



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

“Materiais à base de GeO_2 e Nb_2O_5 dopados com íons terras raras: Estudo da emissão de luz branca à luminescência na região do infravermelho”

Vítor dos Santos de Souza

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

Ribeirão Preto – SP

2023



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

“Materiais à base de GeO_2 e Nb_2O_5 dopados com íons terras raras: Estudo da emissão de luz branca à luminescência na região do infravermelho”

Vítor dos Santos de Souza

Orientadora: Rogéria Rocha Gonçalves

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

Ribeirão Preto – SP

2023

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

FICHA CATALOGRÁFICA

SOUZA, Vítor dos Santos de

Materiais à base de GeO_2 e Nb_2O_5 dopados com íons terras raras: Estudo da emissão de luz branca à luminescência na região do infravermelho.

Ribeirão Preto, 2023.

123 p. : 115 il. ; 30cm

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

Orientadora: Gonçalves, Rogéria Rocha

1. Espectroscopia. 2. Terras Raras. 3. Emissão de Luz Branca.

Nome: Vítor dos Santos de Souza

Orientadora: Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves

Título da dissertação: Materiais à base de GeO_2 e Nb_2O_5 dopados com íons terras raras:
Estudo da emissão de luz branca à luminescência na região do infravermelho.

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

Aprovado em: 27/02/2023

Banca Examinadora

Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves (Orientadora)
FFCLRP, Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Danilo Manzani
IQSC, Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari
IQ, Universidade Federal de Uberlândia

DADOS CURRICULARES**Vítor dos Santos de Souza****1. DADOS PESSOAIS**

- 1.1. Data de Nascimento: **10/04/1997**
- 1.2. Nacionalidade: **Brasileiro**
- 1.3. Naturalizada: **Sertãozinho – São Paulo**
- 1.4. Filiação
 - 1.4.1. Pai: **Aparecido Rodrigues de Souza**
 - 1.4.2. Mãe: **Zilá Ferreira dos Santos**
- 1.5. Estado Civil: **Solteiro**
- 1.6. Profissão: **Químico**

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Licenciado em Química pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo - FFCLRP - USP concluído em janeiro de 2020.

2.1. PREMIAÇÃO

Diploma de Honra ao Mérito pelo Conselho Regional de Química – IV Região de melhor aluno da turma do Curso de Licenciatura em Química no período de 2015 a 2019.

3. PUBLICAÇÕES

3.1. VAZ JUNIOR, S.; DONATE, P. M.; SILVA, W. R.; KIKUCHI, D. K.; **SOUZA, V. S. de.** *Hidrogenação Seletiva de D-xilose a xilitol utilizando catalisadores de paládio suportados em compósito nanoestruturados de carbono. Embrapa Agroenergia – Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTEC-E)*, p. 1-25, 2017.

3.2. CAIXETA, F. J.; BASTOS, A. N.; BOTAS, A. M. P.; ROSS, L. S.; **SOUZA, V. S.;** BORGES, F. H.; NETO, A. N. C.; FERRIER, A.; GOLDNER, P.; CARLOS, L. D.; GONÇALVES, R. R.; FERREIRA, R. A. *High-Quantum-Yield Upconverting Er³⁺/Yb³⁺-Organic-Inorganic Hybrid Dual Coatings for Real-Time Temperature Sensing and Photothermal Conversion. The Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 37, p. 19803-19903, 2020.

3.3. SOUZA, V. S.; CAIXETA, F. J.; LIMA, K. O.; GONÇALVES, R. R. *Modulating white light emission temperature in $Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ triply doped nanostructured $GeO_2-Nb_2O_5$ materials for WLEDs applications.* *Journal of Luminescence*, v. 248, p. 118978, 2022.

3.4. LIMA, K. O.; CAIXETA, F. J.; **SOUZA, V. S.;** ROSA, L. S.; SOARES, V. D.; CRUMO, C. A.; BORIN, I. A.; FERRARI, J. L.; GONÇALVES, R. R. *Super broadband at telecom wavelengths from RE^{3+} -doped planar waveguides based on photonic $SiO_2-Ta_2O_5$ glass ceramics.* **Frontiers in Chemistry**, v.10, 2022.

3.5. MANFRÉ, M. G.; LABAKI, H. P.; **SOUZA, V. S.;** GONÇALVES, R. R. *Red and near-infrared emitting phosphors based on Eu^{3+} -or Nd^{3+} -doped lanthanum niobates prepared by the sol-gel route.* **Dalton Transactions**, 2022.

"A tarefa primordial do professor: seduzir o aluno para que ele deseje e, desejando, aprenda."

(Rubem Alves)

"Sendo professor, nunca te falte consciência de classe nem compromisso social."

(Paulo Freire)

"Não temos como salvar [e educar] a todos. Mas isso não significa que não possamos tentar."

(The Underground Railroad: Os caminhos para a liberdade - Colson Whitehead)

Dedico este trabalho a toda a minha família, meus pais, e aos meus professores, minhas grandes inspirações, que sempre me incentivaram e me influenciaram a ter minhas conquistas pautadas na educação.

Agradecimentos

A todos os anjos com e sem asas que me iluminaram nesta caminhada.

A minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Rogéria Rocha Gonçalves, pela inspiração, amizade, confiança, paciência, por todos os momentos que me proporcionou experiência e crescimento pessoal e profissional tanto na área da pesquisa científica quando na educação. E principalmente, por todas as oportunidades concedidas durante todos esses anos de parceria.

Aos meus pais, Aparecido e Zilá, ao meu irmão, Vinícius, a minha tia, Zelinda, e demais familiares pelo carinho e apoio durante toda esta trajetória.

Ao Prof. Dr. Anderson Dias e ao Prof. Dr. Danio Manzani pela enorme contribuição no exame de qualificação e pelos conhecimentos transmitidos.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Luminescentes Micro e Nanoestruturados - Mater Lumen, antigos e atuais, Dr. Mateus Grecco, Me. Fernanda Hediger, Victor Hugo Garcia, Matheus Castelani, Leonardo Rosa, Luiz Fernando Tomazini, Rafael Souza, Nicoly Braga, Lucas Nunes, Hayra Labaki, Caio Faim e Vinícius Paulino amizade, ajuda e colaboração.

Em especial aos amigos e companheiros, Dr. Fábio José Caixeta, Dr.^a Karmel de Oliveira Lima, Me. Luiz Fernando dos Santos, Me. Tamires Maia Oliveira, Maria Vitória Guidorzi, Ana Beatriz Acosta e Ana Carla da Costa.

Aos técnicos Lourivaldo dos Santos Pereira, Ivana Aparecida Borin, Claudio Roberto Neri, Marta Ferro, e José Augusto Maulim pela ajuda e ensinamentos.

Em especial ao meu Professor de Química do Ensino Médio, Marcelo Alioto, por me fazer a ter a Química como uma das paixões da minha vida. E as professoras Carla Boscato, Fernanda Andreoli, Lucineia Oliveira, Vanderleia Tasso e demais professores da E. E. “Winston Churchill”, por me mostrarem o quão lindo é ser Professor.

A Universidade de São Paulo e a Pós-Graduação em Química da FFCLRP/USP

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração por ter fornecido o Nb₂O₅.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro.

E aos demais amigos e parceiros que contribuíram (in)diretamente neste trabalho.

Sumário

Apresentação	x
CAPÍTULO 1	26
1. Introdução	26
1.1. A evolução dos meios de iluminação.....	27
1.2. Terras Raras	34
1.2.1. O íon Eu^{3+}	42
1.2.2. O Íon Ho^{3+}	43
1.2.3. O íon Tm^{3+}	44
1.3. Processo de conversão de energia.....	44
1.3.1. Upconversion.....	44
1.3.2. Downconversion e Downshifting	45
1.4. Emissão de luz branca.....	46
1.5. Ciclo circadiano	51
CAPÍTULO 2	55
2. Objetivos	55
2.1. Objetivo Geral.....	56
2.2. Objetivos Específicos	56
CAPÍTULO 3	57
3. Procedimento Experimental	57
3.1. Os precursores.....	58
3.1.1. Óxido de Germânio, GeO_2	58
3.1.2. Óxido de Nióbio, Nb_2O_5	59
3.1.3. Óxido misto, $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$)	60
3.2. Processo Sol-gel.....	61
3.3. Síntese dos Nanocompósitos	63
3.4. Caracterização.....	66

3.4.1.	Difratometria de Raios X	66
3.4.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	66
3.4.3.	Espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho (FTIR)	66
3.4.4.	Análise Térmica.....	66
3.4.5.	Espectroscopia de Fotoluminescência	66
3.4.6.	Diagramas de cromaticidade.....	66
CAPÍTULO 4	67
4. Resultados	67
Seção 4.1.....	68
4.1.	Nanocompósito de 70Ge-30Nb dopados com 0,3Ho ³⁺ /1,2Yb ³⁺ e 0,5Tm ³⁺ /1,2Yb ³⁺	68
Seção 4.2.....	84
4.2.	Nanocompósito de 70Ge-30Nb tridopados com 0,3Ho ³⁺ /1,2Yb ³⁺ /0,5Tm ³⁺	84
Seção 4.3.....	102
4.3.	Nanocompósito de 5,3Ge-94,7Nb tridopados com 0,3Ho ³⁺ /1,2Yb ³⁺ /0,5Tm ³⁺	102
Seção 4.4.....	110
4.4.	Nanocompósito de 5,3Ge-94,7Nb dopados com 0,3Eu ³⁺	110
CAPÍTULO 5	120
5. Considerações Finais	120
Conclusão	121
Perspectivas	122
ANEXO	123
Guias de onda.....	123
Parte Experimental.....	124
Caracterização.....	125
Nanocompósito de 70Si-30Nb:0,3Ho ³⁺ /1,2Yb ³⁺ /0,5Tm ³⁺	126
Filme de 70Si-30Nb tridopados com 0,3Ho ³⁺ /1,2Yb ³⁺ /0,5Tm ³⁺	130
Referências	137

RESUMO

SOUZA, V. S. **Materiais à base de GeO₂ e Nb₂O₅ dopados com íons terras raras: Estudo da emissão de luz branca à luminescência na região do infravermelho.** 2023. 123p. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Departamento de Química – FFCLRP, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

O desenvolvimento de novos materiais com emissão de luz branca tem tomado considerado interesse pela comunidade científica, especialmente devido suas diversas aplicações em *displays*, iluminação interna e externa, e dispositivos optoeletrônicos. Além, da influência que o tipo de branco pode ter no bem-estar do indivíduo e no ciclo circadiano. Avaliar as propriedades estruturais e espectroscópicas no desenvolvimento de materiais à base de GeO₂-Nb₂O₅ (na proporção de 70Ge:30Nb e 5,3Ge:94,7Nb) dopados com íons terras raras (Ho³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺ e Eu³⁺). Obtidos pela metodologia sol-gel a partir de precursores óxidos e alcóxidos tratados termicamente a 700, 900 e 1100 °C e submetidos a análises de difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise térmica, microscopia eletrônica de transmissão, reflectância especular, conversão ascendente de energia, espectroscopia M-line e luminescência na região do visível e infravermelho. Nos sistemas nanocompósitos de GeO₂-Nb₂O₅, em proporção 70Ge:30Nb, a obtenção da estrutura GeO₂ trigonal é observado em ambas as temperaturas de tratamento, além da estrutural GeO₂.9Nb₂O₅ (GeNb₁₈O₄₇) tetragonal ocorre em altas temperaturas. Resultando em emissão de luz branca fria sob conversão ascendente de energia, e luz branca modulada em função do comprimento de onda de excitação no ultravioleta. Entretanto, na proporção de 5,3Ge:94,7Nb, a estrutura GeO₂.9Nb₂O₅ tetragonal é obtida pura, e o resultados luminescentes demonstram que tal estrutura sozinha não é responsável pela emissão de luz branca. Deste modo, os sistemas de GeO₂-Nb₂O₅ apresentam possível aplicação promissora na iluminação de luz branca, devido à modulação do tipo de branco.

Palavras-chave: GeO₂-Nb₂O₅, GeO₂.9Nb₂O₅, Terras raras, Luminescência, Emissão de luz branca, Temperatura de cor correlacionada.

ABSTRACT

SOUZA, V. S. **Materials based on GeO₂ and Nb₂O₅ doped with rare earth ions: Study of white light emission to luminescence in the infrared region.** 2023. 123p. Thesis (Master's degree) – Chemistry Graduate Program. Department of Chemistry, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

The development of new materials with white light emission has been of interest to the scientific community. Due to its diverse applications in displays, indoor and outdoor lighting, and optoelectronic devices. In addition, about the influence that the type of white can have on the well-being of the individual, about the circadian cycle. To evaluate the structural and spectroscopic properties in the development of materials based on GeO₂-Nb₂O₅ (in the proportion of 70Ge:30Nb and 5.3Ge:94.7Nb) doped with rare earth ions (Ho³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺, and Eu³⁺). Obtained by the sol-gel methodology from oxide and alkoxide precursors heat treated at 700, 900, and 1100 °C and subjected to X-ray diffraction analysis, absorption spectroscopy in the infrared region, thermal analysis, transmission electron microscopy, reflectance specular, energy upconversion, M-line spectroscopy and luminescence in the visible and infrared region. In nanocomposite systems of GeO₂-Nb₂O₅, in proportion 70Ge:30Nb, obtaining the trigonal GeO₂ structure is observed at both treatment temperatures, in addition to the tetragonal GeO₂.9Nb₂O₅ (GeNb₁₈O₄₇) structure occurring at high temperatures. Resulting in the emission of cold white light under energy upconversion, and white light modulated as a function of the excitation wavelength in the ultraviolet. However, in the ratio of 5.3Ge:94.7Nb, the tetragonal GeO₂.9Nb₂O₅ structure is obtained pure, and the luminescent results demonstrate that this structure alone is not responsible for the emission of white light. Thus, the GeO₂-Nb₂O₅ systems present a possible promising application in white light illumination, due to the modulation of the white type.

Keywords: GeO₂-Nb₂O₅, GeO₂.9Nb₂O₅, Rare earth, Luminescence, White emission, Correlated color temperature

Índice de Figuras

Figura 1. Comparação entre as propriedades das lâmpadas comerciais.....	x
Figura 2. Vendas de iluminação mundial com projeção até 2030.....	xi
Figura 3. Publicações ao longo dos anos utilizando como buscas as palavras-chave: luz branca, branco frio, branco quente, dopados com terras raras, luminescência e óxidos.....	xii
Figura 4. Regiões de atenuação de fibra óptica à base de SiO ₂ , janelas de transmissão (I, II e III) com possíveis emissões de alguns íons terras raras.	xiii
Figura 5. Espectro de emissão do nanocompósito SiO ₂ -Ta ₂ O ₅ :Er ³⁺ tratado termicamente a 1100 °C por 8 horas sob excitação em 980 nm.	xiv
Figura 6. Lamparinas de terracota a óleo utilizadas para iluminação pelas civilizações antigas.	27
Figura 7. Lâmpada a óleo de Argand ilustrada em retrato pelo pintor Charles Wilson Peale em 1822. Óleo sob tela 62,23 x 91,44 cm.	28
Figura 8. Ilustração de Phillipe Lebon e o sistema de iluminação a gás em seu laboratório em Paris no ano de 1786. Cartão comercial da empresa Liebig Company de 1921.	29
Figura 9. Cartão postal de 1878 da avenida de l'Opera na cidade de Paris com lâmpadas Jablochhoff.	30
Figura 10. Ilustração de Thomas Edison testando sua invenção, a lâmpada incandescente. ..	31
Figura 11. Utilização da lâmpada de mercúrio na General Electric.....	32
Figura 12. Demonstração da diferença na iluminação emitida por lâmpada revestida com material fluorescente produzida pela GE, a mais intensa, e lâmpada comum da concorrência.	33
Figura 13. Lâmpadas de Halogênio de diferentes tamanhos e potências para comercialização da GE.....	33
Figura 14. Monumentos e lugares históricos iluminados por LEDs para se destacarem. (A) Ponte da baía de São Francisco-Oakland em São Francisco, Califórnia, USA. (B) Jardim Botânico em Curitiba, Brasil. (C) Casa Rosada em Buenos Aires, Argentina. (D) Monumento Penshaw em Sunderland, Reino Unido.	34
Figura 15. Localização dos elementos terras raras na tabela periódica.....	35
Figura 16. Os sete orbitais 4f em diferentes direções no espaciais.	35
Figura 17. Distribuição radial dos orbitais em relação à distância de seu núcleo.....	36
Figura 18. Minas, depósitos e ocorrências de terras raras no mundo.....	38
Figura 19. Hamiltoniano do campo central e as energias envolvidas em suas perturbações. .	40

Figura 20. O diagrama de nível de energia de íons lantanídeos trivalentes em LaF ₃	41
Figura 21. Espectros dos complexos de íons lantanídeos com emissões do visível ao infravermelho.....	42
Figura 22. Diagrama parciais de níveis de energia dos íons Eu ³⁺ com emissões na região do visível.	42
Figura 23. Diagrama parciais de níveis de energia dos íons Ho ³⁺ com emissões na região do visível e do infravermelho.	43
Figura 24. Diagrama parciais de níveis de energia dos íons Tm ³⁺ com emissões na região do visível e do infravermelho.	44
Figura 25. Modelo proposto por Auzel da transferência de energia entre: (A) íons Yb ³⁺ → Tm ³⁺ com emissão na região do azul e (B) íons Yb ³⁺ → Er ³⁺ com emissão na região do verde.	45
Figura 26. Diagrama parciais de níveis de energia dos íons Pr ³⁺ excitados em 488nm com emissões pelos processos de downshifiting no visível e downconversion no infravermelho. .	46
Figura 27. Efeito visual da emissão dos diferentes tipos de branco.	47
Figura 28. Relação entre temperatura, intensidade de radiação e comprimento de onda para curvas de radiação emitida por um corpo negro a diferentes temperaturas (3000 a 6000 K). .	48
Figura 29. Escala de temperatura de cor em relação as categorias de branco (frio, neutro e quente).	48
Figura 30. CCTs de diversas fontes de luz naturais e artificiais.	49
Figura 31. Espectro da luz do dia e de algumas fontes de luzes artificiais.	49
Figura 32. Possíveis processos para geração de luz branca.	50
Figura 33. Espectro de dois sistemas de iluminação LED de branco frio e quente.	50
Figura 34. Resumo esquemático dos alvos responsáveis pela resposta da luz do ciclo claro-escuro e produção de melatonina.	51
Figura 35. Ciclo da produção de melatonina.....	52
Figura 36. Variação da concentração do hormônio melatonina em comparação com a tonalidade média de luz do sol ao longo do dia.....	53
Figura 37. Sensibilidade do fotorreceptor de melanopsina.	53
Figura 38. Estruturas cristalinas do GeO ₂ : trigonal (fase α) e tetragonal (fase β), respectivamente.	58
Figura 39. Estruturas cristalinas do Nb ₂ O ₅ : (A) ortorrômbica (Fase T) e (B) monoclinica (Fase H).	59
Figura 40. Diagrama de fases de sistemas a base de XGeO ₂ –(100-X)Nb ₂ O ₅	60

Figura 41. Processo Sol-Gel.....	62
Figura 42. Difratogramas dos nanocompósitos 70Ge-30Nb dopados com (A) $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e (B) $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tratados termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 h com padrões do GeO_2 trigonal (vermelho) e do $\text{GeO}_2 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal (azul).....	69
Figura 43. Espectros de absorção na região do infravermelho com atribuição das bandas dos nanocompósito 70Ge-30Nb dopados com (A) $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e (B) $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, sem tratamento térmico (STT) e calcinados a 700, 900 e 1100 °C por 3 h.	70
Figura 44. Espectros de emissão de conversão ascendente dos nanocompósitos 70Ge-30Nb: $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ calcinado a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h, sob excitação a 980 nm.	71
Figura 45. Diagrama de níveis de energia de íons Ho^{3+} , Yb^{3+} e mecanismos de excitação/emissão sob irradiação a 980 nm.....	72
Figura 46. Diagramas de cromaticidade CIE 1931 dos nanocompósitos 70Ge-30Nb: $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ calcinados a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h. A seta (\rightarrow) indica o aumento da potência de excitação (P).	73
Figura 47. Gráficos log-log da área de emissão integrada vs. potência para os nanocompósitos 70Ge-30Nb codopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tratados termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 h, das regiões (A) verde (540 nm), (B) vermelho (650 nm) e (C) Infravermelho (755 nm).	74
Figura 48. Espectros de excitação dos nanocompósitos 70Ge-30Nb codopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ calcinados a 700, 900 e 1100°C com emissão em: (A) 980 e (B)1200 nm.	75
Figura 49. Espectros de emissão no infravermelho dos nanocompósitos 70Ge-30Nb: $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ calcinados a 700, 900 e 1100°C sob excitação em: (A) 250, (B) 450, (C) 539, (D) 643 e (E) 980 nm.	76
Figura 50. Diagrama de níveis de energia de íons Ho^{3+} , Yb^{3+} com emissão na região do infravermelho após excitação.	77
Figura 51. Espectros de emissão de conversão ascendente dos nanocompósitos 70Ge-30Nb: $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tratado termicamente a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h, sob excitação a 980 nm.	78
Figura 52. Diagrama de níveis de energia de íons Tm^{3+} , Yb^{3+} e mecanismos de excitação/emissão sob irradiação a 980 nm.....	79
Figura 53. Diagramas de cromaticidade CIE 1931 dos nanocompósitos 70Ge-30Nb codopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ calcinados a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h. A seta (\rightarrow) indica o aumento da potência de excitação (P).	79
Figura 54. Gráficos log-log da área de emissão integrada vs. potência para os nanocompósitos 70Ge-30Nb codopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tratados termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 h, das regiões (A) azul (475nm) e (B) vermelho (650 nm).	80
Figura 55. Espectros de excitação dos nanocompósitos 70Ge-30Nb codopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ calcinados a 700, 900 e 1100°C com emissão em: (A) 980, (B)1200 e 1484 nm.....	81

- Figura 56.** Espectros de emissão no infravermelho dos nanocompósitos 70Ge-30Nb:Tm³⁺/Yb³⁺ calcinados a 700, 900 e 1100°C sob excitação em: (A) 250, (B) 470, (C) 685 e (D) 980 nm. 82
- Figura 57.** Diagrama de níveis de energia de íons Tm³⁺, Yb³⁺ com emissão na região do infravermelho após excitação. 83
- Figura 58.** (A) Difratogramas dos nanocompósitos 70Ge-30Nb tridopados com Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados a 700, 900 e 1100 °C por 3 h com padrões do GeO₂ trigonal (vermelho) e do GeO₂.9Nb₂O₅ tetragonal (azul). (B) Cella unitária de GeO₂ trigonal. (C) Cella unitária de GeO₂.9Nb₂O₅ tetragonal. 85
- Figura 59.** Imagens de MET dos nanocompósitos 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinado a (A) 900 e (B) 1100°C. 86
- Figura 60.** Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho para o nanocompósito 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ sem tratamento térmico (STT) e calcinados a 700, 900 e 1100 °C por 3 h. 87
- Figura 61.** Curvas TG, DTG e DSC do nanocompósito de 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ 88
- Figura 62.** Espectros de emissão de conversão ascendente dos nanocompósitos 70Ge-30Nb tridopados com Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ tratado termicamente a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h, sob excitação a 980 nm. 89
- Figura 63.** Diagramas de cromaticidade CIE 1931 dos nanocompósitos 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h. A seta (→) indica o aumento da potência de excitação (P). 90
- Figura 64.** Diagrama de níveis de energia de íons Ho³⁺, Yb³⁺ e Tm³⁺ e mecanismos de excitação/emissão para emissões na região do visível após irradiação a 980 nm. 91
- Figura 65.** Gráficos log-log da área de emissão integrada vs. potência para os nanocompósitos 70Ge-30Nb tridopados com Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ tratados termicamente a (A) 900 °C e (B) 1100 °C por 3 h. 92
- Figura 66.** Espectros de emissão dos nanocompósitos 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ tratados termicamente a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h, sob excitação UV. 93
- Figura 67.** Diagrama dos níveis de energia dos íons Ho³⁺ e Tm³⁺ e mecanismos de excitação/emissão nas regiões de UV (245 a 280 nm) e visível. 94
- Figura 68.** Diagramas de cromaticidade CIE 1931 do nanocompósito 70Ge-30:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h. A seta (→) indica o aumento do comprimento de onda de excitação (λ_{exc}). 95
- Figura 69.** Espectros de emissão resolvidos no tempo do nanocompósito 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ tratados termicamente a 1100 °C por 3 h, após excitação a 260 nm. 96
- Figura 70.** Espectro de excitação no infravermelho dos nanocompósitos 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados a 700, 900 e 1100°C com emissão em: (A) 980, (B) 1200 e (C) 1487 nm. 99

- Figura 71.** Espectro de emissão no infravermelho dos nanocompósitos 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados a 700, 900 e 1100 °C sob excitação em: (A) 250, (B) 486, (C) 536 e (D) 975 nm. 100
- Figura 72.** Difrátogramas dos nanocompósitos 5,3Ge-94,7Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados por 3h nas temperaturas de: (A) 700 °C com padrão da estrutura cristalina do Nb₂O₅ ortorrômbico (laranja); (B) 900 e 1100 °C com padrão da estrutura cristalina do GeO₂.9Nb₂O₅ tetragonal (azul), e estruturas cristalinas : (C) Nb₂O₅ ortorrômbico e (D) GeO₂.9Nb₂O₅ tetragonal..... 103
- Figura 73.** Espectro de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos 5,4Ge-94,7Nb dopado com Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ sem tratamento térmico e tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C. 104
- Figura 74.** Espectros de emissão de conversão ascendente dos nanocompósitos 5,3Ge-94,7Nb tridopados com Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ tratados termicamente a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h, sob excitação a 980 nm..... 105
- Figura 75.** Diagramas de cromaticidade CIE 1931 do nanocompósito 5,3Ge-94,7Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados a (A) 700, (B) 900 ou (C) 1100 °C por 3 h. A seta (→) indica o aumento da potência de excitação (P)..... 106
- Figura 76.** Gráficos log-log da área de emissão integrada vs. potência para os nanocompósitos 5,3Ge-94,7Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados a 700, 900 e 1100 °C por 3h, com número de fótons na região do (A) verde e (B) vermelho..... 107
- Figura 77.** Espectro de excitação no infravermelho dos nanocompósitos 5,3Ge-94,7Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados a 700, 900 e 1100 °C com emissão em: (A) 980, (B) 1200, (C) 1484 nm 107
- Figura 78.** Espectro de emissão no infravermelho dos nanocompósitos 5,3Ge-94,7Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados a 700, 900 e 1100 °C sob excitação em: (A) 360, (B) 450, (C) 540 e (D) 975 nm. 109
- Figura 79.** (A) Difrátogramas e micrografias dos nanocompósitos 5,3Ge-94,7Nb:Eu³⁺ tratado termicamente a (B) 700, (C) 900 e (D) 1100 °C. Com padrão da estrutura cristalina do Nb₂O₅ ortorrômbico (laranja); e padrão da estrutura cristalina do GeO₂.9Nb₂O₅ tetragonal (azul).. 111
- Figura 80.** Espectro de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos 5,4Ge-94,7Nb dopado com Eu³⁺ sem tratamento térmico e tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C. 112
- Figura 81.** Curvas TG, DTG e DSC do nanocompósito de 5,4Ge-94,7Nb:Eu³⁺ 113
- Figura 82.** (A) Espectro de excitação 5,3Ge-94,7Nb:Eu³⁺ calcinado a 700, 900, e 1100 °C com emissão fixada em 612 nm e (B) diagrama parciais de níveis de energia para íons Eu³⁺. 114
- Figura 83.** Espectro de emissão 5,3Ge-94,7Nb:Eu³⁺ calcinado a 700, 900, e 1100 °C com excitação em (A) 263, (B) 394 e (C) 465 nm. 115
- Figura 84.** Curvas exponenciais de decaimento de emissão do estado excitado ⁵D₀ dos íons Eu³⁺ com excitações: (A) matriz (263 nm), (B) ⁷F₀→⁵L₆ (394 nm), (C) ⁷F₀→⁵D₂ (465 nm) monitorando a emissão na transição ⁵D₀→⁷F₂. 118

Figura 85. Curvas de decaimento de emissão do estado excitado 5D_0 dos íons Eu^{3+} com excitações: (A) matriz (263 nm), (B) $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (394 nm), (C) $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (465 nm) monitorando a emissão na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	118
Figura 86. Guiamento da luz pelo interior da fibra óptica.	123
Figura 87. Difratoogramas e imagens de microscopia do xerogel de $70Si-30Nb:Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ calcinado a $900\text{ }^\circ C$	126
Figura 88. Espectros de absorção na região do infravermelho do xerogel de $70Si-30Nb:Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ tratado termicamente a $900\text{ }^\circ C$	127
Figura 89. (A) Espectro de conversão ascendente de energia sob excitação a 980 nm e (B) diagrama de cromaticidade CIE 1931 do nanocompósito $70Si-30Nb$ tridopado com $Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ tratado termicamente a $900\text{ }^\circ C$	127
Figura 90. Gráficos log-log da área de emissão integrada vs. potência para o nanocompósito $70Si-30Nb:Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ calcinado a $900\text{ }^\circ C$	128
Figura 91. Espectros de excitação com emissão em 980 e 1200 nm do nanocompósito $70Si-30Nb$ tridopado com $Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ tratado termicamente a $900\text{ }^\circ C$	129
Figura 92. Espectros de Emissão do nanocompósito $70Si-30Nb:Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ tratado termicamente a $900\text{ }^\circ C$ sob excitação em 324, 452, 470, 484, 537, 643, 694 e 980 nm.	129
Figura 93. Espectros de reflectância especular em dependência do número de camadas depositadas do filme $70Si-30Nb$ tridopado com $Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ depositado no substrato de Si(100) e densificados a $900\text{ }^\circ C$	130
Figura 94. Espessura em função do número de camadas do filme $70Si-30Nb:Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ depositadas no substrato de Si(100) densificado a $900\text{ }^\circ C$	131
Figura 95. Espectros M-line do guia de onda planar $70Si-30Nb:Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ recém preparado nos comprimentos de onda (A)532 e (B)632,8 nm.	131
Figura 96. Índice de refração em função do tempo de densificação a $900\text{ }^\circ C$ do guia de onda $70Si-30Nb$ tridopado com $Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ em 632,8 nm.....	133
Figura 97. Porosidade em função do tempo de densificação a $900\text{ }^\circ C$ do guia de onda $70Si-30Nb:Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ em 632,8 nm.	133
Figura 98. Perfis dos índices de refração em função da profundidade do guia de onda planar $70Si-30Nb$ tridopado com $Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ para o laser de 632,8 nm (A) sem densificar (recém preparado, 0 min) e densificados (128 min).	134
Figura 99. Perfis do campo elétrico ao quadrado do guia de onda $70Si-30Nb:Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ densificado a 32 min no comprimento de onda de 632,8 nm para o modo (A) TE_0 e (B) TM_0	135
Figura 100. Curvas de dispersão de Cauchy do guia de onda $70Si-30Nb:Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ recém preparado (0 min) e após densificação (32 min) a $900\text{ }^\circ C$ nos modos (A) TE e (B) TM.	136

Índice de Tabelas

Tabela 1. Materiais dopados com íons terras raras com emissão na região de luz branca.	xii
Tabela 2. Materiais dopados com íons terras raras com emissão na região o infravermelho próximo nas bandas de telecomunicações.	xv
Tabela 3. Abundância dos elementos Lantanídeos.	37
Tabela 4. Nomes e composição química de alguns minerais contendo elementos de terras raras.	37
Tabela 5. Configurações eletrônicas mais comuns para dos elementos terras raras.	39
Tabela 6. Ligantes comuns utilizados no processo de síntese sol-gel.	62
Tabela 7. Proporção em mol (%) dos precursores utilizados para as sínteses dos nanocompósitos e suas temperaturas de tratamento térmico.	65
Tabela 8. Bandas de absorção na região do infravermelho e suas atribuições.	87
Tabela 9. Coordenadas de cromaticidade CIE 1931 e valores CCT do nanocompósito 70Ge-30Nb tridopados $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ tratados termicamente a 900 °C, sob excitação a 980 nm.	97
Tabela 10. Coordenadas de cromaticidade CIE 1931 e valores CCT do nanocompósito 70Ge-30Nb ₂ : $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ calcinado a 1100 °C, sob excitação de 245 a 280 nm.	98
Tabela 11. Razão de intensidade das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ para o nanocompósito 5,3Ge-94,7Nb:Eu ³⁺ calcinada a 700, 900 e 1100 °C após excitação em 394 e 463 nm.	118
Tabela 12. Valores de tempos de vida médios ($\tau_{1/e}$), τ_1 e τ_2 do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ com excitações na matriz (263 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394 nm) e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (463 nm) monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	119
Tabela 13. Bandas espectrais utilizadas em telecomunicações por fibras ópticas.	124
Tabela 14. Número de modos guiados, índice de refração (n) e espessura do guia de onda planar 70Si-30Nb tridopado com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ após diferentes tempos de densificação a 900, nos comprimentos de onda de 532; 632,8 e 1538 nm.	132
Tabela 15. Confinamento da luz guiada para o guia de onda 70Si-30Nb: $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ densificado a 900 °C a 32 min para os modos TE ₀ e TM ₀	135

Apresentação

A evolução das tecnologias da informação e da internet, assim como os computadores, smartphones, terminais digitais móveis e televisores estão desempenhando funções cada vez mais importantes na vida moderna. Diversas pessoas matem o olhar em dispositivos com luz branca de fundo a base de LEDs por mais de 10 h/dia, chegando a um total de 3000 h/ano (REN et al., 2015).

