



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 $MLn(MoO_4)_2$ (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 ($NaY(MoO_4)_2$) 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 $NaY(MoO_4)_2$ 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, $^2H_{11/2}$ and $^4S_{3/2}$, with excitation at 980 nm. $NaY(MoO_4)_2$ doped by Pr^{3+} ion at a concentration of 1% and codoped by ions (Pr^{3+}/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 Yb^{3+}/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 Pr^{3+}/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.

SUMÁRIO

1. Introdução	9
1.1. Molibdatos	11
1.2. Luminescência	16
1.3. Lantanídeos	19
1.4. Conversão ascendente de energia	27
1.5. Conversão descendente de energia	30
1.6. Aplicações	33
1.6.1. Termometria	33
1.6.2. Células solares	37
1.7. Pirólise de aerossol	41
2. Objetivos	46
2.1. Objetivos específicos	46
3. Conclusão	47
4. Referências bibliográficas	50

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 $P2_13$ [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 $C2/c$; 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 $C2/c$, já os materiais obtidos entre 180 e 881 °C obtêm-se a fase tetragonal de grupo espacial $P42_1m$, e em temperaturas inferior à 180 °C, a fase determinada foi a ortorrômbica com grupo espacial $Pba2$ [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].

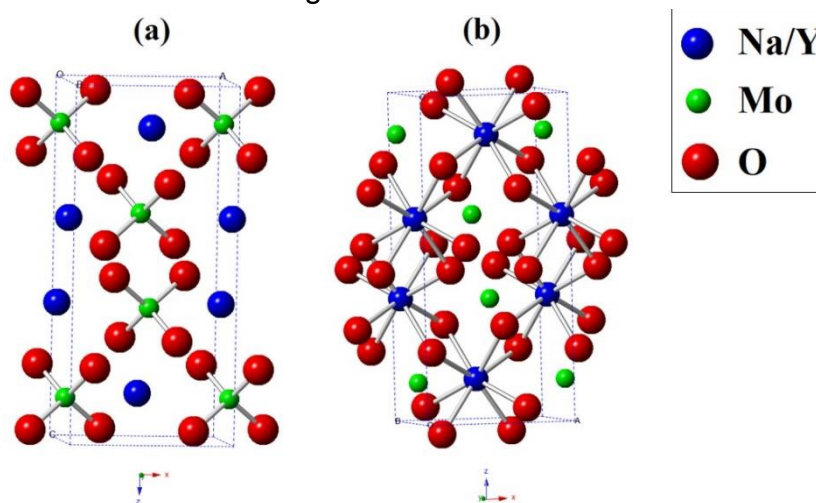
Materiais do tipo $\text{Ln}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ são estáveis para os materiais contendo $\text{Ln} = \text{Eu-Lu}$ e Y . Esses materiais cristalizam-se preferencialmente na fase monoclinica com grupo espacial $P2_1/c1$ [21,69,70], e são sintetizados geralmente no estado sólido com temperaturas 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 $Fm3m$, enquanto que os compostos formados com lantanídeos com raio iônico menor, como do túlio ao lutécio, obtêm-se a fase romboédrica com grupo espacial $R3$ [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 $I41/a$. 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.

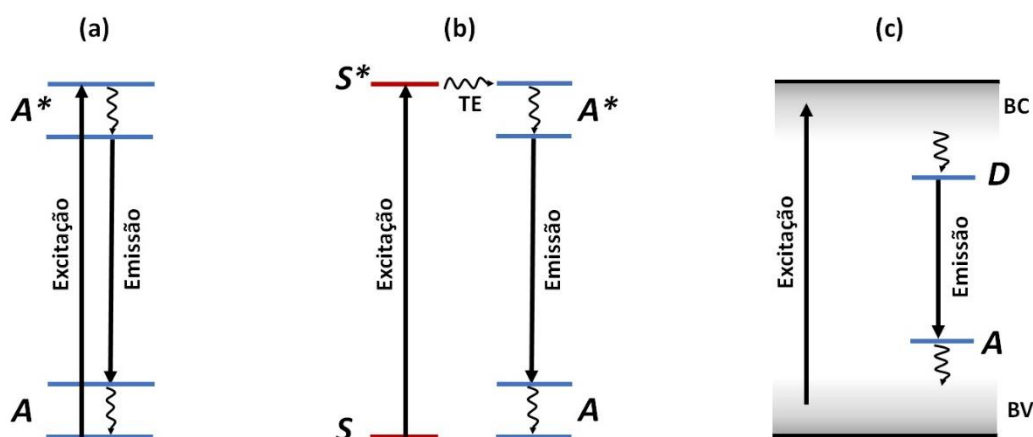
A luminescência é comumente dividida em livros didáticos em dois processos distintos: fluorescência e fosforescência. Esses são diferenciados de acordo com a variação do tempo de vida do estado excitado. A fluorescência possui tempos de vida curtos ($t < 10$ ms) após a fonte de excitação ser removida,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

