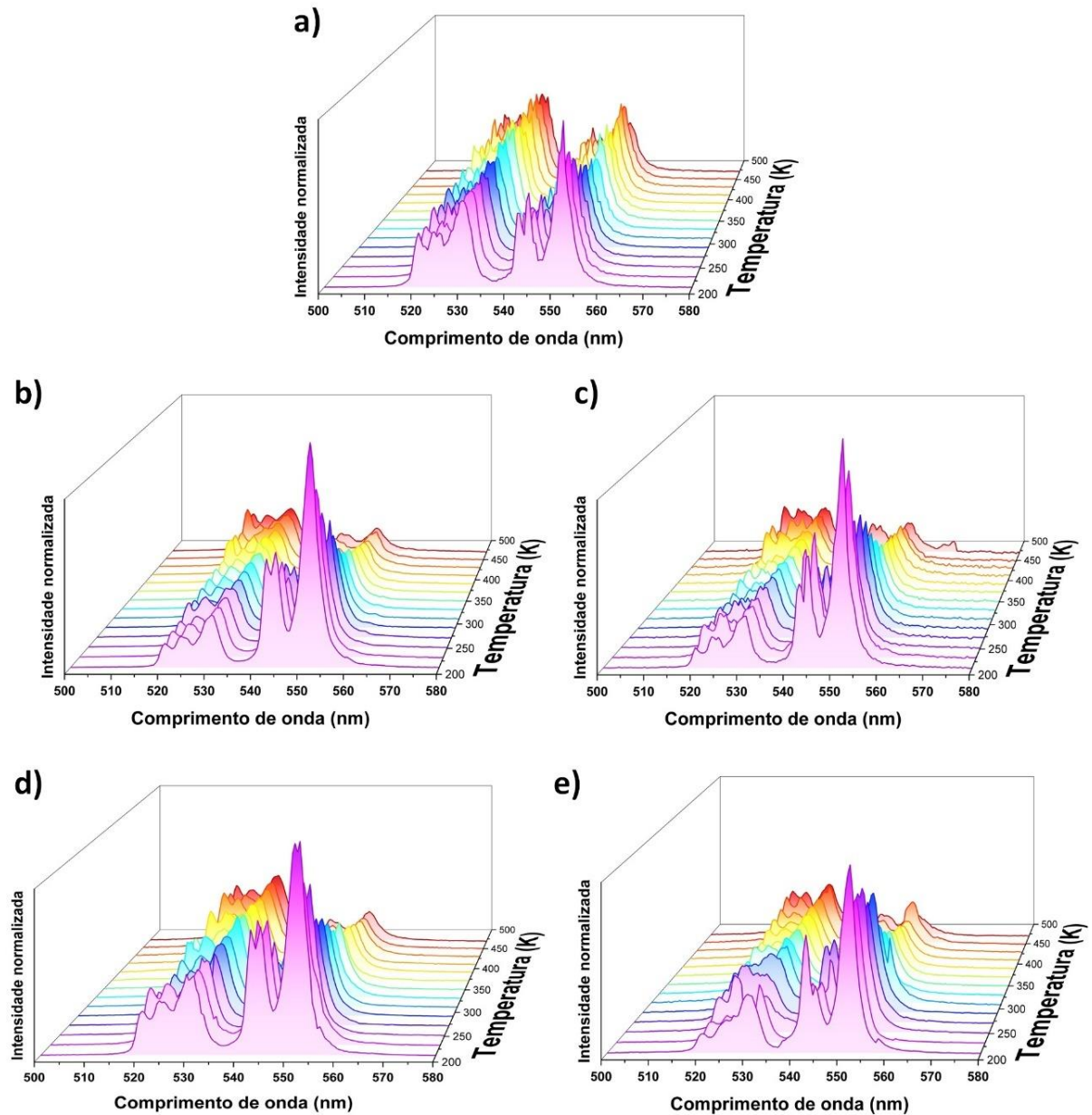
Fonte: Obtido de Silva et al., 2022 [215].

4.2.3.1. Termometria

Como discutido anteriormente, o íon Er^{3+} possui dois níveis de energia ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ que são termicamente acoplados e as intensidades de emissão desses dois níveis excitados tem suas populações influenciadas pela variação de temperatura, assim podem ser utilizados como sensores termométricos luminescentes. Com o objetivo de se estudar essas propriedades nos materiais contendo Er^{3+} , o comportamento da conversão ascendente de energia em função da variação da

temperatura foi analisado e a razão da intensidade integrada bandas de emissão com origem nos níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ foi relacionada à variação da temperatura. As amostras estudadas foram as aquelas dopadas com 2, 5, 10, 15 e 20% de Er^{3+} , sob excitação em 980 nm, na transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. Na **Figura 46** está apresentada a evolução dos espectros de emissão da conversão ascendente na região do verde para as amostras na faixa de temperatura de 213 a 473 K. Ao normalizar os espectros em função da transição $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (em 530 nm), foi observada uma leve diminuição na intensidade de emissão relacionada a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, utilizando a transição $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ como referência. Portanto, com o aumento da temperatura, o nível $^2H_{11/2}$ pode ser populado via excitação térmica dos níveis $^4S_{3/2}$, como consequência, a intensidade da banda em 530 nm aumentou [221].

Figura 46: Espectro de emissão do íon Er^{3+} na região do verde, normalizados em 530 nm, com variação da temperatura, de 213 K a 473 K, com excitação $\lambda_{\text{exc}} = 980$ nm, a) NYM-Er2, b) NYM- Er5, c) NYM- Er10, d) NYM- Er15 e e) NYM Er-20.



Fonte: Produção do próprio autor.

Essa variação da população eletrônica de dois níveis emissores próximos em função da temperatura pode ser relacionada a distribuição de Boltzmann [221–223]. Então, a dependência da razão da intensidade da fluorescência (da sigla em inglês FIR) entre esses níveis do íon Er^{3+} com a temperatura pode ser descrito por:

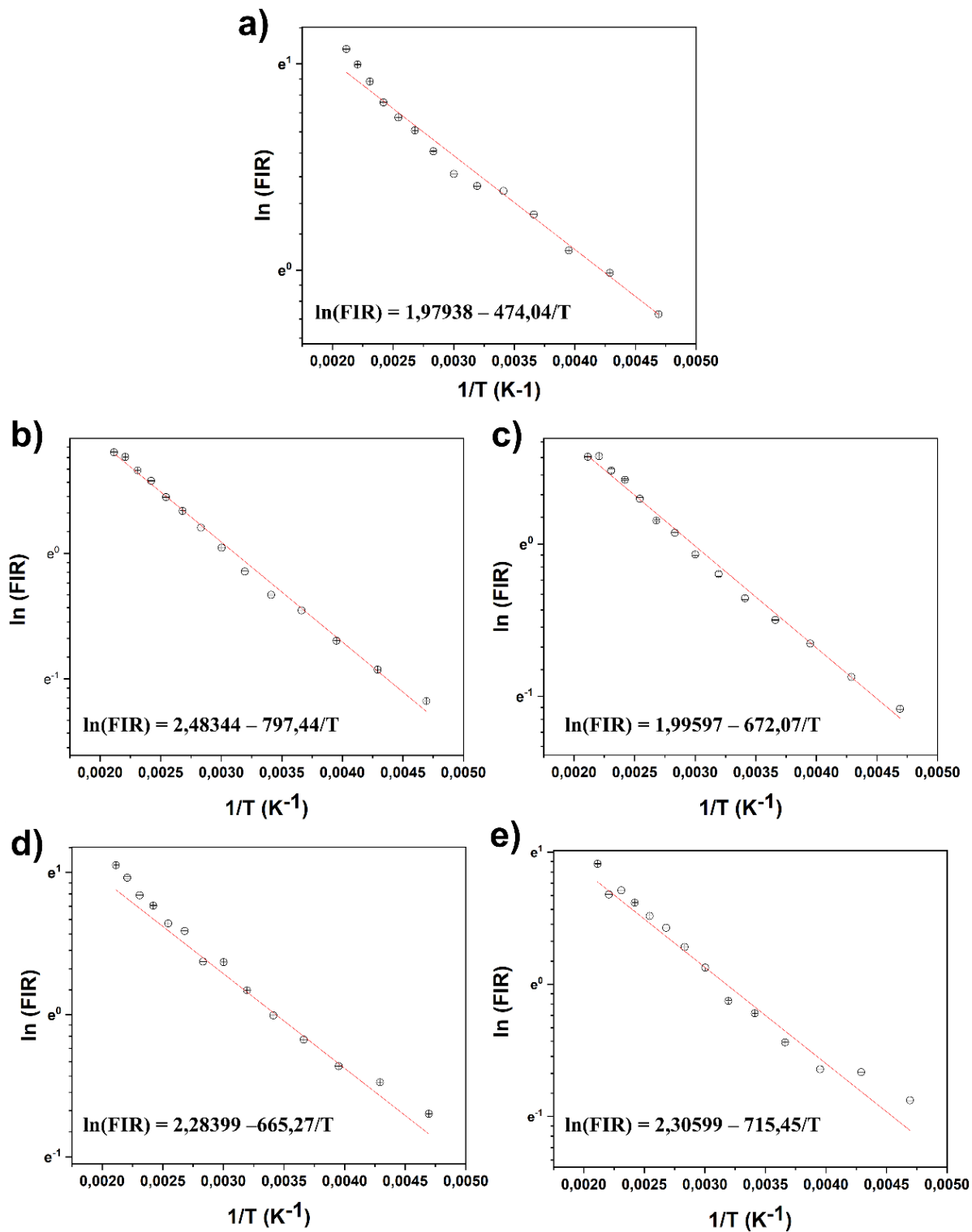
$$\text{FIR} = \frac{IH}{IS} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (10)$$

Onde IH e IS são as intensidades integradas das transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente, A é uma constante, ΔE é a energia de gap entre os níveis de energia termicamente acoplados, ${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Do logaritmo da equação 10 podemos reescrever a equação 11 como:

$$\ln(\text{FIR}) = \ln(A) - \frac{\Delta E}{kT} \quad (11)$$

Baseado na equação 11, os resultados observados para as amostras foram plotados como $\ln(\text{FIR})$ versus $1/T$ [223], como mostrado na **Figura 47**. Os resultados apresentaram boa linearidade, com coeficiente angular e linear correspondendo a $\Delta E/k$ e $\ln(A)$, respectivamente. Os valores de $\Delta E/k$ encontrados para as amostras NYM-Er2, NYM-Er5, NYM-Er10, NYM-Er15 e NYM-Er20 foram 474,04, 797,44, 672,07, 665,25 e 715,45, respectivamente. Esses valores são utilizados para se determinar a sensibilidade térmica das amostras [223], um importante parâmetro para se estimar a possibilidade de uso desses materiais como termômetros luminescentes [5,17,129].

Figura 47: Logaritmo da razão entre as intensidades da fluorescência FIR (transições, $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$) com variação da temperatura para as amostras a) NYM-Er2, b) NYM-Er5, c) NYM-Er10, d) NYM-Er15 e e) NYM-Er20.