Neste mesmo sentido, cada vez mais as atividades humanas estão confinadas a ambientes internos, vulneráveis à influência de várias fontes de emissão de luz branca, incluindo LEDs como parte de produtos de iluminação de nova geração. Como uma característica importante, a luz branca afeta a saúde e o bem-estar humano. A utilização de tecnologia moderna de controle de iluminação para fornecer suficientemente conforto psicológico e fisiológico aos seres humanos é um meio importante para melhorar seu bem-estar (XIAO; CAI; LI, 2021).

Com a evolução dos meios de iluminação, as lâmpadas incandescentes e de halogênios, por apresentarem menor vida útil e eficiência, e alto consumo de energia foram substituídas pelas lâmpadas fluorescentes. Devido à grande preocupação ambiental com relação ao mercúrio na composição das lâmpadas fluorescentes, estas estão sendo substituídas pelos LEDs, por não apresentarem elementos nocivos em sua composição, além de terem uma grande eficiência luminosa, menor consumo de energia e vida útil de longa duração (BAI et al., 2014; BAO et al., 2019; ROUD et al., 2019), estas informações podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1. Comparação entre as propriedades das lâmpadas comerciais

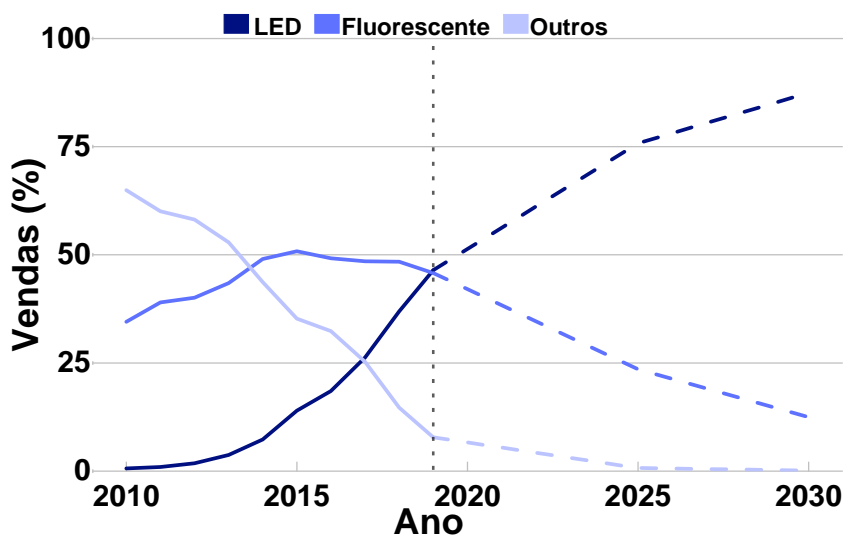
	Incandescente	Halogêneo	Fluorescente	LED
● Brilho (Lumens)	840	700	870	800
● Brilho Total Instantâneo	Sim	Sim	Não	Sim
● Vida Útil (Anos)*	0,9	0,9	11	13,1
● Uso de Energia (Watts)	60	43	13	9
● Temperatura de Cor (K)	2700	2700	2700	2700
● Contém Mercúrio	Não	Não	Sim	Não
● Custo Médio por Lâmpada (\$)	1	2	2	≤6

*Baseado em 3 horas de uso por dia

Fonte: Apadtado de GE Lighting, 2022.

A *International Energy Agency* (2020), fornece dados de vendas de iluminação mundial referente ao ano de 2020, observados na Figura 2. As vendas de LEDs atingiram um marco crítico em 2019 com 46% das vendas mundiais, ficando na mesma faixa de venda das lâmpadas fluorescentes. Com os baixos custos e o avanço da implantação de LEDs em residências e comércios, as vendas nos próximos anos irão exceder as lâmpadas fluorescentes.

Figura 2. Vendas de iluminação mundial com projeção até 2030.

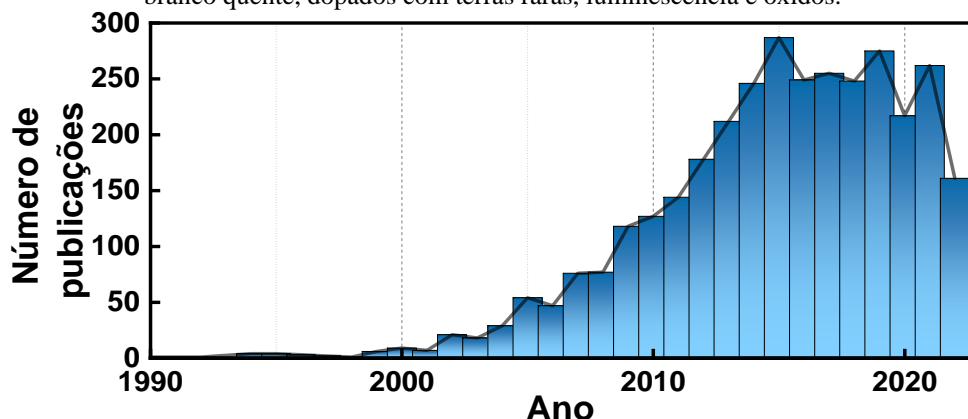


Fonte: Adaptado de International Energy Agency, 2020.

Estima-se que em 2030, com crescimento robusto e contínuo, os LEDs representem cerca de 87% das vendas mundiais, enquanto as lâmpadas fluorescentes terão uma diminuição drástica com apenas 12% das vendas mundiais. No entanto, para outros produtos, como as lâmpadas incandescentes e de halogênios há a previsão de queda nas vendas, atingindo o valor das vendas em 0,10% até 2030.

Deste modo, o desenvolvimento de novos materiais com emissão de luz branca tem tomado considerado interesse pela comunidade científica. Tendo em vista a obtenção de novos materiais que tenham um menor custo e maior vida útil comparados aos existentes, que melhorem a qualidade de vida das pessoas, e até mesmo, que supram a necessidade de problemas futuros pelos seus estudos. A Figura 3 apresenta a quantidade de publicações por ano desde 1994 a 2022, utilizando como busca as palavras-chave: *Luz branca, branco frio, branco quente, dopados com terras raras, luminescência e óxidos*. É possível observar a crescente quantidade de publicações com o passar dos anos, indicando ser um tema em constante desenvolvimento em pesquisas científicas.

Figura 3. Publicações ao longo dos anos utilizando como buscas as palavras-chave: luz branca, branco frio, branco quente, dopados com terras raras, luminescência e óxidos.



Fonte: Adaptado de SciFinder[®], 2022.

A Tabela 1, apresenta alguns diferentes materiais dopados com íons terras raras com emissão na região luz branca encontrados na literatura.

Tabela 1. Materiais dopados com íons terras raras com emissão na região de luz branca.

Composição	Excitação (nm)	Tipo de Branco	Referências
BaO-ZnF ₂ -K ₂ O-SiO ₂ -B ₂ O ₃ : Dy ³⁺ /Er ³⁺ /Sm ³⁺	348, 374, 379 e 400	Frio	(JOSE et al., 2021)
Ca _{0.7} La _{0.2} TiO ₃ : Dy ³⁺	388	Frio	(FU; TIAN, 2020)
Ca _{0.7} La _{0.2} TiO ₃ : Sm ³⁺	404	Quente	
CaSrAl ₂ SiO ₇ :Dy ³⁺	350	Frio	(SEHRAWAT et al., 2020)
Li ₂ CO ₃ -LiF-B ₂ O ₃ -ZnO: Tb ³⁺ , Eu ³⁺	375	Quente	(VIJAYALAKSHMI; KUMAR; HWANG, 2020)
BaO-Ga ₂ O ₃ -GeO ₂ : Ce ³⁺ , Dy ³⁺	370	Frio	(KUWIK et al., 2019)
CaWO ₄ :Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Dy ³⁺	378	Frio/Quente	(BARBOSA et al., 2017)
TeO ₂ -ZnO: Er ³⁺ , Yb ³⁺ , Tm ³⁺	980	Quente	(RIVERA et al., 2017)
BaSrY ₄ O ₈ :Dy ³⁺	350	Frio	(SHEORAN et al., 2021)
BaO-Ga ₂ O ₃ -GeO ₂ : Dy ³⁺ , Tm ³⁺	360	Quente	(SOŁTYS et al., 2019)
Li ₂ O-LiF-B ₂ O ₃ -ZnO: Er ³⁺ /Yb ³⁺	980	Frio	(VIJAYALAKSHMI et al., 2017)
YNbO ₄ : Er ³⁺ /Yb ³⁺ /Tm ³⁺	808	Quente	(DO CARMO et al., 2019)

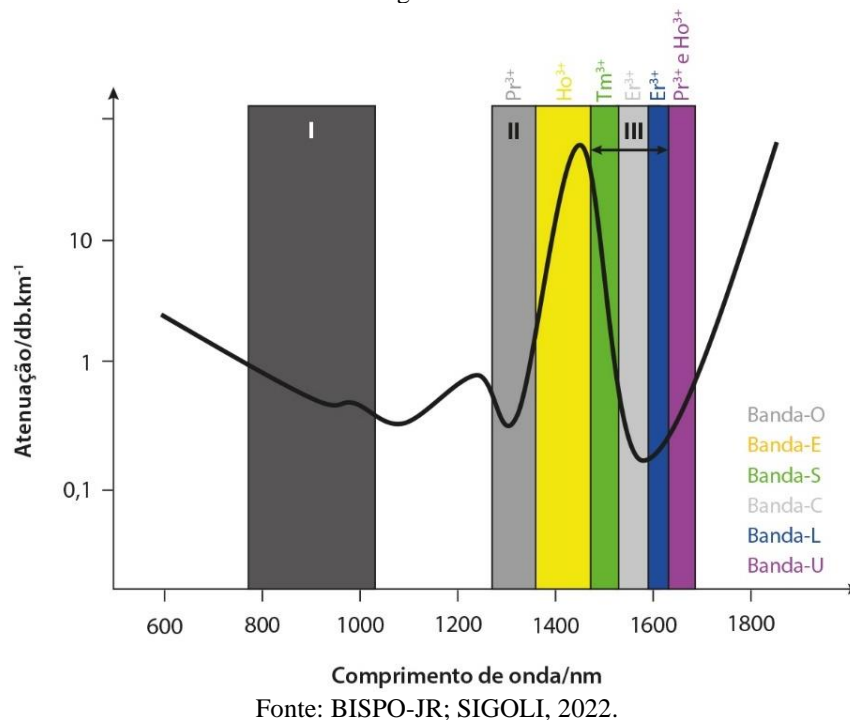
Com base no sistema RGB (Red-Green-Blue), a luz branca também pode ser gerada por excitação na região ultravioleta ou do infravermelho próximo, via incorporação de íons de terras raras em hospedeiros inorgânicos na forma de filme fino, óxidos em pó e vidros. No que diz respeito à iluminação de estado sólido, os óxidos têm sido amplamente explorados como matrizes para materiais luminescentes por apresentarem, diferentes energias de fônon, amplo

bandgap, serem fáceis de sintetizar e manusear, e apresentarem alta estabilidade estrutural e térmica (GUPTA et al., 2020).

A luz branca pode apresentar em diferentes tipos, sendo o branco frio utilizado em iluminação externa e o branco quente utilizado em iluminação interna (mais informações sobre tipos de branco serão apresentadas na introdução deste trabalho). Logo, obter um material que emita os diferentes tipos de branco é fundamental para futuras e diversas aplicações.

No que diz respeito a região do infravermelho, os amplificadores ópticos, vem sendo muito utilizados e introduzidos em sistemas de transmissão comerciais há quase trinta anos, mudando consideravelmente a arquitetura de sistemas e redes de longa distância. Atualmente, amplificadores de fibra dopada com érbio (EDFAs) que suportam transmissão de sinal na região atenuação em fibras ópticas em 1550 nm com uma largura de banda de aproximadamente 35 nm são usados comercialmente. Esta banda de comprimento de onda é normalmente chamada de banda convencional (banda C, 1530 a 1565 nm) em telecomunicações, como observado na (RAPP; EISELT, 2022). A Figura 4 apresenta as janelas de transmissão de telecomunicações e região de baixa atenuação de sinal em fibra óptica de SiO₂.

Figura 4. Regiões de atenuação de fibra óptica à base de SiO₂, janelas de transmissão (I, II e III) com possíveis emissões de alguns íons terras raras.

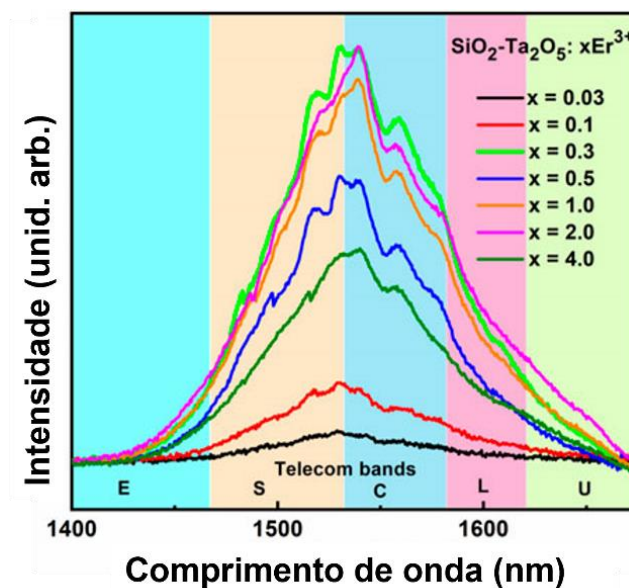


O tráfego global de internet cresceu muito nos últimos anos, por exemplo, até 2023 as previsões apontam 5,3 bilhões de usuários, 29,3 bilhões de dispositivos em rede, 14,7 bilhões de conexões de máquina a máquina e velocidades globais de banda larga fixa chegarão a 110,4

Mbps. Devido ao Home office, aulas online, serviços de streaming, e-commerce, delivery, plataformas de mídia social, jogos e assim por diante impulsionaram o consumo global de internet (LIMA et al., 2022).

Novas aplicações móveis com a introdução do padrão de tecnologia de quinta geração (5G) para redes celulares de banda larga darão um impulso adicional ao crescimento contínuo da demanda de tráfego na rede. Uma vez que a capacidade oferecida por esta chamada banda C está, entretanto, quase totalmente esgotada, espera-se que as tecnologias atualmente utilizadas não sejam mais capazes de responder ao aumento da procura. Considerando que a banda de comprimento de onda longo (banda L, 1565 a 1625 nm) ainda pode ser coberta por EDFAs, novas tecnologias de amplificador precisam ser consideradas para o uso de bandas de comprimento de ondas adicionais (RAPP; EISELT, 2022). A Figura 5 mostra o espectro de emissão de materiais à base de $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopado com Er^{3+} , que contribuem para grande parte das bandas de telecomunicações.

Figura 5. Espectro de emissão do nanocompósito $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{:Er}^{3+}$ tratado termicamente a 1100 °C por 8 horas sob excitação em 980 nm.



Fonte: LIMA et al., 2022.

A Tabela 2 mostra estudo de diversos materiais dopados com diferentes íons terras raras encontrados na literatura que apresentam emissão que contribuem para uma larga faixa em possíveis aplicações nas bandas de telecomunicações com emissões na região de 1400 a 1700 nm.

Tabela 2. Materiais dopados com íons terras raras com emissão na região do infravermelho próximo nas bandas de telecomunicações.

Composição	Dopagem	Excitação (nm)	Referências
GeO ₂ -PbO	Tm ³⁺	808	(MARTINS et al., 2019)
Bi ₂ O ₃ -GeO ₂			
GeO ₂ -Nb ₂ O ₅ -K ₂ O	Er ³⁺ /Yb ³⁺	520	(MARCONDES et al., 2019)
TeO ₂ -GeO ₂	Er ³⁺ /Tm ³⁺	805	(PEPE et al., 2019)
SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Na ₂ CO ₃ -NaF-CaF ₂	Er ³⁺	980	(RAJESH et al., 2020)
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -BaF ₂ -LaF ₃ -TiO ₂ -Bi ₂ O ₃	Nd ³⁺	808	(DAN et al., 2018)
P ₂ O ₅ -K ₂ O-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -BaO-PbO-La ₂ O ₃ -Gd ₂ O ₃	Er ³⁺ /Yb ³⁺	976	(PUGLIESE et al., 2020)
BaO-Ga ₂ O ₃ -GeO ₂	Pr ³⁺	445	(SOLTYS et al., 2018)
SiO ₂ -Ta ₂ O ₅	Er ³⁺ /Yb ³⁺ /Tm ³⁺	808/980	(LIMA et al., 2022)
	Er ³⁺ /Yb ³⁺ /Nd ³⁺		
	Er ³⁺ /Nd ³⁺ /Tm ³⁺		
TeO ₂ -ZnO-WO ₃ -Bi ₂ O ₃	Ho ³⁺ /Nd ³⁺ /Tm ³⁺	808	(DING et al., 2022)

Este trabalho apresenta estudos estruturais, morfológicos e espectroscópicos (de estudos de emissões na região do visível e infravermelho) de amostras na forma de pó à base de GeO₂-Nb₂O₅ (na proporção de 70Ge:30Nb e 5,3Ge:30Nb) dopados com Ho³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺ e Eu³⁺ tratadas termicamente a 700, 900 e 1100 °C. Na parte dos resultados (Capítulo 4), o trabalho traz discussões divididas em 4 seções, dos seguintes resultados:

- ↪ Seção 4.1 – Sistemas à base de 70Ge-30Nb dopados com Ho³⁺/Yb³⁺ e Tm³⁺/Yb³⁺ tratados termicamente a diferentes temperaturas de tratamento
- ↪ Seção 4.2 – Sistemas à base de 70Ge30Nb tridopados com Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ tratados termicamente a diferentes temperaturas de tratamento.
- ↪ Seção 4.3 – Sistemas à base de 5,3Ge-94,7Nb tridopados com Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ tratados termicamente a diferentes temperaturas de tratamento.
- ↪ Seção 4.4 – Sistemas à base de 5,3Ge-94,7Nb dopados com Eu³⁺ tratados termicamente a diferentes temperaturas de tratamento.

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1. A evolução dos meios de iluminação

A única fonte de iluminação dos homens primitivos era por meio do sol, gerando várias limitações de atividades, que não poderiam ser desenvolvidas durante a noite e até mesmo implicando em sua segurança. Após a habilidade de manipulação do fogo, no período Neolítico, as fogueiras surgiram com a alimentação do fogo com galhos secos de árvores e gramas, sendo uma das primeiras tentativas se obter uma fonte de iluminação além do sol.

O transporte do fogo de um local para outro, foi possível com a utilização das primeiras tochas, facilitando e melhorando a qualidade de vida e desenvolvimento dos homens primitivos, na caça, no preparo de alimentos e até mesmo espantando animais selvagens, garantindo sua proteção. Deste modo, surgiu o anseio de prolongar a iluminação após o pôr do sol, em uma necessidade de manipular fontes de luz artificiais. (KHANNA, 2014).

Com o desenvolvimento das civilizações, a procura por sistemas de iluminação artificial continuou crescente. Por volta de 2500 a.C. em Ur, antiga cidade no sul da Mesopotâmia, evidências demonstram a utilização de óleo em lamparinas, produzidos a partir de azeitonas e sementes, sendo amplamente utilizado para iluminação. As lamparinas eram constituídas por um pequeno recipiente com pavio de fio torcido ou folhas de junco, o óleo era introduzido em seu interior e quando queimado, gerava luz. Registros de lâmpadas feitas de rocha, terracota (Figura 6), metal e até mesmo conchas foram encontradas em todo o mundo antigo (DILAURA, 2008).

Figura 6. Lamparinas de terracota a óleo utilizadas para iluminação pelas civilizações antigas.



Fonte: Science & Society Picture Library, 2022.

A utilização do sebo, gordura animal processada e purificada, ocorreu inicialmente no Egito Antigo, sua aplicação foi voltada para a produção de velas utilizando caules de junco recobertos por sebo, que quando secos, iluminava. Posteriormente, a modernização dessas

velas, aconteceu com os romanos no século I d. C., que eram confeccionadas com um pequeno pavio envolto de uma espessa camada de sebo elaborada à mão. Ainda que as ceras também fossem usadas para a produção de velas pelos romanos, a sua utilização era quase exclusivamente para fins litúrgicos, tornando muito caras para iluminação comum (DILAURA, 2008).

A procura por melhores fontes de luz artificial aumentou com a expansão econômica europeia no século XVIII. Patentes e competições para lâmpadas melhoradas, aumentaram aceleradamente no final do século devido às pesquisas europeias na área da química pneumática que estavam prestes a revolucionar os combustíveis de iluminação.

Em 1780, Aimé Argand desenvolveu seu projeto revolucionário de lâmpada, a chamada lâmpada a óleo Argand contendo um pavio tubular cercado por uma chaminé de vidro. O ar próximo ao pavio fornecia somente a quantidade de oxigênio necessária para garantir a combustão completa da chama criada pela chaminé cuidadosamente projetada. Deste modo, a luz gerada tinha uma luminosidade mais eficiente do que as lamparinas a óleo, existentes até o momento, devido a esse feito recebeu uma patente inglesa da criação em 1784 (ISENSTADT, 2018; KHANNA, 2014; SANDWELL, 2018). A Figura 7 mostra a representação da lâmpada a óleo de Argand em uma pintura de 1822.

Figura 7. Lâmpada a óleo de Argand ilustrada em retrato pelo pintor Charles Wilson Peale em 1822. Óleo sob tela 62,23 x 91,44 cm.



Fonte: Shelburne Museum, 2022.

Existem registros chineses (347 d.C.) que descrevem a captura de gás de “poços de incêndio” sendo canalizados por tubos de bambu ocos para o interior das casas para iluminação e aquecimento. A incorporação da iluminação industrial a gás substituiu séculos da utilização

de iluminação a velas e lamparinas escassas de alto custo, uma vela de sebo por noite poderia custar por volta de 5% do salário médio de trabalho.

Pouco tempo depois, em 1798, o engenheiro francês Phillipe Lebon desenvolve um dos primeiros sistemas completos de aquecimento doméstico e sistema de iluminação a gás, denominado “Thermolamp”, representação apresentada na Figura 8. A Empresa Gas Light and Coke Company (GLCC) fundada em 1812, foi a primeira empresa pública de fornecimento de iluminação a gás, que cavou ruas para colocar tubulações, atendendo clientes em Westminster um ano após sua fundação (BERTENSHAW, 2020).

Figura 8. Ilustração de Phillipe Lebon e o sistema de iluminação a gás em seu laboratório em Paris no ano de 1786. Cartão comercial da empresa Liebig Company de 1921.



Fonte: Getty Images, 2022.

Em 1826, todas as grandes cidades do Reino Unido possuíam sistemas de iluminação a gás. Com a tecnologia britânica bem desenvolvida, a iluminação a gás foi então exportada para a Europa continental, que primeiro iluminou Berlim a gás em 1826. Na América, a primeira iluminação a gás instalada foi em 1816 na cidade de Baltimore e posteriormente em Nova York em 1853 com cerca de 396 mil quilômetros de redes de gás (BERTENSHAW, 2020).

A história da iluminação tem dois grandes momentos importantes. Um antes do surgimento da eletricidade, que foi toda a breve história apresentada até o momento, na tentativa de desenvolver um sistema de iluminação artificial, passando pela utilização do fogo, lâmpadas a óleo, as velas de sebo, chegando ao primeiro sistema de iluminação a gás. Além, de outro momento importante após o surgimento da eletricidade, com o desenvolvimento e aprimoramento de sistemas de iluminação artificiais eficientes, passando pela criação das

lâmpadas incandescentes, de vapor de mercúrio, a base de halogênios, fluorescentes compactas até os populares LEDs que conhecemos e utilizamos atualmente.

Paris, comumente chamada cidade das luzes, está diretamente ligada à abundante iluminação a gás, que proliferou a partir das décadas de 1840 a 1850. A capital francesa foi uma das primeiras cidades do mundo a experimentar uma das mais novas formas tecnológicas de iluminação pública, a iluminação de arco elétrico (CLAYSON, 2016).

Em 1876, o russo engenheiro elétrico Jablochhoff, cria as primeiras lâmpadas de arco elétrico (velas de Jablochhoff), que consistia em duas hastes de carvão separadas por uma camada de gesso (material fusível e isolante), que funcionava a partir da descarga elétrica gerando a luz. O dispositivo era colocado em um globo fosco para atenuar o brilho potente. A Figura 9 apresenta as lâmpadas de Jablochhoff que foram notavelmente usadas para iluminar a avenida de l'Opéra durante a Exposição Universal de 1878 (NIO, 2020).

A iluminação de arco elétrico ao ar livre impressionou todos com a luz branca radiante iluminando toda a escuridão noturna da cidade. A luz emitida pelo arco elétrico era semelhante à luz do dia e se sobressaía as iluminações a gás, que emitiam uma luz vermelho-alaranjado, crepusculares e fuliginosas em comparação (CLAYSON, 2019).

Figura 9. Cartão postal de 1878 da avenida de l'Opéra na cidade de Paris com lâmpadas Jablochhoff.



Fonte: SIMONOT, 2018.

No ano de 1879, Thomas Edison, pesquisador e empresário americano, inventou e patenteou a lâmpada incandescente, constituída por um filamento de carbono em um bulbo de vidro sob vácuo. Sua invenção foi destaque nos anais da tecnologia de iluminação, visto que,

pela primeira vez, conseguiu produzir luz sem combustão, odor ou fumaça (Figura 10). Em 1897, um eletrólito sólido à base de óxido de cério foi usado como material de filamento por Nernst. Depois disso, filamentos de metais como ósmio, tântalo e tungstênio foram utilizados para aprimorar as lâmpadas incandescente (KHANNA, 2014).

Figura 10. Ilustração de Thomas Edison testando sua invenção, a lâmpada incandescente.



Fonte: Museum of Innovation and Science, 2022.

A importância de Thomas Edison para a luz elétrica é consequência, não somente da invenção da lâmpada incandescente, mas da invenção do primeiro sistema de iluminação elétrica notável, a usina de energia em grande escala, na Pearl Street, no centro de Nova York em 1882. Mesmo nos dias sombrios da Grande Depressão de 1929, a luz elétrica permaneceu como uma promessa constante de progresso material na América (ISENSTADT, 2018; WILLS, 2019).

A primeira lâmpada de vapor de mercúrio que atingiu sucesso satisfatório foi inventada em 1901 e patenteada pelo engenheiro americano Peter Cooper Hewitt, que continha vapor de mercúrio em seu interior de vidro e quando energizada emitiam luz azul-esverdeada. Posteriormente, a lâmpada de vapor de mercúrio foi melhorada pela General Electric (GE) em 1930 (Figura 11), após a diminuição da quantidade de mercúrio iniciou-se uma ampla divulgação deste produto para iluminação geral (AYRES, 2021; LESLIE, 2019; ROSSI, 2019).

Figura 11. Utilização da lâmpada de mercúrio na General Electric.

Fonte: Museum of Innovation and Science, 2022.

Devido às pesquisas anteriores de outros cientistas, Georges Claude, em 1911, cria a primeira lâmpada de Neon. Porém, não tinha função iluminante, mas era usada para sinalização e até hoje é utilizada em sinais publicitários. Em 1920, Arthur Holly Compton (ganhador do Prêmio Nobel de física) desenvolve a lâmpada de vapor de sódio enquanto trabalhava na Westinghouse Lamp Company. Em seguida, as lâmpadas de vapor de sódio foram aperfeiçoadas por Marcello Pirani pela empresa Osram em 1932, e comercializada pela empresa Philips para iluminar grandes áreas na Holanda (ROSSI, 2019).

O desenvolvimento de novos sistemas de iluminação não parou com a invenção de Thomas Edison. Assim sendo, em 1926, Edmund Germer patenteou a lâmpada fluorescente (Figura 12). Que emitia luz branca a partir da fluorescência do material contido nas paredes internas do tubo quando submetidas à irradiação ultravioleta (UV) do vapor de mercúrio após uma descarga de baixa pressão (BISPO-JR, 2019; KHANNA, 2014).

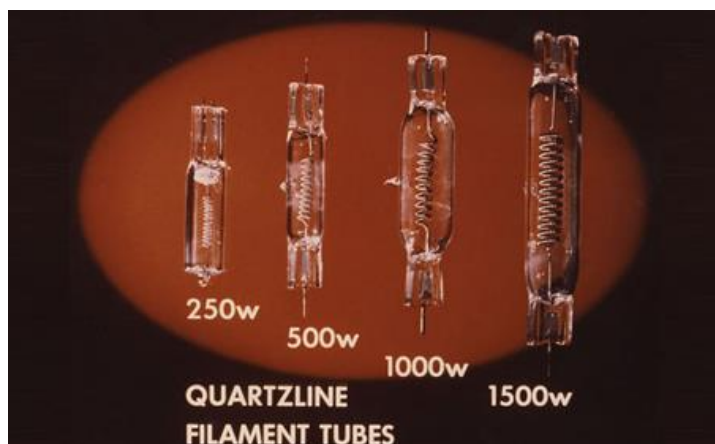
Figura 12. Demonstração da diferença na iluminação emitida por lâmpada revestida com material fluorescente produzida pela GE, a mais intensa, e lâmpada comum da concorrência.