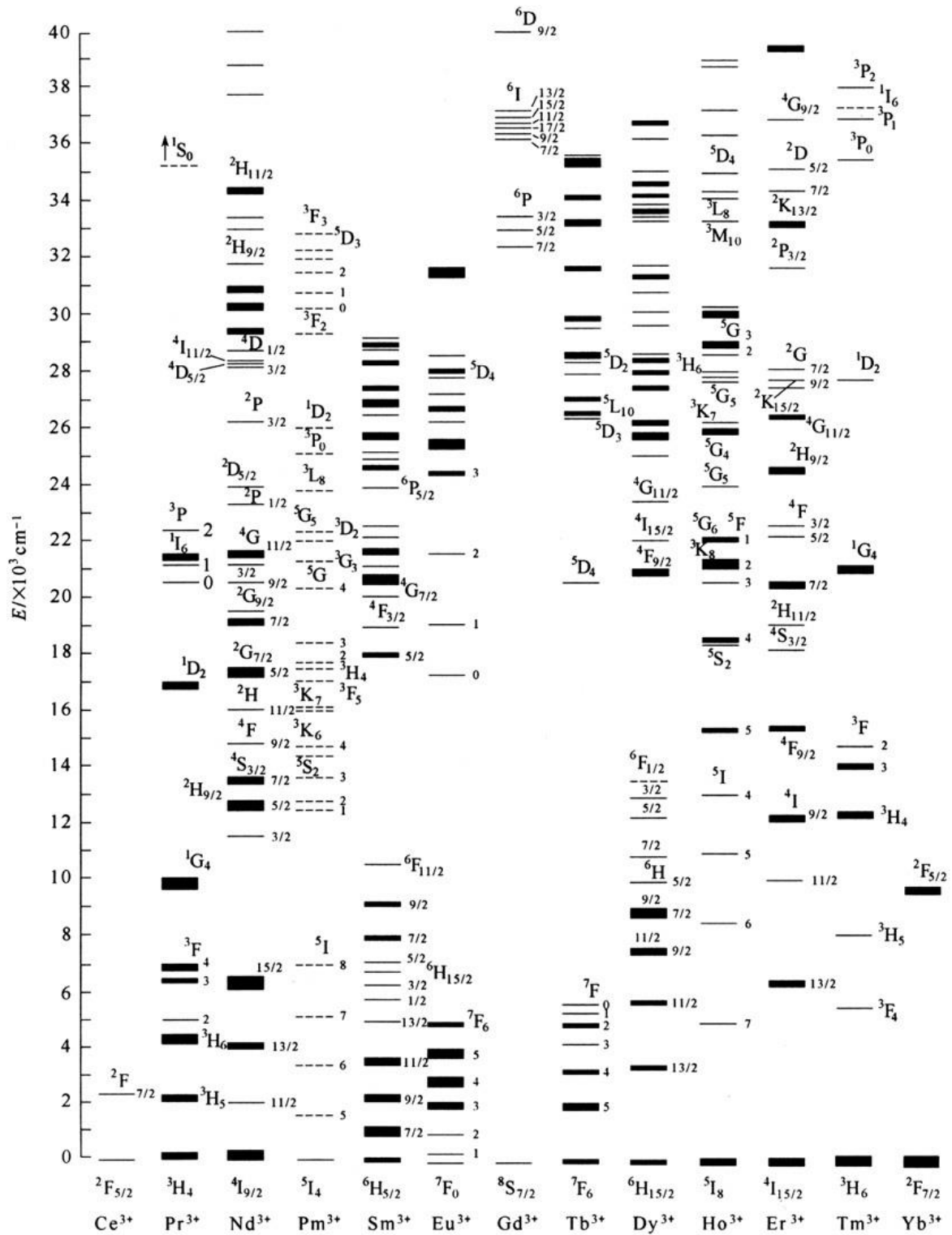
excitado (de maior energia) para o estado fundamental (de menor energia), e pode ocorrer também, simultaneamente, a relaxação por processos não radiativos onde a energia de excitação não é convertida em fótons, mas dissipada por processos térmicos como a relaxação vibracional [6].