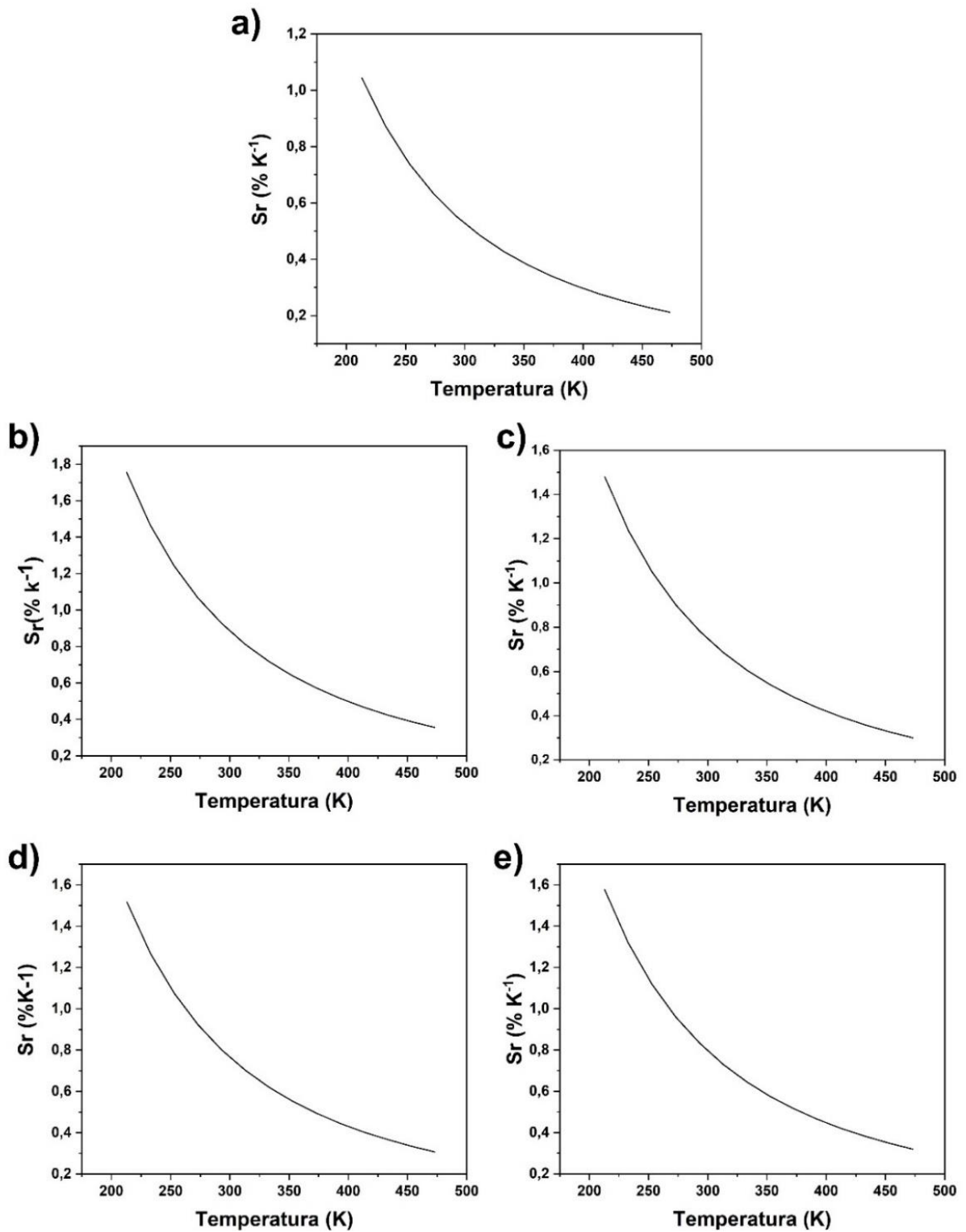
Fonte: Produção do próprio autor.

Com o objetivo de comparar a sensibilidade térmica deste com outros materiais descritos na literatura, utilizou-se a sensibilidade relativa S_r , que pode ser obtida utilizando a seguinte equação:

$$S_r = \frac{\Delta E}{kT^2} \times 100\% \quad (12)$$

Na **Figura 48** está representado a sensibilidade relativa em função da temperatura para as amostras NYM-2, NYM-5, NYM-10, NYM-15 e NYM-20. Na **Tabela 6** estão apresentados os valores de S_r para estes materiais na temperatura de 213 K. Observou-se que os maiores valores de sensibilidade relativa estão na região de baixas temperaturas, sendo de 1,04 % K⁻¹ para o material de menor concentração NYM-Er2. Os materiais com maior concentração de íon Er³⁺ apresentaram valores de S_r mais altas, sendo de 1,52 - 1,75 % K⁻¹. Estes resultados indicaram que os molibdatos se mostraram sensíveis, sendo equiparáveis a outros materiais encontrados na literatura, conforme mostrado na **Tabela 6**.

Figura 48: Sensibilidade relativa das amostras a) NYM-Er2, b) NYM-Er5, c) NYM-Er10, d) NYM-Er15 e e) NYM-Er20.



Fonte: Produção do próprio autor.

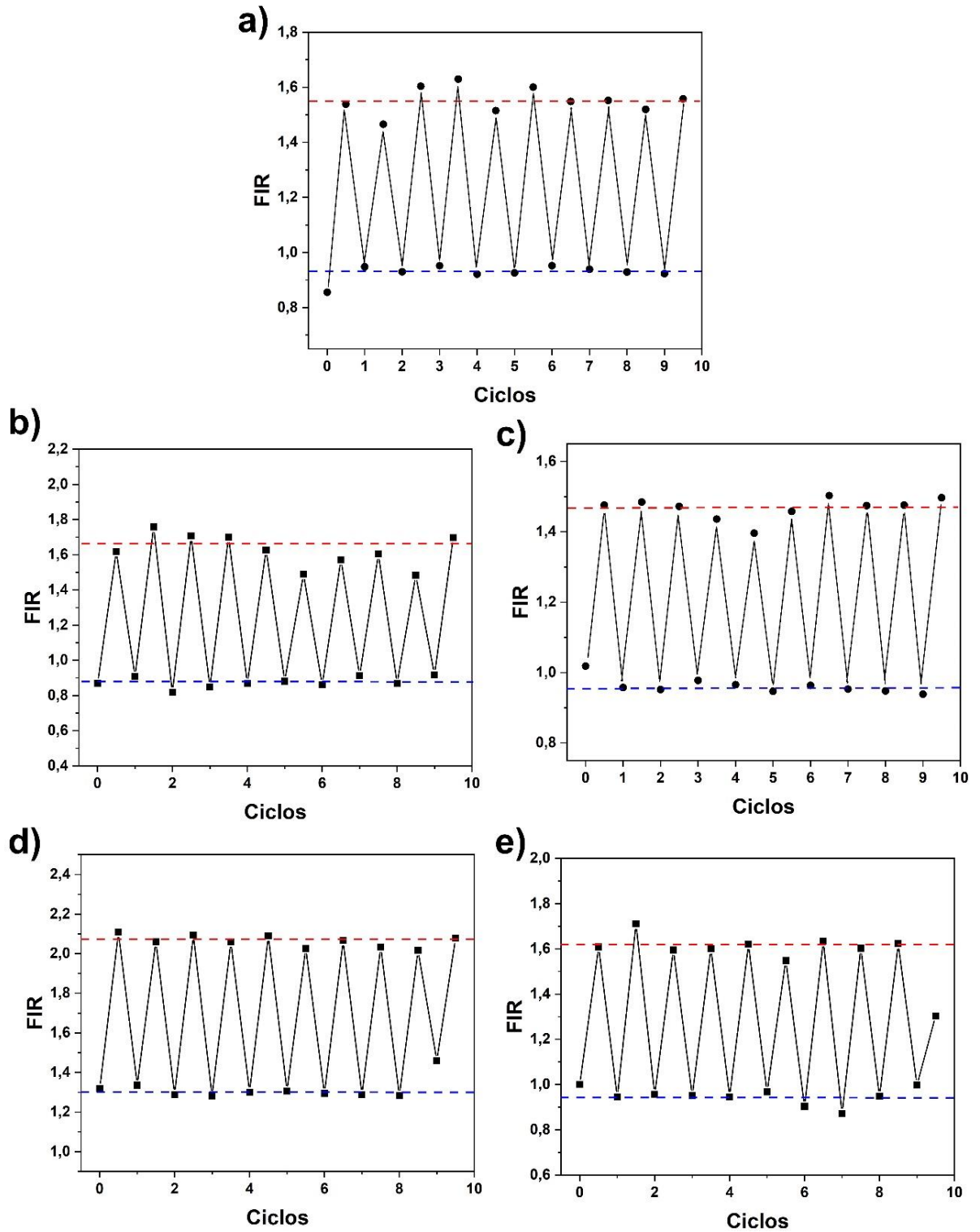
Tabela 6: Sensibilidade relativa e $\Delta E/k$ dos materiais obtidos neste trabalho contendo Er^{3+} e para diferentes materiais e metodologias de síntese encontrados na literatura.

Amostras	Método de síntese	Temperatura (K)	S_r (%K ⁻¹)	$\Delta E/k$ (K)	Referências
$\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	Hidrotermal	303	1,07	983,2	[224]
$\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	Reação no estado sólido	303	1,34	1227,2	[57]
$\text{AgLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	sol-gel	300	1,26	1133,3	[225]
$\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	Hidrotermal	298	1,09	969,7	[226]
$\text{SrMoO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	Hidrotermal	293	1,18	975,4	[227]
$\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	sol-gel	303	0,80	717,0	[228]
$\text{LaNbO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	Reação no estado sólido	300	0,75	674,4	[229]
$\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$	sol-gel	293	5,90	$\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	[230]
$\text{Y}_2\text{MoO}_6:\text{Er}^{3+}$	sol-gel	303	0,64	755,5	[231]
$\text{Ca}_2\text{MgWO}_6:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	Reação no estado sólido	303	0,92	841,9	[90]
$\text{CaTi}_4\text{O}_9:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	sol-gel	303	0,52	479,5	[232]
$\text{Na}_2\text{YMg}_2(\text{VO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	Reação no estado sólido	303	1.10	1013,9	[233]
$\text{BaGdF}_5:\text{Er}^{3+}$ (<i>glass ceramic</i>)	Fusão	300	1.36	1227,0	[234]
$\text{SrWO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	Reação no estado sólido	300	0.96	866,5	[235]
NYM-Er2	Pirólise de aerossol	273	0,63	474,0	Esse trabalho
NYM-Er5	Pirólise de aerossol	273	1,07	795,4	Este trabalho
NYM-Er10	Pirólise de aerossol	273	0,90	672.07	Este trabalho
NYM-Er15	Pirólise de aerossol	273	0,92	665,3	Este trabalho
NYM-Er20	Pirólise de aerossol	273	0,96	715,4	Este trabalho

Fonte: Obtido de Silva et al., 2022 [215].

Para demonstrar a reprodutibilidade das amostras ao longo de dez ciclos de aquecimento-resfriamento (293 a 373 K), a **Figura 49** apresenta os FIR obtidos no processo de conversão ascendente de energia. Os resultados mostraram que os molibdatos forneceram resposta rápida e sensível à mudança abrupta de temperatura e confirmaram sua boa repetibilidade e reprodutibilidade.

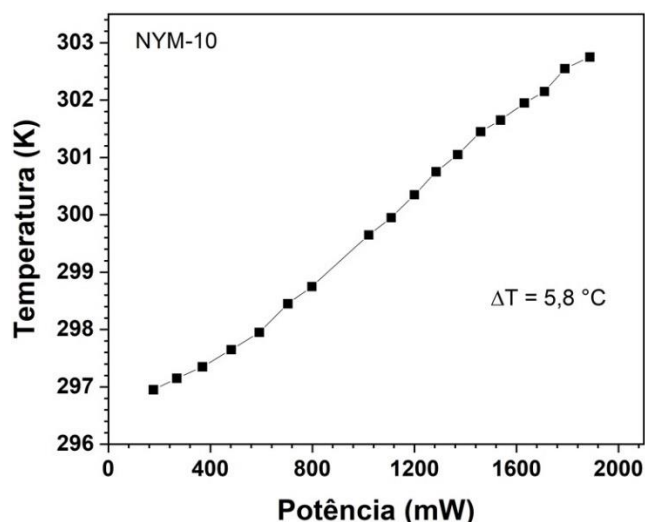
Figura 49: FIR entre as transições $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$ com alternância de temperatura entre 293 K e 373 K como função do número de ciclos a) NYM-Er2, b) NYM-Er5, c) NYM-Er10, d) NYM-Er15 e e) NYM-Er20.