Fonte: History of Innovation, 2022.

Em 1959, Elmer Fridrich e Emmett Wiley patentaram a primeira lâmpada incandescente de tungstênio-halogênio. A incorporação de gases halogênicos permitiu a redeposição de tungstênio que evaporou do filamento de volta para o filamento, em vez do interior do invólucro de vidro. Esse tipo de lâmpada (Figura 13), utilizando halogênios, manteve seu brilho por muito mais tempo sendo aprimorado nos anos depois pelos engenheiros da General Electric (VANDERWERF, 2017).

Figura 13. Lâmpadas de Halogênio de diferentes tamanhos e potências para comercialização da GE.



Fonte: History 1957-1975 | GE, 2022.

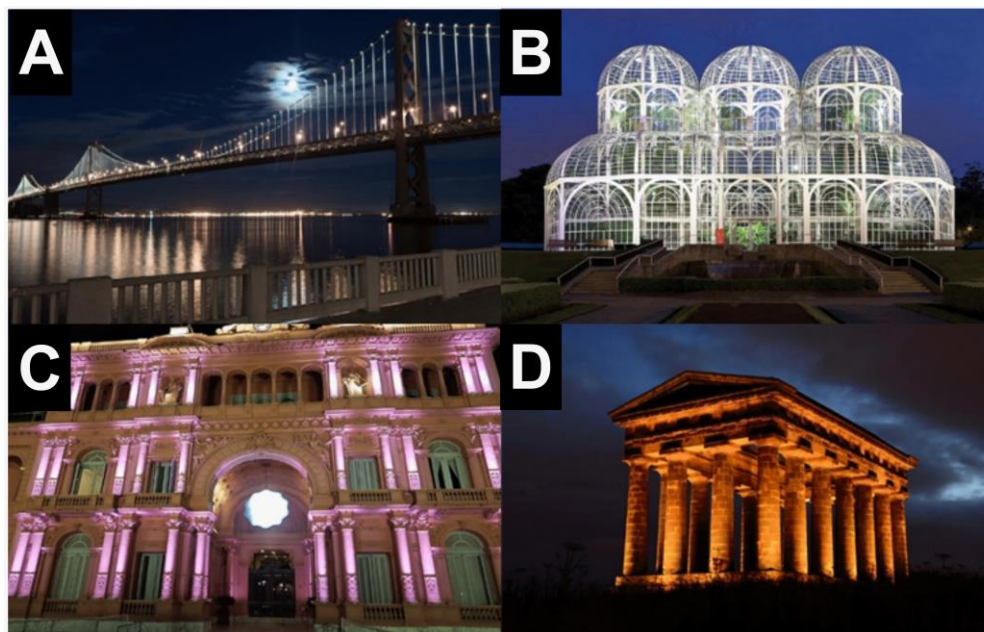
Edward Hammer cria, em 1976, a lâmpada fluorescente compacta (CFL) nos laboratórios de pesquisa da General Electric. A partir dos anos 90, devido ao aumento de eficiência, duração, redução de tamanho, peso e preços das CFL, as vendas no mercado de iluminação residencial começaram a ser afetados, seriamente até então dominado por lâmpadas incandescentes (ROSSI, 2019).

Os primeiros estudos dos Diodos Emissores de Luz (LEDs) começaram em 1907, quando o pesquisador Henry Joseph Round descreveu um fenômeno interessante, após incidir uma pequena voltagem em um cristal de carbeto de silício (SiC) que resultou em uma emissão de luz amarela. Anos depois, em 1962, o primeiro LED emitindo luz vermelho foi desenvolvido por um pesquisador da General Electric, chamado Nick Holonyak Jr., utilizando fosfeto de arseneto de gálio (GaAsP) (KHANNA, 2014).

Entretando, a empresa Nichia Corporation fabricou, em 1995, os primeiros LEDs comerciais de luz branca (WLEDs) composto pela combinação do chip de InGaN com emissão no azul combinado com uma matriz YAG dopado com íons cério (YAG:Ce³⁺) com emissão no amarelo, desta forma gerando a luz branca (XIE; LIU; ZHAO, 2020).

A tecnologia dos LEDs evoluiu rapidamente, com taxas de crescimento impressionantes e são amplamente utilizados muito além das aplicações de iluminação interna. Mas, também estão se tornando cada vez mais populares em aplicações de iluminação externas (Figura 14) e dispositivos de cristal líquido (LCDs) de telas de TV (YAZDAN MEHR et al., 2020).

Figura 14. Monumentos e lugares históricos iluminados por LEDs para se destacarem. (A) Ponte da baía de São Francisco-Oakland em São Francisco, Califórnia, USA. (B) Jardim Botânico em Curitiba, Brasil. (C) Casa Rosada em Buenos Aires, Argentina. (D) Monumento Penshaw em Sunderland, Reino Unido.



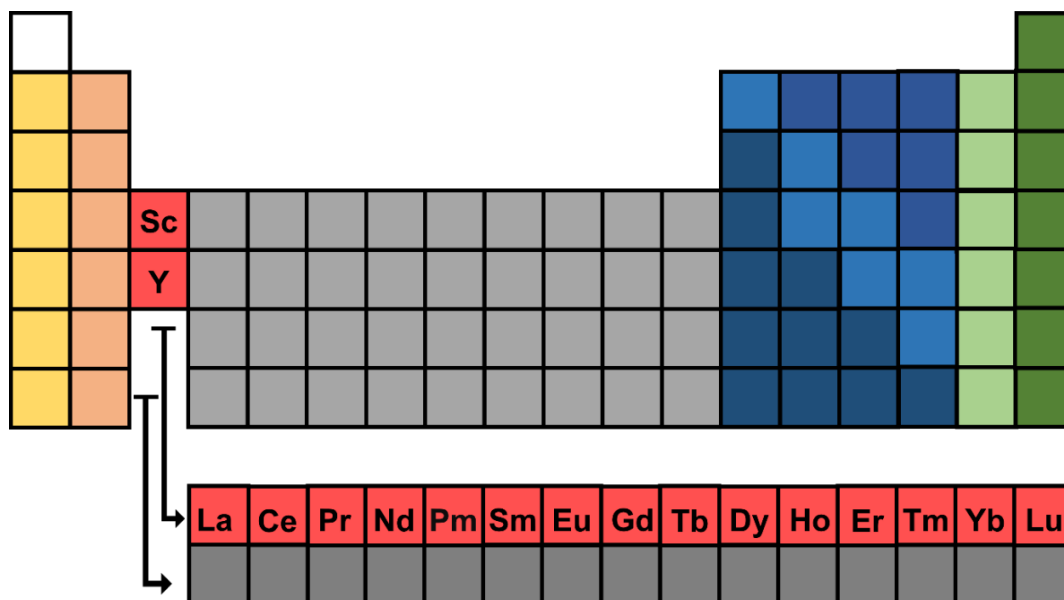
Fonte: Color Kinetics, 2022.

1.2. Terras Raras

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), as Terras Raras compreendem um grupo de 17 elementos químicos, correspondendo a escândio (²¹Sc), ítrio (³⁹Y) e os 15 elementos lantanídeos (⁵⁷La-⁷¹Lu) (SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019).

A nomenclatura da série dos lantanídeos é utilizada para designar os elementos do La ao Lu, e terras raras quando aos lantanídeos (Ln) são inclusos o Sc e o Y (MARTINS; ISOLANI, 2005), a Figura 15 apresenta a série dos elementos terras raras localizadas na tabela periódica.

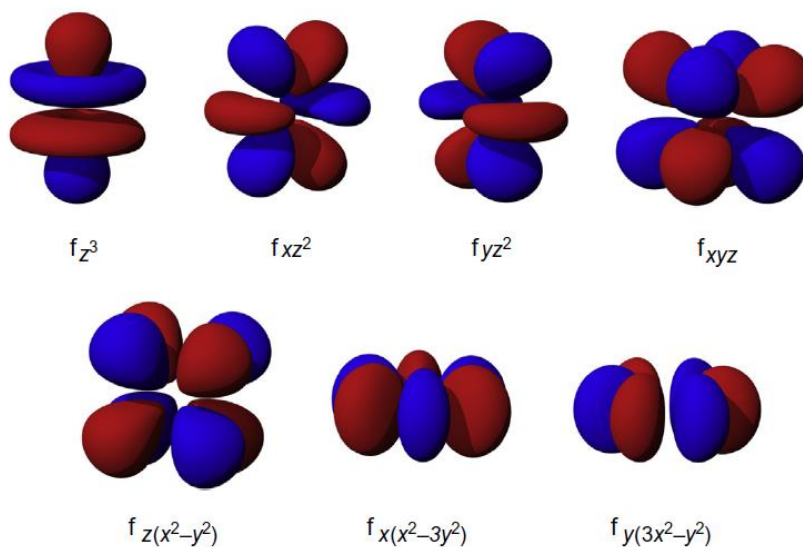
Figura 15. Localização dos elementos terras raras na tabela periódica.



Fonte: Próprio Autor.

Os Lantanídeos em sua forma neutra apresentam a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável dos níveis $4f$ (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Para os íons trivalentes a configuração eletrônica é $4f^n$, sendo n variando de 1 a 14 (MARTINS; ISOLANI, 2005). A Figura 16 mostra os sete orbitais $4f$ apontando em diferentes direções no espaço.

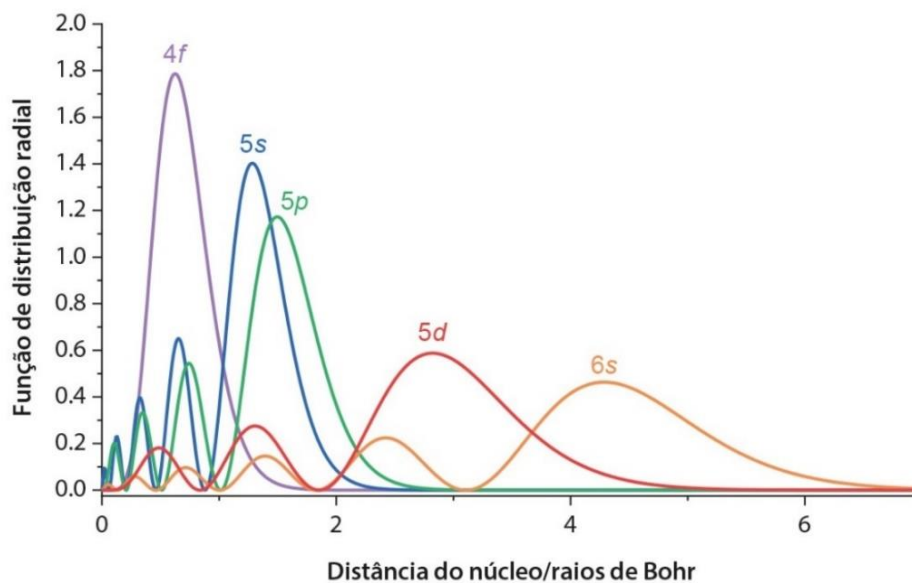
Figura 16. Os sete orbitais $4f$ em diferentes direções no espaciais.



Fonte: LUCAS et al., 2015.

A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[\text{Xe}] 4f^n 5s^n 5p^6 5d^0 \text{ ou } 1 6s^2$ podendo observar que os orbitais $4f$ são protegidos do ambiente químico pelos orbitais $5s$, $5p$ e ainda $5d 6s$ como observado na Figura 17 (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Figura 17. Distribuição radial dos orbitais em relação à distância de seu núcleo.



Fonte: PERELLA; DE SOUZA FILHO, 2022.

Com o crescimento do número atômico ocorre a diminuição progressiva do raio iônico de La^{3+} (1,06 Å) para Lu^{3+} (0,85 Å). Tal fenômeno é conhecido como “contração de lantanídica”, e ocorre quando os elétrons dos orbitais f não protegem os demais elétrons da atração em direção ao núcleo. Em vista disso, permite que suas propriedades químicas e físicas sejam muito semelhantes, sendo capazes de se substituírem na rede cristalina de minerais, ocorrendo isomorfismo (BALARAM, 2019; DUSHYANTHA et al., 2020; ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016).

Apesar da expressão “raras” não ser apropriada à denominação destes elementos, pelo fato de alguns lantanídeos serem mais abundantes do que muitos outros elementos, com exceção do promécio que não ocorre na natureza. Os elementos, túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm) sendo as terras raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) (MARTINS; ISOLANI, 2005). O termo “rara” ainda persiste não por conta da abundância terrestre, mas devido aos tamanhos relativamente próximos que exigem processamentos complexos para separação e purificação (LUKOWIAK et al., 2020). A abundância dos lantanídeos na crosta terrestre e no sistema solar pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3. Abundância dos elementos Lantanídeos.

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Crosta terrestre (ppm)	35	66	9,1	40	0,0	7	2,1	6,1	1,2	4,5	1,3	3,5	0,5	3,1	0,8
Sistema Solar*	4,5	1,2	1,7	8,5	0,0	2,5	1,0	3,3	0,6	3,9	0,9	2,5	0,4	2,4	0,4

*com relação a 10^7 átomos Si

Fonte: COTTON, 2006.

Na natureza, os elementos terras raras não existem individualmente, mas, presentes juntos em vários minerais como constituintes menores ou principais. Ocorrem em uma ampla espécie de mais de 250 minerais que contêm terras raras como constituintes importantes em sua fórmula química e estrutura cristalina. São principalmente silicatos, fluorocarbonatos, óxidos e fosfatos (DOSTAL, 2017), como observado na Tabela 4.

Tabela 4. Nomes e composição química de alguns minerais contendo elementos de terras raras.

Minerais	Composição	Minerais	Composição
Allanita	$(Y, TR, Ca)_2(Al, Fe)_3(SiO_4)_3(OH)$	Kainosita	$Ca_2(Y, TR)_2Si_4O_{12}(CO_3).H_2O$
Apatita	$(Ca, TR)_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$	Monazita	$(TR, Th)PO_4$
Bastnasita	$(TR)(CO_3)F$	Mosandrita	$(Na, Ca)_3Ca_3TR(Ti, Nb, Zr)(Si_2O_7)_2(O, OH, F)_4$
Cerita	$(TR, Ca)_9(Mg, Fe)(SiO_4)_6(Si_3O_7)(OH)_3$	Parisita	$Ca(TR)_2(CO_3)_3F_2$
Eudialita	$Na_4(Ca, TR)_2(Fe, Mn)ZrSi_8O_{22}(OH, Cl)_2$	Pirocloro	$(Ca, Na, TR)_2Nb_2O_6(OH, F)$
Euxenita	$(TR, U, Th)(Ti, Nb, Ta)_2O_6$	Rinkita	$(Ca, TR)_4Na(Na, Ca)_2Ti(Si_2O_7)_2(O, F)_2$
Fergusonita	$(TR, Y)(Nb, Ta)O_4$	Steenstrupina	$Na_{14}TR_6Mn_2Fe_2(Zr, Th)(Si_6O_{18})_2(PO_4)_7.3H_2O$
Florencita	$TRAl_3(PO_4)_2(OH)_6$	Sanchita	$Ca(TR)(CO_3)_2F$
Gadolinita	$TR_2FeBe_2Si_2O_{10}$	Xenotima	$(TR, Th)PO_4$
Gittinsita	$CaZrSi_2O_7$	Zirconita	$(Zr, TR)SiO_4$
Zirconita	$(Zr, TR)SiO_4$		

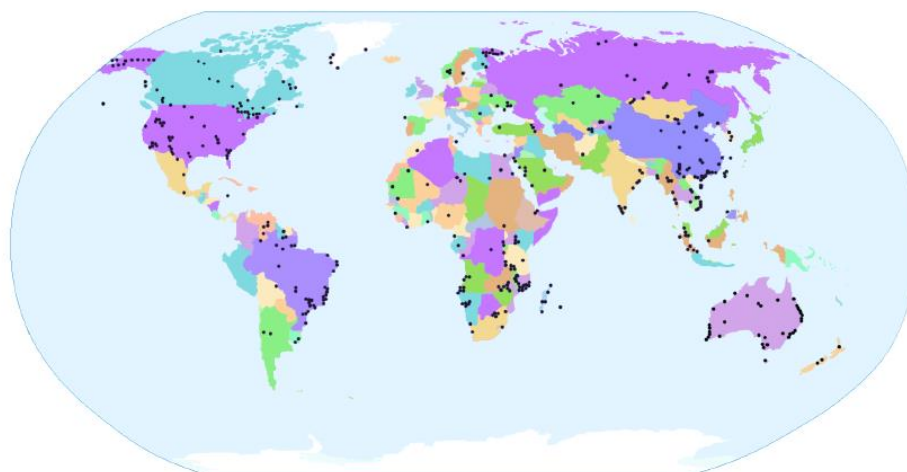
Fonte: DE SOUZA FILHO, 2022; DOSTAL, 2017.

Em 2010, a China, utilizou pressão diplomática para bloquear o envio de terras raras para o Japão, forçando a alinhar sua política com os interesses chineses. O uso de terras raras pela China dessa maneira foi possibilitado pelo fato de possuir 95% da produção global, o Japão

depende da China para fornecer 80% de seu consumo, pois não possui recursos naturais disponíveis de terras raras ou substitutos (KIGGINS, 2015).

A China tem o maior depósito mundial de minerais terras raras descoberto até o momento com cerca de mais de 55 milhões de toneladas, seguida da Rússia com 19 milhões, Estados Unidos com 13 milhões, Austrália com 1,6 milhões, Índia com 3,1 milhões, Brasil com 48 mil e Malásia com 30 mil toneladas (ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016). A Figura 18, apresenta as minas, depósitos e ocorrências dos minerais de terras raras no mundo. As preocupações de abastecimento criadas pela crise de 2010 estimularam quatro ramos principais de novas pesquisas em ciências das terras raras: opções de substituição, técnicas de separação aprimoradas, reciclagem e abastecimento secundário (KLINGER, 2018).

Figura 18. Minas, depósitos e ocorrências de terras raras no mundo.



Fonte: TRUE, 2004

Os elementos terras raras são essenciais para a vida moderna como a conhecemos. Devido à, suas diversas aplicações como: neutralizadores de filtros catalíticos de gases de escape de carros, craqueamento de petróleo, fibra ótica, sensores de oxigênio, indústria nuclear, biomarcadores, supercondutores, iluminação, metalurgia, fabricação de vidro, lasers, ímãs, cerâmica, entre outros. Eles permitem que o hardware da vida contemporânea seja mais rápido, mais leve e mais forte (KLINGER, 2018; PAGANO, 2016).

O estado de oxidação +3 é característico dos elementos terras raras e também o mais estável, por formarem cátions trivalentes tanto no estado fundamental quanto em soluções aquosas. As principais exceções ao estado trivalente consistem nos casos dos elementos Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm e Yb apresentarem na forma de íons divalentes (+2) ou tetravalente (+4) (Tabela 5) (PERELLA; DE SOUZA FILHO, 2022).

Tabela 5. Configurações eletrônicas mais comuns para dos elementos terras raras.

	Ln^0	Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}
Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²		[Ar]	
Y	[Ar] 4d ¹ s ²		[Kr]	
La	[Xe] 5d ¹ 6s ²		[Xe]	
Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²		[Xe]4f ¹	[Xe]
Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²		[Xe]4f ²	[Xe]4f ¹
Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ⁴	[Xe]4f ³	[Xe]4f ²
Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²		[Xe]4f ⁴	
Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁶	[Xe]4f ⁵	
Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁷	[Xe]4f ⁶	
Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		[Xe]4f ⁷	
Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²		[Xe]4f ⁸	[Xe]4f ⁷
Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ⁸
Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²		[Xe]4f ¹⁰	
Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²		[Xe]4f ¹¹	
Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹³	[Xe]4f ¹²	
Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	[Xe]4f ¹³	
Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		[Xe]4f ¹⁴	

Fonte: PERELLA; DE SOUZA FILHO, 2022

Os íons Lantanídeos apresentam propriedades luminescentes devidas as transições eletrônicas na camada 4f. Essas transições intraconfiguracionais *f-f* são proibidas pela regra de seleção de Laporte que proíbe transições entre estados com a mesma paridade de suas respectivas funções de onda. Essa regra de seleção pode ser relaxada quando o íon lantanídeo se encontra na presença de um campo ligante com simetria sem centro de inversão (AQUINO, 2013). O fato de o íon lantanídeo ocupar um sítio de simetria que não apresenta centro de inversão provoca uma distorção da simetria esférica do íon livre, levando a uma mistura de configurações eletrônicas de paridade opostas. Essa mistura de configuração relaxa a regra de Laporte (AQUINO, 2013; PERELLA; DE SOUZA FILHO, 2022).

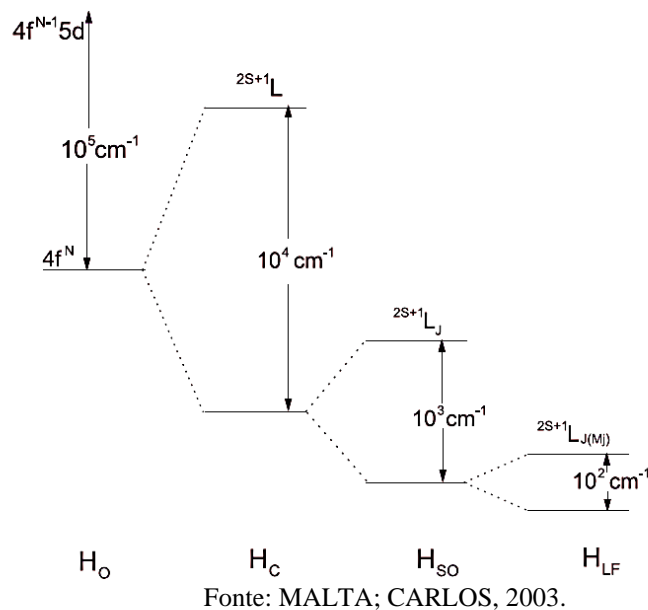
O íon livre ao ser inserido em um ambiente químico, campo cristalino, perde a simetria esférica com degenerescência (2J+1) e apresenta a simetria imposta pelo meio. Isso resulta na quebra de degenerescência dos termos $^{2S+1}L_J$ conforme a simetria em questão. A perturbação provocada pelo campo ligante é descrita pelo operador (H_{CL}). O Hamiltoniano do engloba o

Hamiltoniano do íon livre somado à perturbação, sendo $H_{IL} = H_0 + H_c + H_{SO}$ (GONÇALVES, 2011).

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

A Figura 19 ilustra a atuação do hamiltoniano de campo central e suas possíveis perturbações.

Figura 19. Hamiltoniano do campo central e as energias envolvidas em suas perturbações.

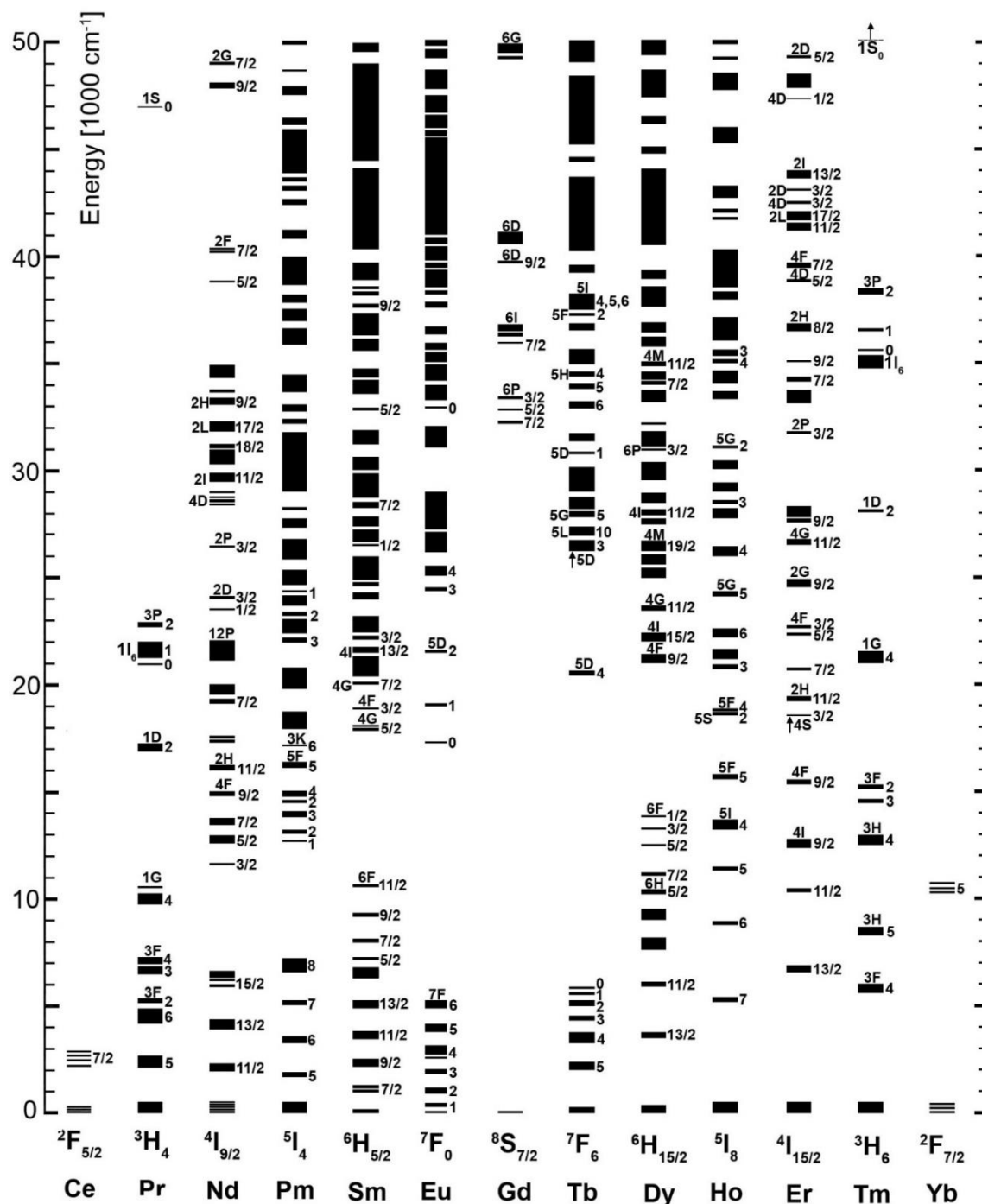


Onde:

- H_0 é a interação de atração coulômbica entre os elétrons e os núcleos. Isso permite a classificação de diferentes configurações ns , np , $4f$, $5d$.
- H_c é a repulsão intereletrônica e leva a termos espectroscópicos $2S+1L$.

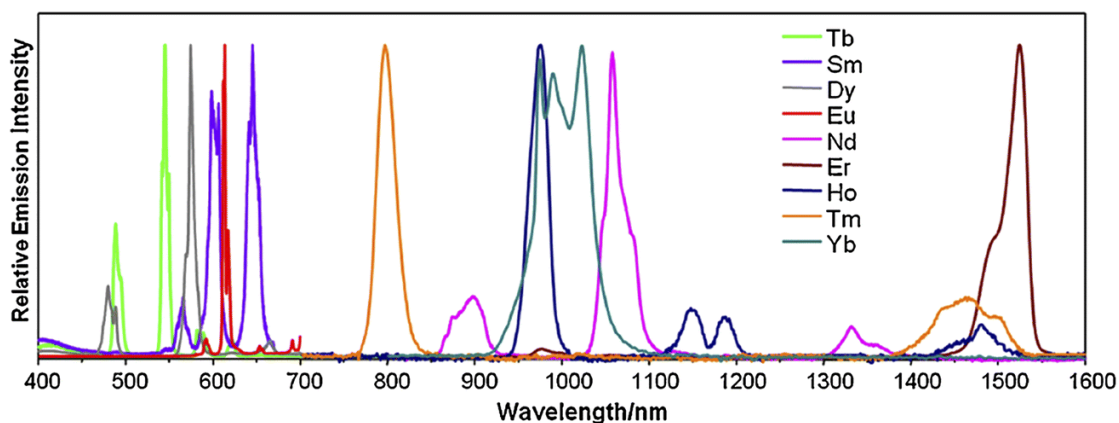
H_{SO} é a interação entre o campo magnético gerado pela órbita e o momento magnético do elétron devido ao seu spin, também chamado acoplamento spin-órbita e leva a níveis espectroscópicos $2S+1L_J$ (LUCAS et al., 2015).

A Figura 20 apresenta o diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes que corresponde a uma faixa de energia de 0 cm^{-1} referente ao estado fundamental do íon até 50.000 cm^{-1} . Neste estudo foram utilizados os íons terras raras Eu^{3+} , Yb^{3+} , Ho^{3+} e Tm^{3+} como dopantes nas sínteses, que serão descritas posteriormente.

Figura 20. O diagrama de nível de energia de íons lantanídeos trivalentes em LaF_3 .

Fonte: CARNALL et al., 1989.

A Figura 21 ilustra a emissão de complexos de alguns íons terras raras na região do visível ao infravermelho, de 400 a 1600 nm. Com exceção do La^{3+} e Lu^{3+} , todos os outros Ln^{3+} são luminescentes e suas linhas de emissão cobrem boa parte do espectro eletromagnético desde a região do ultravioleta (Gd^{3+}) até o infravermelho próximo (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}), passando pela região do visível (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) (PERELLA; DE SOUZA FILHO, 2022).

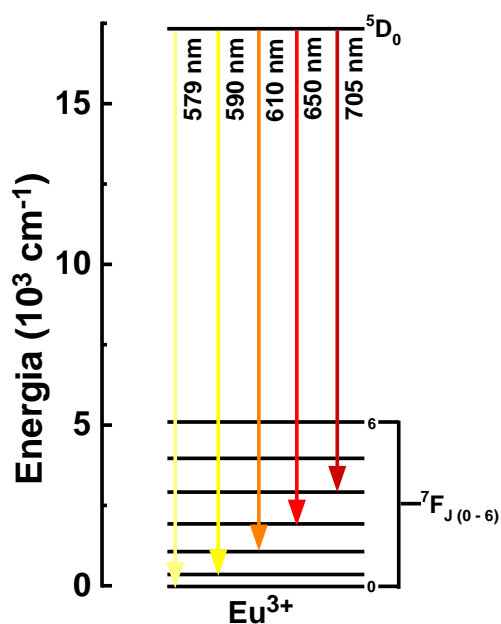
Figura 21. Espectros dos complexos de íons lantanídeos com emissões do visível ao infravermelho.

Fonte: WANG; ZHANG, 2016.

Uma boa estratégia empregada para intensificar a emissão dos íons lantanídeos é utilizar um grupo absorvedor de luz (uma “antena”) que pode ser um ligante (em um complexo) ou um ânion (no caso de um sólido) (PERELLA; DE SOUZA FILHO, 2022).

1.2.1. O íon Eu^{3+}

O európio (Eu) tem número atômico 63 e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$ no Eu^{3+} . Apresenta transições do visível com emissão na região vermelho (Figura 22) (ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016). É muito investigado para aplicações fotoluminescentes, sendo encontrado em matrizes cristalinas, não cristalinas, vidros e em complexos luminescentes (BISPO-JR; DE SOUSA FILHO; SIGOLI, 2022).