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.

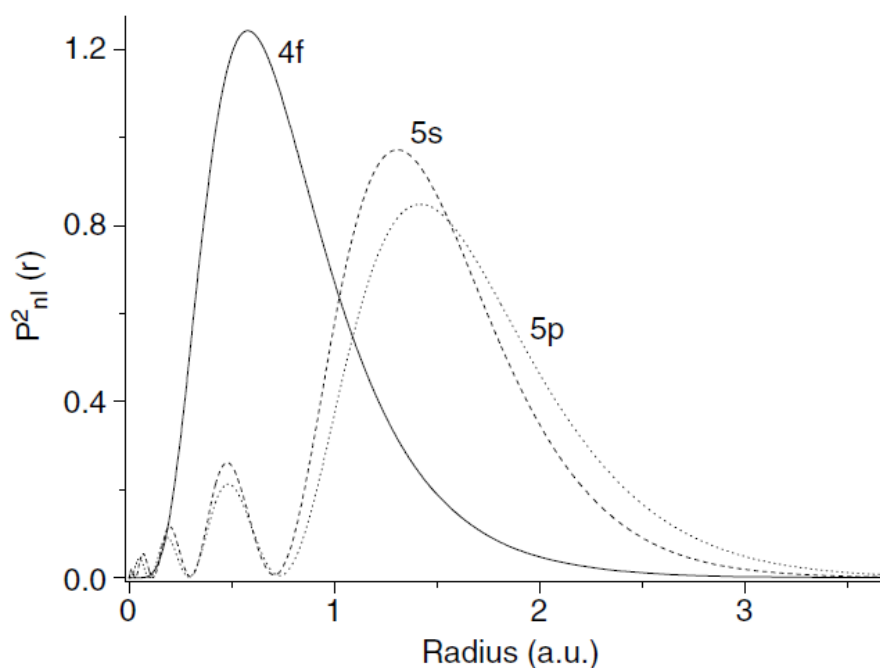
Figura 3: Estrutura dos níveis de energia parcial (diagrama de Dieke) para os íons Ln^{3+} do Ce^{3+} ao Yb^{3+} na matriz LaCl_3 .



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:

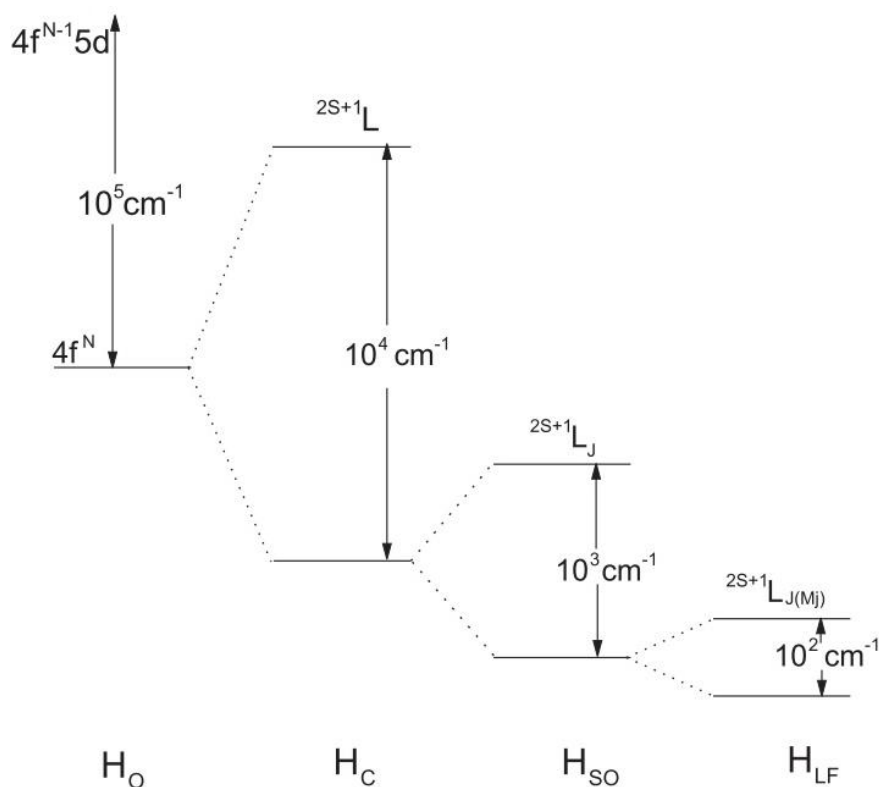
$$H_{total} = H_{IL} + H_{CL}$$

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].

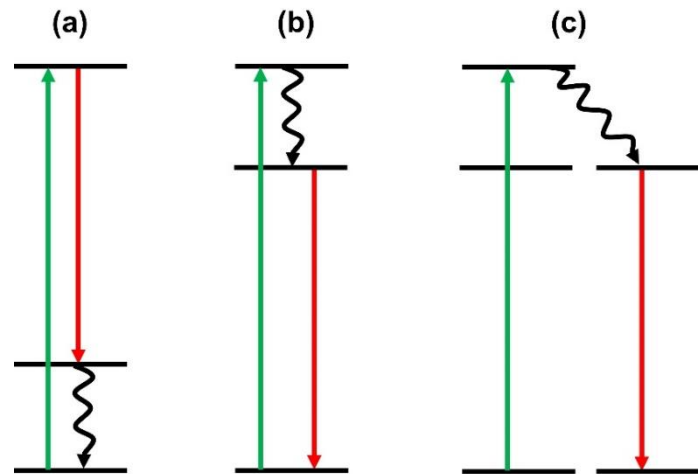
O estado fundamental 7F_0 e 5D_0 do Eu^{3+} não são degenerados, dessa forma a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ apresentará uma única banda, mesmo para sítios de simetria diferentes, assim essa transição pode ser utilizada como sonda para determinação estrutural [41]. Essa transição é proibida, no 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.

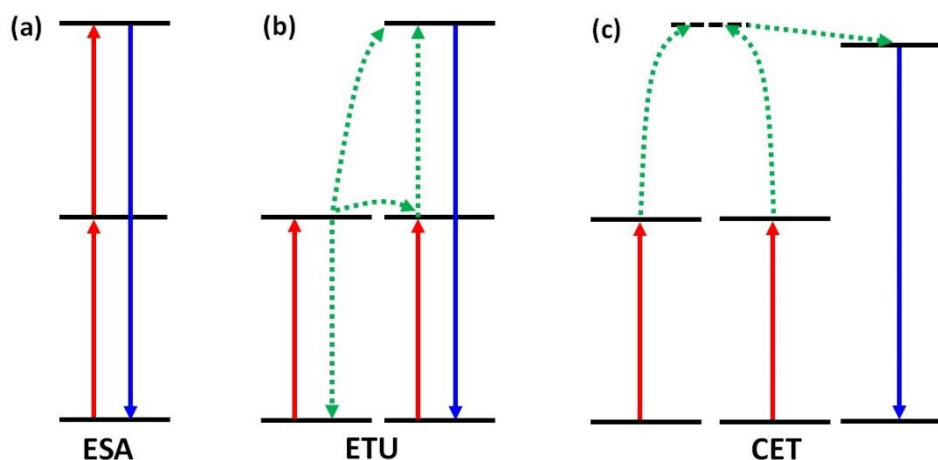
1.4. Conversão ascendente de energia

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].