Fonte: Produção do próprio autor.

Por fim, a excitação com uma fonte Laser pode ocasionar o aquecimento da amostra, e visando estudar qual foi o grau de influência da variação da potência da fonte de excitação na temperatura local da amostra, uma análise da variação da temperatura local em função da potência do Laser foi obtida (**Figura 50**). Nesse estudo, a potência do Laser variou de 200 ($22,5 \text{ W/cm}^2$) a 2000 mW ($240,5 \text{ W/cm}^2$) e, a temperatura foi analisada com auxílio de um termopar, e foi observado um pequeno aumento de $5,8 \text{ }^\circ\text{C}$ para a amostra NYM-Er10, variação inferior àquela observada para amostras co-dopadas $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [236], já que nestas um aquecimento de até 140 K foi constatado, e a grande seção cruzada de absorção do íon Yb^{3+} foi atribuída como principal causa ao aquecimento induzido pelo bombeio do Laser de excitação. Este resultado, indica que o molibdato contendo Er^{3+} não sofre aquecimento significativo com o aumento da potência, que poderá levar a maior estabilidade para altas densidades de potência. E levará a resultados de análise de temperaturas mais acurados, reduzindo erros causados decorrentes do aquecimento via fonte de excitação.

Figura 50: Variação da temperatura em função da potência de bombeio para a amostra NYM-Er10.



Fonte: Obtido de Silva et al., 2022 [215].

5. Conclusão

Os molibdatos de sódio e ítrio ($\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$) foram sintetizados com sucesso pelo processo de pirólise de aerossol em uma única etapa, sendo possível produzir uma grande quantidade de material em pequeno espaço de tempo. Foram produzidas micropartículas esféricas e ocas, com tamanho médio de aproximadamente $1 \mu\text{m}$, formadas por aglomerados de nanocristais, como observados pelas técnicas de MEV e MET, além de se obter materiais em fase cristalina pura, como comprovado pelos difratogramas de raios X e análise por FTIR. Além disso, os resultados confirmaram que não houve alteração na estrutura e morfologia dos materiais com a inserção dos diferentes íons lantanídeos (Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} e $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$) na matriz, mesmo em altas concentrações, o que indica que a matriz $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ possui estabilidade e compatibilidade desses íons com o sítio ocupado em substituição ao Y^{3+} , por possuírem tamanhos próximos.

Os estudos de fotoluminescência para os molibdatos dopados por Eu^{3+} foram coerentes com os resultados de difração de raios X, indicando alta cristalinidade e que o íon Eu^{3+} está inserido em um único sítio de simetria na matriz, este apresentou grupo pontual S_4 . Os resultados confirmam a eficiência da técnica de síntese para a geração de materiais com estruturas puras, sem gerar misturas de fase cristalina, ou segregação do íon lantanídeo formando óxido.

Os estudos de fotoluminescência para os molibdatos dopados por íons Pr^{3+} e contendo o par $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ indicaram a existência da transferência de energia entre o íon Pr^{3+} para o íon Yb^{3+} . No entanto, os espectros de excitação monitorando as emissões na região do infravermelho (normalizados na transição ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$) não apresentaram aumento nas transições ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ e ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$, com o aumento concentração de Yb^{3+} . Esse comportamento evidencia que não há conversão descendente de energia, ou seja, um fóton de alta energia sendo convertido em dois de baixa energia. Essa observação foi reforçada a partir dos gráficos de duplo logaritmo das intensidades com a variação da potência da fonte de excitação em 488 nm, ao apresentar um coeficiente angular de aproximadamente 1, o que corresponde a absorção de um fóton de alta energia seguido de emissão de um fóton em baixa energia, evidenciando a ocorrência do processo de *downshift*. Os

filmes de PMMA contendo as partículas NYM-Pr1Yb10 e NYM-Pr1Yb20 mostraram emissão na região do infravermelho com excitação com o laser de 488 nm, indicando a possibilidade da aplicação deste filme em estudos em sistemas fotovoltaicos para melhorar a eficiência destes dispositivos a partir do processo de *downshift*.

Os resultados de fotoluminescência para os molibdatos contendo íons Er^{3+} confirmaram que estes íons ocupam somente um único sítio de simetria, como observado para as amostras dopadas com Eu^{3+} . Nos estudos de conversão ascendente de energia com excitação em 1550 nm, os molibdatos contendo Er^{3+} em concentrações de 2, 5, 10, 15 e 20% apresentaram emissão na região do visível e infravermelho próximo. O possível mecanismo para este processo de conversão ascendente de energia foi o ETU, considerando o fato de a luminescência ter sido melhorada com o aumento da concentração, indicando a participação de íons vizinhos no processo de conversão.

Os estudos de conversão ascendente sob excitação com o laser em 980 nm mostrou emissão na região do verde e vermelho; e o aumento da concentração de íons Er^{3+} na matriz foi acompanhado do aumento relativo na intensidade na região do vermelho, indicando um processo de relaxação cruzada entre os íons lantanídeos vizinhos. Dessa forma, a emissão na região do visível pode ser ajustada de acordo com a variação da concentração de Er^{3+} . Os molibdatos contendo Er^{3+} apresentaram emissões que são promissoras para aplicações práticas, como por exemplo, para, também, melhorar a eficiência de célula solar solares.

O estudo de termometria nas matrizes de molibdatos contendo Er^{3+} confirmou que as emissões de conversão ascendente de energia dos níveis emissores termicamente acoplados, com excitação em 980 nm, são dependentes da temperatura. Dessa forma, foi possível determinar os parâmetros termométricos a partir da análise da razão entre as intensidades das emissões desses níveis em função da temperatura. O molibdato contendo 2% de Er^{3+} apresentou sensibilidade menor do que para os materiais com Er^{3+} em concentração de 5 a 20%, o que é coerente com o mecanismo de conversão ascendente de energia ETU, proposto para esses materiais, e, assim, a emissão tende a ter melhor eficiência para os molibdatos com maiores concentrações de Er^{3+} . A sensibilidade relativa encontrada para os materiais de concentração de 5 a 20% de Er^{3+} foi comparável a resultados encontrados na literatura, indicando que os molibdatos sintetizados neste trabalho

possuem potencial para aplicação como sensores de temperatura. Os molibdatos estudados apresentaram um baixo aquecimento da amostra pela ação do laser de excitação, que teve a potência alterada entre 0,1 – 2 W, com variação de apenas 5,8 °C.

6. Referências bibliográficas

- [1] L.S. Archana, D.N. Rajendran, Luminescence of rare earth doped ZnS nanophosphors for the applications in optical displays, *Mater. Today Proc.* 41 (2020) 461–467. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.227>.
- [2] N. Tabassum, V. Nikas, A.E. Kaloyeros, V. Kaushik, E. Crawford, M. Huang, S. Gallis, Engineered telecom emission and controlled positioning of Er³⁺-enabled by SiC nanophotonic structures, *Nanophotonics*. 9 (2020) 1425–1437. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0535>.
- [3] K. Mirabbas Kiani, H.C. Frankis, C.M. Naraine, D.B. Bonneville, A.P. Knights, J.D.B. Bradley, Lasing in a Hybrid Rare-Earth Silicon Microdisk, *Laser Photonics Rev.* 16 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.1002/lpor.202100348>.
- [4] Y. Li, J. Ke, Q. Liu, W. Yuan, Q. Su, M. Kong, N. Wu, W. Feng, C. Huang, F. Li, NIR-II emitting rare-earth nanoparticles for a lateral flow immunoassay in hemolysis, *Sensors Actuators, B Chem.* 345 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130380>.
- [5] C.D.S. Brites, S. Balabhadra, L.D. Carlos, Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry, *Adv. Opt. Mater.* 7 (2019) 1801239. <https://doi.org/10.1002/adom.201801239>.
- [6] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, Enhancing solar cell efficiency: The search for luminescent materials as spectral converters, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 173–201. <https://doi.org/10.1039/c2cs35288e>.
- [7] K. Muthamma, D. Sunil, P. Shetty, Carbon dots as emerging luminophores in security inks for anti-counterfeit applications - An up-to-date review, *Appl. Mater. Today*. 23 (2021) 101050. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101050>.
- [8] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [9] C.R. Ronda, *Luminescence From Theory to Applications*, Jhon Wiley & sons, 2007.
- [10] I. Gupta, S. Singh, S. Bhagwan, D. Singh, Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review, *Ceram. Int.* 47 (2021) 19282–19303. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.308>.
- [11] B.M. Van Der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, Lanthanide ions as spectral converters for solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 11081–11095. <https://doi.org/10.1039/b913877c>.
- [12] X. et al Huang, Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters Xiaoyong, R. Soc. Chem. 42 (2013) 173–201. <https://doi.org/10.1039/c2cs35288e>.
- [13] T. Castro, D. Manzani, S.J.L. Ribeiro, Up-conversion mechanisms in Er³⁺-doped fluorindate glasses under 1550 nm excitation for enhancing photocurrent of crystalline silicon solar cell, *J. Lumin.* 200 (2018) 260–264.

- <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.028>.
- [14] F. Auzel, Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids, *Chem. Rev.* 104 (2004) 139–173. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>.
- [15] K. Grzeszkiewicz, L. Marciniak, W. Stręk, D. Hreniak, Downconversion in Y₂Si₂O₇: Pr³⁺, Yb³⁺ polymorphs for its possible application as luminescent concentrators in photovoltaic solar-cells, *J. Lumin.* 177 (2016) 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.007>.
- [16] L. Dumont, J. Cardin, P. Benzo, M. Carrada, C. Labbé, A.L. Richard, D.C. Ingram, W.M. Jadwisieniczak, F. Gourbilleau, SiN_x:Tb³⁺-Yb³⁺, an efficient down-conversion layer compatible with a silicon solar cell process, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 145 (2016) 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.031>.
- [17] C.D.S. Brites, A. Millán, L.D. Carlos, Lanthanides in Luminescent Thermometry, in: *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, Elsevier, 2016: pp. 339–427. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2016.03.005>.
- [18] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters, *Chem Soc Rev.* 42 (2013) 173–201. <https://doi.org/10.1039/c2cs35288e>.
- [19] X. Huang, W. Zhao, G. Wang, X. Li, Q. Yu, Polarized spectral analysis of Er³⁺ ions in Er³⁺:LiGd(MoO₄)₂ crystal, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 6578–6584. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.061>.
- [20] P. Armand, C. Reibel, D. Granier, M. Tillard, Growth, single-crystal structure, and magnetic properties of the double molybdate KYb(MoO₄)₂, *J. Phys. Chem. Solids.* 154 (2021) 110023. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110023>.
- [21] F. Baur, T. Jüstel, Eu³⁺ activated molybdates – Structure property relations, *Opt. Mater. (Amst).* 1 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100015>.
- [22] R.A. Talewar, V.M. Gaikwad, P.K. Tawalare, S. V Moharil, Sensitization of Er³⁺ + / Ho³⁺ visible and NIR emission in NaY (MoO₄)₂ phosphors, *Opt. Laser Technol.* 115 (2019) 215–221. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.02.016>.
- [23] A. Gurav, T. Kodas, T. Pluym, Y. Xiong, Aerosol processing of materials, *Aerosol Sci. Technol.* 19 (1993) 411–452. <https://doi.org/10.1080/02786829308959650>.
- [24] L. Xu, X. Yang, H. Lu, C. Hu, W. Hou, NaY(MoO₄)₂ microcrystals with controlled faceting and their tunable photoluminescence properties after doping with Eu³⁺, *RSC Adv.* 4 (2014) 13502. <https://doi.org/10.1039/c4ra00244j>.
- [25] X. Zhang, J. Wu, P. Wang, J. Gao, F. Gao, D. Gao, Enhancing the static green up-conversion luminescence of NaY(MoO₄)₂:Yb/Er microcrystals via an annealing strategy for anti-counterfeiting applications, *Dalt. Trans.* 50 (2021) 7826–7834. <https://doi.org/10.1039/d1dt00948f>.
- [26] R. Huang, Q. Wang, J. Liao, Y.O.U. Weixiong, Microwave hydrothermal synthesis and upconversion luminescence properties of Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped NaY(MoO₄)₂ phosphor, *Bull. Mater. Sci.* 40 (2017) 1447–1453.