Figura 22. Diagrama parciais de níveis de energia dos íons Eu^{3+} com emissões na região do visível.

Fonte: Próprio Autor.

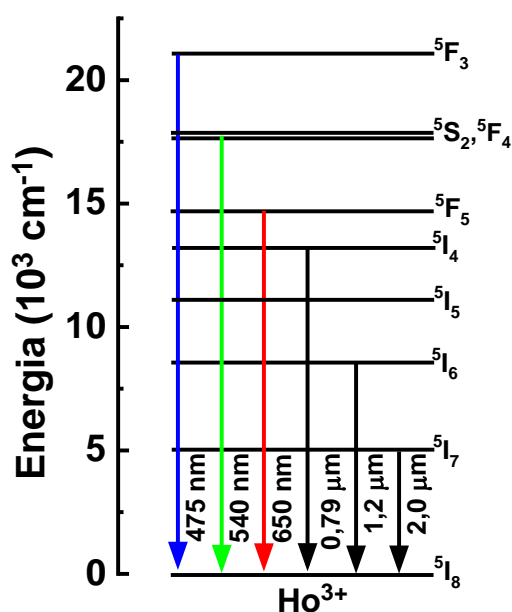
Dentre os diversos luminóforos dopados com Eu^{3+} , estão Y_2O_3 e o $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}_2$, muito utilizados no passado em lâmpadas fluorescente e tubos de TV de raios catódicos, respectivamente. Além de que, o complexo de $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ (tta = 2-tenoiltrifluoroacetato; phen = 1,10-fenantrolina) é utilizado como reveladores contra falsificação em cédulas de euro (BISPO-JR; DE SOUSA FILHO; SIGOLI, 2022).

A dopagem com íons Eu^{3+} permite estudar o ambiente químico e obter informações sobre a simetria local em que está inserido em determinada rede hospedeira, devido as suas transições eletrônicas bem conhecidas e atribuídas, sendo assim, utilizado com sonda estrutural (SANTOS, 2019).

1.2.2. O Íon Ho^{3+}

O hólmio (Ho) de número atômico 67 tem configuração eletrônica de $[\text{Xe}]4f^{10}$ no estado de oxidação +3. A Figura 23 mostra as possíveis transições dos íons Ho^{3+} no visível em 475 ($^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$), 540 ($^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$) e 650 nm ($^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$), e transições no infravermelho em 0,79 ($^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$), 1,2 ($^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$) e 2,0 μm ($^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$) possibilitando sua utilização para diversas aplicações (BROWN et al., 2018; HUANG, 2016; ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016).

Figura 23. Diagrama parciais de níveis de energia dos íons Ho^{3+} com emissões na região do visível e do infravermelho.



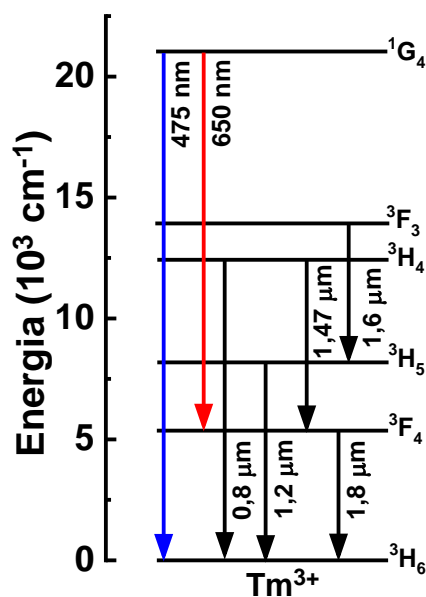
Fonte: Próprio Autor.

Em virtude de suas propriedades magnéticas, é usado como concentrador de fluxo magnético em peças polares de ímãs de alta resistência e em equipamentos de micro-ondas. No que diz respeito as propriedades ópticas, lasers de hólmio com emissão em 2,0 μm , são utilizados para diversas aplicações médicas e odontológicas (VONCKEN, 2016).

1.2.3. O íon Tm^{3+}

O Túlio (Tm) um dos elementos de terras raras menos abundantes, tem número atômico 69 e configuração eletrônica é $[\text{Xe}]4f^{12}$ no estado de oxidação +3. Apresenta possíveis transições em 475 (${}^5\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) e 650 nm (${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$) na região do visível e em 0,8 (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$), 1,2 (${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6$), 1,47 (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$), 1,6 (${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) e 1,83 μm (${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) no infravermelho (Figura 24) possibilitando aplicações em várias áreas (JHA, 2019; ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016).

Figura 24. Diagrama parciais de níveis de energia dos íons Tm^{3+} com emissões na região do visível e do infravermelho.



Fonte: Próprio Autor.

O Túlio é amplamente utilizado como material magnético à base de cerâmica para desenvolvimento de componentes eletrônicos e dispositivos óptico-acústicos, como osciladores ópticos sintonizáveis e componentes de micro-ondas. Além de isoladores, que são implantados para proteger radares sensíveis contra picos de micro-ondas (JHA, 2019).

1.3. Processo de conversão de energia

1.3.1. Upconversion

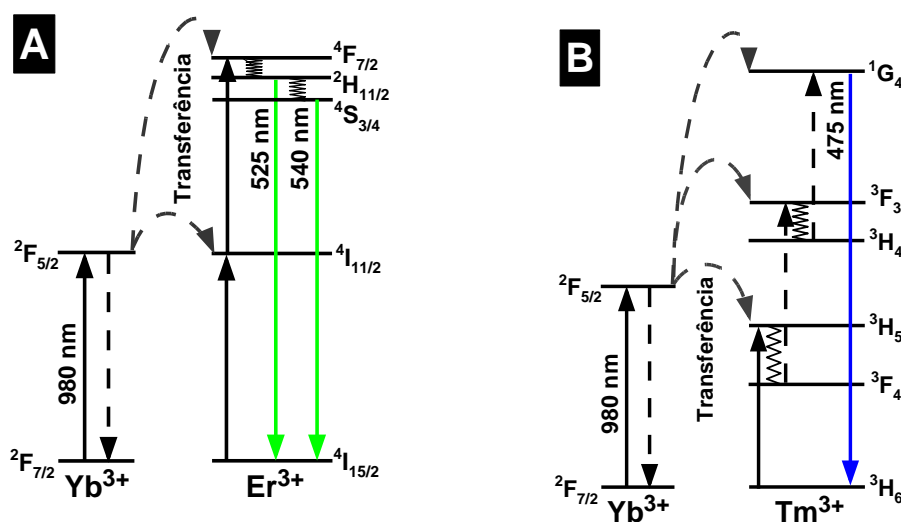
O processo de *upconversion* (*UC*) foi demonstrado pela primeira vez por AUZEL em 1966, após trabalhar com vidros de germanatos dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Em que, observou que após excitação na região do infravermelho as amostras emitiam na região do verde e azul, respectivamente.

Este processo acontece quando íons sensibilizadores, como, por exemplo, o Yb^{3+} , transferem energia para íons ativadores (Er^{3+} e Tm^{3+}) após absorção, podendo transferir mais

de um fóton, levando os íons ativadores a estados excitados, transferindo energia e podendo emitir em diversas regiões do espectro visível. Auzel, elucidou esquemas de dois possíveis mecanismos, ocorrendo inicialmente a absorção pelos íons Yb^{3+} , seguido de duas ou mais transferências consultivas para os íons Er^{3+} e Tm^{3+} (processo denominado adição de fótons por transferência de energia - APTE), Figura 25A e B, nesta ordem (AUZEL, 1973).

De uma maneira mais simplificada, o processo de conversão ascendente de energia ocorre absorvendo dois ou mais fótons de menor energia e emite um fóton de mais alta energia. Deste modo, diferem-se pelo fato de que a energia dos fótons absorvidos é menor que a dos fótons emitidos.

Figura 25. Modelo proposto por Auzel da transferência de energia entre: (A) íons $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ com emissão na região do azul e (B) íons $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ com emissão na região do verde.



Fonte: Adaptado de AUZEL, 1973.

Em virtude da alta seção de choque do Yb^{3+} em 980 nm, que absorvem eficientemente a radiação eletromagnética neste comprimento de onda, associado com a transferência de energia para outros íons terras raras. A dopagem de íons TR^{3+} acompanhada dos íons Yb^{3+} em redes hospedeiras, resulta no aumento da intensidade de emissão nas regiões do infravermelho próximo e visível nos processos de conversão ascendente de energia (CAIXETA, 2016).

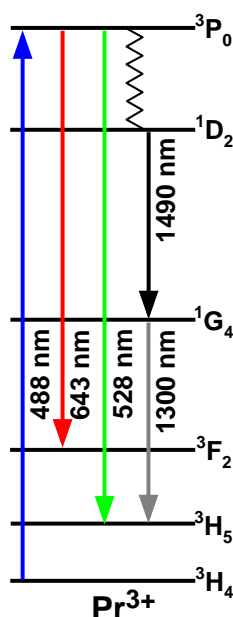
1.3.2. Downconversion e Downshifting

DEXTER em 1957, demonstra os primeiros resultados teóricos na literatura do processo *Downconversion* (DC) que consiste na excitação de um fóton de maior energia levando a emissão de dois fótons de mais baixa energia. Entretanto, o *Downshifting* (DS) se assemelha ao DC, a diferença é que neste processo a excitação de um fóton de maior energia resulta na emissão de somente um fóton de mais baixa energia, devido a perdas por relaxamento não

radiativo. Deste modo, faz com que eficiência quântica teórica seja menor neste processo (DEXTER, 1957; VAN; MEIJERINK; SCHROPP, 2012).

O exemplo destes processos pode ser observado na Figura 26, em que quando os íons Pr^{3+} são excitados em 488 nm, ocorre o processo de *Downshifiting* com emissões de um fóton em 643 e 528 nm, referente as respectivas transições ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ e ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$. E o processo *Downconversion*, pode ser observado na emissão subsequente de dois fótons da transição ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ (1490 nm) seguida da emissão da transição ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ (1300 nm) (ZHOU et al., 2012).

Figura 26. Diagrama parciais de níveis de energia dos íons Pr^{3+} excitados em 488nm com emissões pelos processos de downshifiting no visível e downconversion no infravermelho.



Fonte: Adaptado de ZHOU et al., 2012.

Deste modo, os processos de conversão de energia mencionados anteriormente vêm sendo aplicados em diversas áreas: para geração de lasers (CAO et al., 2018; PUGINA et al., 2021), guias de onda (CHEN; SUN; WANG, 2020; FERRARI; LIMA; GONÇALVES, 2021), para intensificação da eficiência em células solares (MIR et al., 2020; RUNOWSKI; STOPIKOWSKA; LIS, 2020), iluminação de estado sólido (CAIXETA et al., 2021; KUMAR SINGH; SOM; LU, 2020), marcadores biológicos (GALVÃO et al., 2020; PLESKOVA et al., 2020), dentre muitas outras aplicações.

1.4. Emissão de luz branca

Materiais com emissão na região de luz branca ganharam importância na sociedade atual devido suas aplicações na indústria automotiva (KWON et al., 2020), lasers (LEE et al., 2020; WANG et al., 2020; WU et al., 2020), telas de celulares e televisores de tela plana (KOINUMA et al., 2020; ZHANG; SU; CHEN, 2020; ZHU et al., 2020), e iluminação interna e externa

(MENG; ZHANG; WU, 2020; ZHU et al., 2020). A luz branca pode ser classificada com quente, neutra ou fria (Figura 27) de acordo com sua temperatura de cor correlacionada, e isso implica diretamente em suas aplicações e em nosso ciclo biológico.

Figura 27. Efeito visual da emissão dos diferentes tipos de branco.



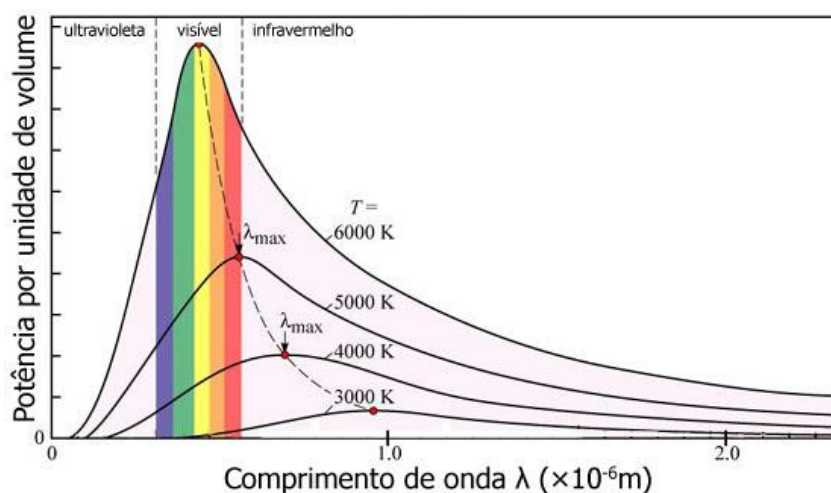
Fonte: Avantlux, 2022.

A temperatura de cor correlacionada (CCT) expressa em temperatura absoluta (K) é determinada pela aparência da cor emitida por uma fonte de luz, ou seja, corresponde a temperatura de que um corpo negro estaria quando emitir a luz em comparação (DATTA et al., 2014; PERELLA et al., 2020).

Um corpo negro é um meio ou substância que absorve toda a radiação incidente, e emite toda radiação produzida em seu interior. A radiação emitida por um corpo negro é independente da constituição do mesmo, dependendo somente da temperatura do corpo e do comprimento de onda da radiação emitida. Na natureza não existe um corpo que se enquadre totalmente nesta definição, mas as estrelas se constituem em uma boa aproximação (MARRANGHELLO; PAVANI, 2011).

A lei de Planck nos fornece, a relação entre a intensidade da radiação emitida por um corpo negro, a sua temperatura e o comprimento de onda desta radiação. Deste modo, quanto maior a temperatura, maior a intensidade de luz emitida. Sendo assim, para cada comprimento de onda, a curva atinge um máximo em intensidade que está associado a uma temperatura característica, que corresponde a uma cor, como apresentado na Figura 27 (MARRANGHELLO; PAVANI, 2011).

Figura 28. Relação entre temperatura, intensidade de radiação e comprimento de onda para curvas de radiação emitida por um corpo negro a diferentes temperaturas (3000 a 6000 K).

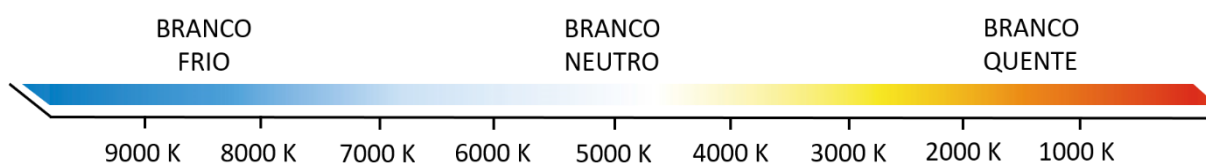


Fonte: SCHAPPO; BRICK; BARCELLOS, 2008.

Vale ressaltar, que a temperatura de cor correlacionada se refere somente a percepção que a iluminação produz, e não tem relação com a temperatura que o sistema de iluminação emitirá quando estiver iluminando determinado ambiente, com visto para a radiação do corpo negro.

Os valores de CCT pode variar de emissões nas regiões vermelho-laranja, amarelo, branco e branco-azulado importante para caracterizar as propriedades espectrais de sistemas que emitem luz branca em casos específicos de aplicações dos sistemas de iluminação (DATTA et al., 2014; PERELLA et al., 2020). A Figura 29 mostra a escala de temperatura de cor em relação às categorias de branco frio, neutro e quente.

Figura 29. Escala de temperatura de cor em relação as categorias de branco (frio, neutro e quente).

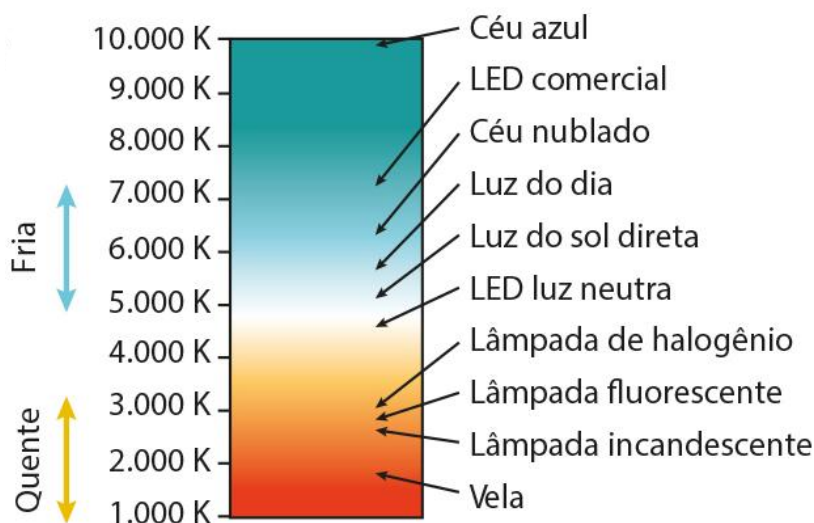


Fonte: Adaptado de Avantlux, 2022.

Valores de CCT que variam de 2700 a 5000 K são classificados como branco quente, correspondendo cores do vermelho ao branco amarelado, e são amplamente utilizados e adequados para iluminação de espaços aconchegantes: salas de jantar, salas de estar, quartos e restaurantes. Valores de CCT acima de 5000 K correspondem a cores brancas-azuladas, chamadas branco frio, são ideais para iluminação de espaço de atenção como hospitais, escritórios e cozinhas. A transição entre o branco quente e o branco frio na região de 5000 K é

classificado como branco neutro (DATTA et al., 2014; PERELLA et al., 2020). A Figura 30 mostra a temperatura de cor correlacionada de diversas fontes de luz naturais e artificiais.

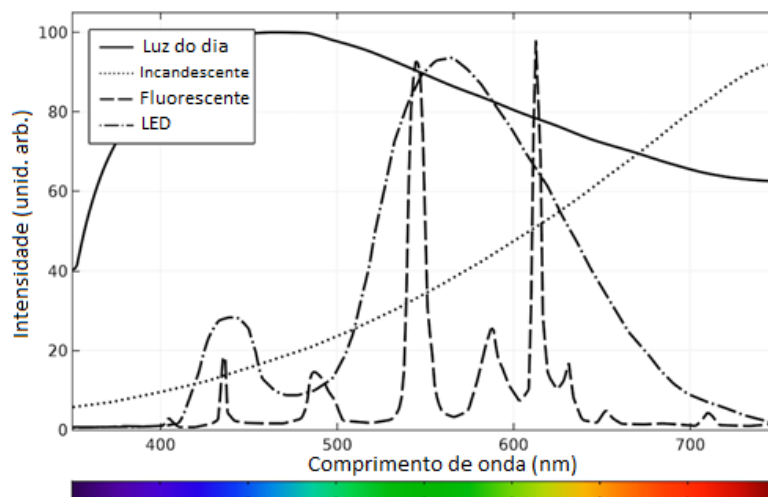
Figura 30. CCTs de diversas fontes de luz naturais e artificiais.



Fonte: BISPO-JR et al., 2022.

Um ponto que merece ser observado são os valores de CCTs das fontes de luzes naturais e artificiais que passam por diferentes tipos de branco, quente ou frio (Figura 30). Isso se deve as emissões espectrais de cada fonte de luz que contribuem caracteristicamente para obtenção de determinado tipo de branco (Figura 31).

Figura 31. Espectro da luz do dia e de algumas fontes de luzes artificiais.



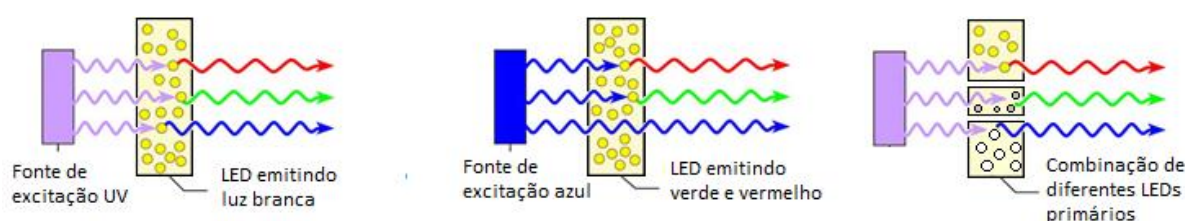
Fonte: Adaptado de SMITH, 2016.

Um exemplo deste efeito, era a utilização das lâmpadas incandescentes, que possuía um largo espectro e aquecia todo o ambiente iluminado, um dos fatores responsáveis pela sua substituição por outros tipos de lâmpadas. Em contrapartida, quando a fonte de luz apresenta

altos valores de CCT, a porção da radiação eletromagnética emitida na região do infravermelho se torna desprezível e o aquecimento do objeto por ela iluminado também será desprezível (BISPO-JR et al., 2022).

A emissão de luz branca em LEDs pode ocorrer por três processos diferentes: (1) os chips de LED são excitados na região ultravioleta e emitem nas regiões azul, verde e vermelha; (2) os chips de LED azul são utilizados para obter a emissão amarela ou uma combinação das emissões verde e vermelha, combinando-as com a própria emissão azul inicial gerada; e (3) combinação das emissões de LEDs primários vermelho, verde e azul (sistema RGB) (BAI et al., 2014; ROUD et al., 2019) como observados na Figura 32, respectivamente.

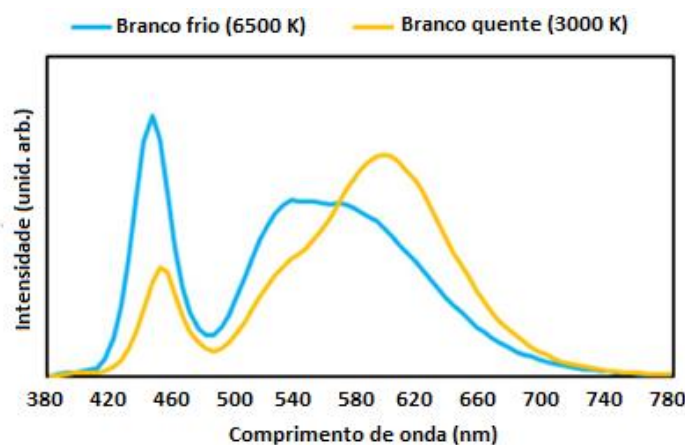
Figura 32. Possíveis processos para geração de luz branca.



Fonte: Adaptado de CHO et al., 2017.

Os LEDs comerciais não conseguem cobrir uma faixa ampla de CCT, ou emitem no branco quente, ou emitem no branco frio. O LED comercial de YAG:Ce³⁺ que tem emissão no amarelo não contém componente de emissão vermelha suficiente. Portanto, este material possui alta temperatura de cor correlacionada (CCT > 6000 K), limitando seu uso. CCT baixo é essencial para aplicações de iluminação interna, não podendo ser aplicados em iluminação externa sendo necessário a utilização de outros materiais para cumprir tal requisito (SOUZA et al., 2022). A Figura 33 mostra dois espectros de emissão de sistemas de iluminação de branco frio e quente.

Figura 33. Espectro de dois sistemas de iluminação LED de branco frio e quente.



Fonte: Adaptado de (SHAHIDI et al., 2021).

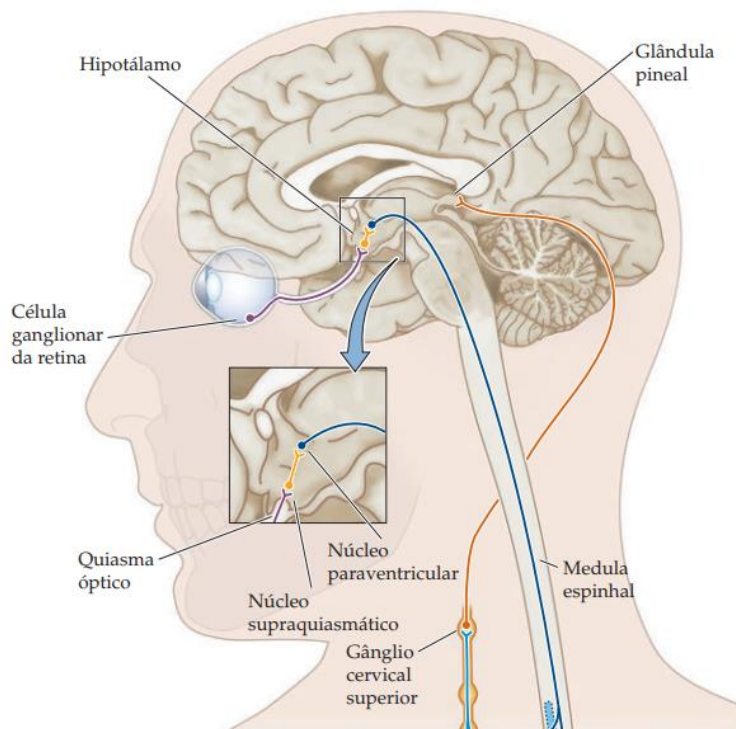
Uma maneira de superar essa limitação é desenvolver novos materiais dopados com íons terras raras que emitem na região do vermelho, deste modo conseguir controlar a intensidade da emissão na região do vermelho é fundamental para conseguir obter branco frio ou quente conforme a aplicação desejada. Nesse contexto, materiais monofásicos para geração de luz branca têm recebido cada vez mais atenção dos pesquisadores (CHEN et al., 2021; LIN; MEIJERINK; LIU, 2016; YANG et al., 2018). Devido aos seus processos e mecanismos de luminescência típicos, LEDs à base terras raras tornaram-se os materiais mais úteis para aplicações comerciais (MA et al., 2020).

1.5. Ciclo circadiano

O sistema circadiano (do latim *cica* = cerca de, e *diem* = dia) controla os ciclos de sono-vigília, além do tempo de muitos aspectos críticos da fisiologia, metabolismo, comportamentos humanos, produção de hormônios e regulação da temperatura corporal (DAI et al., 2018; PURVES et al., 2010).

O ciclo sono-vigília segue de perto o ciclo da melatonina de 24 h, a melatonina é um neuro-hormônio produzido na glândula pineal, conhecida como hormônio do sono. A Figura 34 apresenta um resumo esquemático dos alvos responsáveis por secretar a melatonina no corpo (BISPO-JR et al., 2022; DAI et al., 2018; PURVES et al., 2010).

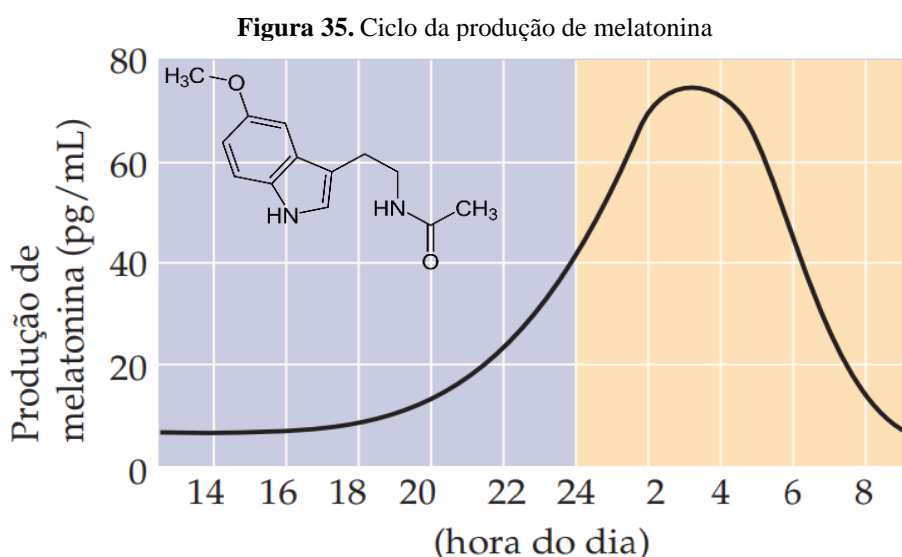
Figura 34. Resumo esquemático dos alvos responsáveis pela resposta da luz do ciclo claro-escuro e produção de melatonina.



Fonte: PURVES et al., 2010

A produção é cronometrada pelo núcleo supraquiasmático, que recebe a resposta da intensidade da luz do ciclo claro-escuro captadas nas células ganglionares da retina, através da ativação do fotorreceptor melanopsina, levando o estímulo ao hipotálamo, realizando a produção de melatonina e secreção na corrente sanguínea durante a noite, desde que esteja escuro (BISPO-JR et al., 2022; DAI et al., 2018; PURVES et al., 2010).

Geralmente, a hora de dormir habitual é cerca de 2 h após o início da produção da melatonina (com pouca incidência de luz), enquanto o despertar habitual ocorre cerca de 10 h após o início da melatonina (também com pouca incidência de luz). A síntese de melatonina aumenta à medida que a luz ambiental diminui, alcançando o ponto máximo entre 2 e 4 horas da manhã como apresentado na Figura 35. Em torno do horário habitual de despertar, as concentrações de melatonina estão diminuindo e caem para níveis indetectáveis, mesmo em condições de pouca luz (SCHLANGEN; PRICE, 2021).



A exposição a luz branca fria é desejável durante o período diurno, pois segue o mesmo perfil de CCT da luz do dia, aumentando o estado de alerta e atenção, tal comparação é observada na Figura 36. Entretanto, a exposição a luz quente (CCT < 5000 K) é atribuída ao aumento na produção da melatonina durante a noite, pois o sistema biológico compreende que está na hora de produzir a melatonina para o indivíduo dormir. As características da iluminação têm efeitos no desempenho do ciclo circadiano, devido à CCT das fontes de luz utilizadas (BISPO-JR, 2019; ROSSI, 2019).

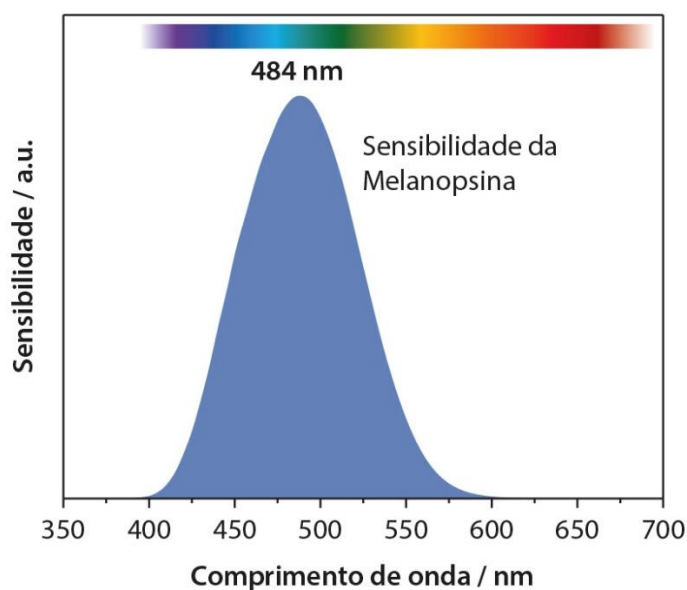
Figura 36. Variação da concentração do hormônio melatonina em comparação com a tonalidade média de luz do sol ao longo do dia.