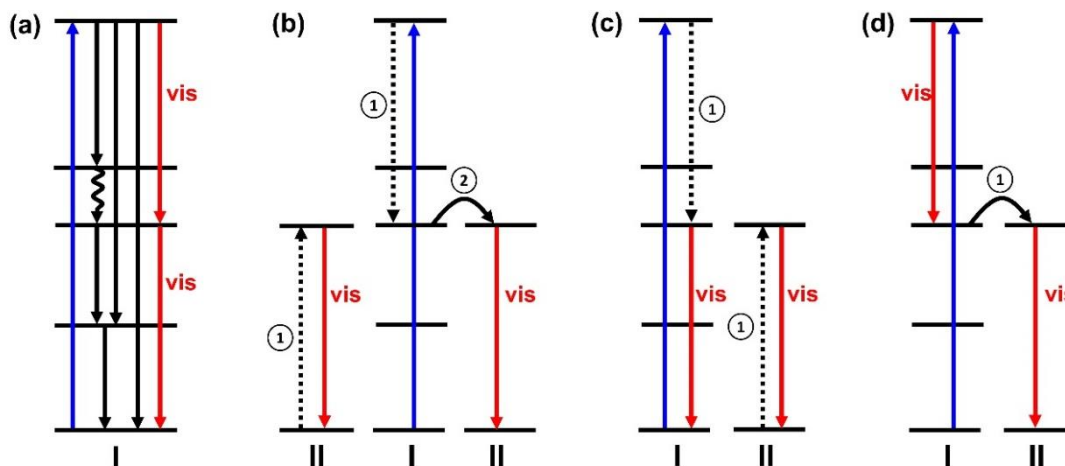
1.5. Conversão descendente de energia

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

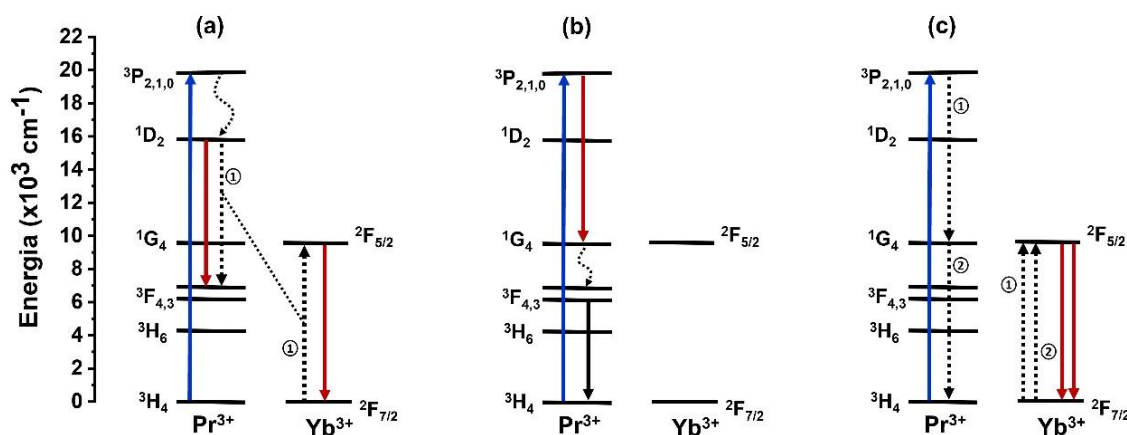
transferida para outro íon vizinho (flexa curva representado em 2), por processo não radiativo, e novamente, este último decai por processo radiativo emitindo o segundo fóton de baixa energia, e o íon ativador decai ao estado fundamental [108].