- <https://doi.org/10.1007/s12034-017-1484-z>.
- [27] P.K. Tawalare, V.B. Bhatkar, R.A. Talewar, C.P. Joshi, S. V. Moharil, Host sensitized NIR emission in rare-earth doped NaY(MoO₄)₂ phosphors, *J. Alloys Compd.* 732 (2018) 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.169>.
- [28] X. Yang, Z. Fu, Y. Yang, C. Zhang, Z. Wu, T. Sheng, Optical Temperature Sensing Behavior of High-Efficiency Upconversion : Er³⁺-Yb³⁺ Co-Doped NaY(MoO₄)₂ Phosphor, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2595–2600. <https://doi.org/10.1111/jace.13624>.
- [29] L. Tang, Q. Meng, L. Bai, W. Sun, C. Wang, Pr³⁺-doped NaY(MoO₄)₂ phosphor for optical thermometry applications, *J. Lumin.* 242 (2022) 118570. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118570>.
- [30] K. Li, R. Van Deun, Photoluminescence and energy transfer properties of a novel molybdate KBaY(MoO₄)₃:Ln³⁺ (Ln³⁺ = Tb³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺/Eu³⁺, Tb³⁺/Sm³⁺) as a multi-color emitting phosphor for UV w-LEDs, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 6995–7004. <https://doi.org/10.1039/c8dt01011k>.
- [31] P.D. Dragic, M. Cavillon, J. Ballato, Materials for optical fiber lasers : A review, *Appl. Phys. Rev.* 5 (2018) 041301. <https://doi.org/10.1063/1.5048410>.
- [32] E. Hammer, A. Benayas, F. Légaré, F. Vetrone, Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm, *Nanoscala Horizons.* 1 (2016) 168. <https://doi.org/10.1039/c5nh00073d>.
- [33] J.A. De Saja, M.L. Rodríguez-Méndez, Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines, *Adv. Colloid Interface Sci.* 116 (2005) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.03.004>.
- [34] S. Sinha, M.K. Mahata, K. Kumar, Comparative thermometric properties of bi-functional Er³⁺-Yb³⁺ doped rare earth (RE = Y, Gd and La) molybdates, *Mater. Res. Express.* 5 (2018). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa861>.
- [35] Q. Wu, H. Li, W. Xia, X. Fu, Z. Fu, S. Zhou, S. Zhang, J.H. Jeong, Investigation of the Structure and Photoluminescence Properties of Ln³⁺(Eu³⁺, Dy³⁺, Sm³⁺) Ion-Doped NaY(MoO₄)₂, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) J387–J393. <https://doi.org/10.1149/2.012112jes>.
- [36] K. Cai, T. Jiang, Y. Tian, M. Xing, Y. Fu, X. Luo, Full-color up-conversion emission from the molybdate of Yb_{1.98}Ln_{0.02}Mo₄O₁₅ (Ln=Er, Ho, Tm), *J. Alloys Compd.* 814 (2020) 152237. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152237>.
- [37] A. Shandilya, R.S. Yadav, A.K. Gupta, K. Sreenivas, Effects of Yb³⁺ ion doping on lattice distortion, optical absorption and light upconversion in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped SrMoO₄ ceramics, *Mater. Chem. Phys.* 264 (2021) 124441. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124441>.
- [38] J. Zhao, X. Zhao, Z. Leng, M. Han, Efficient blue to near-infrared luminescence properties in Pr³⁺ - Yb³⁺ co-doped Li₈Bi₂(MoO₄)₇ phosphor, *Opt. Mater. (Amst).* 108 (2020) 110232. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110232>.
- [39] Y. Pan, N. Guo, L. Wang, J. Li, W. Lü, Y. Miao, Ratiometric optical

- thermometry in lanthanide-doped molybdate phosphors via construction of diverse charge-transfer bands, *ACS Appl. Electron. Mater.* 2 (2020) 3426–3435. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00697>.
- [40] Y. Liu, Y. Wang, L. Wang, Y.Y. Gu, S.H. Yu, Z.G. Lu, R. Sun, General synthesis of $\text{LiLn}(\text{MO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}$; $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) nanophosphors for near UV-type LEDs, *RSC Adv.* 4 (2014) 4754–4762. <https://doi.org/10.1039/c3ra46224b>.
- [41] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [42] S.K. Ray, J. Hur, A review on monoclinic metal molybdate photocatalyst for environmental remediation, *J. Ind. Eng. Chem.* 101 (2021) 28–50. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.027>.
- [43] M. Guzik, M. Bieza, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, G. Boulon, Development of Nd^{3+} -doped monoclinic dimolybdates $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ as optical materials, *Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* 69 (2014) 193–204. <https://doi.org/10.5560/ZNB.2014-3290>.
- [44] X. Wang, Z. Gao, C. Wang, X. Guo, Y. Sun, Y. Jia, X. Tao, Design, growth, and characterization of $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ crystals for Raman laser applications, *RSC Adv.* 11 (2020) 1164–1171. <https://doi.org/10.1039/d0ra08609f>.
- [45] G. Yan, W. Zhang, Y. Huang, P. Zhang, J. Li, Luminescence enhancement for $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}:\text{Pr}^{3+}$ red-emitting phosphors by Tb^{3+} co-doping, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 14589–14599. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01831-x>.
- [46] K.R. Bhagya, R.B. Basavaraj, K.R. Jyothi, H. Nagabhushana, M. V. Murugendrappa, A.P.G. Prakash, N.M. Nagabhushana, V.N. Hegde, Dy^{3+} doped Y_2MoO_6 nanopowders for white light emission: Spectroscopic and transport properties for optoelectronic and energy harvesting applications, *Colloids Interface Sci. Commun.* 43 (2021) 100447. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100447>.
- [47] P. Sobota, M. Guzik, V. Garnier, G. Fantozzi, M. Sobota, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, G. Boulon, Fabrication of $\text{Y}_6\text{MoO}_{12}$ molybdate ceramics: From synthesis of cubic nano-powder to sintering, *Ceram. Int.* 46 (2020) 4619–4633. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.192>.
- [48] M. Guzik, M. Bieza, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, E. Zych, G. Boulon, Nd^{3+} dopant influence on the structural and spectroscopic properties of microcrystalline $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ molybdate, *Opt. Mater. (Amst.)* 41 (2015) 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.11.013>.
- [49] M. Bieza, M. Guzik, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, G. Boulon, Cubic Yb^{3+} -activated $\text{Y}_6\text{MoO}_{12}$ micro-powder – optical material operating in NIR region, *Opt. Mater. (Amst.)* 63 (2017) 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.026>.
- [50] K.P. Mani, G. Vimal, P.R. Biju, C. Joseph, N. V. Unnikrishnan, M.A. Ittyachen, Structural and spectral investigation of terbium molybdate nanophosphor,

- Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 148 (2015) 412–419.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.04.016>.
- [51] M.M. Bhave, B. V. Tupte, C.D. Mungmode, D.H. Gahane, S. V. Moharil, Photoluminescence of orthorhombic $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystal doped with Yb^{3+} ions, AIP Conf. Proc. 2104 (2019) 2–7.
<https://doi.org/10.1063/1.5100465>.
- [52] G. Lucazeau, D. Machon, Polarized Raman spectra of $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ in its orthorhombic structure, J. Raman Spectrosc. 37 (2006) 189–201.
<https://doi.org/10.1002/jrs.1456>.
- [53] D. Gao, Y. Li, X. Lai, Y. Wei, J. Bi, Y. Li, M. Liu, Fabrication and luminescence properties of Dy^{3+} doped CaMoO_4 powders, Mater. Chem. Phys. 126 (2011) 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.10.053>.
- [54] K. Brinkman, K. Fox, J. Marra, J. Reppert, J. Crum, M. Tang, Single phase melt processed powellite $(\text{Ba,Ca})\text{MoO}_4$ for the immobilization of Mo-rich nuclear waste, J. Alloys Compd. 551 (2013) 136–142.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.049>.
- [55] P. Yang, C. Li, W. Wang, Z. Quan, S. Gai, J. Lin, Uniform $\text{AMoO}_4:\text{Ln}$ ($\text{A}=\text{Sr}^{2+}$, Ba^{2+} ; $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+}) submicron particles: Solvothermal synthesis and luminescent properties, J. Solid State Chem. 182 (2009) 2510–2520.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.009>.
- [56] S. Wook, B. Kee, B. Chun, J. Hyun, J. Seong, K. Ho, Red photoluminescence of pulsed laser deposited $\text{Eu}:\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ thin film phosphors on sapphire substrates, Curr. Appl. Phys. 12 (2012) S150–S155.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.02.048>.
- [57] X. Feng, L. Wang, R. Wei, Z. Wang, Synthesis and up-conversion of Er^{3+} and Yb^{3+} Co-doped $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2@ \text{SiO}_2$ for optical thermometry applications, J. Am. Ceram. Soc. 103 (2020) 1046–1056. <https://doi.org/10.1111/jace.16766>.
- [58] P.A. Williams, Molybdates, Encycl. Geol. (2005) 507–508.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102908-4.00285-x>.
- [59] A. Verma, S.K. Sharma, Rare-earth doped/codoped CaMoO_4 phosphors: A candidate for solar spectrum conversion, Solid State Sci. 96 (2019) 105945.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.105945>.
- [60] G. Jia, C. Wang, S. Xu, Local site symmetry determination of scheelite-type structures by Eu^{3+} spectroscopy, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 17905–17913. <https://doi.org/10.1021/jp1077054>.
- [61] F. Meng, X. Zhang, H. Li, H.J. Seo, Synthesis and spectral characteristics of $\text{La}_2\text{MoO}_6:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$, Sm , Dy , Pr , Tb) polycrystals, J. Rare Earths. 30 (2012) 866–870. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60147-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60147-1).
- [62] S. Hu, H. Zhou, X. Zhou, X. Luan, K. Wang, X. Chen, Phase structure, sintering behaviour and microwave dielectric properties of Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$ and Y) ceramics, Ceram. Int. 46 (2020) 24552–24556.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.242>.