Fonte: BISPO-JR et al., 2022.

Portanto, deve ser evitada a exposição de CTT de branco frio à noite, pois o sistema biológico irá reconhecer que está de dia e diminuirá a produção de melatonina, hormônio responsável pelo sono. A sensibilidade do fotorreceptor melanopsina (Figura 37), com sensibilidade máxima na região do azul, em 484 nm, é responsável por esse efeito (BISPO-JR et al., 2022).

Figura 37. Sensibilidade do fotorreceptor de melanopsina.



Fonte: BISPO-JR et al., 2022.

A luz emitida na região do azul é mais eficiente do que as luzes emitidas na região do amarelo e vermelho para ativar a melanopsina, suprindo, portanto, o hormônio melatonina. Isto é consequência da adaptação do corpo humano às mudanças da tonalidade da luz do sol, durante o dia, a luz do sol apresenta cor branco-azulado (fria), mas no pôr do sol, a luz tem uma cor branco-amarelada (quente) (BISPO-JR et al., 2022).

Outro ponto que merece ser ressaltado, é a exposição de crianças longos períodos a telas de tablets, computadores e celulares durante a noite, tais aparelho apresentam iluminação de branco frio. Em consequência disso, atrapalhará o ciclo do sono, por suprir a produção de melatonina, e implica diretamente no processo de aprendizagem (ROSSI, 2019).

CAPÍTULO 2

Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Estudar materiais à base de óxidos de germânio e nióbio dopados com íons terras raras submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico com o propósito de avaliar as propriedades estruturais e sua relação com as propriedades espectroscópicas para geração de luz branca. Uma segunda abordagem se concentra na exploração desses sistemas germanatos para aplicação como guias de onda planar com emissão na região do infravermelho próximo.

2.2. Objetivos Específicos

- Utilizar a metodologia sol-gel para a preparação de materiais sólidos à base de $(100-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (sendo $x = 30$ e $94,7$) dopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e Eu^{3+} .
- Analisar a influência da variação do tratamento térmico a 700, 900 e 1100 °C em função das propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais e espectroscópicas destes materiais.
- Investigar as propriedades espectroscópicas dos materiais em função das dopagens dos íons terras raras com o intuito de verificar sua viabilidade de aplicação como luminóforos tanto na região do visível para geração de luz branca quanto no infravermelho.

CAPÍTULO 3

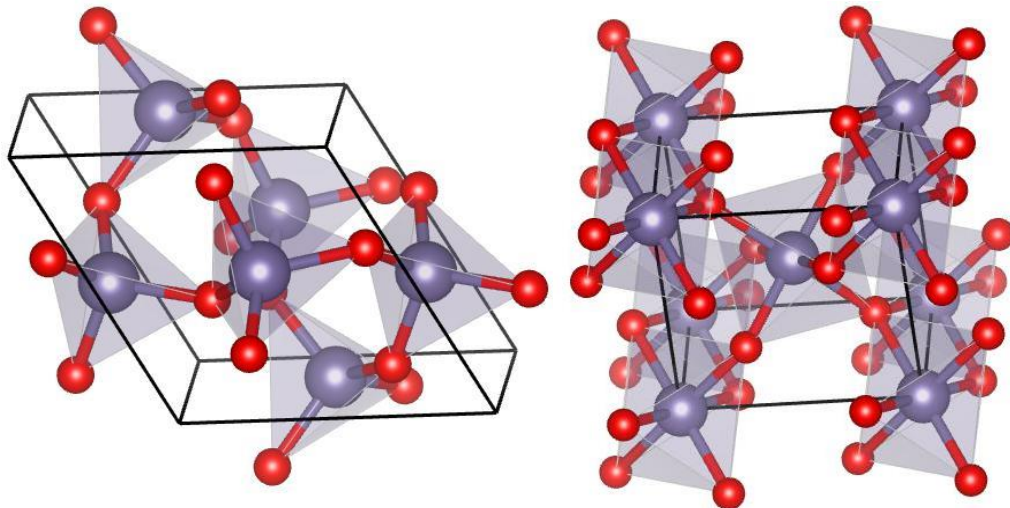
Procedimento Experimental

3.1. Os precursores

3.1.1. Óxido de Germânio, GeO₂

O óxido de germânio (GeO₂) ocorre em duas estruturas cristalinas diferentes. A primeira delas é a fase α , de estrutura trigonal com parâmetros de rede $a=b=4,995 \text{ \AA}$ e $c=5,647 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$, pertencente ao grupo espacial $P3_121$, no qual os átomos de Ge possuem número de coordenação igual a quatro, e é estável até 1047°C . A segunda, a fase β , que possui estrutura tetragonal de parâmetros de rede $a=b=4,3975 \text{ \AA}$ e $c=2,8625 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ de grupo espacial $P4_2/mnm$, no qual tem os íons Ge com número de coordenação seis. As formas cristalinas tetragonal e trigonal observadas na Figura 38 diferem substancialmente em suas propriedades químicas, especialmente solubilidade, em suas densidades e índices de refração (RAMANA et al., 2010; SAHNOUN et al., 2005).

Figura 38. Estruturas cristalinas do GeO₂: trigonal (fase α) e tetragonal (fase β), respectivamente.



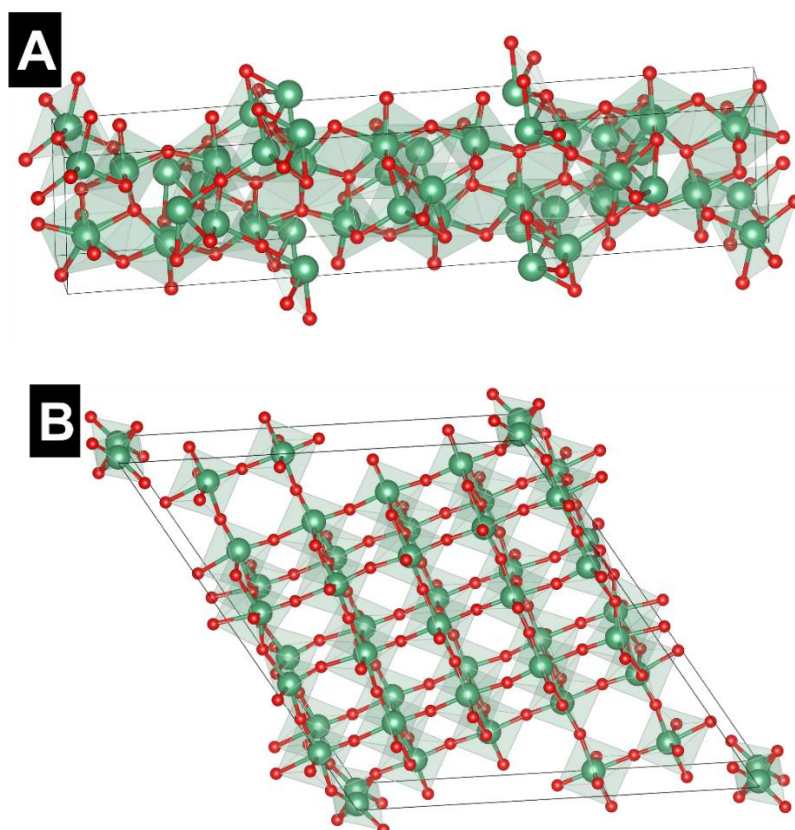
Fonte: Próprio Autor utilizando o programa VESTA (Versão 3.5.7, 2021) (MOMMA; IZUMI, 2011).

O GeO₂ é transparente na região do infravermelho, com índice de refração (n) de 1,7–1,8 e bandgap de 3,5–4,0 eV. Materiais à base de germânio vítreo e vitrocerâmico têm propriedades interessantes para uso como matrizes de amplificadores ópticos. Além disso, a energia de fônon desses materiais ($\sim 880 \text{ cm}^{-1}$) é menor do que outros materiais vítreos, como silicato ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$), fosfatos ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) e boratos ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$). A baixa energia de fônon é importante para não provocar perdas por mecanismos não radiativos em íons terras raras (JHA et al., 2012). Além disso, materiais à base de germânio vítreo e vitrocerâmico possuem propriedades adicionais que favorecem sua aplicação, por exemplo, como fotogravuras de micropadrões para uso em dispositivos fotônicos (CAIXETA et al., 2020).

3.1.2. Óxido de Nióbio, Nb₂O₅

O Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), óxido utilizado para as sínteses, observado na Figura 39, apresenta polimorfismo, e suas principais estruturas cristalinas são representadas pelas fases T, M e H. A fase T, de estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a=6,175 \text{ \AA}$, $b=29,175 \text{ \AA}$ e $c=3,930 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ pertencente ao grupo espacial *Pbam*, não é uma estrutura simples, os átomos de nióbio apresentam número de coordenação seis e sete que produzem arranjos de octaedros distorcidos e de pirâmides pentagonais.

Figura 39. Estruturas cristalinas do Nb₂O₅: (A) ortorrômbica (Fase T) e (B) monoclinica (Fase H).



Fonte: Próprio Autor utilizando o programa VESTA (Versão 3.5.7, 2021) (MOMMA; IZUMI, 2011).

A estrutura monoclinica, conhecida como fase H, com parâmetros de rede $a=21,153 \text{ \AA}$, $b=3,8233 \text{ \AA}$ e $c=19,3560 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha=\gamma=90^\circ$ e $\beta=119,8^\circ$ pertencente ao grupo espacial *P2/m*, é obtida por tratamento térmico em temperaturas superiores a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (NICO, MONTEIRO, *et al.*, 2016; AQUINO, 2013). Porém, a fase M, também conhecida como fase β apresenta parâmetros de rede $a=22,100 \text{ \AA}$, $b=7,6380 \text{ \AA}$, $c=19,520 \text{ \AA}$ e $\beta=118,3^\circ$, não há muito detalhes de sua descrição na literatura, entretanto é retratada como intermediária entre as fases T e H, ou ainda uma fase H mal cristalizada (AQUINO, 2013; CAIXETA, 2016; TERAO, 1965).

O Nb₂O₅ tem baixa energia de fônon ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$), alta constante dielétrica, banda larga de $3,6 \text{ eV}$ e alto índice de refração ($n = 2,4$) (BLANQUART *et al.*, 2012; CAIXETA; AQUINO;

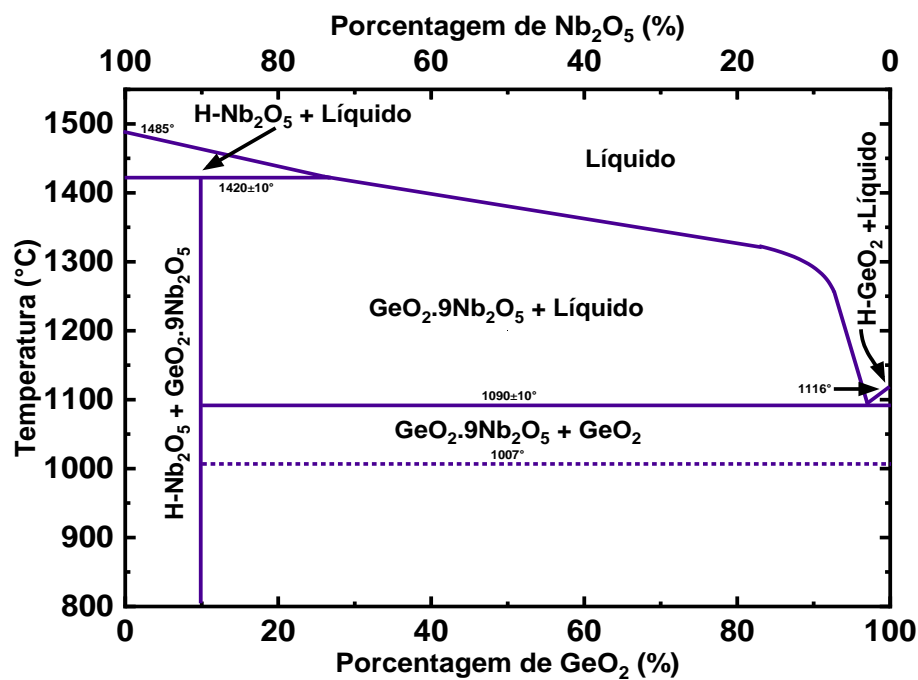
GONÇALVES, 2017). Tem sido empregado em vários sistemas vítreos dopados com íons terras raras. De fato, a adição de íons terras raras a este óxido melhora sua estrutura aumentando o índice de refração e diminuindo a energia dos fônons, promovendo a solubilização dos íons terras raras e reduzindo os grupos OH, afetando diretamente as propriedades ópticas e luminescentes do óxido (PETIT et al., 2006; SENE; MARTINELLI; GOMES, 2004).

O desenvolvimento de novos materiais contendo nióbio ganharam destaque nas últimas décadas devido às suas diversas aplicações que vão desde indústrias de alta tecnologia, como nos setores aeroespaciais em superligas metálicas até em eletroeletrônicos utilizados como microcapacitores. Atualmente, o Brasil é detentor de cerca de 90% das reservas mundiais exploráveis de nióbio, maior produtor e exportador, o que faz com que o país seja um grande promissor e que se destaque futuramente, pois, o nióbio será um elemento crucial para o desenvolvimento industrial nas próximas décadas (LOPES et al., 2015).

3.1.3. Óxido misto, $\text{GeO}_2 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$)

Um ponto deste trabalho é estudar a estrutura dos compostos sintetizados e observar quais as influências que elas exercem nas propriedades luminescentes. A estrutura dos compostos se modifica com variação da porcentagem da relação $\text{Ge}+\text{Nb} = 100\%$, e também com a temperatura de tratamento que será explorada neste trabalho. Na Figura 40 é apresentado o diagrama de fases de sistemas à base de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ em função da temperatura e da proporção dos óxidos.

Figura 40. Diagrama de fases de sistemas a base de $\text{XGeO}_2\text{-(100-X)Nb}_2\text{O}_5$.



Fonte: Adaptado de LEVIN, 1966.

Materiais luminescentes binários à base de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (SHAIER et al., 2020), $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (CAIXETA et al., 2021), $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (FERRARI; LIMA; GONÇALVES, 2021; LIMA et al., 2022), $\text{GeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (CAIXETA et al., 2020), $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (CAIXETA, 2022) dentre outros, vêm sendo estudados como redes hospedeiras de íons terras raras. No intuito de se desenvolver novos materiais com propriedades luminescentes superiores às dos óxidos isolados, refletindo no aumento na largura de banda de luminescência e solubilidade de íons terras raras (MARCONDES et al., 2021).

No que diz respeito a sistemas de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, dependendo da proporção dos componentes XGe:100-XNb e da temperatura, a formação da estrutura $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ (ou $\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$) é obtida. Os primeiros registros na literatura em 1975 e 1976 relatam a estrutura tetragonal $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ de grupo espacial $I4/m$ com parâmetros de rede $a=b=15,700 \text{ \AA}$ e $c=3,817 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (ANDERSON et al., 1975; MCCONNELL; RAO, 1976).

Desde então, não se tem pesquisas a respeito dessa estrutura, tempos depois em 2018, RAN *et al.* demonstram estudos de nanofios de $\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$ como um promissor material de eletrodo ativo para as baterias de lítio (RAN et al., 2018). Porém, nenhuma literatura relata a estrutura dopada com íons terras, no intuito de estudar as propriedades luminescentes, até 2022, quando a formação da estrutura do $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ é observada em sistemas de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (CAIXETA, 2022). Assim sendo, este trabalho tem um dos objetivos o estudo da estrutura do $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ isolada dopada com íons terras raras, objetivando-se estudar as suas propriedades luminescentes.

3.2. Processo Sol-gel

No processo sol-gel, os precursores (compostos de partida) para a preparação de um sistema consistem em um metal ou semimetal rodeado por vários ligantes. Por exemplo, precursores comuns para óxido de alumínio incluem sais inorgânicos (sem carbono) como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e compostos orgânicos como $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Este último é um exemplo de um alcóxido, a classe de precursores mais amplamente utilizada na pesquisa sol-gel (BRINKER; SCHERER, 1990). Os ligantes mais comumente utilizados no processo sol-gel é observada na Tabela 6. O termo *sol* é utilizado para designar uma dispersão coloidal de tamanho entre 1 a 100 nm que seja estável em um líquido. No qual, posteriormente, se torna um *gel*, constituindo-se em um sistema de estrutura rígida formando um gel coloidal (partículas coloidais) ou polimérico (cadeias poliméricas) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

Tabela 6. Ligantes comuns utilizados no processo de síntese sol-gel.

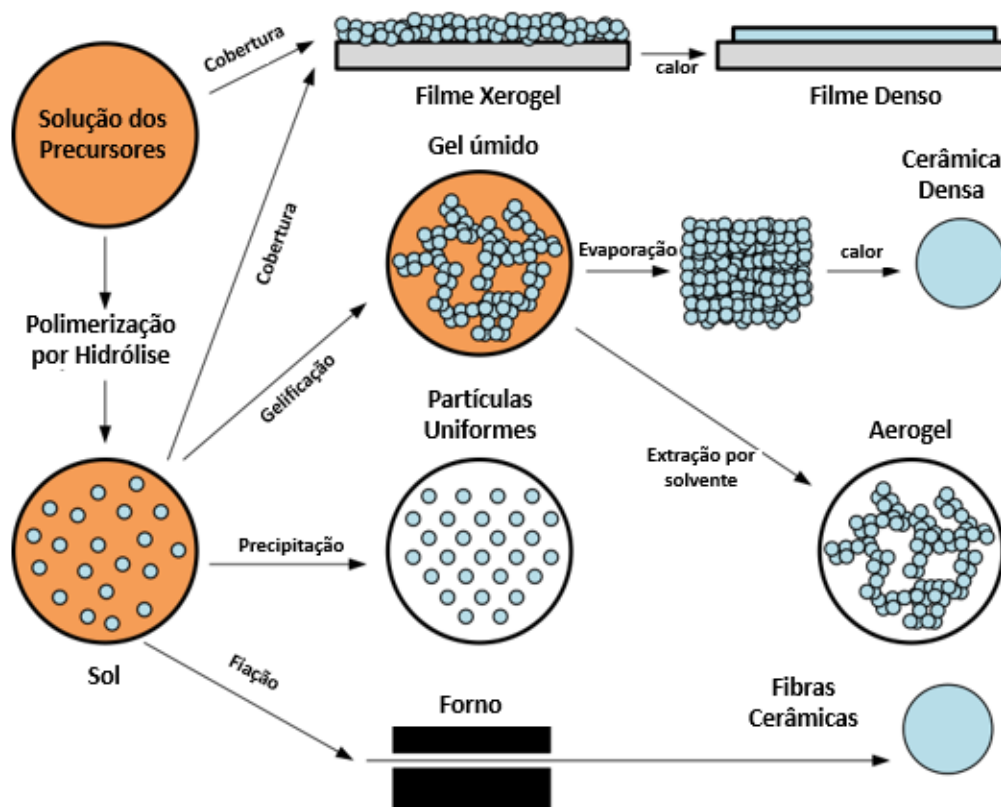
Alquil		Alcóxi		Outros
Metil	•CH ₃	metóxi	•OCH ₃	Acetilacetonato H ₃ COC(•O)CH ₂ (O•)COCH ₃
Etil	•CH ₂ CH ₃	etóxi	•OCH ₂ CH ₃	
n-propil	•CH ₂ CH ₂ CH ₃	n-propóxi	•OCH ₂ CH ₂ CH ₃	
Isopropil	H ₃ C(•C)HCH ₃	Isopropóxi	H ₃ C(•O)CHCH ₃	
n-butil	•CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	n-butóxi	•O(CH ₂) ₃ CH ₃	Acetato
Sec-butil	H ₃ C(•C)HCH ₂ CH ₃	Sec-butóxi	H ₃ C(•O)CHCH ₂ CH ₃	•OOCCH ₃
isobutil	•CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Isopropóxi	•OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	
Terc-butil	•C(CH ₃) ₃	Terc-propóxi	•OC(CH ₃) ₃	

(•) Indica o local de ligação. Os parênteses indicam o átomo com a ligação disponível. n= normal (significando uma cadeia linear), sec= secundário, terc = terciário

Fonte: BRINKER; SCHERER, 1990.

Devido à versatilidade do processo sol-gel, diversos materiais podem ser obtidos: nanopartículas, filmes, preformas de fibras ópticas, guias de onda, xerogéis, aerogéis, pós cerâmicos e vidros, através do controle dos parâmetros experimentais tais como pH, temperatura e tipo de precursor (CAIXETA, 2016), como ilustrado na Figura 41.

Figura 41. Processo Sol-Gel

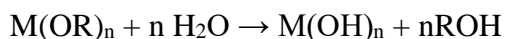


Fonte: Adaptado de TAGHIZADEH, 2016.

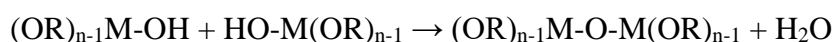
Os alcóxidos metálicos são precursores populares porque reagem prontamente com a água. A reação é chamada de hidrólise, pois, a água atua quebrando a ligação, e com isso, grupos -OH se ligam ao íon metálico (M), como na reação a seguir:



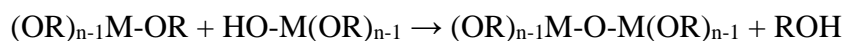
O R representa um próton ou outro ligante (podendo R ser um grupo alquil, logo, •OR grupo alcoxi), e ROH um álcool. Dependendo da quantidade de água e catalisador presente, a hidrólise pode ser completa (de modo que todos os grupos OR sejam substituídos por OH)



Duas moléculas parcialmente hidrolisadas podem se unir por meio de uma reação de condensação, como



ou



Por definição, a condensação libera uma molécula, como água ou álcool. Este tipo de reação pode continuar a construir moléculas cada vez maiores pelo processo de polimerização (BRINKER; SCHERER, 1990).

Neste trabalho, os materiais são obtidos pela metodologia sol-gel utilizando soluções etanólicas de precursor de nióbio contendo íons cloreto, preparado a partir de óxido de nióbio (Nb_2O_5) e ácido clorídrico, em substituição ao alcóxido de nióbio $-Nb(OCH_2CH_3)_5$, como um precursor mais econômico e alternativo para a preparação dos materiais à base de $GeO_2-Nb_2O_5$ dopados com íons terras raras. O que dá sequência aos excelentes resultados obtidos em trabalhos recentes de nosso grupo de pesquisa (CAIXETA, 2016; PEREIRA, 2016).

3.3. Síntese dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos de $GeO_2-Nb_2O_5$ dopados com íons TR^{3+} foram preparados pela metodologia sol-gel. Foi utilizado uma solução com volume final de 20,0 mL na razão molar XGe:100-XNb de concentração de Ge+Nb igual a 0,448 mol. L^{-1} . A contração molar (mol%) dos íons dopantes foi calculada considerando o número de mols de Ge+Nb igual a 100%.

As sínteses foram realizadas em proporção em mol de 70Ge:30Nb dopados com 0,5% Tm^{3+} /1,2% Yb^{3+} , 0,3% Ho^{3+} /1,2% Yb^{3+} (% em mol de TR^{3+}) e tridopados com

0,3%Ho³⁺/1,2%Yb³⁺/0,5%Tm³⁺. As outras sínteses foram realizadas na razão molar de 5,3Ge:94,7Nb tridopados com 0,3Ho³⁺/1,2Yb³⁺/0,5Tm³⁺ e dopados com 0,3% em mol de Eu³⁺.

A solução etanólica de Nb foi obtida reagindo o Nb₂O₅ de grau óptico (99,9%) fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Mineração Metalurgia, Brasil) com ácido clorídrico (HCl, Panreac, 37% em peso) sob agitação a 70 °C durante 5h, seguido de secagem a 80 °C e adição de etanol anidro (MERK – 99,9%). Foi obtida a solução etanólica final de um derivado de cloreto de nióbio 0,2 mol. L⁻¹. As soluções etanólicas dos cloretos dos dopantes foram preparadas dissolvendo os respectivos óxidos (Eu₂O₃, Ho₂O₃, Yb₂O₃ e Tm₂O₃; Sigma-Aldrich –99,9%) em HCl (Panreac, 37% em peso) (Eu³⁺, Yb³⁺ e Tm³⁺) e em ácido nítrico (HNO₃, Sigma-Aldrich, 65% em peso) (Ho³⁺) sob agitação a 70°C por 3h, seguido da secagem e adição de etanol anidro (MERK – 99,9%). As soluções dos íons TR³⁺ obtidas foram tituladas por complexação com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e usando *xilenol orange* como indicador e tampão acetato pH=5,8.

A solução final foi preparada em dois recipientes. No primeiro recipiente, GeO₂ (Sigma-Aldrich – 99,999%) foi solubilizado em solução de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH; Sigma-Aldrich, 25% em peso) sob agitação, com subsequente adição de acetilacetona. No segundo recipiente, foram adicionadas soluções etanólicas de cloreto de Nb⁵⁺ e para cada síntese as respectivas soluções dopantes dos íons TR³⁺, nas proporções mencionadas acima. Em seguida, o conteúdo do segundo recipiente foi adicionado ao primeiro recipiente sob agitação à temperatura ambiente. Foi obtido um precipitado branco, seco em estufa a 60 °C por 24 h e tratado termicamente a 700, 900 ou 1100 °C por 3 h com rampa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹. Na Tabela 7 é possível observar de maneira simplificada os nanocompósitos sintetizados e os tratamentos térmicos realizados.

Tabela 7. Proporção em mol (%) dos precursores utilizados para as sínteses dos nanocompósitos e suas temperaturas de tratamento térmico.

Amostras	Ge	Nb	Ho ³⁺	Yb ³⁺	Tm ³⁺	Eu ³⁺	Tratamento térmico (°C)
70Ge-30Nb: Ho ³⁺ /Yb ³⁺	70	30	0,3	1,2	-	-	700, 900 e 1100
70Ge-30Nb: Tm ³⁺ /Yb ³⁺	70	30	-	1,2	0,5	-	700, 900 e 1100
70Ge-30Nb: Ho ³⁺ /Yb ³⁺ /Tm ³⁺	70	30	0,3	1,2	0,5	-	700, 900 e 1100
5,3Ge-94,7Nb: Ho ³⁺ /Yb ³⁺ /Tm ³⁺	5,3	94,7	0,3	1,2	0,5	-	700, 900 e 1100
5,3Ge-94,7Nb: Eu ³⁺	5,3	94,7	-	-	-	0,3	700, 900 e 1100

Fonte: Próprio Autor.

A escolha das proporções para as sínteses apresentadas na Tabela 7, se deu da seguinte maneira. As amostras com proporção de 70Ge:30Nb dopado com 0,3Er³⁺ e 1,2Yb³⁺ vinha sendo estudada pelo autor deste trabalho e outros colaboradores (CAIXETA, 2022; CAIXETA et al., 2020) do Laboratório de Materiais Micro e Nanoestruturados – Mater Lumen, em que se observou um desempenho notável desse sistema nas propriedades espectroscópicas.

No intuito de visar outras aplicações a este sistema, como a emissão de luz branca, foi realizada a substituição dos íons Er³⁺ com emissões características na região do verde e vermelho, pelos íons Ho³⁺. Com o propósito de explorar mais transições na região do visível, como a emissão azul, além das emissões verde e vermelho. A incorporação dos íons Tm³⁺ surgiu na ideia de um sistema tridopado, além de também contribuir ainda mais para a emissão na região do azul. Deste modo, obtendo materiais de 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ que apresentaram emissão de luz branca.

O estudo dos materiais com proporção de 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺ e Yb³⁺/Tm³⁺ surgiu na iniciativa de entender como ocorre os processos de transferência de energia entre os íons e Yb³⁺→Ho³⁺ e Yb³⁺→Tm³⁺ e suas emissões na região do visível em infravermelho.

A síntese dos materiais de 5,4Ge-94,7Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ foi realizada para a obtenção do óxido misto isolado (GeO₂.9Nb₂O₅:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺), onde havia indícios de que estrutura influenciava nas propriedades espectroscópicas de emissão de luz branca nos nanocompósitos anteriores (70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺). Posteriormente, utilizando esta mesma proporção (5,4Ge:94,7Nb), foi incorporado em uma nova síntese os íons Eu³⁺, de modo a ter resultados de sonda estrutural na matriz de GeO₂.9Nb₂O₅, devida as poucas informações na literatura.

3.4. Caracterização

3.4.1. Difratomia de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Siemens-Bruker D5005-AXS com radiação de $\text{CuK}\alpha$ de 1,5406 Å, monocromador de grafite, passo de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ com 2θ variando de 5 a 90° .

3.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram adquiridas a 100 keV em um microscópio JEOL JEM-100CX II. As amostras foram preparadas por dispersão de pó em etanol em grades de cobre cobertas com carbono.

3.4.3. Espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho por Transformada de Fourier foram coletados na região de 400 a 4000 cm^{-1} em um espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21, com resolução de 2 cm^{-1} , usando pastilhas de KBr.

3.4.4. Análise Térmica

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) dos nanocompósitos 70Ge:30 tridopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e 5,3Ge:94,7Nb dopado com Eu^{3+} foram obtidas e em um calorímetro TA Instrument SDT Q600 V20.9 Build 20. Utilizou-se atmosfera de N_2 , com fluxo de 100 ml min^{-1} , razão de aquecimento de $10^\circ \text{C.min}^{-1}$ e massa de amostra de 5 mg.

3.4.5. Espectroscopia de Fotoluminescência

Análises de fotoluminescência foram realizadas à temperatura ambiente em um espectro fluorímetro Horiba Scientific Fluorolog 3 na região do visível (detector modelo FL-1073) e infravermelho (detector modelo H10330-75), não resfriado com detecção a $22,5^\circ$. Para os espectros de excitação/emissão e os resolvidos no tempo foi utilizado lâmpada contínua e pulsada de Xe de 450 W (modelo FL-1039A/40A), respectivamente. Para obtenção dos espectros de conversão ascendente das amostras, foi utilizado CW diode laser (CrystaLazer, DL980) de 980 nm variando a potência de 100 a 950 mW.

3.4.6. Diagramas de cromaticidade

Os diagramas de cromaticidade CIE 1931 foram obtidos utilizando o software OSRAM ColorCalculator® (versão 7.23, 2020) a partir dos espectros de emissão das amostras sintetizadas.