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

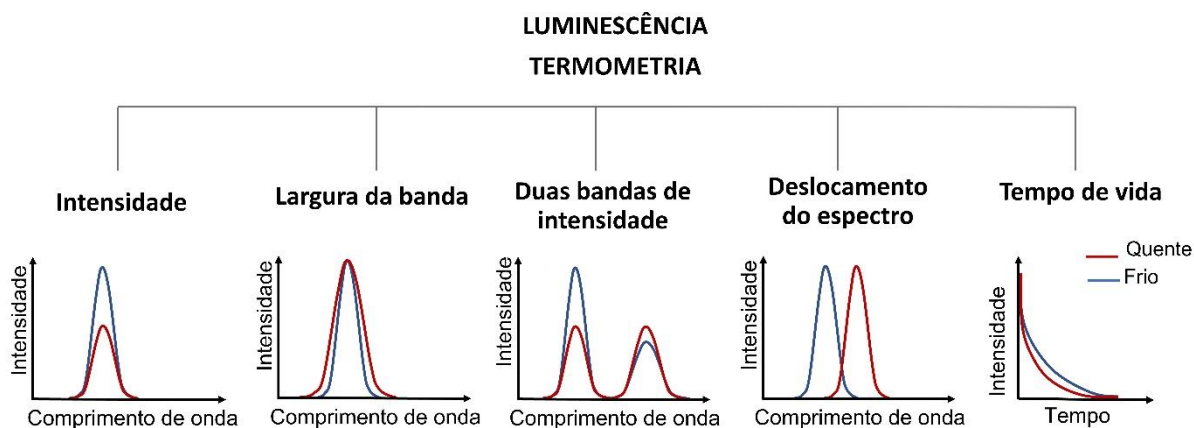
com o correto tratamento. Utilizando-se materiais nanométricos luminescentes essas medidas se tornam possíveis [116], em adição, os materiais a base de íons lantanídeos possuem transições dentro da janela biológica, como excitação e emissão da amostra em comprimento de onda, no qual o tecido não absorve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

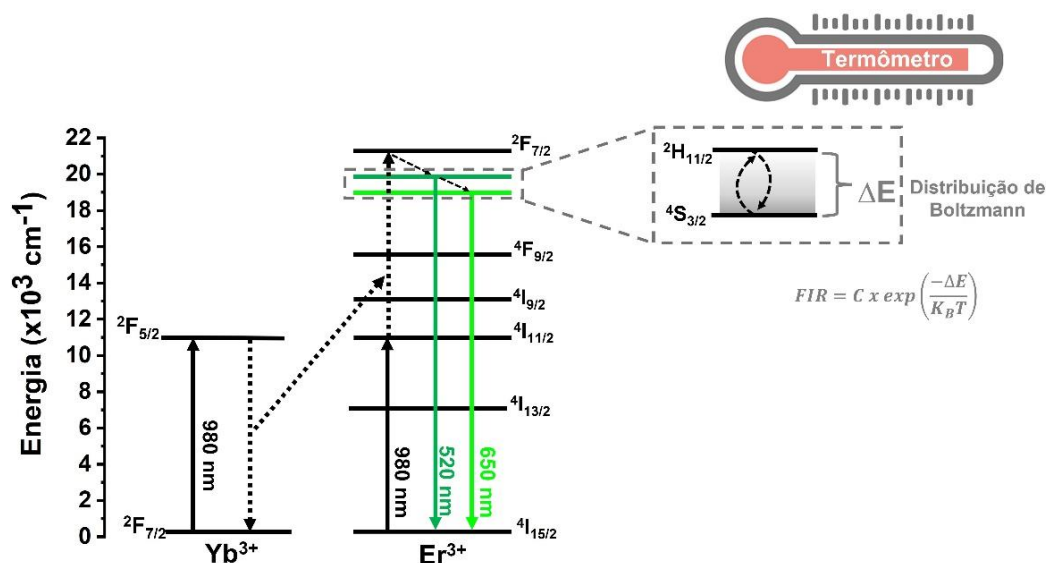
Figura 11: Métodos de análise termométrica a partir de vários parâmetros de luminescência.



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].