- [63] Y. Zhu, Y. Liu, G. Tan, W. Liu, H. Ren, D.H. Liu, S. Bai, R. Wang, S. Ye, Chemical bond parameters, charge transfer band in Eu^{3+} -activated $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ phosphors based on complex chemical bond theory, *Ceram. Int.* 46 (2020) 18184–18192. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.140>.
- [64] Y. Hua, J.S. Yu, Broadband near-ultraviolet excited $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors with high color purity for solid-state lighting, *J. Alloys Compd.* 783 (2019) 969–976. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.279>.
- [65] L.H. Brixner, P.E. Bierstedt, A.W. Sleight, M.S. Liciis, Precision parameters of some $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ -type rare earth molybdates, *Mater. Res. Bull.* 6 (1971) 545–554. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(71\)90003-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(71)90003-1).
- [66] L. CHENG, H. ZHONG, J. SUN, X. ZHANG, Y. PENG, T. YU, X. ZHAO, Flux and concentration effect on Eu^{3+} doped $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ phosphor, *J. Rare Earths.* 26 (2008) 211–214. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60067-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60067-8).
- [67] L. Krishna Bharat, B. Vengala Rao, J.S. Yu, Polyol mediated solvothermal synthesis and characterization of spindle shaped $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.107>.
- [68] F. Li, S. Liu, R. Qi, H. Li, T. Cui, Effective visualization of latent fingerprints with red fluorescent $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ microcrystals, *J. Alloys Compd.* 727 (2017) 919–924. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.182>.
- [69] Z. Xu, Q. Zhu, X. Sun, J.G. Li, A novel precursor route for $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ phosphor and investigation of up-conversion luminescence, *Adv. Powder Technol.* 32 (2021) 1276–1286. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.02.032>.
- [70] M. Janulevicius, J. Grigorjevaite, G. Merkininkaite, S. Sakirzanovas, A. Katelnikovas, Luminescence and luminescence quenching of $\text{Eu}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$, *J. Lumin.* 179 (2016) 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.050>.
- [71] D. Schildhammer, G. Fuhrmann, L. Petschnig, S. Penner, M. Kogler, T. Go, A. Schaur, N. Weinberger, A. Saxer, H. Schottenberger, H. Huppertz, Synthetic Access to Cubic Rare Earth Molybdenum Oxides $\text{RE}_6\text{MoO}_{12-\delta}$ ($\text{RE} = \text{Tm}-\text{Lu}$) Representing a New Class of Ion Conductors, *Chem. Mater.* 28 (2016) 7487–7495. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03252>.
- [72] L. Qin, D. Wei, Y. Huang, S. Il Kim, Y.M. Yu, H.J. Seo, Efficient and thermally stable red luminescence from nano-sized phosphor of $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, *J. Nanoparticle Res.* 15 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1940-7>.
- [73] R.A. Talewar, V.M. Gaikwad, P.K. Tawalare, S. V Moharil, Sensitization of $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ visible and NIR emission in $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ phosphors, *Opt. Laser Technol.* 115 (2019) 215–221. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.02.016>.
- [74] Z. Xu, C. Li, G. Li, R. Chai, C. Peng, D. Yang, J. Lin, Self-Assembled 3D Urchin-Like $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Microarchitectures: Hydrothermal Synthesis and Tunable Emission Colors, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 2573–2582. <https://doi.org/10.1021/jp9115029>.

- [75] X. Wang, J. Shi, W. Wang, Tunable morphologies, multicolor properties and applications of RE³⁺ doped NaY(MoO₄)₂ nanocrystals via a facile ligand-assisted reprecipitation process, (2018) 8697–8705. <https://doi.org/10.1039/c8dt02117a>.
- [76] S. Schwung, D. Rytz, A. Gross, U.C. Rodewald, R.D. Hoffmann, B. Gerke, B. Heying, C. Schwickert, R. Pöttgen, T. Jüstel, LiEuMo₂O₈ - Crystal growth, structure, and optical properties, *Opt. Mater. (Amst)*. 36 (2014) 585–590. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.10.023>.
- [77] Y. Li, X. Liu, Photoluminescence properties of NaY(MoO₄)₂:Eu³⁺ phosphor synthesized by microwave assisted hydrothermal method, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 188 (2014) 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.06.003>.
- [78] L. Tang, Q. Meng, W. Sun, S. Lü, Preparation and temperature sensing behavior of NaY(MoO₄)₂: Pr³⁺, Tb³⁺ phosphors, *J. Lumin.* 230 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117728>.
- [79] R.A. Talewar, V.M. Gaikwad, P.K. Tawalare, S. V. Moharil, Sensitization of Er³⁺ /Ho³⁺ visible and NIR emission in NaY(MoO₄)₂ phosphors, *Opt. Laser Technol.* 115 (2019) 215–221. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.02.016>.
- [80] B. Valeur, N. Berberan-santos, A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory, *J. Chem. Educ.* 88 (2011) 731–738.
- [81] J.G. Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Jhon Wiley & sons, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470016043>.
- [82] P.C.D.S. Filho, J.F. Lima, O.A. Serra, From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials, *J. Brazilian Chem. Soc.* 26 (2015) 2471–2495.
- [83] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman, *Inorganic Chemistry*, 5th ed., W. H. Freeman and Company, New York, 2009. <https://doi.org/10.1038/063249c0>.
- [84] B.M. Van Der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, Lanthanide ions as spectral converters for solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 11081–11095. <https://doi.org/10.1039/b913877c>.
- [85] A. De Bettencourt-Dias, *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*, John Wiley & Sons, 2014. <https://doi.org/10.1002/9781118682760>.
- [86] D. Chen, Y. Wang, M. Hong, Lanthanide nanomaterials with photon management characteristics for photovoltaic application, *Nano Energy*. 1 (2012) 73–90. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.10.004>.
- [87] B.G. Wybourne, L. Smentek, *Optical spectroscopy of lanthanides: magnetic and hyperfine interactions*, 1st ed., Taylor & Francis, Boca Raton, 2007.
- [88] O.L. Malta, L.D. Carlos, Intensities of 4f-4f transitions in glass materials, *Quim.*

- Nova. 26 (2003) 889–895.
- [89] A. Verma, S.K. Sharma, Rare-earth doped/codoped CaMoO₄ phosphors: A candidate for solar spectrum conversion, *Solid State Sci.* 96 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.105945>.
- [90] Y.C. Jiang, Y. Tong, S.Y.Z. Chen, W.N. Zhang, F.F. Hu, R.F. Wei, H. Guo, A three-mode self-referenced optical thermometry based on up-conversion luminescence of Ca₂MgWO₆:Er³⁺,Yb³⁺ phosphors, *Chem. Eng. J.* 413 (2021) 127470. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127470>.
- [91] Z. Chen, G. Dong, G. Barillaro, J. Qiu, Z. Yang, Emerging and perspectives in microlasers based on rare-earth ions activated micro-/nanomaterials, *Prog. Mater. Sci.* 121 (2021) 100814. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100814>.
- [92] Z. Sun, H. Huang, R. Zhang, X. Yang, H. Yang, C. Li, Y. Zhang, Q. Wang, Activatable Rare Earth Near-Infrared-II Fluorescence Ratiometric Nanoprobes, *Nano Lett.* 21 (2021) 6576–6583. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01962>.
- [93] J.J. Velázquez, V.D. Rodríguez, A.C. Yanes, J. Del-Castillo, J. Méndez-Ramos, Down-shifting in Ce³⁺-Tb³⁺ co-doped SiO₂-LaF₃ nano-glass-ceramics for photon conversion in solar cells, *Opt. Mater. (Amst.)* 34 (2012) 1994–1997. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.12.020>.
- [94] J. Day, S. Senthilarasu, T.K. Mallick, Improving spectral modification for applications in solar cells: A review, *Renew. Energy.* 132 (2019) 186–205. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.101>.
- [95] E. Erol, N. Vahedigharehchopogh, O. Kibrisli, M.C. Ersundu, A.E. Ersundu, Recent progress in lanthanide-doped luminescent glasses for solid-state lighting applications - A review, *J. Phys. Condens. Matter.* 33 (2021). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac22d9>.
- [96] F. Auzel, Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids, *Chem. Rev.* 104 (2004) 139–173. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>.
- [97] F.J. Caixeta, F.T. Aquino, R.R. Pereira, R.R. Gonçalves, Niobium oxide influence on the structural properties and NIR luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped and single-doped 1-xSiO₂-xNb₂O₅ nanocomposites prepared by an alternative sol-gel route, *J. Lumin.* 180 (2016) 355–363. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.057>.
- [98] J. Chen, J.J. Guo, Y.H. Chen, X.S. Peng, G.A. Ashraf, H. Guo, Up-conversion properties of Ba₃Lu₂Zn₅O₁₁:Yb³⁺,Er³⁺ phosphors for optical thermometer based on FIR technique, *J. Lumin.* 238 (2021) 118294. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118294>.
- [99] H. Thakur, B. Pratap, R. Kumar, A.K. Gathania, S. Kumar, R. Kumar, Synthesis, structural analysis, upconversion luminescence and magnetic properties of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped GdVO₄ nanophosphor, *Mater. Chem. Phys.* 253 (2020) 123333. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123333>.
- [100] L. Li, F. Xing, X. Zhang, H. Hao, Y. Wang, Emission enhancement and color modulation of Tm(Ho)/Yb codoped Gd₂(MoO₄)₃ thin films via the use of

- multilayered structure, *J. Rare Earths*. 39 (2021) 765–771.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.09.014>.
- [101] N. Rakov, S.C. Duarte, G.S. Maciel, Evaluation of the energy transfer mechanism leading to tunable green-to-red cooperative up-conversion emission in Eu^{3+} - Yb^{3+} co-doped CaF_2 powders, *J. Lumin.* 214 (2019) 116561. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116561>.
- [102] E. Hemmer, N. Venkatachalam, H. Hyodo, A. Hattori, Y. Ebina, H. Kishimoto, K. Soga, Upconverting and NIR emitting rare earth based nanostructures for NIR-bioimaging, *Nanoscale*. 5 (2013) 11339–11361.
<https://doi.org/10.1039/c3nr02286b>.
- [103] A. Ivaturi, S.K.W. Macdougall, R. Martín-Rodríguez, M. Quintanilla, J. Marques-Hueso, K.W. Krämer, A. Meijerink, B.S. Richards, Optimizing infrared to near infrared upconversion quantum yield of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ in fluoropolymer matrix for photovoltaic devices, *J. Appl. Phys.* 114 (2013).
<https://doi.org/10.1063/1.4812578>.
- [104] C. Hazra, A. Skripka, S.J.L. Ribeiro, F. Vetrone, Erbium Single-Band Nanothermometry in the Third Biological Imaging Window : Potential and Limitations, *Adv. Opt. Mater.* 2001178 (2020) 1–9.
<https://doi.org/10.1002/adom.202001178>.
- [105] W.W. Piper, J.A. DeLuca, F.S. Ham, Cascade fluorescent decay in Pr^{3+} -doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light, *J. Lumin.* 8 (1974) 344–348. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(74\)90007-6](https://doi.org/10.1016/0022-2313(74)90007-6).
- [106] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, Visible quantum cutting in $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ through downconversion, *Science* (80-.). 283 (1999) 663–666.
<https://doi.org/10.1126/science.283.5402.663>.
- [107] J. Zhou, Y. Teng, S. Zhou, J. Qiu, Quantum Cutting in Luminescent Glasses and Glass Ceramics, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 3 (2012) 299–308.
<https://doi.org/10.1111/ijag.12000>.
- [108] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, Recent progress in quantum cutting phosphors, *Prog. Mater. Sci.* 55 (2010) 353–427. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.10.001>.
- [109] O. Maalej, A. Lukowiak, A. Bouajaj, A. Chiasera, G.C. Righini, M. Ferrari, B. Boulard, Blue to NIR down-conversion in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorozirconate glasses compared to $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ion-pair, *J. Lumin.* 193 (2018) 22–28.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.021>.
- [110] G. Xiang, X. Zhou, S. Jiang, L. Li, X. Luo, Z. Hao, X. Zhang, G. Pan, Y. Luo, J. Zhang, Investigation of the Energy-Transfer Mechanism in Ho^{3+} - and Yb^{3+} - Codoped Lu_2O_3 Phosphor with Efficient Near-Infrared Downconversion, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 1498–1503.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02600>.
- [111] F. Enrichi, C. Armellini, S. Belmokhtar, A. Bouajaj, A. Chiappini, M. Ferrari, A. Quandt, G.C. Righini, A. Vomiero, L. Zur, Visible to NIR downconversion process in Tb^{3+} - Yb^{3+} codoped silica-hafnia glass and glass-ceramic sol-gel