CAPÍTULO 4

Resultados

Seção 4.1

Nanocompósito de

70Ge-30Nb dopados com

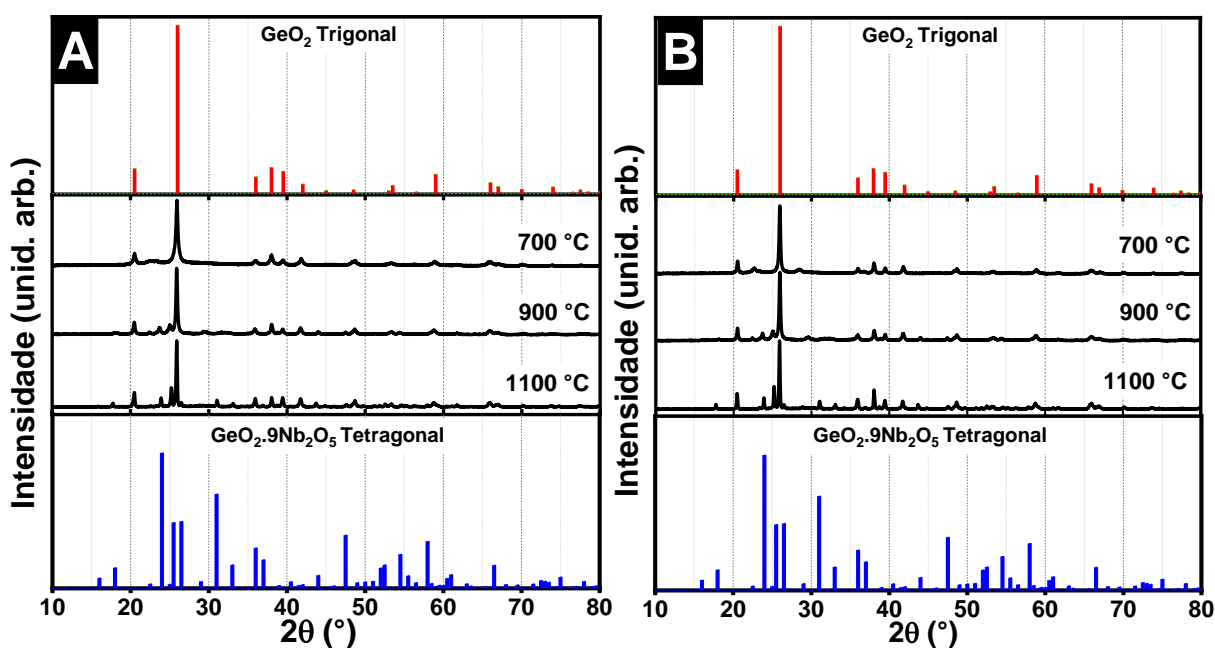
0,3Ho³⁺/1,2Yb³⁺ e

0,5Tm³⁺/1,2Yb³⁺

A Seção 4.1 traz resultados dos sistemas de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (na proporção de 70Ge:30Nb) dopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tratados termicamente a diferentes temperaturas, no intuito de entender a contribuição das emissões e a transferências de energia dos íons terras raras na região do visível e infravermelho próximo em função da estrutura cristalina do material.

As Figura 42A e B apresentam os difratogramas dos nanocompósitos de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, respectivamente, submetidos ao tratamento térmico de 700, 900 e 1100 °C por 3h. A 700 °C, a cristalização foi evidente como indicados pelos picos posicionados em 20°, 26°, 36°, 38°, 40° e 42° referentes ao padrão da fase trigonal do GeO_2 . Estrutura esta que possui com parâmetros de rede $a=b=4.995$ Å, $c=5.649$ Å e ângulos $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$ de grupo espacial $P3_121$ (JCPDS 01-073-9110) (HAINES et al., 2002; HAINES; LÉGER; CHATEAU, 2000).

Figura 42. Difratogramas dos nanocompósitos 70Ge-30Nb dopados com (A) $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e (B) $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tratados termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 h com padrões do GeO_2 trigonal (vermelho) e do $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal (azul).

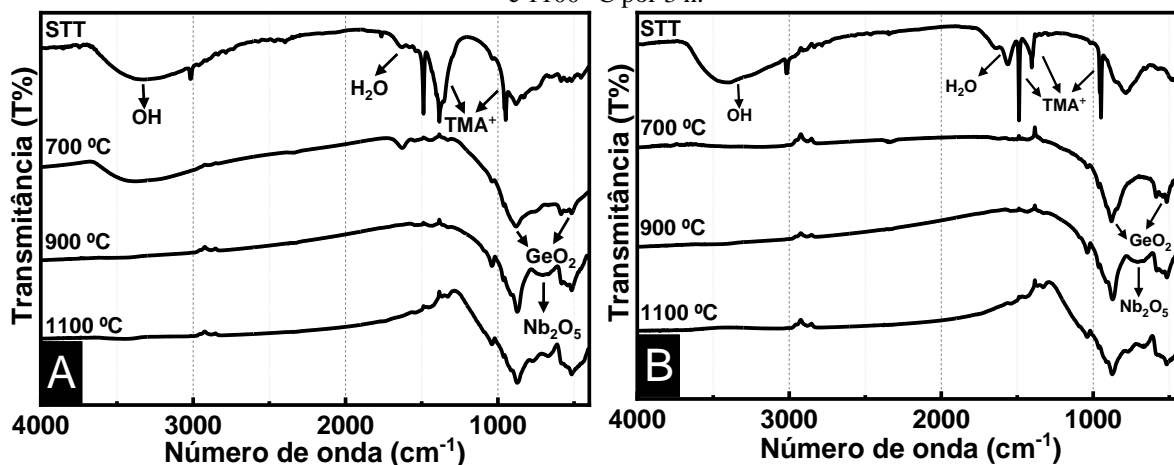


Fonte: Próprio Autor.

Quanto aos nanocompósitos tratados termicamente a 900 e 1100 °C por 3h, observa-se o surgimento de picos adicionais além dos picos referentes ao GeO_2 de estrutura trigonal. Os picos posicionados em 18°, 24°, 25°, 26°, 58°, 31° e 33° são referentes ao óxido misto de nióbio e germânio, $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ (ANDERSON et al., 1975), de estrutura tetragonal, com parâmetros de rede $a=b=15.736$ Å, e $c=3.827$ Å, ângulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ e grupo espacial $I4/m$ (JCPDS 01-070-1697).

A mudança na dopagem de 0,3% em mol de íons Ho^{3+} para 0,5% em mol de íons Tm^{3+} não influenciou na mudança estrutural, uma vez que a concentração utilizada foi muito baixa. Assim, em ambos os casos as estruturas formadas foram as mesmas para as respectivas as temperaturas de tratamento quando comparadas para as duas dopagens.

Figura 43. Espectros de absorção na região do infravermelho com atribuição das bandas dos nanocompósito 70Ge-30Nb dopados com (A) $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e (B) $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, sem tratamento térmico (STT) e calcinados a 700, 900 e 1100 °C por 3 h.

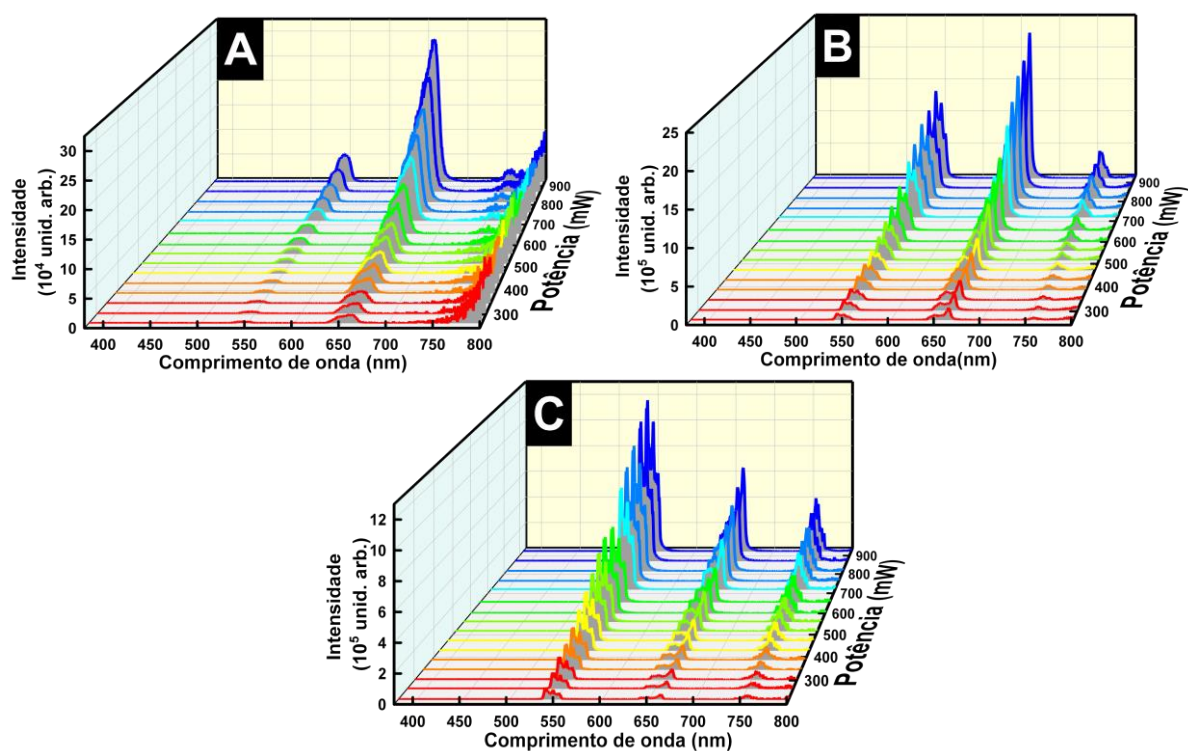


Fonte: Próprio Autor.

A Figura 43 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (Figura 43A) e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (Figura 43B), sem tratamento térmico e calcinados a 700, 900 e 1100 °C por 3 h. Em ambos os espectros é possível observar os modos vibracionais dos grupos OH na região de 3680-2591 cm^{-1} , e em 1626 cm^{-1} indicando perda de água (PAWLICKA; ATIK; AEGERTER, 1997). Além, das bandas dos modos vibracionais do $(\text{CH}_3)_4\text{-N}^+$ (íons tetrametilamônio), na região de 1488, 1467-1237 cm^{-1} (CALABRO; VALYOCSIK; RYAN, 1996; SCHEUING; WEERS, 1991), que desaparecem com o aumento da temperatura, indicando a eliminação das moléculas de água e matéria orgânica com o aumento da temperatura de tratamento (SENE; MARTINELLI; GOMES, 2004).

Em contrapartida, as bandas dos modos vibracionais do GeO_2 (1126-781 e 601-441 cm^{-1}) (PASCUTA; CULEA, 2008; ZHANG; LI; HU, 2017) e Nb_2O_5 (787-623 cm^{-1}) (CAIXETA et al., 2016a; PAWLICKA; ATIK; AEGERTER, 1997; WANG et al., 2017), se intensificam com o aumento da temperatura de tratamento térmico indicando a presença da formação dos óxidos na estrutura. Importante ressaltar a ausência de modos vibracionais relativos às moléculas de água ou osciladores OH a temperaturas mais elevadas, evidenciando a eliminação destes osciladores importantes em um processo não radiativo.

Figura 44. Espectros de emissão de conversão ascendente dos nanocompósitos 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺ calcinado a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h, sob excitação a 980 nm.

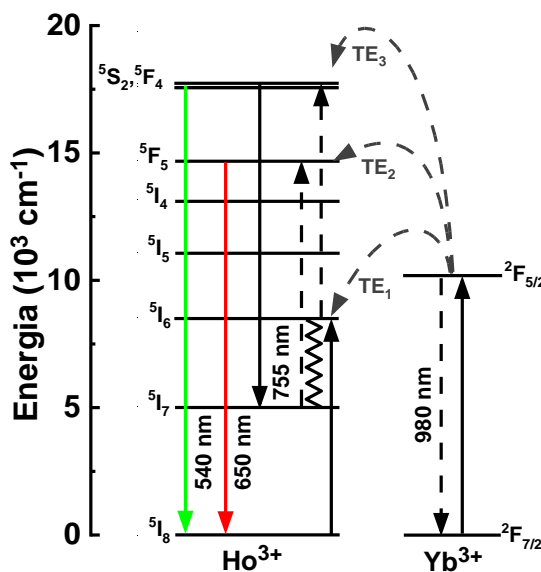


Fonte: Próprio Autor.

Os espectros de conversão ascendente dos nanocompósitos 70Ge-30Nb dopados com Ho³⁺/Yb³⁺ calcinados a 700, 900 e 1100 °C sob excitação com laser contínuo de 980 nm são apresentados na Figura 44. As potências de excitação utilizadas foram: 924, 870, 815, 762, 719, 655, 601, 560, 516, 472, 428, 387, 345, 304, 266 e 223 mW. Os espectros foram registrados de 380 a 800 nm.

Emissões nas regiões do verde (541 nm), vermelho (650 nm) e infravermelho próximo (755 nm) são observadas nos espectros das diferentes temperaturas de tratamento. A emissão na região verde é atribuída as transições $^2S_2, ^6F_4 \rightarrow ^6I_8$, e a emissão na região vermelha é referente as transições $^5F_6 \rightarrow ^6I_8$, além da emissão no infravermelho próximo devido às transições $^2S_2, ^6F_4 \rightarrow ^6I_7$ dos íons Ho³⁺ observadas na Figura 45 (SINGH et al., 2021).

Figura 45. Diagrama de níveis de energia de íons Ho^{3+} , Yb^{3+} e mecanismos de excitação/emissão sob irradiação a 980 nm.



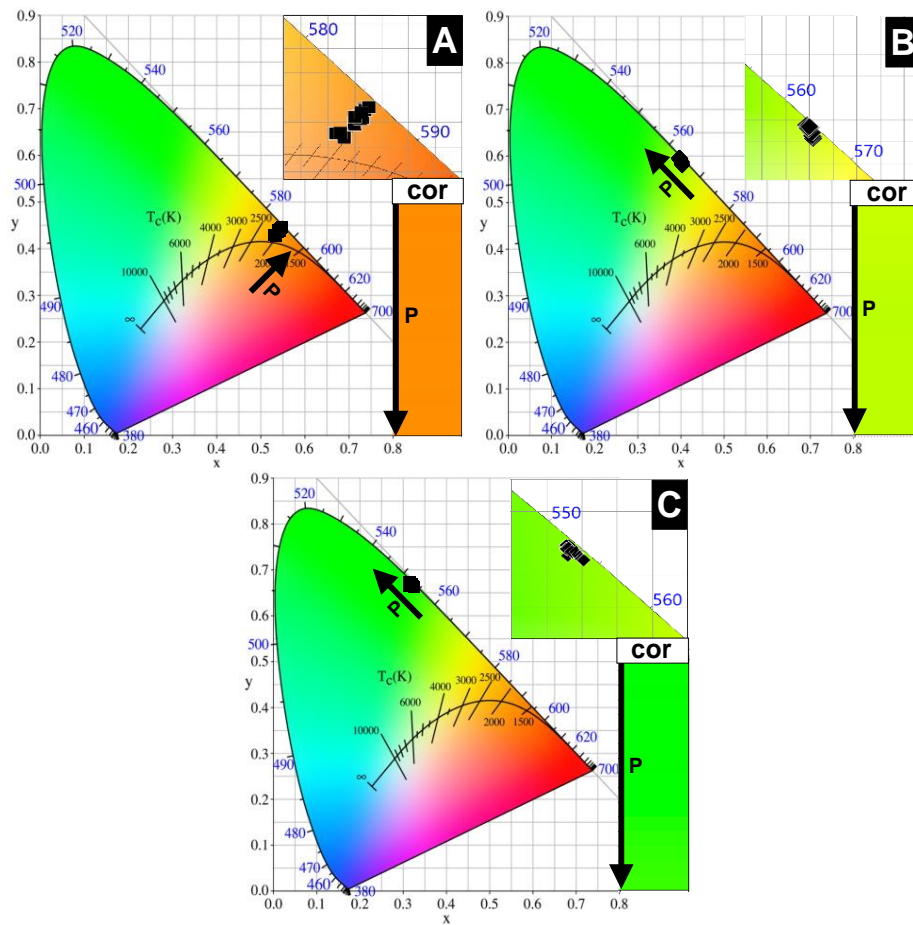
Fonte: Próprio Autor.

No que diz respeito ao nanocompósito tratado termicamente a 700 °C, observa-se que a intensidade relativa das emissões do vermelho é maior que a das emissões do verde. Esta observação pode estar diretamente relacionada à energia de fônon no material tratado a 700 °C que pode levar a desativação de forma não radiativa do estado ${}^6\text{I}_6$ para o ${}^6\text{I}_7$, e somente a partir deste estado excitado temos a transferência de um segundo fóton levando ao estado excitado ${}^5\text{F}_5$.

Com o aumento da temperatura de tratamento de 700 a 1100 °C, ocorre a diminuição das intensidades relativas das emissões da região do vermelho, enquanto ocorre um aumento das emissões região do verde, e o surgimento das emissões da região do infravermelho. Isso se deve pelo fato, como visto nos espectros de absorção na região do infravermelho (Figura 43A), o aumento da temperatura de tratamento favorece a eliminação de grupos supressores de luminescência.

Assim, outros mecanismos de transferência de energia são favorecidos contribuindo para as emissões na região do verde (${}^2\text{S}_2, {}^6\text{F}_4 \rightarrow {}^6\text{I}_8$) e infravermelho (${}^2\text{S}_2, {}^6\text{F}_4 \rightarrow {}^6\text{I}_7$) que partem de um mesmo estado emissor, levando a diminuição da contribuição das emissões da região do vermelho (${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^6\text{I}_8$) e dos processos de decaimento não-radiativos (SINGH et al., 2021).

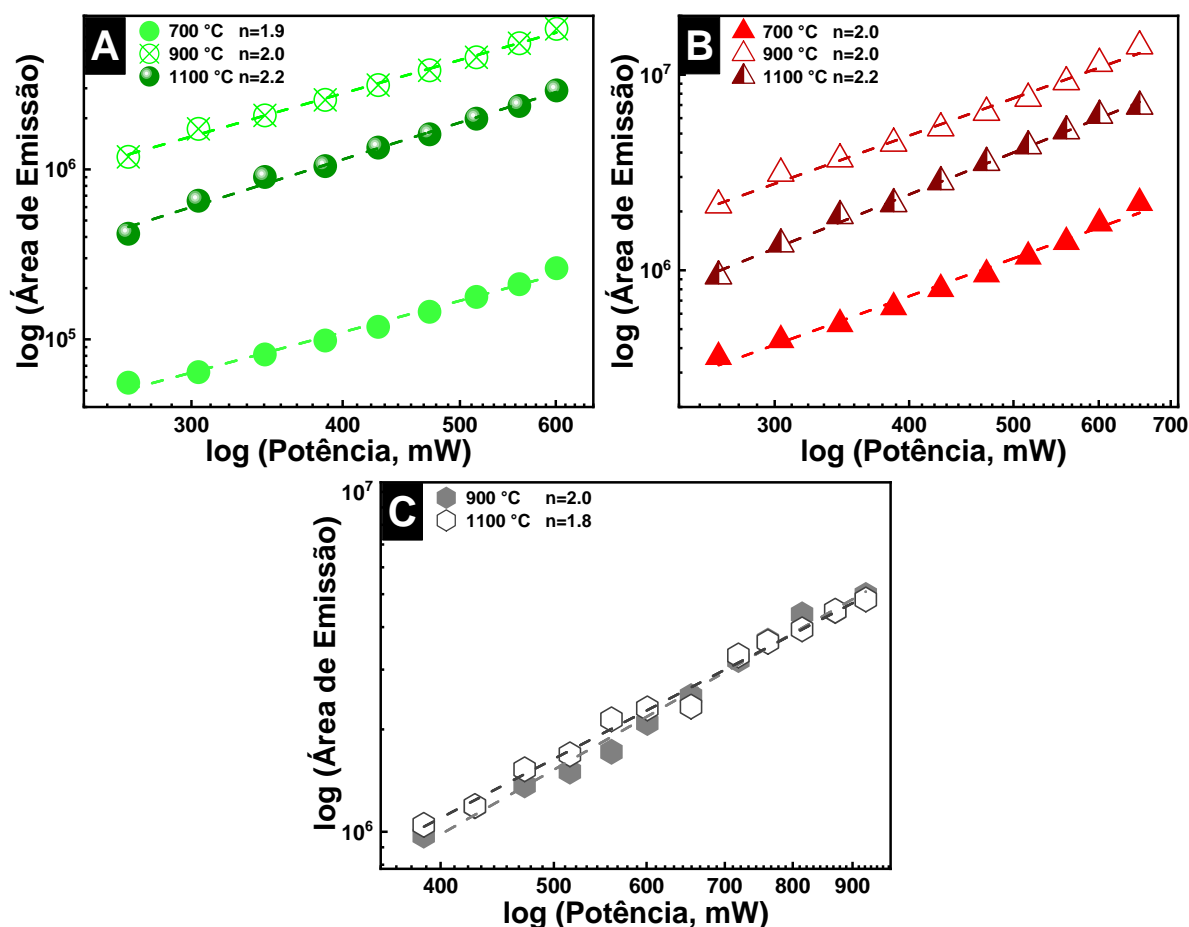
Figura 46. Diagramas de cromaticidade CIE 1931 dos nanocompósitos 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺ calcinados a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h. A seta (→) indica o aumento da potência de excitação (P).



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 46 apresenta os diagramas de cromaticidade CIE 1931 dos nanocompósitos GeO₂-Nb₂O₅:Ho³⁺/Yb³⁺ calcinados a 700, 900 e 1100 °C. O diagrama obtido para a amostra tratada termicamente a 700 °C (Figura 46A) como observado anteriormente, por ter emissões nas regiões verde e vermelha, esta última em uma maior proporção, faz com que o nanocompósito apresente emissão na região alaranjada. No entanto, como o aumento da temperatura de tratamento, as emissões das regiões do verde ficam mais evidenciadas do que as emissões das regiões do vermelho, fazendo com que o material apresente emissão verde-amarelado (Figura 46B) deslocando para emissão majoritariamente verde (Figura 46C), nesta ordem, para as temperaturas de 900 e 1100 °C.

Figura 47. Gráficos log-log da área de emissão integrada vs. potência para os nanocompósitos 70Ge-30Nb codopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tratados termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 h, das regiões (A) verde (540 nm), (B) vermelho (650 nm) e (C) Infravermelho (755 nm).



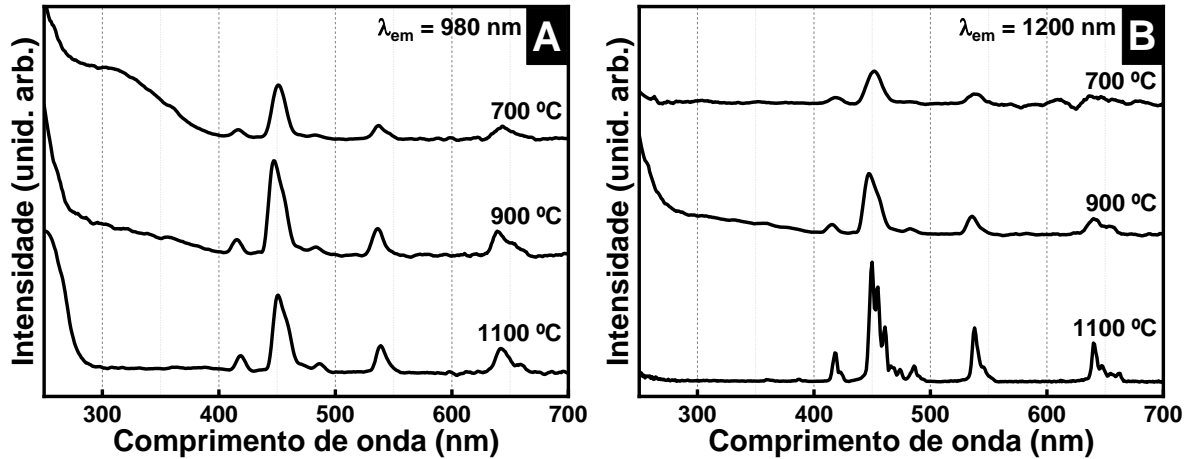
Fonte: Próprio Autor.

Os números de fótons envolvidos nas emissões nas regiões verde, vermelho e infravermelho foram determinados pela lei de potência $I \propto P^n$, onde I é a intensidade das emissões, P é a potência aplicada e n é o número de fótons envolvidos no processo de conversão ascendente (MUSCELLI et al., 2016). Desta forma, o gráfico de log de potência versus log de área de emissão foi construído para os nanocompósitos de $70\text{Ge}-30\text{Nb}:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, a fim de determinar o número de fótons (Figura 47).

Para as regiões do verde, vermelho e infravermelho em ambas as temperaturas de tratamento térmico, o número de fótons próximo de $n=2$ foram obtidos, indicando o mecanismo de transferência de energia dos íons $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$, também observados na Figura 45. Os íons Yb^{3+} sob excitação em 980 nm absorvem energia sendo excitados para o estado $^2\text{F}_{5/2}$, em consequência, ocorre transferência de energia (TE_1) para os íons Ho^{3+} que o excita para o estado $^5\text{I}_6$. Nesse estado, os íons Ho^{3+} podem receber outro fóton (TE_2) e ter sua energia elevada aos estados $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$ emitindo na região verde em 540 nm leva os íons Ho^{3+} ao estado fundamental ($^5\text{I}_8$), além da emissão na região do infravermelho em 755 nm a o estado $^5\text{I}_7$, em um sistema de

dois fótons. No entanto, os íons Ho^{3+} no estado $^5\text{I}_6$ podem perder energia de forma não radiativa até atingirem o estado $^5\text{I}_7$, onde podem receber energia (TE_3) dos íons Yb^{3+} e serem excitados para o estado $^5\text{F}_5$, para emitir na região vermelha a 650 nm em um sistema de dois fótons e atingir o estado fundamental (SINGH et al., 2021).

Figura 48. Espectros de excitação dos nanocompósitos 70Ge-30Nb codopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ calcinados a 700, 900 e 1100°C com emissão em: (A) 980 e (B) 1200 nm.

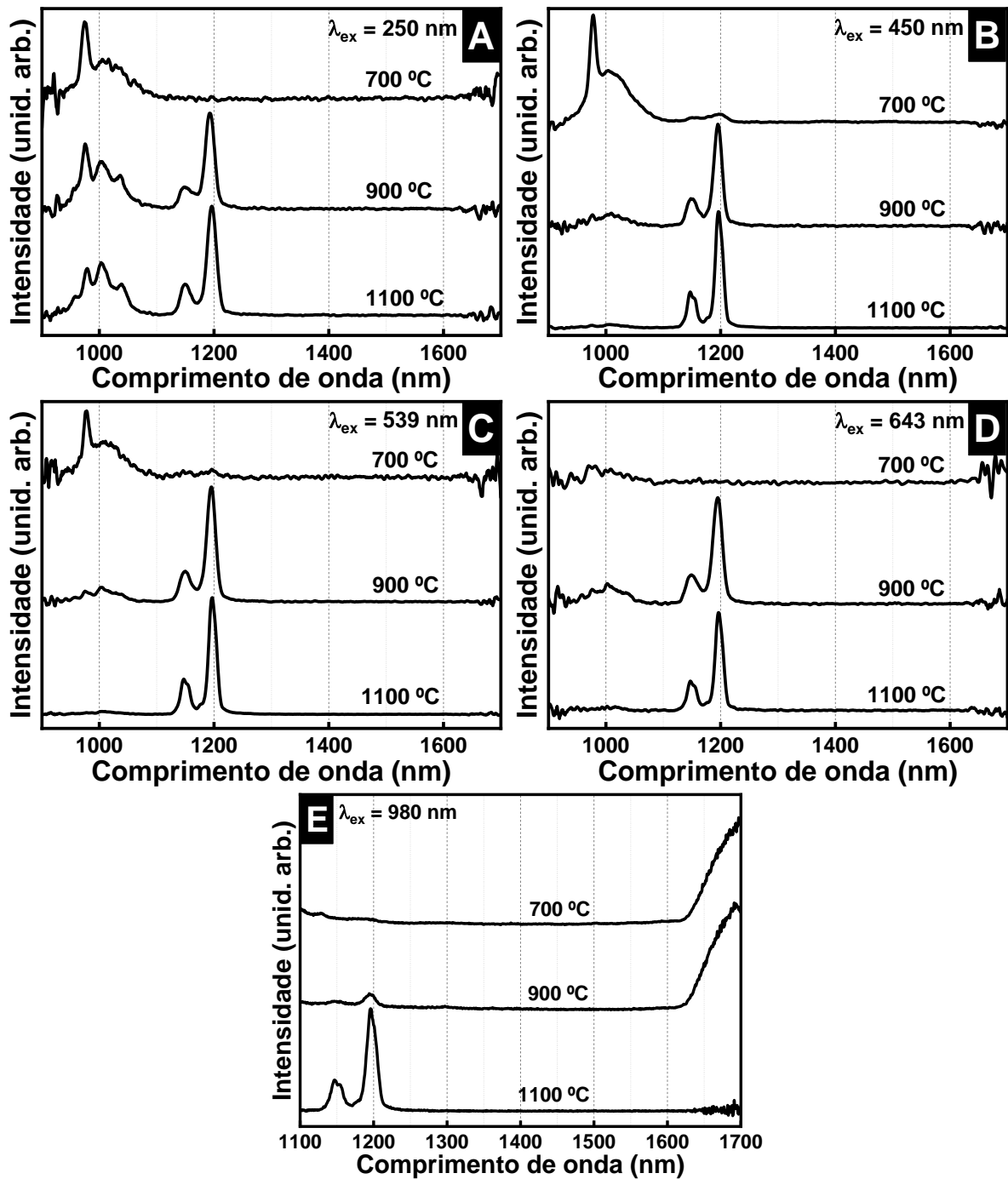


Fonte: Próprio Autor.

A Figura 48 apresenta os espectros de excitação com emissão em 980 e 1200 nm das amostras $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Os espectros foram coletados na região de 250 a 700 nm. Com emissão fixada em 980 nm (transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ dos íons Yb^{3+} , Figura 48A) e 1200 nm (transição $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ dos íons Ho^{3+} , Figura 48B). Bandas em 415, 447, 484, 536 e 639 nm são observadas, atribuídas as transições $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_5$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_2$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_3$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_4$, e $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ dos íons Ho^{3+} (MAHAMUDA et al., 2013).

Além disso, na Figura 48A é possível observar a banda de transferência de carga por volta de 250 a 300 nm referente aos íons Yb^{3+} ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$), e em 310 nm a banda larga atribuída a matriz que diminui de intensidade com o aumento da temperatura de tratamento (WANG et al., 2016).

Figura 49. Espectros de emissão no infravermelho dos nanocompósitos 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺ calcinados a 700, 900 e 1100 °C sob excitação em: (A) 250, (B) 450, (C) 539, (D) 643 e (E) 980 nm.



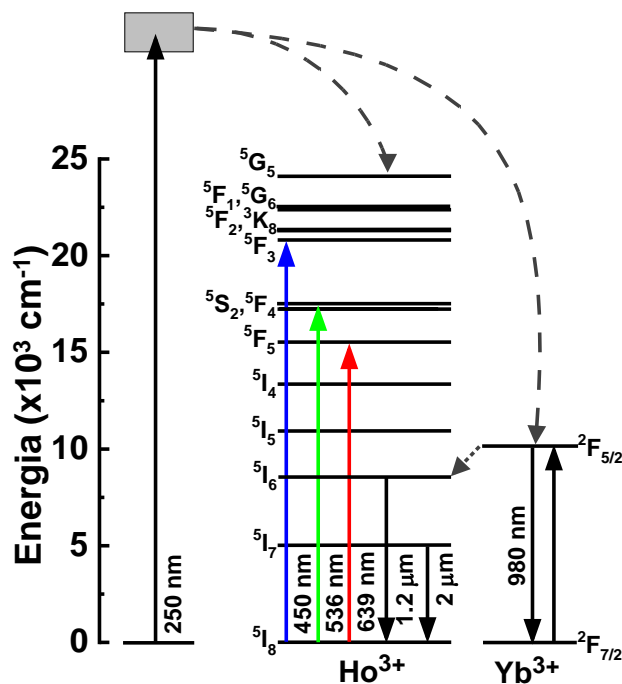
Fonte: Próprio Autor.