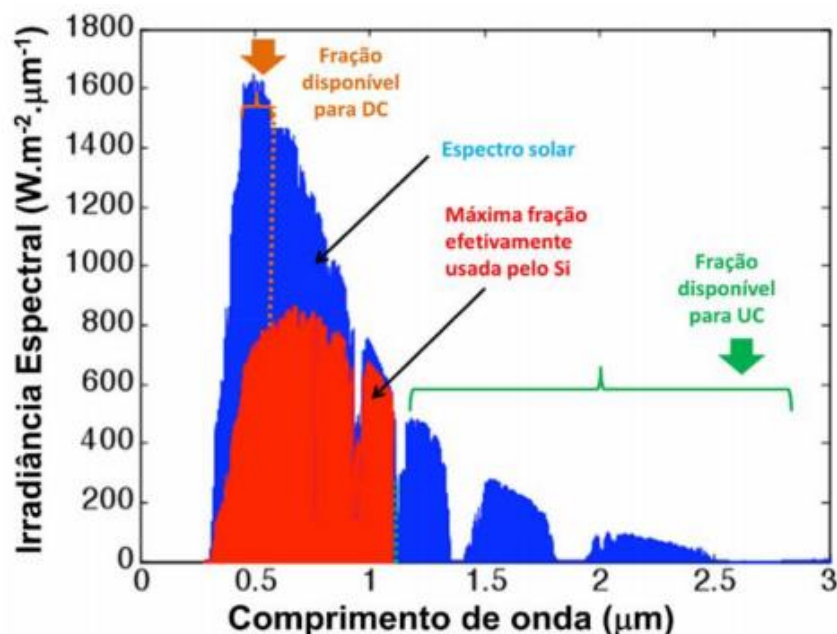
As células solares ou células fotovoltaicas são materiais semicondutores que possuem a capacidade de gerar eletricidade a partir de radiação solar [135]. Quando a luz do sol atinge a superfície desses semicondutores os fótons ativam os elétrons das células solares promovendo os elétrons a uma banda de 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.

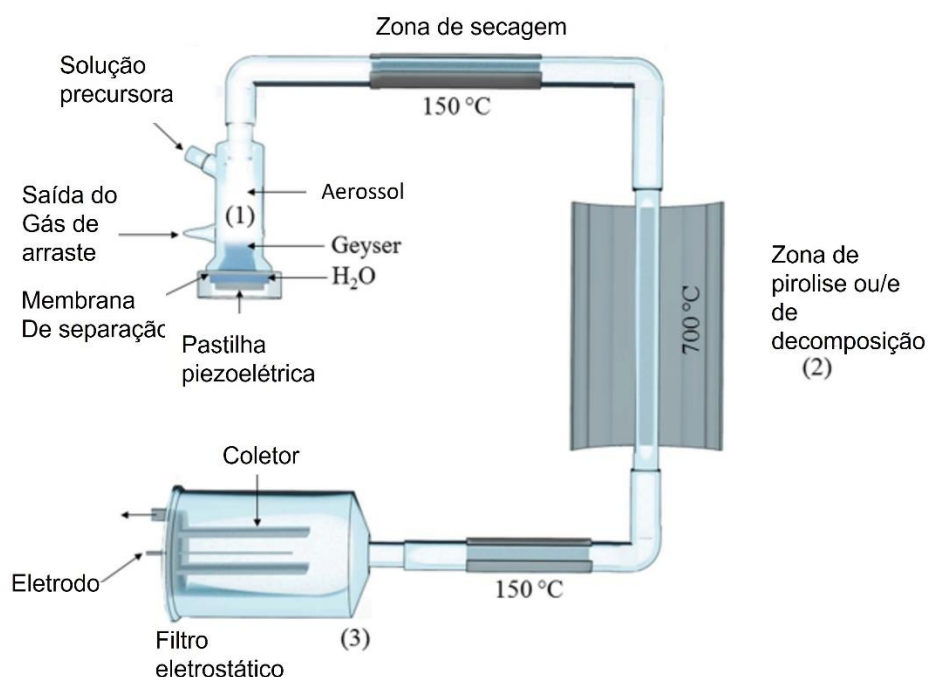
1.7. Pirólise de aerossol

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].