- waveguides for solar cells, *J. Lumin.* 193 (2018) 44–50.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.08.027>.
- [112] J. Hu, Y. Zhao, B. Chen, H. Xia, Y. Zhang, H. Ye, Efficient near-infrared downconversion and energy transfer mechanism in Pr³⁺/Yb³⁺ co-doped Na₅Y₉F₃₂ single crystals, *J. Lumin.* 205 (2019) 500–507.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.002>.
- [113] J. De Anda, F. Enrichi, G.C. Righini, C. Falcony, Ultraviolet to near infrared down-conversion in CaF₂:Nd³⁺/Yb³⁺/Li⁺ phosphors, *J. Lumin.* 238 (2021) 118241. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118241>.
- [114] W.J. Faria, T.S. Gonçalves, A.S.S. de Camargo, Near infrared optical thermometry in fluorophosphate glasses doped with Nd³⁺ and Nd³⁺/Yb³⁺, *J. Alloys Compd.* 883 (2021) 160849.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160849>.
- [115] R.V. Perrella, P.C. De Sousa Filho, High-sensitivity dual UV/NIR-excited luminescence thermometry by rare earth vanadate nanoparticles, *Dalt. Trans.* 49 (2020) 911–922. <https://doi.org/10.1039/c9dt04308j>.
- [116] C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos, Lanthanide-based luminescent molecular thermometers, *New J. Chem.* 35 (2011) 1177–1183. <https://doi.org/10.1039/c0nj01010c>.
- [117] M. Jia, G. Liu, Z. Sun, Z. Fu, W. Xu, Investigation on Two Forms of Temperature-Sensing Parameters for Fluorescence Intensity Ratio Thermometry Based on Thermal Coupled Theory, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 1213–1219. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02634>.
- [118] H. Suo, X. Zhao, Z. Zhang, Y. Wang, J. Sun, M. Jin, C. Guo, Rational Design of Ratiometric Luminescence Thermometry Based on Thermally Coupled Levels for Bioapplications, *Laser Photonics Rev.* 15 (2021) 1–25.
<https://doi.org/10.1002/lpor.202000319>.
- [119] Y. Zhao, X. Wang, Y. Zhang, Y. Li, X. Yao, Optical temperature sensing of up-conversion luminescent materials: Fundamentals and progress, *J. Alloys Compd.* 817 (2020) 152691. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152691>.
- [120] Y. Shang, Q. Han, S. Hao, T. Chen, Y. Zhu, Z. Wang, C. Yang, Dual-Mode Upconversion Nanoprobe Enables Broad-Range Thermometry from Cryogenic to Room Temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 42455–42461.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b11751>.
- [121] J. Zhou, Y. Chen, R. Lei, H. Wang, S. Xu, Role of Er³⁺ concentration on the photoluminescence and temperature sensing properties in Er³⁺ doped Y₂O₃ based transparent ceramics, *J. Lumin.* 215 (2019) 116671.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116671>.
- [122] K. He, L. Zhang, Y. Liu, B. Xu, L. Chen, G. Bai, Lanthanide ions doped nonhygroscopic La₂Mo₃O₁₂ microcrystals based on multimode luminescence for optical thermometry, *J. Alloys Compd.* 890 (2022) 161918.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161918>.

- [123] M. Wu, D. Deng, F. Ruan, B. Chen, S. Xu, A spatial/temporal dual-mode optical thermometry based on double-sites dependent luminescence of $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphors with highly sensitive luminescent thermometer, *Chem. Eng. J.* 396 (2020) 125178. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125178>.
- [124] L. Li, P. Yang, W. Xia, Y. Wang, F. Ling, Z. Cao, S. Jiang, G. Xiang, X. Zhou, Y. Wang, Luminescence and optical thermometry strategy based on emission and excitation spectra of Pr^{3+} doped SrMoO_4 phosphors, *Ceram. Int.* 47 (2021) 769–775. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.187>.
- [125] A.S. Laia, D.A. Hora, M. V. Marcos, Y. Xing, J.J. Rodrigues, G.S. Maciel, M.A.R.C. Alencar, Nd^{3+} -doped LiBaPO_4 phosphors for optical temperature sensing within the first biological window: A new strategy to increase the sensitivity, *Chem. Eng. J.* 399 (2020) 125742. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125742>.
- [126] P. Du, L. Luo, Q. Yue, W. Li, The simultaneous realization of high- and low-temperature thermometry in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped Y_2O_3 nanoparticles, *Mater. Lett.* 143 (2015) 209–211. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.12.123>.
- [127] Y. Yang, C. Mi, F. Yu, X. Su, C. Guo, G. Li, J. Zhang, L. Liu, Y. Liu, X. Li, Optical thermometry based on the upconversion fluorescence from $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ phosphor, *Ceram. Int.* 40 (2014) 9875–9880. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.081>.
- [128] C. Li, B. Dong, S. Li, C. Song, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped silicate glass for optical temperature sensor, *Chem. Phys. Lett.* 443 (2007) 426–429. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.06.081>.
- [129] D. Manzani, J.F.D.S. Petrucci, K. Nigoghossian, A.A. Cardoso, S.J.L. Ribeiro, A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tellurite glass, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep41596>.
- [130] Y. Liu, G. Bai, E. Pan, Y. Hua, L. Chen, S. Xu, Upconversion fluorescence property of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped lanthanum titanate microcrystals for optical thermometry, *J. Alloys Compd.* 822 (2020) 153449. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153449>.
- [131] S. Wang, K. Zhu, T. Wang, H. Zhou, N. Zhang, J. Zhang, L. Ye, Z. Jia, X. Tao, Sensitive $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped mixed sesquioxide single crystal fibers thermometry based on upconversion luminescence, *J. Alloys Compd.* 891 (2022) 162062. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162062>.
- [132] J. Xing, F. Shang, G. Chen, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped borophosphate glasses—Spectral characteristics and upconversion optical thermometry, *J. Non. Cryst. Solids.* 569 (2021) 120989. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120989>.
- [133] A.F. Silva, F. Elan, E.L. Falcão-Filho, L.J.Q. Maia, C.B. De Araújo, Thermal sensitivity of frequency upconversion in $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ nanoparticles, *J. Mater. Chem. C.* 5 (2017) 1240–1246. <https://doi.org/10.1039/c6tc04630d>.
- [134] R.A.S. Ferreira, S.F.H. Correia, A. Monguzzi, X. Liu, F. Meinardi, Spectral

- converters for photovoltaics – What’s ahead, *Mater. Today*. 33 (2020) 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.10.002>.
- [135] P. Ramasamy, P. Manivasakan, J. Kim, Upconversion nanophosphors for solar cell applications, *RSC Adv.* 4 (2014) 34873–34895. <https://doi.org/10.1039/c4ra03919j>.
- [136] A. Sahu, A. Garg, A. Dixit, A review on quantum dot sensitized solar cells: Past, present and future towards carrier multiplication with a possibility for higher efficiency, *Sol. Energy*. 203 (2020) 210–239. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.04.044>.
- [137] M.A. Green, S.P. Bremner, Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics, *Nat. Mater.* 16 (2016) 23–34. <https://doi.org/10.1038/nmat4676>.
- [138] M.A. Green, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A.W.Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 54), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 27 (2019) 565–575. <https://doi.org/10.1002/pip.3171>.
- [139] A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green, Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance : Up conversion, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 91 (2007) 829–842. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.02.007>.
- [140] N. Yao, J. Huang, K. Fu, X. Deng, M. Ding, X. Xu, Rare earth ions doped phosphors for dye-sensitized solar cells applications, *R. Soc. Chem. Adv.* 6 (2016) 17546–17559. <https://doi.org/10.1039/C5RA27033B>.
- [141] M.G. Brian O’Regan, A Low-cost, hight-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Lett. to Nat.* 353 (1991).
- [142] M. Hosseinnezhad, K. Gharanjig, M.K. Yazdi, P. Zarrintaj, S. Moradian, M.R. Saeb, F.J. Stadler, Dye-sensitized solar cells based on natural photosensitizers: A green view from Iran, *J. Alloys Compd.* 828 (2020) 154329. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154329>.
- [143] M. Nalin, S.J.L. Ribeiro, D. Manzani, R. Rocha, G. Poirier, F. Castro, MATERIAIS VÍTREOS E LUZ: PARTE 2, *Quim. Nova*. 39 (2016) 340–351.
- [144] C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrček, C. del Cañizo, I. Tobias, Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency-An overview of available materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 91 (2007) 238–249. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.09.003>.
- [145] K.V. Krishnaiah, P. Venkatalakshamma, C. Basavapoornima, I.R. Martín, K. Soler-Carracedo, M.A. Hernández-Rodríguez, V. Venkatramu, C.K. Jayasankar, Er³⁺-doped tellurite glasses for enhancing a solar cell photocurrent through photon upconversion upon 1500 nm excitation, *Mater. Chem. Phys.* 199 (2017) 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.003>.
- [146] M.R.M. de Sousa, T.O. Sales, W.Q. Santos, W.F. Silva, C. Jacinto, Near-infrared quantum cutting in Pr³⁺/Yb³⁺ NaYF₄ nanocrystals for luminescent solar converter, *J. Lumin.* 233 (2021) 117919.

- <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117919>.
- [147] J. Dutta, V.K. Rai, M.M. Durai, R. Thangavel, Development of Y₂O₃:Ho³⁺/Yb³⁺ Upconverting Nanophosphors for Enhancing Solar Cell Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells, *IEEE J. Photovoltaics*. 9 (2019) 1040–1045. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2912719>.
- [148] Q.B. Li, J.M. Lin, J.H. Wu, Z. Lan, J.L. Wang, Y. Wang, F.G. Peng, M.L. Huang, Y.M. Xiao, Preparation of Gd₂O₃:Eu³⁺ downconversion luminescent material and its application in dye-sensitized solar cells, *Chinese Sci. Bull.* 56 (2011) 3114–3118. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4664-z>.
- [149] L. de A. Florêncio, L.A. Gómez-Malagón, B.C. Lima, A.S.L. Gomes, J.A.M. Garcia, L.R.P. Kassab, Efficiency enhancement in solar cells using photon down-conversion in Tb/Yb-doped tellurite glass, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 157 (2016) 468–475. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.07.024>.
- [150] C. Bae, K.Y. Jung, Microstructure Control and Upconversion Emission Improvement of Y₂O₃:Ho³⁺/Yb³⁺ Particles Prepared by Spray Pyrolysis, *Curr. Opt. Photonics*. 4 (2021) 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2016.06.005>.
- [151] Y.L. Song, S.C. Tsai, C.Y. Chen, T.K. Tseng, C.S. Tsai, J.W. Chen, Y.D. Yao, Ultrasonic spray pyrolysis for synthesis of spherical zirconia particles, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1864–1871. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06332.x>.
- [152] P. Nie, G. Xu, J. Jiang, H. Dou, Y. Wu, Y. Zhang, J. Wang, M. Shi, R. Fu, X. Zhang, Aerosol-Spray Pyrolysis toward Preparation of Nanostructured Materials for Batteries and Supercapacitors, *Small Methods*. 2 (2018) 1–24. <https://doi.org/10.1002/smt.201700272>.
- [153] J. Leng, Z. Wang, J. Wang, H.H. Wu, G. Yan, X. Li, H. Guo, Y. Liu, Q. Zhang, Z. Guo, Advances in nanostructures fabricated: Via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 3015–3072. <https://doi.org/10.1039/c8cs00904j>.
- [154] G.L. Messing, S.-C. Zhang, G. V. Jayanthi, Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2707–2726. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04007.x>.
- [155] R.S. Pugina, E.G. Hilário, E.G. da Rocha, M.L. da Silva-Neto, A. Das, J.M.A. Caiut, A.S.L. Gomes, Nd³⁺:YAG microspheres powders prepared by spray pyrolysis: Synthesis, characterization and random laser application, *Mater. Chem. Phys.* 269 (2021) 124764. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124764>.
- [156] A. Riul, L.G. Justino, J.M.A. Caiut, One-step synthesis of luminescent YVO₄:Eu³⁺/Y³⁺-Al₂O₃ nanocomposites by spray pyrolysis, *Nanotechnology*. 28 (2017) 235601. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa7018>.
- [157] J.M.A. Caiut, S. Lechevallier, J. Dexpert-ghys, B. Caillier, P. Guillot, UVC emitting phosphors obtained by spray pyrolysis, *J. Lumin.* 131 (2011) 628–632. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.11.004>.