A Figura 49 mostra os espectros de emissão com excitação em 250, 450, 539, 643 e 980 nm das amostras GeO₂-Nb₂O₅ codopados com Ho³⁺/Yb³⁺ tratadas termicamente. Os espectros foram coletados na região de 900 a 1700 nm, com exceção do espectro da Figura 49E que foi coletado de 1100 a 1700 nm. Uma banda larga na região de 900 a 1100 nm com máximos em 980 e 1010 nm são observadas em todos os espectros das Figura 49A-D, referentes as transições $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ dos íons Yb³⁺, que diminui de intensidade com o aumento da temperatura

de tratamento térmico. As transições $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ dos íons Ho^{3+} , na região de 1150 a 1200 nm, são observadas em todos os espectros dos diferentes comprimentos de onda de excitação nas amostras tratadas termicamente a 900 e 1100 °C, temperaturas onde há a formação do $\text{GeO}_2 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$, tais transições podem ser favorecidas pela presença do óxido misto. A ausência dessa transição a 700 °C indica que a presença de grupos supressores de luminescência está desfavorecendo tal emissão (MAHAMUDA et al., 2013; ZHOU et al., 2013).

Na Figura 49D, além das emissões na região de 1200 nm, bandas na região de 1400 a 1700 nm são observadas, atribuídas as transições $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ dos íons Ho^{3+} , próximo a 2000 nm, tais transições são observadas na Figura 50. Ao aumentar a temperatura de tratamento para 1100 °C, nota-se a relação inversa, ocorre o aumento a intensidade das transições em 1200 nm e diminuição da intensidade das transições por volta de 2000 nm. Este processo pode ser dado pela proximidade dos íons com o aumento da cristalinidade do material, favorecendo transições em 1200 nm devido à transferência de energia entre eles (MAHAMUDA et al., 2013).

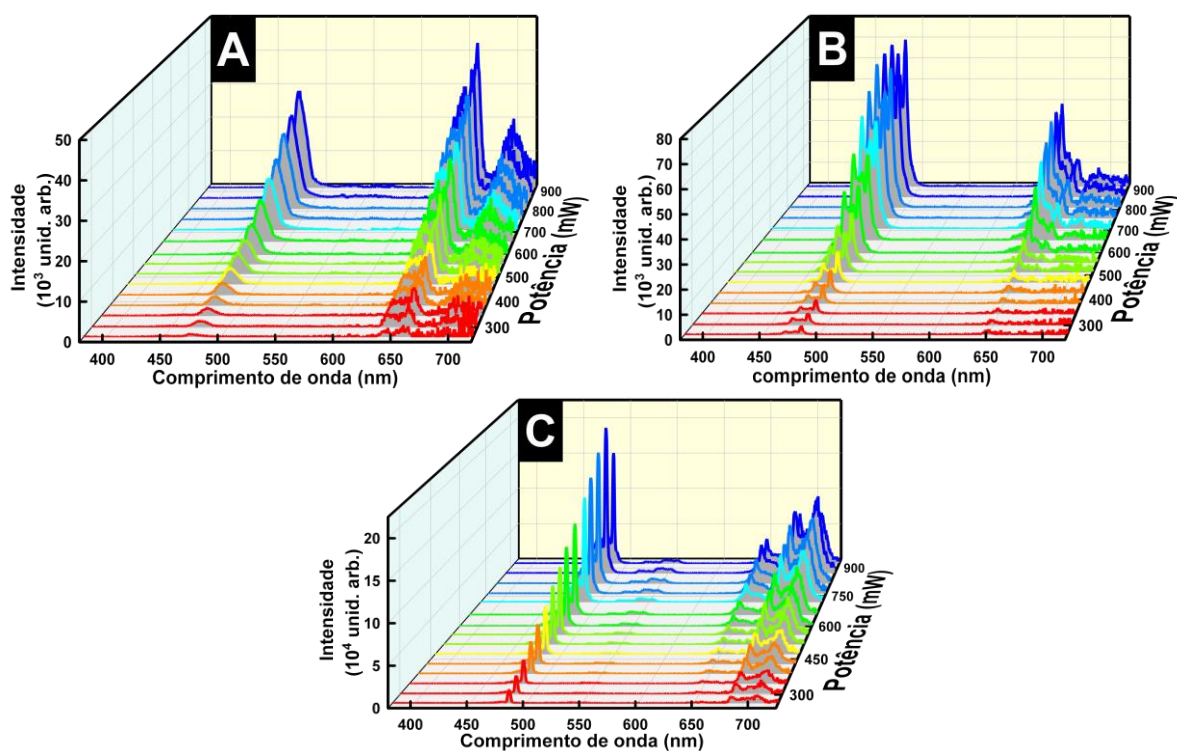
Figura 50. Diagrama de níveis de energia de íons Ho^{3+} , Yb^{3+} com emissão na região do infravermelho após excitação.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 51 ilustra os espectros de conversão ascendente dos nanocompósitos $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{:Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ calcinados a 700, 900 e 1100 °C sob excitação com um laser contínuo de 980 nm. As potências de excitação utilizadas foram: 918, 864, 811, 758, 709, 655, 496, 555, 513, 470, 426, 384, 344, 302 e 265 mW. Os espectros foram registrados de 380 a 720 nm.

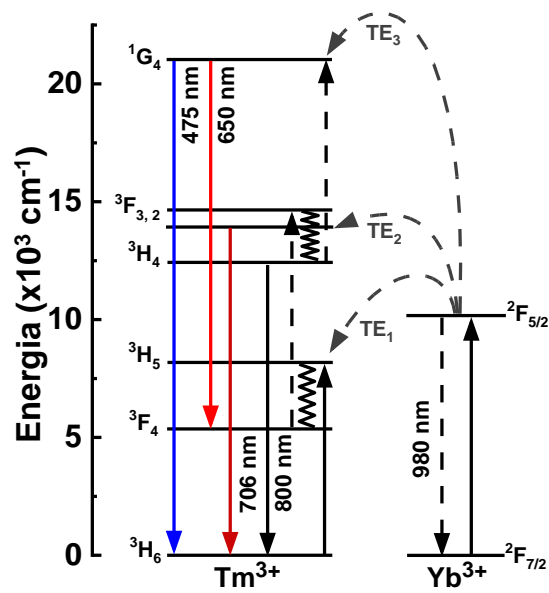
Figura 51. Espectros de emissão de conversão ascendente dos nanocompósitos 70Ge-30Nb:Yb³⁺/Tm³⁺ tratado termicamente a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h, sob excitação a 980 nm.



Fonte: Próprio Autor.

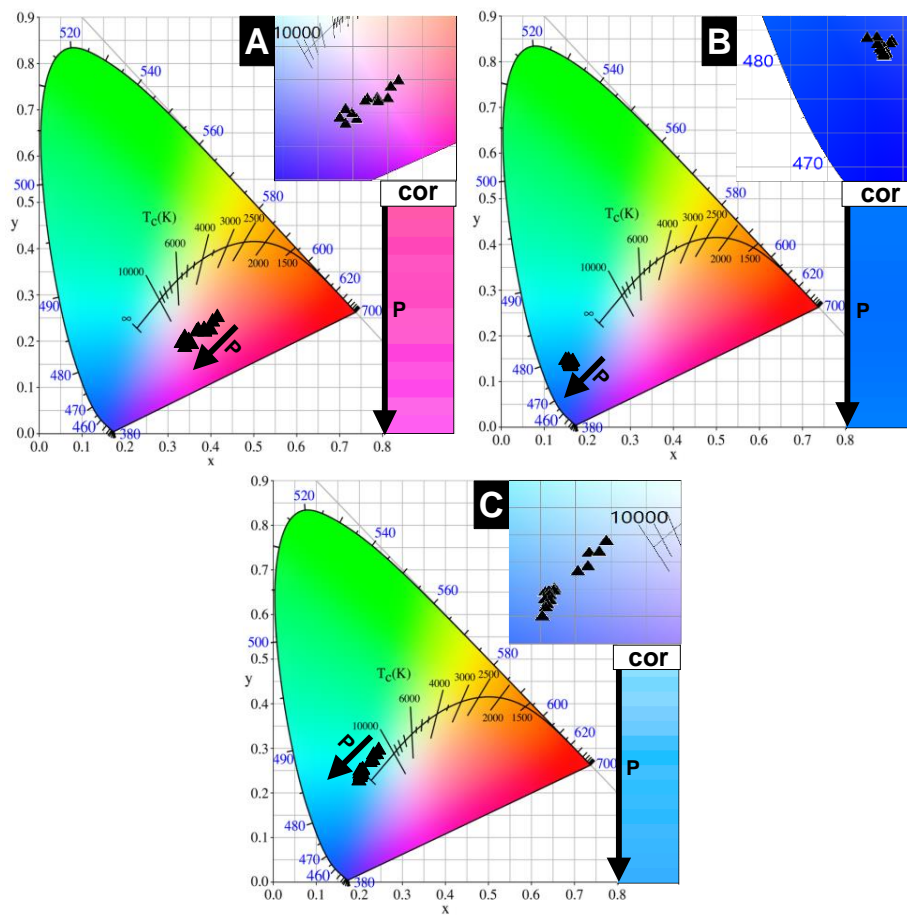
Para os nanocompósito GeO₂-Nb₂O₅ codopados com Tm³⁺/Yb³⁺, emissões nas regiões do azul em 475 nm atribuída a transição ¹G₄→³H₈. Ao mesmo tempo, emissões na região do vermelho em 650 e 706 nm, atribuídas as transições ¹G₄→³F₄ e ³F₃→³H₆, respectivamente, são observadas nos espectros para ambas as temperaturas de calcinação (TADGE et al., 2020). Tais transições são apresentadas no diagrama parcial de nível de energia dos íons Tm³⁺ na Figura 52.

Figura 52. Diagrama de níveis de energia de íons Tm^{3+} , Yb^{3+} e mecanismos de excitação/emissão sob irradiação a 980 nm



Fonte: Próprio Autor.

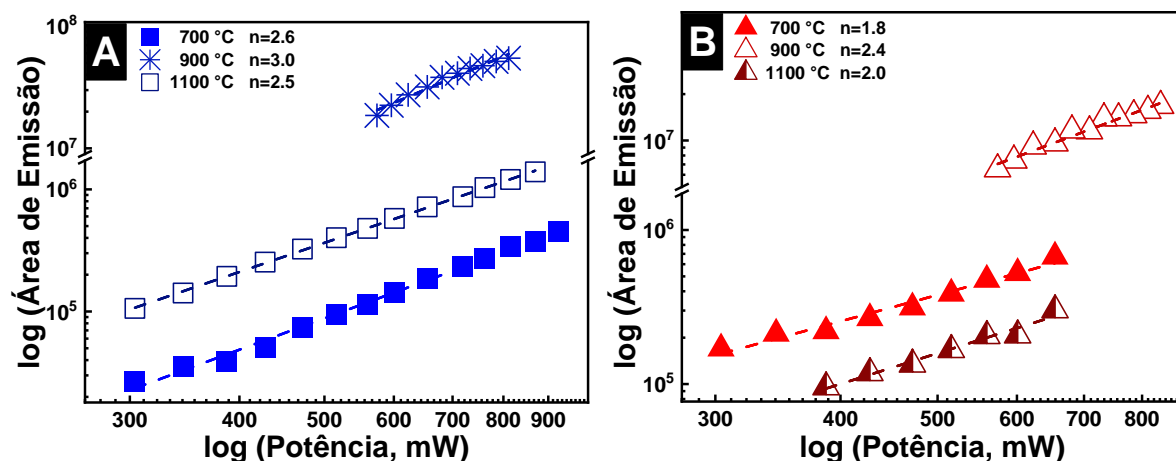
Figura 53. Diagramas de cromaticidade CIE 1931 dos nanocompósitos 70Ge-30Nb codopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ calcinados a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h. A seta (\rightarrow) indica o aumento da potência de excitação (P).



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 53 apresenta os diagramas de cromaticidade CIE 1931 dos nanocompósitos de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ codopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ calcinados a 700, 900 e 1100 °C. Em ambos os casos, a contribuição de diferentes proporções de intensidades na região do azul e do vermelho, faz com que o material apresente cores variadas de rosa (Figura 53A), azul-claro (Figura 53B) e azul-escuro (Figura 53C), com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Figura 54. Gráficos log-log da área de emissão integrada vs. potência para os nanocompósitos 70Ge-30Nb codopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tratados termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 h, das regiões (A) azul (475nm) e (B) vermelho (650 nm).



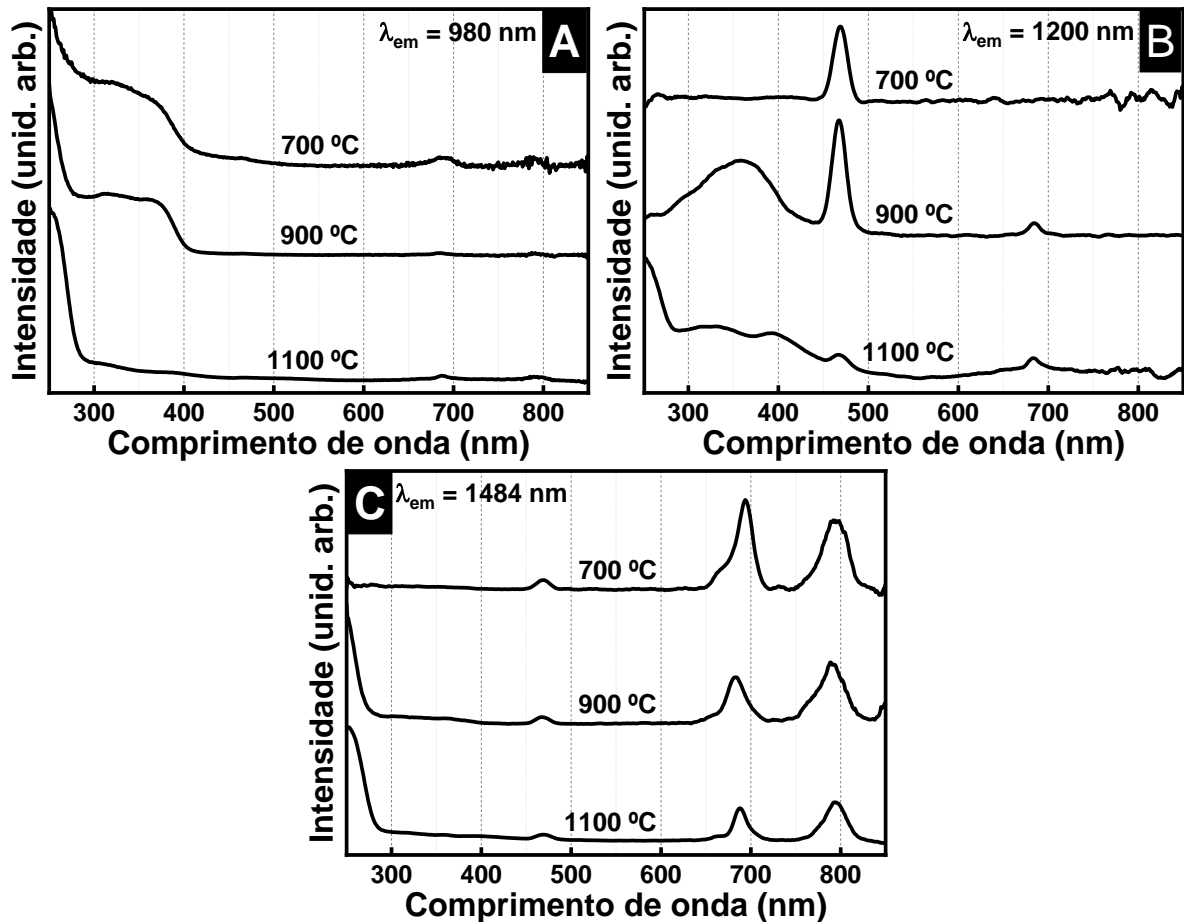
Fonte: Próprio Autor.

O número de fótons obtidos para os nanocompósitos de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{:Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ submetidos a diferentes temperaturas de tratamento é exibido na Figura 54. Para as emissões na região do azul o número de fótons próximo de $n=3$ foram obtidos, enquanto, para as emissões na região do vermelho o número de fótons próximo de $n=2$. As variações nas inclinações do número de fótons que causaram um desvio decimal em seus valores foram atribuídas à competição entre o decaimento linear e o processo de conversão ascendente pelo esgotamento dos estados intermediários excitados e ao efeito térmico local provocado pela incidência do laser (POLLNAU et al., 2000).

Os mecanismos de transferência de energia dos íons $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$, podem ser observados na Figura 52. Perante a excitação a 980 nm, os íons Yb^{3+} absorvem um fóton sendo excitados para o estado $^2\text{F}_{5/2}$. Em seguida, esses íons transferem energia (TE_1) para os íons Tm^{3+} excitados para o estado $^3\text{H}_5$. Os íons Tm^{3+} no estado $^3\text{H}_5$ podem perder energia de forma não radiativa e atingir o estado $^3\text{F}_4$, onde podem receber outro fóton por transferência de energia (TE_2) dos íons Yb^{3+} e atingir o estado $^3\text{F}_{3,2}$ e emitir até o estado fundamental ($^3\text{H}_6$) em 706 nm. Além disso, os íons Yb^{3+} podem transferir (TE_3) outro fóton para os íons Tm^{3+} , elevando sua energia ao estado $^1\text{G}_4$. Em seguida emitir na região vermelha em 650 nm em processo de dois fótons levando os

íons Tm^{3+} ao estado $^3\text{F}_4$, ou emitir na região azul em 475 nm em um processo de três fótons levando os íons Tm^{3+} ao estado $^3\text{H}_6$ (MUSCELLI et al., 2016).

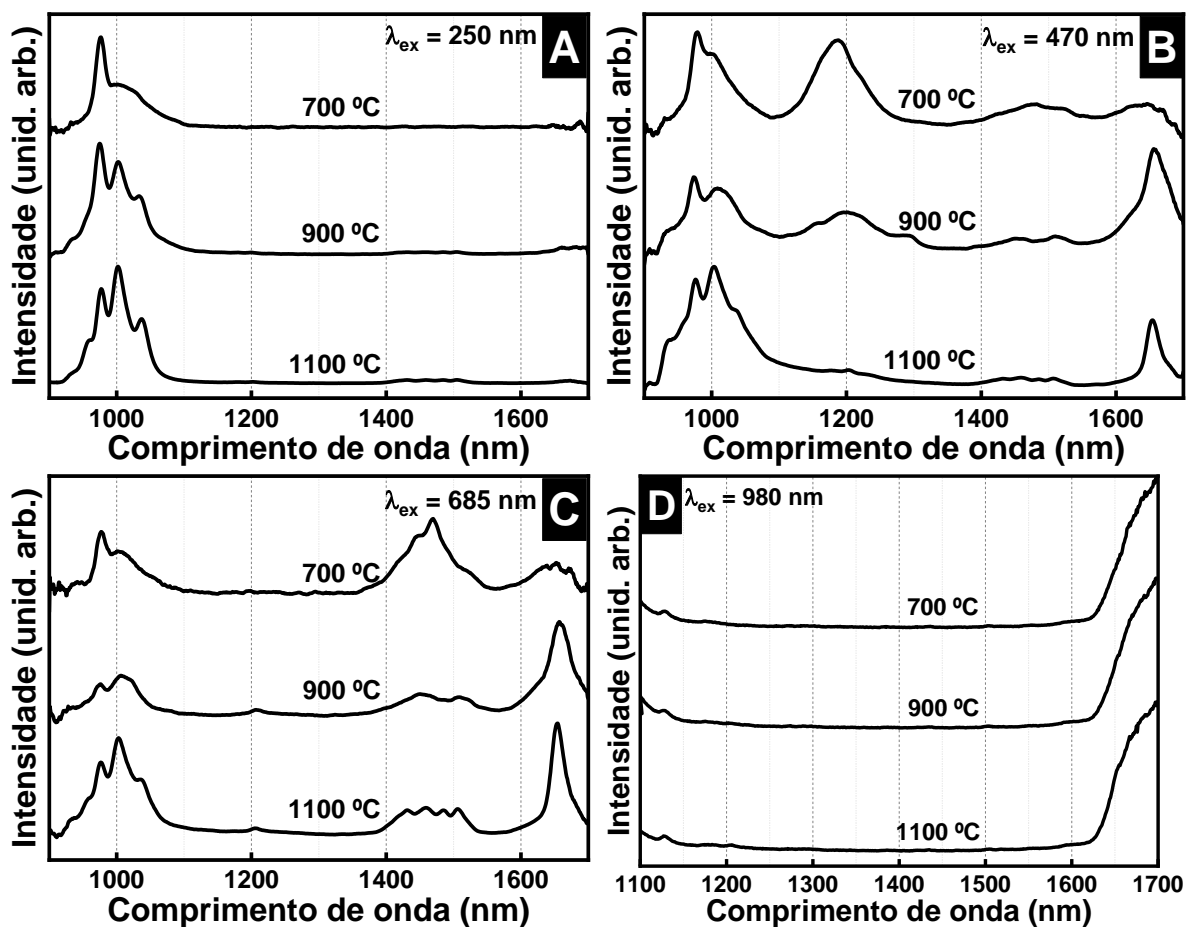
Figura 55. Espectros de excitação dos nanocompósitos 70Ge-30Nb codopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ calcinados a 700, 900 e 1100°C com emissão em: (A) 980, (B) 1200 e 1484 nm



Fonte: Próprio Autor.

Os espectros de excitação das amostras $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ tridopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ são apresentados na Figura 55. Os espectros foram coletados na região de 250 a 850 nm com emissão fixada em 980 nm (transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ dos íons Yb^{3+} , Figura 55A), 1200 nm (transição $^1\text{G} \rightarrow ^3\text{H}_4$ e/ou $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6$ dos íons Tm^{3+} , Figura 55B) e 1484 nm (transição $^3\text{H} \rightarrow ^3\text{F}_4$ dos íons Tm^{3+} , Figura 55C). É possível observar a bandas por volta de 250 a 300 nm e de 300 a 400 nm, atribuídas a bandas de transferência de carga dos íons Yb^{3+} ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$) e a banda larga atribuída a matriz, respectivamente, que variam de intensidade relativa conforme o comprimento de onda de emissão e a temperatura de tratamento térmico. Demais bandas são observadas em 470, 686 e 795 nm referente as transições $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3}$, $^3\text{H}_5 \rightarrow ^1\text{G}_4$ / $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ dos íons Tm^{3+} (MUSCELLI et al., 2016; WANG et al., 2016).

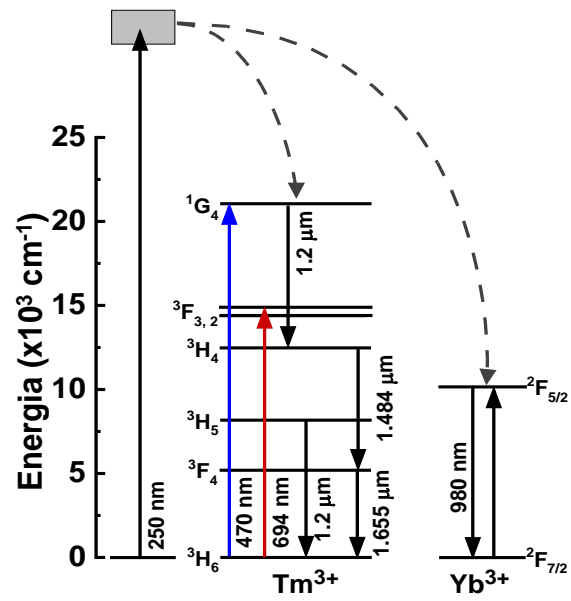
Figura 56. Espectros de emissão no infravermelho dos nanocompósitos 70Ge-30Nb:Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados a 700, 900 e 1100°C sob excitação em: (A) 250, (B) 470, (C) 685 e (D) 980 nm



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 56 ilustra os espectros de emissão com excitação em 250, 470, 685 e 980 nm das amostras GeO₂-Nb₂O₅ codopados com Tm³⁺/Yb³⁺ tratadas termicamente. É observado uma banda larga referente as transições $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ dos íons Yb³⁺ na região de 900 a 1100 nm com máximos em 980 e 1010 nm nas Figura 56A-C. Na Figura 56B na região 1200 nm e 1655 nm são observadas emissões atribuídas as transições $^1G_4 \rightarrow ^3H_4/{}^3H_5 \rightarrow ^3H_6$ e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ dos íons Tm³⁺, nesta ordem. As transições em 1200 nm diminui de intensidade com o aumento da temperatura de tratamento e o inverso ocorre para a emissão de 1655 nm. A mesma relação ocorre na Figura 56C com as emissões em 1484 (referente as transições $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ dos íons Tm³⁺) e 1655 nm, indicando a ocorrência proximidade dos íons com o aumento da cristalinidade do material, desativando tal mecanismo de emissão e favorecendo o outro. No que diz respeito a Figura 56D é observado bandas na região de 1400 a 1700 nm atribuídas as $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ dos íons Tm³⁺ próximo a 1655 nm (BAI et al., 2012; MUSCELLI et al., 2016; ZHOU et al., 2013). As transições mencionadas podem ser observadas na Figura 57.

Figura 57. Diagrama de níveis de energia de íons Tm^{3+} , Yb^{3+} com emissão na região do infravermelho após excitação.



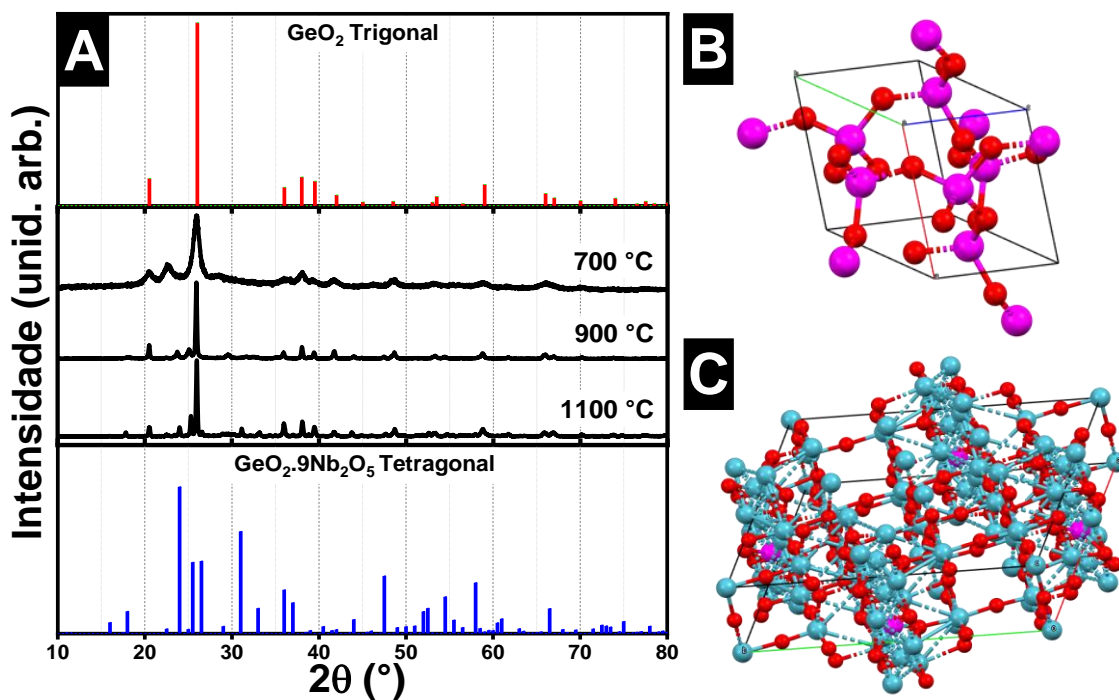
Fonte: Próprio Autor.

Seção 4.2
Nanocompósito de
70Ge-30Nb tridopados
com
0,3Ho³⁺/1,2Yb³⁺/0,5Tm³⁺

A Seção 4.2 apresenta resultados do sistema de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (na proporção de 70Ge:30Nb) tridopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ tratados termicamente a diferentes temperaturas. Com objeto de utilizar as observações obtidas na seção 4.1 para compreender a relação das possíveis transições dos íons terras raras na emissão luz branca sob processo de excitação no ultravioleta e infravermelho (conversão ascendente de energia).

A Figura 58 apresenta os difratogramas dos nanocompósitos de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ submetidos ao tratamento térmico de 700, 900 e 1100 °C por 3h. A 700 °C, a cristalização foi evidente como indicados pelos picos posicionados em 20°, 26°, 38°, 41°, 48° e 59° referentes ao padrão da fase trigonal do GeO_2 . (JCPDS 01-073-9110) (HAINES et al., 2002; HAINES; LÉGER; CHATEAU, 2000).

Figura 58. (A) Difratogramas dos nanocompósitos 70Ge-30Nb tridopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ calcinados a 700, 900 e 1100 °C por 3 h com padrões do GeO_2 trigonal (vermelho) e do $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal (azul). (B) Cella unitária de GeO_2 trigonal. (C) Cella unitária de $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal.



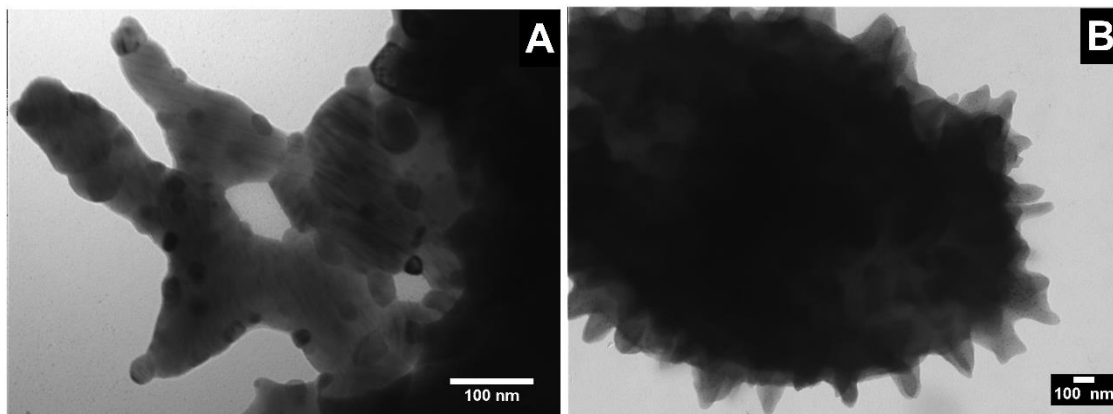
Fonte: SOUZA et al., 2022.

Quanto aos nanocompósitos tratados termicamente a 900 e 1100 °C por 3h, observa-se o surgimento de picos adicionais além dos picos referentes ao GeO_2 de estrutura trigonal (Figura 58B). Os picos a 23°, 25°, 34°, 44° e 58° são referentes ao óxido misto de nióbio e germânio, $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ (ANDERSON et al., 1975), de estrutura tetragonal (Figura 58C) (JCPDS 01-070-1697).