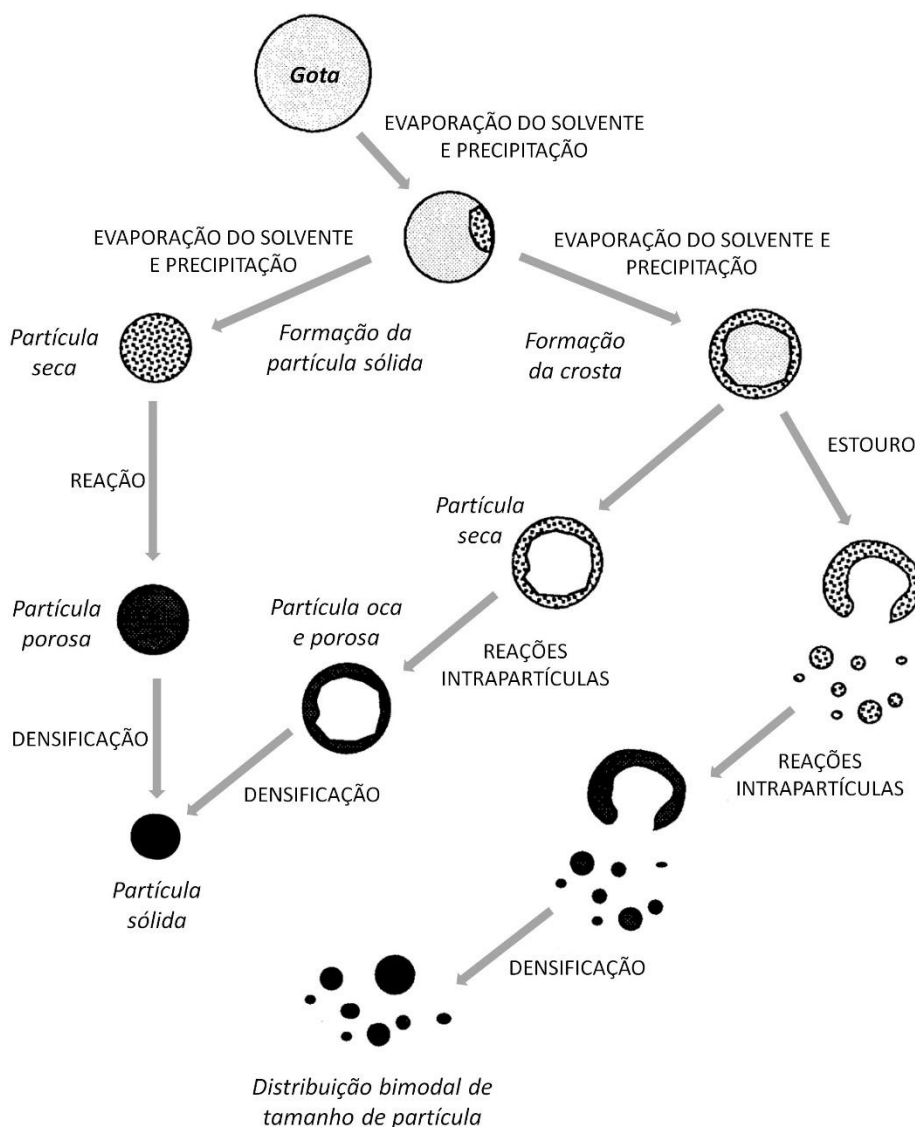
A técnica empregada neste trabalho para nebulizar a solução foi a partir do ultrassom aplicado a solução precursora pela ação de uma pastilha piezoelétrica. O nebulizador ultrassônico gera gotas via uma perturbação constante de ondas ultrassônicas de alta frequência. O mecanismo de um nebulizador ultrassônico 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. 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.

4. 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 $\text{LiLn}(\text{MO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ (Ln = La, Eu, Gd, Y; M = W, 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 Eu³⁺-activated La₂Mo₂O₉ 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 La₂Mo₂O₉:Eu³⁺ 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. Licitis, Precision parameters of some Ln₂(MoO₄)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 Eu³⁺ doped Gd₂(MoO₄)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 La₂(MoO₄)₃: Eu³⁺ 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 La₂(MoO₄)₃:Eu³⁺ 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 Y₂Mo₄O₁₅:Yb³⁺,Ho³⁺ phosphor and investigation of up-conversion luminescence, *Adv. Powder Technol.* 32 (2021) 1276–1286. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.02.032>.
- [70] M. Janulevicius, J. Grigorjevaite, G. Merkininkaite, S. Sakirzanovas, A. Katelnikovas, Luminescence and luminescence quenching of Eu₂Mo₄O₁₅, *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 RE₆MoO₁₂ -δ (RE = Tm–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 Gd₆MoO₁₂:Eu³⁺, *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 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>.
- [74] Z. Xu, C. Li, G. Li, R. Chai, C. Peng, D. Yang, J. Lin, Self-Assembled 3D Urchin-Like NaY(MoO₄)₂:Eu³⁺/Tb³⁺ 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 $\text{Mg}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MoO}_4$ 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 $(\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Bi}_{0.01})\text{NbO}_4$ 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 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 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 Eu $3+$ -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>.