- [158] A.A.G. Santiago, R.L. Tranquilin, P. Botella, F.J. Manjón, D. Errandonea, C.A. Paskocimas, F. V. Motta, M.R.D. Bomio, Spray pyrolysis synthesis and characterization of $Mg_{1-x}Sr_xMoO_4$ heterostructure with white light emission, *J. Alloys Compd.* 813 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152235>.
- [159] L.A. Rocha, J.D.C. Freiria, J.M.A. Caiut, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, M. Verelst, J. Dexpert-Ghys, Luminescence properties of Eu-complex formations into ordered mesoporous silica particles obtained by the spray pyrolysis process, *Nanotechnology*. 26 (2015). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/33/335604>.
- [160] G.S. Freiria, E.J. Nassar, M. Verelst, L.A. Rocha, Influence of the electrostatic filter field on particle size control of $(La_{0.98}Eu_{0.01}Bi_{0.01})NbO_4$ red phosphor prepared using spray pyrolysis, *J. Lumin.* 169 (2016) 844–849. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.022>.
- [161] S. Cui, W. Xu, Y. Zhu, X. Chen, D. Zhou, Z. Yin, H. Song, W. Han, Highly modified spontaneous emission in $NaY(MoO_4)_2:Yb^{3+}/Er^{3+}$ inverse opal photonic crystals, *RSC Adv.* 5 (2015) 104862–104869. <https://doi.org/10.1039/c5ra23678a>.
- [162] J.M.A. Caiut, J. Dexpert-Ghys, Y. Kihn, M. Vérelst, H. Dexpert, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Elaboration of boehmite nano-powders by spray-pyrolysis, *Powder Technol.* 190 (2009) 95–98. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.04.054>.
- [163] J.M.A. Caiut, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, H. Dexpert, Synthesis and luminescence properties of water dispersible Eu³⁺-doped boehmite nanoparticles, *Nanotechnology*. 18 (2007). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/45/455605>.
- [164] A. Riul, F.A.A. da Fonseca, R.S. Pugina, J.M.A. Caiut, Tuned structure of europium-doped Al_2O_3 -yttrium luminescent composites and their spectroscopic behavior, *J. Lumin.* 233 (2021) 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117925>.
- [165] M.A. Cardoso, S.F.H. Correia, A.R. Frias, H.M.R. Gonçalves, R.F.P. Pereira, S.C. Nunes, M. Armand, P.S. André, V. de Zea Bermudez, R.A.S. Ferreira, Solar spectral conversion based on plastic films of lanthanide-doped ionosilicas for photovoltaics: Down-shifting layers and luminescent solar concentrators, *J. Rare Earths.* 38 (2020) 531–538. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.007>.
- [166] L.A. Rocha, J.M.A. Caiut, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, M.A.U. Martines, J.D.C. Freiria, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, Non-leachable highly luminescent ordered mesoporous SiO_2 spherical particles, *Nanotechnology*. 21 (2010). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/15/155603>.
- [167] A.A.G. Santiago, R.L. Tranquilin, M.S. Li, E. Longo, F. V. Motta, M.R.D. Bomio, Effect of temperature on ultrasonic spray pyrolysis method in zinc tungstate: The relationship between structural and optical properties, *Mater. Chem. Phys.* 258 (2021) 123991. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123991>.
- [168] N.J. Stedman, A.K. Cheetham, P.D. Battle, Crystal Structures of Two Sodium

- Yttrium Molybdates: NaY(MoO₄)₂ and Na₅Y(MoO₄)₄, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 707–711. <https://doi.org/10.1039/jm9940400707>.
- [169] P.A. Loiko, E. V. Vilejshikova, X. Mateos, J.M. Serres, V.I. Dashkevich, V.A. Orlovich, A.S. Yasukevich, N. V. Kuleshov, K. V. Yumashev, S. V. Grigoriev, S.M. Vatnik, S.N. Bagaev, A.A. Pavlyuk, Spectroscopy of tetragonal Eu:NaGd(WO₄)₂ crystal, *Opt. Mater. (Amst)*. 57 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.04.003>.
- [170] R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A*. 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [171] A. V. Zaushitsyn, V. V. Mikhailin, A.Y. Romanenko, E.G. Khaikina, O.M. Basovich, V.A. Morozov, B.I. Lazoryak, Luminescence study of LiY_{1-x}Eux(MoO₄)₂, *Inorg. Mater.* 41 (2005) 766–770. <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0206-x>.
- [172] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, *World J. Nano Sci. Eng.* 2 (2012) 154–160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>.
- [173] J. Yang, C. Li, Z. Cheng, X. Zhang, Z. Quan, C. Zhang, J. Lin, Size-tailored synthesis and luminescent properties of one-dimensional Gd₂O₃:Eu³⁺ nanorods and microrods, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 18148–18154. <https://doi.org/10.1021/jp0767112>.
- [174] A.P.A. Marques, F. V. Motta, M.A. Cruz, J.A. Varela, E. Longo, I.L.V. Rosa, BaMoO₄:Tb³⁺ phosphor properties: Synthesis, characterization and photophysical studies, *Solid State Ionics*. 202 (2011) 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.08.013>.
- [175] A. Li, D. Xu, Y. Zhang, H. Lin, S. Yang, Z. Chen, Y. Shao, Upconversion Luminescence and Energy-Transfer Mechanism of NaGd(MoO₄)₂:Yb³⁺/Er³⁺ Microcrystals, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 1657–1663. <https://doi.org/10.1111/jace.14141>.
- [176] Y. Ding, Q. Meng, Hydrothermal Synthesis and Luminescent Properties of Spindle-Like NaGd(MoO₄)₂:Eu³⁺ Phosphors, *ChemistrySelect*. 4 (2019) 1092–1097. <https://doi.org/10.1002/slct.201801991>.
- [177] F. Zhang, W. Wang, Y. Liu, X. Jia, J. Wang, C. Zhang, G. Jia, Well-defined sodium gadolinium molybdate microcrystals with diverse morphologies and dimensions: Controllable synthesis, multicolor emissions, and potential applications, *J. Alloys Compd.* 835 (2020) 155303. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155303>.
- [178] G. Jia, Y. Wu, L. Gao, Y. Zheng, J. Tian, R. Yao, Controllable synthesis and tunable luminescence of NaLa(MoO₄)₂ hierarchical architectures with diverse dimensions and morphologies, *Dye. Pigment*. 134 (2016) 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.07.019>.
- [179] X. Li, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang, Growth, thermal and spectroscopic characterization of Er³⁺: NaY(MoO₄)₂ crystal, *J. Cryst. Growth*. 293

- (2006) 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.04.100>.
- [180] J. Zhang, I.R. Pandey, S. Pan, H. Kim, J. Pan, H. Chen, Vertical Bridgman growth and low temperature luminescence properties of NaY(MoO₄)₂ crystal, *J. Lumin.* 212 (2019) 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.044>.
- [181] J.T. Van Wijngaarden, S. Scheidelaar, T.J.H. Vlugt, M.F. Reid, A. Meijerink, Energy transfer mechanism for downconversion in the (Pr³⁺, Yb³⁺) couple, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010) 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.155112>.
- [182] M. Eyal, E. Greenberg, R. Reisfeld, N. Spector, Spectroscopy of praseodymium(III) in zirconium fluoride glass, *Chem. Phys. Lett.* 117 (1985) 108–114. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85216-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85216-7).
- [183] M.C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Solé, V. Nikolov, X. Solans, M. Aguiló, F. Díaz, Crystalline structure and optical spectroscopy of Er³⁺ -doped KGd(WO₄)₂ single crystals, *Appl. Phys. B.* 68 (1999) 187–197. <https://doi.org/10.1007/s003400050605>.
- [184] E.M. Patterson, C.E. Shelden, B.H. Stockton, Kubelka-Munk optical properties of a barium sulfate white reflectance standard, *Appl. Opt.* 16 (1977) 729–732. https://doi.org/10.1364/ao.16.2627_1.
- [185] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>.
- [186] B.D. Viezbicke, S. Patel, B.E. Davis, D.P. Birnie, Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 252 (2015) 1700–1710. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>.
- [187] J.C. Sezancoski, M.D.R. Bomio, L.S. Cavalcante, M.R. Joya, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, M.S. Li, J.A. Andrés, Morphology and blue photoluminescence emission of PbMoO₄ processed in conventional hydrothermal, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 5812–5822. <https://doi.org/10.1021/jp810294q>.
- [188] L.A. Rocha, M.A. Schiavon, S.J.L. Ribeiro, R.R. Gonçalves, J.L. Ferrari, Eu³⁺-doped SiO₂–Gd₂O₃ prepared by the sol–gel process: structural and optical properties, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 76 (2015) 260–270. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3773-6>.
- [189] P.A. Tanner, Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects, in: Springer Series on Fluorescence, Berlin, Heidelberg, 2011: pp. 183–233.
- [190] J. Liao, H. You, D. Zhou, H.R. Wen, R. Hong, Sol-gel preparation and photoluminescence properties of LiLa(MoO₄)₂:Eu³⁺ phosphors, *Opt. Mater. (Amst).* 34 (2012) 1468–1472. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.03.001>.
- [191] I.L.V. Rosa, A.P.A. Marques, M.T.S. Tanaka, D.M.A. Melo, E.R. Leite, E.

- Longo, J.A. Varela, Synthesis, characterization and photophysical properties of Eu³⁺ doped in BaMoO₄, *J. Fluoresc.* 18 (2008) 239–245. <https://doi.org/10.1007/s10895-007-0195-z>.
- [192] C.A. Kodaira, H.F. Brito, O.L. Malta, O.A. Serra, Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method, *J. Lumin.* 101 (2003) 11–21. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00384-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00384-8).
- [193] K. Thomas, D. Alexander, K.P. Mani, S. Gopi, S. Ajeesh Kumar, P.R. Biju, N. V. Unnikrishnan, C. Joseph, Intrinsic red luminescence of Eu³⁺-activated lanthanum molybdate: Insights into the spectroscopic features using Judd–Ofelt theoretical analysis, *J. Phys. Chem. Solids.* 137 (2020) 109212. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109212>.
- [194] W. You, D. Tu, W. Zheng, P. Huang, X. Chen, Lanthanide-doped disordered crystals : Site symmetry and optical properties, 201 (2018) 255–264. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.057>.
- [195] N.J. Stedman, A.K. Cheetham, P.D. Battle, Crystal Structures of Two Sodium Yttrium Molybdates: NaY(MoO₄)₂, and Na₅Y(MoO₄)₄, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 707–711. <https://doi.org/10.1039/jm9940400707>.
- [196] Z. Wang, J. Zhong, H. Liang, J. Wang, Luminescence properties of lutetium based red- emitting phosphor NaLu (WO₄)₂ : Eu³⁺, *Opt. Soc. Am.* 3 (2013) 623–630.
- [197] M.H. V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1542–1548. <https://doi.org/10.1039/b107770h>.
- [198] L.D. Carlos, R.A.S. Ferreira, V. De Zea Bermudez, S.J.L. Ribeiro, Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: A bet on the future, *Adv. Mater.* 21 (2009) 509–534. <https://doi.org/10.1002/adma.200801635>.
- [199] F.A. De Jesus, S.T.S. Santos, J.M.A. Caiut, V.H.V. Sarmiento, Effects of thermal treatment on the structure and luminescent properties of Eu³⁺ doped SiO₂-PMMA hybrid nanocomposites prepared by a sol-gel process, *J. Lumin.* 170 (2016) 588–593. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.030>.
- [200] Wesley C Muscelli, Felipe T Aquino, Sidney J L Ribeiro, Rogéria R Gonçalves., Near Infrared Emission at 1000 nm from Nanostructured Pr³⁺ /Yb³⁺ Co-doped SiO₂ -Nb₂O₅ for Solar Cell Application, 26 (2015) 2525–2535.
- [201] O. Maalej, B. Boulard, B. Dieudonné, M. Ferrari, M. Dammak, M. Dammak, Downconversion in Pr³⁺-Yb³⁺ co-doped ZBLA fluoride glasses, *J. Lumin.* 161 (2015) 198–201. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.018>.
- [202] M. Seshadri, M.J.V. Bell, V. Anjos, Y. Messaddeq, Spectroscopic investigations on Yb³⁺ doped and Pr³⁺/Yb³⁺ codoped tellurite glasses for photonic applications, *J. Rare Earths.* 39 (2021) 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.12.006>.
- [203] L.J. Borrero-González, G. Galleani, D. Manzani, L.A.O. Nunes, S.J.L. Ribeiro, Visible to infrared energy conversion in Pr³⁺-Yb³⁺ co-doped fluorindate

- glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 35 (2013) 2085–2089.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.05.024>.
- [204] L.R.R. Nunes, H.P. Labaki, F.J. Caixeta, R.R. Gonçalves, Yb³⁺ influence on NIR emission from Pr³⁺-doped spherical yttria nanoparticles for advances in NIR I and NIR II biological windows, *J. Lumin.* 241 (2022) 118485.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118485>.
- [205] D. Ding, J. Gao, S. Zhang, L. Duo, The photoluminescence properties of Pr³⁺-Yb³⁺ co-doped gallo-germanate glasses and glass ceramics as energy converter, *J. Lumin.* 226 (2020) 117512.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117512>.
- [206] A. Guille, A. Pereira, C. Martinet, B. Moine, Quantum cutting in CaYAlO₄: Pr³⁺/Yb³⁺, *Opt. Lett.* 37 (2012) 2280. <https://doi.org/10.1364/ol.37.002280>.
- [207] D. Rajesh, M.R. Dousti, R.J. Amjad, A.S.S. De Camargo, Quantum cutting and up-conversion investigations in Pr³⁺ / Yb³⁺ co-doped oxy fluoro-tellurite glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 450 (2016) 149–155.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.08.009>.
- [208] J.J. Velázquez, R. Balda, J. Fernández, G. Gorni, L. Pascual, G. Chen, M. Sundararajan, A. Durán, M.J. Pascual, Transparent oxyfluoride glass-ceramics with NaGdF₄ nanocrystals doped with Pr³⁺ and Pr³⁺-Yb³⁺, *J. Lumin.* 193 (2018) 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.034>.
- [209] G. Gorni, A. Cosci, S. Pelli, L. Pascual, A. Durán, M.J. Pascual, Transparent oxyfluoride nano-glass ceramics doped with Pr³⁺ and Pr³⁺-Yb³⁺ for NIR emission, *Front. Mater.* 3 (2017). <https://doi.org/10.3389/fmats.2016.00058>.
- [210] J. Komar, R. Lisiecki, R. Kowalski, B. Macalik, P. Solarz, M. Glowacki, M. Berkowski, W. Ryba-Romanowski, Down- and Upconversion Phenomena in Gd₃(Al,Ga)₅O₁₂ Crystals Doped with Pr³⁺ and Yb³⁺ Ions, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 13061–13071. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03441>.
- [211] X. Zhou, Y. Deng, S. Jiang, G. Xiang, L. Li, X. Tang, X. Luo, Y. Pang, Y. Huang, Investigation of energy transfer in Pr³⁺, Yb³⁺ co-doped phosphate phosphor: The role of 3 P 0 and 1 D 2, *J. Lumin.* 209 (2019) 45–51.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.010>.
- [212] S.Q. Man, H.L. Zhang, Y.L. Liu, J.X. Meng, E.Y.B. Pun, P.S. Chung, Energy transfer in Pr³⁺ / Yb³⁺ codoped tellurite glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 30 (2007) 334–337. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.11.045>.
- [213] S. Balaji, D. Ghosh, K. Biswas, G. Gupta, K. Annapurna, Experimental evidence for quantum cutting co-operative energy transfer process in Pr³⁺/Yb³⁺ ions co-doped fluorotellurite glass: Dispute over energy transfer mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 33115–33125.
<https://doi.org/10.1039/c6cp06412d>.
- [214] S.A. Yan, J.W. Wang, Y.S. Chang, W.S. Hwang, Y.H. Chang, Synthesis and luminescence properties of Ln³⁺ (Ln³⁺ = Er³⁺, Sm³⁺)-doped barium lanthanum tungstate BaLa₂WO₇ phosphors, *Opt. Mater. (Amst)*. 34 (2011) 147–151. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.07.028>.

- [215] D.L. Silva, R.S. Pugina, J.M. Almeida Caiut, Green, red, and near-infrared up-conversion emission of $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}$ submicrometric particles obtained by one-step synthesis, and its thermometric application, *J. Lumin.* 243 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118639>.
- [216] R. Martín-Rodríguez, F.T. Rabouw, M. Trevisani, M. Bettinelli, A. Meijerink, Upconversion Dynamics in Er^{3+} -Doped $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$: Influence of Excitation Power, Er^{3+} Concentration, and Defects, *Adv. Opt. Mater.* 3 (2015) 558–567. <https://doi.org/10.1002/adom.201400588>.
- [217] M. Pollnau, D. Gamelin, S. Lüthi, H. Güdel, M. Hehlen, Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 61 (2000) 3337–3346. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.3337>.
- [218] W. Shao, G. Chen, J. Damasco, X. Wang, A. Kachynski, T.Y. Ohulchanskyy, C. Yang, H. Ågren, P.N. Prasad, Enhanced upconversion emission in colloidal $(\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+})/\text{NaYF}_4$ core/shell nanoparticles excited at 1523 nm, *Opt. Lett.* 39 (2014) 1386–1389. <https://doi.org/10.1364/ol.39.001386>.
- [219] W. Hu, T. Li, X. Liu, D. Dastan, K. Ji, P. Zhao, 1550 nm pumped upconversion chromaticity modulation in Er^{3+} doped double perovskite LiYMgWO_6 for anti-counterfeiting, *J. Alloys Compd.* 818 (2020) 152933. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152933>.
- [220] H. Yao, H. Shen, Q. Tang, N. Yang, Z. Zhai, Y. Li, Influence of Er^{3+} doping concentration and temperature on upconversion photoluminescence property of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ phosphor, *Appl. Phys. A* 124 (2018) 467. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1880-2>.
- [221] P. Du, J.S. Yu, Near-ultraviolet light induced visible emissions in Er^{3+} -activated La_2MoO_6 nanoparticles for solid-state lighting and non-contact thermometry, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.069>.
- [222] P. Gao, X. Li, Y. Gong, G. Shen, S. Zhang, L. Guan, Highly sensitive up-conversion phosphor for optical thermometry: $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, *J. Rare Earths.* 37 (2019) 937–942. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.12.005>.
- [223] X. Li, P. Gao, J. Li, L. Guan, X. Li, F. Wang, D. Wang, Z. Li, X. Li, Enhancing upconversion emission and temperature sensing modulation of the $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphor by adding alkali metal ions, *Ceram. Int.* 46 (2020) 20664–20671. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.116>.
- [224] X. Yang, Z. Fu, Y. Yang, C. Zhang, Z. Wu, T. Sheng, Optical Temperature Sensing Behavior of High-Efficiency Upconversion: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-Doped $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ Phosphor, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2595–2600. <https://doi.org/10.1111/jace.13624>.
- [225] T. Li, C. Guo, S. Zhou, C. Duan, M. Yin, Highly Sensitive Optical Thermometry of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Codoped $\text{AgLa}(\text{MoO}_4)_2$ Green Upconversion Phosphor, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2812–2816. <https://doi.org/10.1111/jace.13698>.
- [226] W. Bi, Q. Meng, W. Sun, S. Lu, Optical temperature sensing properties of $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ phosphor, *Ceram. Int.* 43 (2017) 1460–1465.

- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.114>.
- [227] X. Liu, J. Wang, R. Lei, S. Zhao, F. Huang, D. Deng, S. Xu, Comparison study on the different strategies designed for ratiometric luminescence thermometry in Er³⁺/Yb³⁺: SrMoO₄ phosphor, *Sensors Actuators, A Phys.* 315 (2020) 112287. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112287>.
- [228] P. Du, X. Huang, J.S. Yu, Yb³⁺-Concentration dependent upconversion luminescence and temperature sensing behavior in Yb³⁺/Er³⁺ codoped Gd₂MoO₆ nanocrystals prepared by a facile citric-Assisted sol-gel method, *Inorg. Chem. Front.* 4 (2017) 1987–1995. <https://doi.org/10.1039/c7qi00497d>.
- [229] K. Pavani, J.P.C. do Nascimento, S.K. Jakka, F.F. do Carmo, A.J.M. Sales, M.J. Soares, M.P.F. Graça, F.J.A. de Aquino, D.X. Gouveia, A.S.B. Sombra, Analogy of different optical temperature sensing techniques in LaNbO₄:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor, *J. Lumin.* 235 (2021) 117992. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117992>.
- [230] T. Zheng, M. Runowski, N. Stopikowska, M. Skwierczyńska, S. Lis, P. Du, L. Luo, Dual-center thermochromic Bi₂MoO₆:Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ phosphors for ultrasensitive luminescence thermometry, *J. Alloys Compd.* 890 (2021) 161830. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161830>.
- [231] T. Zheng, X. Qiu, L. Zhou, M. Runowski, S. Lis, P. Du, L. Luo, Multiple ratiometric nanothermometry operating with Stark thermally and non-thermally-coupled levels in upconverting Y_{2-x}MoO₆:xEr³⁺ nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 864 (2021) 158891. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158891>.
- [232] P. Singh, N. Jain, A.K. Tiwari, S. Shukla, V. Baranwal, J. Singh, A.C. Pandey, Near-infrared light-mediated Er³⁺ and Yb³⁺ co-doped CaTi₄O₉ for optical temperature sensing behavior, *J. Lumin.* 233 (2021) 117737. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117737>.
- [233] Y. Tong, W.N. Zhang, R.F. Wei, L.P. Chen, H. Guo, Na₂YMg₂(VO₄)₃:Er³⁺, Yb³⁺ phosphors: Up-conversion and optical thermometry, *Ceram. Int.* 47 (2021) 2600–2606. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.106>.
- [234] F. Hu, S. Lu, Y. Jiang, R. Wei, H. Guo, M. Yin, Optical thermometry based on up-conversion luminescence behavior in BaGdF₅:Er³⁺ glass ceramics, *J. Lumin.* 220 (2020) 116971. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116971>.
- [235] A. Pandey, V.K. Rai, V. Kumar, V. Kumar, H.C. Swart, Upconversion based temperature sensing ability of Er³⁺-Yb³⁺codoped SrWO₄: An optical heating phosphor, *Sensors Actuators, B Chem.* 209 (2015) 352–358. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.126>.
- [236] A.K. Soni, V.K. Rai, Thermal and pump power effect in SrMoO₄:Er³⁺-Yb³⁺ phosphor for thermometry and optical heating, *Chem. Phys. Lett.* 667 (2017) 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.12.002>.