A Figura 59 exibe as micrografias do nanocompósito $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ tratado termicamente a 900 e 1100 °C. Após a calcinação a 900 °C (Figura 59A), foi observado

um material nanoestruturado formado pela dispersão de nanocristais de Nb_2O_5 na rede hospedeira de GeO_2 . AQUINO *et al.* (2014), observaram uma formação semelhante para os materiais $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, onde os nanocristais de Nb_2O_5 são incorporados na estrutura amorfa de SiO_2 .

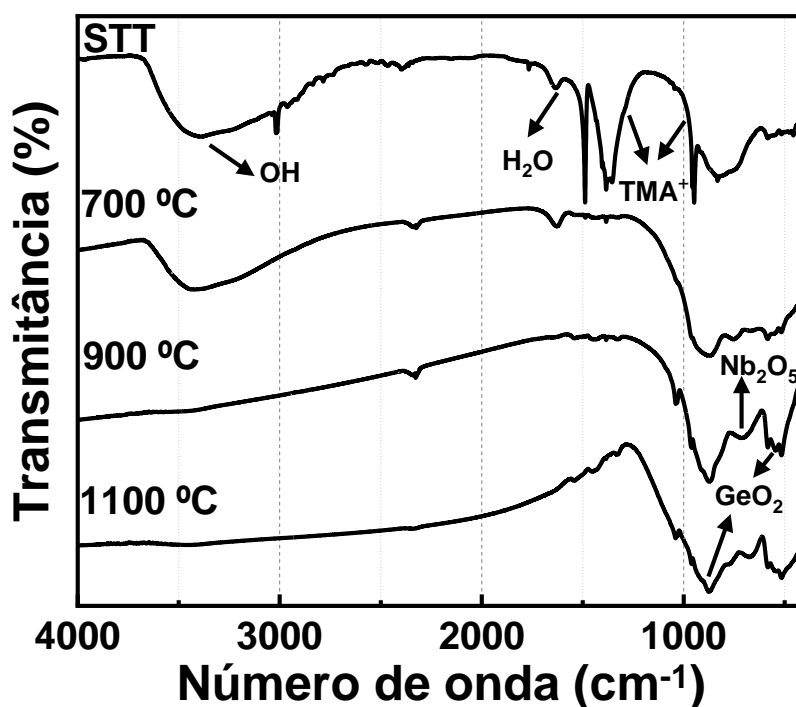
Figura 59. Imagens de MET dos nanocompósitos $70\text{Ge-30Nb:Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ calcinado a (A) 900 e (B) 1100°C.



Fonte: SOUZA *et al.*, 2022.

Por outro lado, a imagem de MET do $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ tridopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ calcinado a 1100 °C (Figura 59B) mostra a presença massiva de cristais de GeO_2 na superfície do nanocompósito, favorecida pela alta proporção de germânio usado na síntese e pela alta temperatura no tratamento térmico. O mesmo foi verificado por BALITSKY *et al.* (1997), que descrevem o crescimento de cristais de óxido de germânio com mesma morfologia obtida neste presente trabalho.

Figura 60. Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho para o nanocompósito $70\text{Ge}-30\text{Nb}:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ sem tratamento térmico (STT) e calcinados a 700, 900 e 1100 °C por 3 h



Fonte: SOUZA et al., 2022.

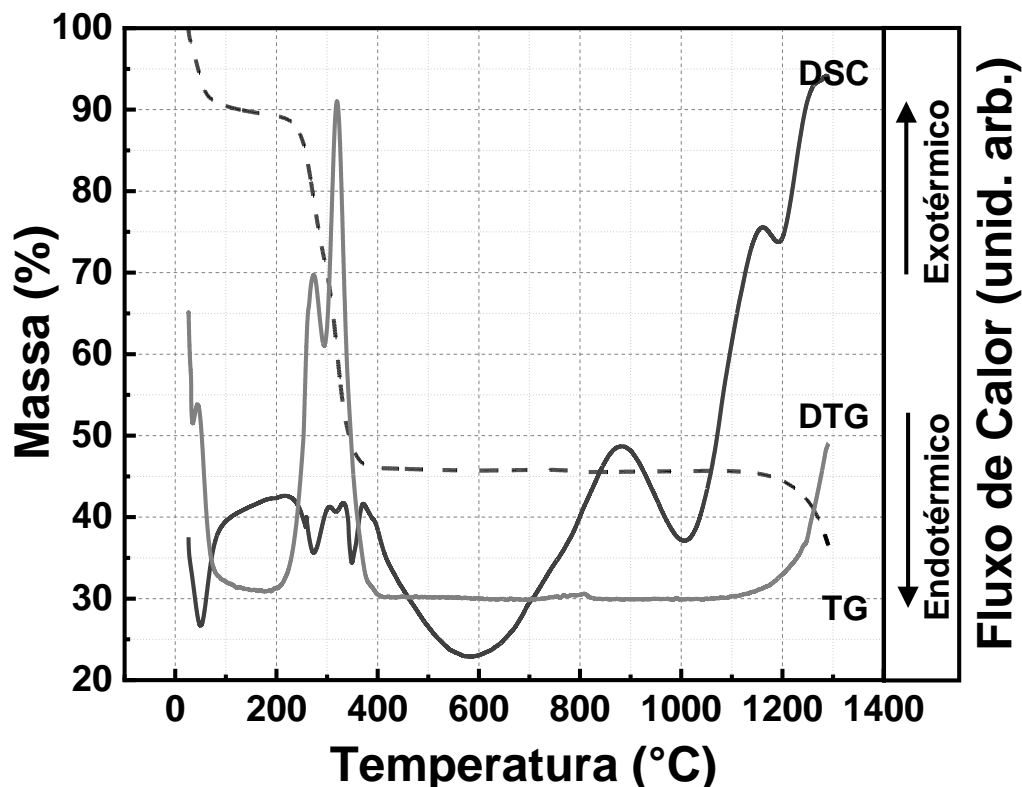
Tabela 8. Bandas de absorção na região do infravermelho e suas atribuições.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Referências
3700-2560	OH^-	(PAWLICKA; ATIK; AEGERTER, 1997)
1628	H_2O	(PAWLICKA; ATIK; AEGERTER, 1997)
1488, 1472-1247	$(\text{CH}_3)_3\text{-N}^+$	(CALABRO; VALYOCSIK; RYAN, 1996; SCHEUING; WEERS, 1991)
1089-789, 613-500	GeO_2	(PASCUTA; CULEA, 2008; ZHANG; LI; HU, 2017)
780-633	Nb_2O_5	(CAIXETA et al., 2016a; PAWLICKA; ATIK; AEGERTER, 1997; WANG et al., 2017)

As análises realizadas da absorção na região do infravermelho são observadas na Figura 60 dos nanocompósitos de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ sem tratamento térmico e calcinados a 700, 900 e 1100 °C por 3 h. As atribuições dos estiramentos são apresentadas na Tabela 8, o desaparecimento das bandas devido aos modos vibracionais do $(\text{CH}_3)_4\text{-N}^+$ (íon tetrametilamônio) indica a eliminação da matéria orgânica com o aumento da temperatura de tratamento. O mesmo é observado para os modos vibracionais dos grupos OH que desapareceram, indicando perda de água. Bandas correspondentes a impurezas, com OH na região cerca de 4000 a 3000 cm^{-1} , devem ser eliminadas porque essas impurezas suprimem ou reduzem a luminescência (SENE; MARTINELLI; GOMES, 2004). O aumento da temperatura

de tratamento intensificou as bandas dos modos vibracionais do GeO_2 e Nb_2O_5 , indicando que esses óxidos foram formados e confirmando os resultados da difração de Raios X.

Figura 61. Curvas TG, DTG e DSC do nanocompósito de $70\text{Ge}-30\text{Nb}:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$.



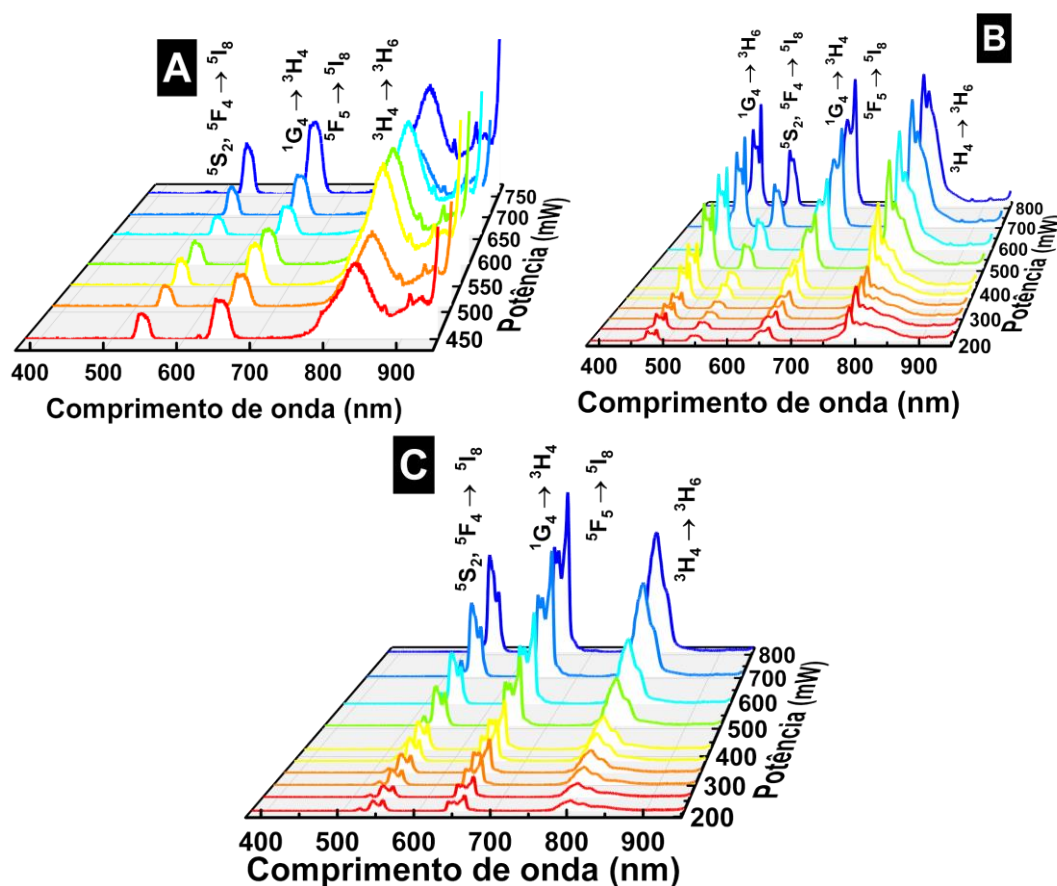
Fonte: Próprio Autor.

As curvas de DSC, TGA e DTG do nanocompósito $70\text{Ge}-30\text{Nb}$ tridopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ sem tratamento térmico são apresentadas na Figura 61. Uma perda de massa considerável até $200\text{ }^\circ\text{C}$ é observada com o aumento da temperatura referente a desidratação (BRANDÃO et al., 2009; PAWLICKA; ATIK; AEGERTER, 1997).

Na região de $200\text{ }^\circ\text{C}$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ é observada outra perda de massa acompanhadas por uma mudança no perfil da curva DSC de picos exotérmicos atribuído a decomposição de componentes orgânicos dos precursores utilizados na síntese (HAINES, 2017). O que concorda com o observado no espectro de absorção no infravermelho (Figura 60) da eliminação significativa de matéria orgânica confirmada no tratamento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Mais adiante, um pico exotérmico próximo a $886\text{ }^\circ\text{C}$ é observado, podendo ser atribuído a formação da estrutura $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$, o que coincide com a mesma região da faixa de formação de outros niobatos, como, por exemplo, SrNb_2O_6 , $\text{Sr}_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, NaNbO_3 e YNbO_4 (LIU et al., 2017; SHCHERBINA et al., 2021; TANG et al., 2015). Tal resultado, vem ao encontro com os resultados obtidos no DRX com a obtenção da formação da estrutura de $\text{GeO}_2.\text{Nb}_2\text{O}_5$ acima de $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 62. Espectros de emissão de conversão ascendente dos nanocompósitos 70Ge-30Nb tridopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ tratado termicamente a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h, sob excitação a 980 nm.



Fonte: SOUZA et al., 2022.

A Figura 62 apresenta os espectros de conversão ascendente dos nanocompósitos calcinados a 700, 900 e 1100 °C sob excitação com um laser contínuo de 980 nm; as seguintes potências foram usadas: 812, 706, 595, 511, 424, 383, 343, 302, 262 e 218 mW. Os espectros foram registrados de 380 a 900 nm.

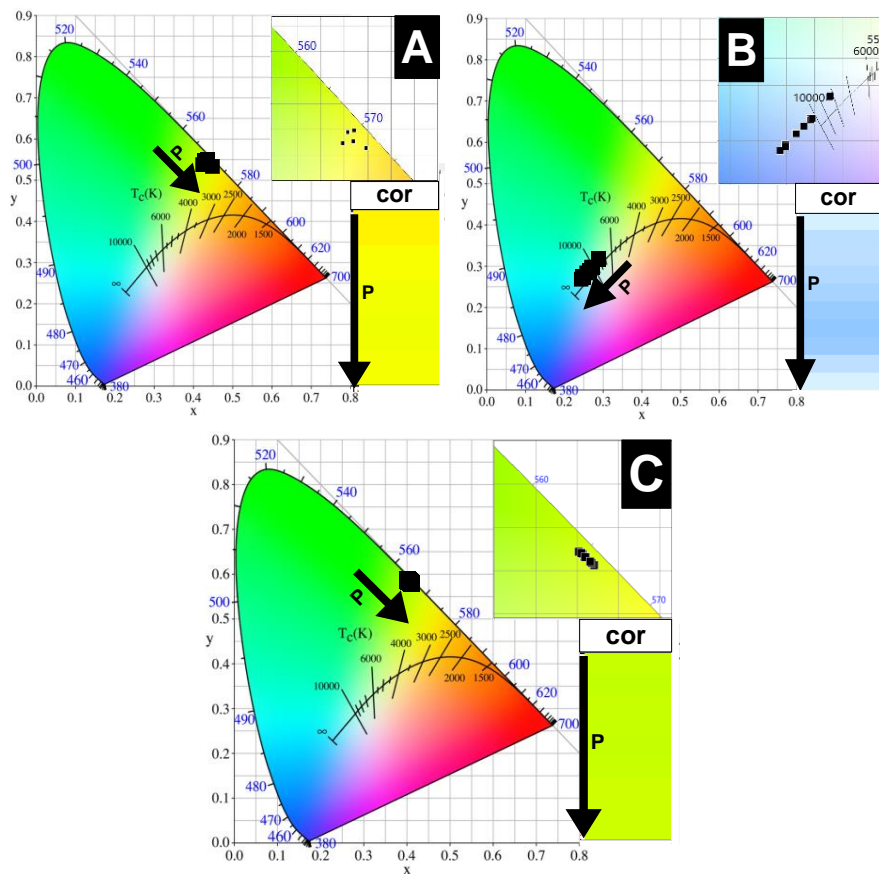
A emissão na região azul em 484 nm relacionada a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_8$ dos íons Tm^{3+} . A contribuição para a emissão na região verde foi evidenciada pela transição $^2\text{S}_2, ^6\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (544 nm) dos íons Ho^{3+} , e a emissão na região vermelha pode ser atribuída as transições $^5\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (660 nm) dos íons Ho^{3+} e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (645 nm) de íons Tm^{3+} . Além da emissão observada no infravermelho próximo (NIR) devido à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (800 nm) dos íons Tm^{3+} .

Em contraste com o espectro da amostra tratada termicamente a 900 °C, o espectro da amostra tratada termicamente a 1100 °C (Figura 62C) exibiu emissões no verde (544 nm), vermelho (645 e 660 nm) e infravermelho próximo (800 nm), mas não na região azul. O aumento da temperatura de tratamento favorece o aumento da

cristalização, e conseqüentemente, ocorre a aproximação dos íons terras raras, ocorrendo a transferência de energia entre eles, ocorrendo a relaxação cruzada, que favorece as emissões em outras regiões como verde e vermelho, e desativa os processos de emissão na região do azul.

Para a amostra tratada termicamente a 700 °C, a Figura 62A, revelou as mesmas emissões nas regiões verde e vermelha. Neste caso, verificou-se, porém, uma baixa intensidade das emissões em relação às demais amostras, o que pode ser explicado pela presença dos grupos OH nesta temperatura de tratamento (conforme Figura 60), suprimindo a luminescência. Como já explicado anteriormente, os íons Yb^{3+} têm uma sessão de choque elevada, atuando aqui como sensibilizadores, absorvendo fótons e transferindo energia para os íons Tm^{3+} ou Ho^{3+} .

Figura 63. Diagramas de cromaticidade CIE 1931 dos nanocompósitos $70\text{Ge}-30\text{Nb}:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ calcinados a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h. A seta (\rightarrow) indica o aumento da potência de excitação (P).

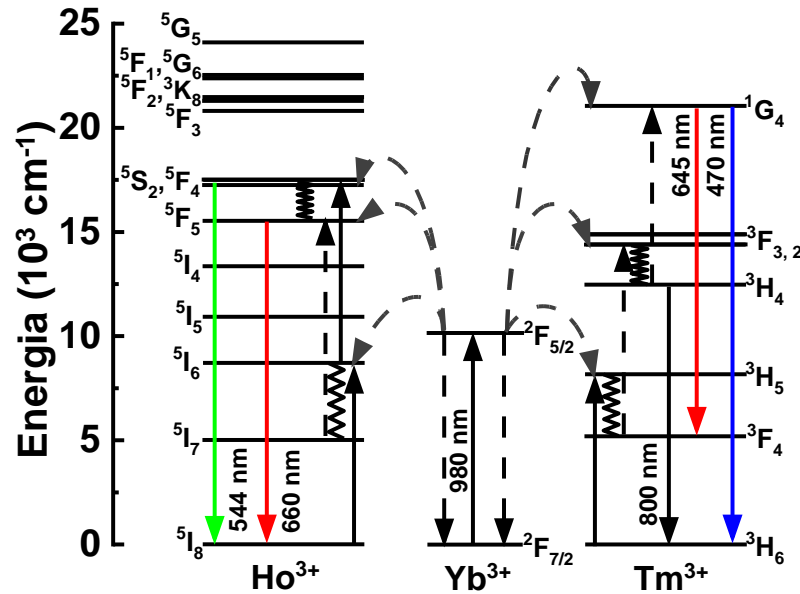


Fonte: SOUZA et al., 2022.

Os diagramas de cromaticidade CIE 1931 foram construídos para todas os nanocompósitos, independentemente da temperatura de tratamento. O diagrama obtido para a amostra tratada termicamente a 900 °C (Figura 63B) indica emissão na região da luz branca e teve contribuições das emissões azul, verde e vermelha responsáveis pela luz branca nos

sistemas RGB. As amostras tratadas termicamente a 700 ou 1100 °C (Figura 63A e C, respectivamente) tiveram emissões apenas nas regiões verde e vermelha, sem contribuição do azul para emissão na região verde-amarelo. A Figura 64 representa as transições dos íons $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e as transferências de energia entre os íons $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ sob excitação a 980 nm.

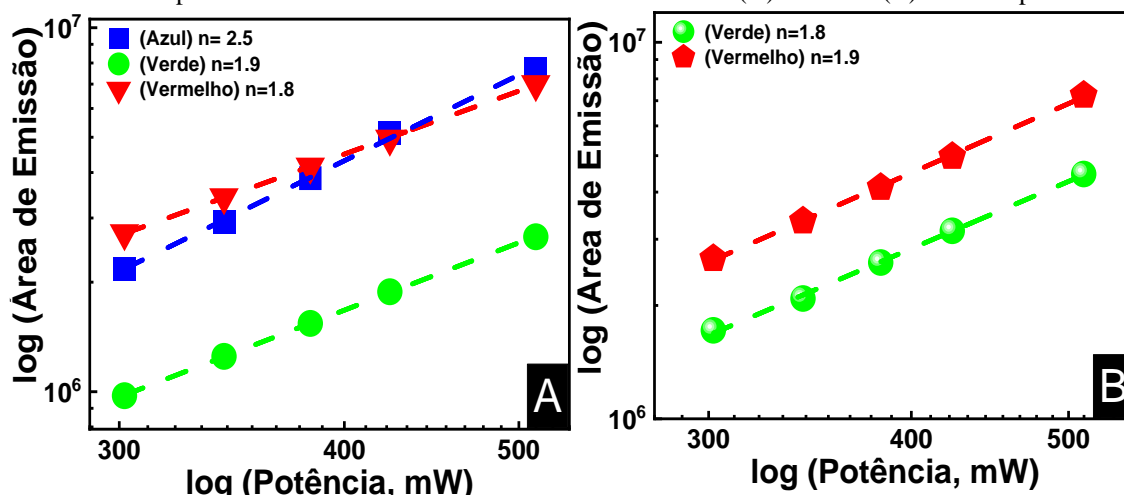
Figura 64. Diagrama de níveis de energia de íons Ho^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+} e mecanismos de excitação/emissão para emissões na região do visível após irradiação a 980 nm.



Fonte: SOUZA et al., 2022.

A partir dos espectros de UC, o número de fótons envolvidos nas emissões nas regiões azul, verde e vermelha foi determinado pela lei de potência $I \propto P^n$. Desta forma, o gráfico de log de potência versus log de área de emissão foi construído para os nanocompósitos de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, a fim de determinar o número de fótons (Figura 65).

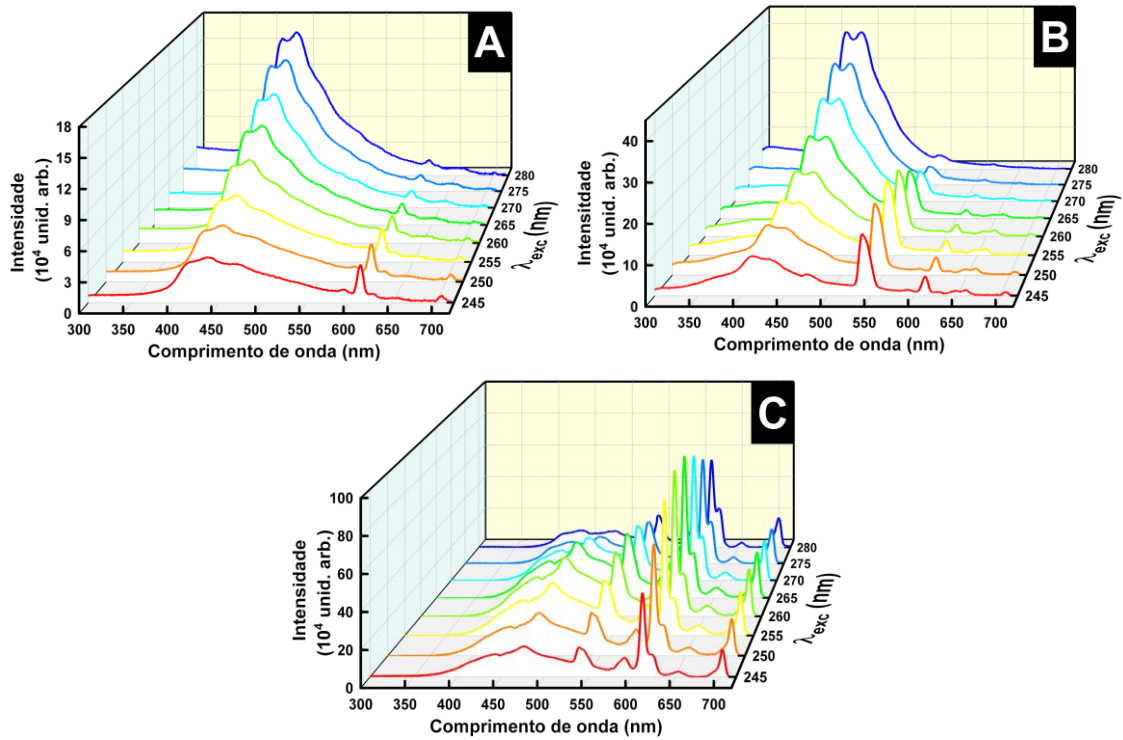
Figura 65. Gráficos log-log da área de emissão integrada vs. potência para os nanocompósitos 70Ge-30Nb tridopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ tratados termicamente a (A) 900 °C e (B) 1100 °C por 3 h.



A Figura 65A exibe o número de fótons obtidos para a amostra tratada a 900 °C, para a região azul ($n=2,5$), para a região verde ($n=1,9$) e para a região vermelha ($n=1,8$). Quanto ao número de fótons para a amostra tratada termicamente a 1100 °C, a Figura 65B revelou $n=1,8$ para a região verde e $n=1,9$ para a região vermelha. O número de fótons próximo de 3 para emissões na região azul e próximo de 2 para emissões nas regiões verde e vermelha indicou o mecanismo de transferência de energia dos íons Yb^{3+} para Ho^{3+} responsáveis pelas emissões nas regiões azul, verde e vermelha e dos íons Yb^{3+} para o Tm^{3+} responsáveis pelas emissões nas regiões azul e vermelha. As variações nas inclinações do número de fótons que causaram um desvio decimal em seus valores foram atribuídas à competição entre o decaimento linear e o processo de conversão ascendente pelo esgotamento dos estados intermediários excitados e ao efeito térmico local provocado pela incidência do laser na amostra (POLLNAU et al., 2000).

A Figura 66 exibe os espectros de emissão do nanocompósito $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5: \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ calcinados a 700, 900 e 1100 °C sob excitação UV. Os espectros foram coletados entre 300 e 720 nm após excitação de 245 a 280 nm. Todos os espectros apresentaram uma banda larga de 360 nm a cerca de 600 nm, que se sobrepôs a algumas transições de íons de terras raras dependendo do tratamento térmico. Esta banda larga foi atribuída à emissão da rede hospedeira $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Para a temperatura de 1100 °C (Figura 66C), a banda de emissão da rede hospedeira reduziu significativamente. Além disso, o perfil espectral mudou devido à formação de $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ nesta temperatura, conforme discutido anteriormente nos resultados de DRX.

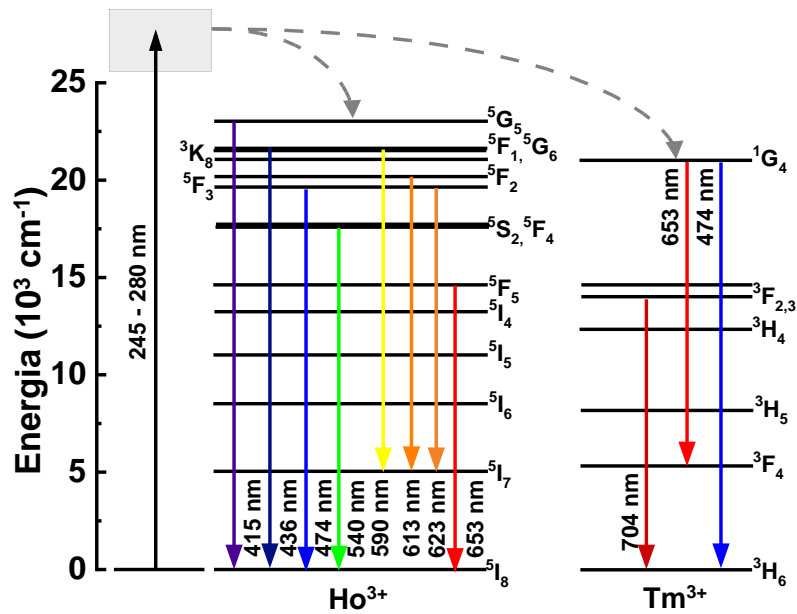
Figura 66. Espectros de emissão dos nanocompósitos 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ tratados termicamente a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h, sob excitação UV.



Fonte: SOUZA et al., 2022.

Além da banda de emissão da rede hospedeira, foram observadas as emissões dos íons Ho³⁺ em 540, 590, 613, 623 e 653 nm, atribuídas as transições ⁵S₂,⁵F₄→⁵I₈, ⁵G₆→⁵I₇, ⁵F₂→⁵I₇, ⁵F₃→⁵I₇ e ⁵F₅→⁵I₈, respectivamente (LIN; MEIJERINK; LIU, 2016; SU et al., 2008; ZHANG et al., 2018). As emissões dos íons Tm³⁺ referentes às transições ¹G₄→³F₄ (653 nm) e ³F₃→³H₆ (704 nm)(ZHANG et al., 2018). Observa-se o favorecimento das transições de ambos os íons com o aumento da temperatura de tratamento, justamente porque os grupos OH e a matéria orgânica, que suprimem a luminescência, foram eliminados. A Figura 67 mostra o diagrama que representa os níveis de energia sob excitação na região ultravioleta (245 a 280 nm).

Figura 67. Diagrama dos níveis de energia dos íons Ho^{3+} e Tm^{3+} e mecanismos de excitação/emissão nas regiões de UV (245 a 280 nm) e visível.

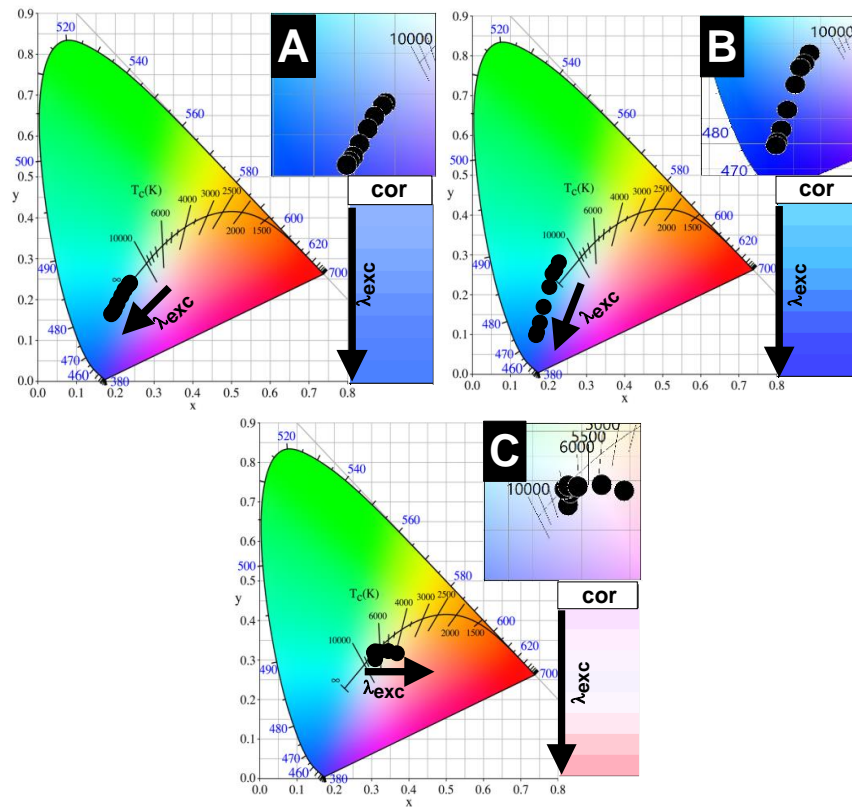


Fonte: Adaptado de SOUZA et al., 2022.

Conforme verificado para os resultados de upconversion discutidos anteriormente, com a excitação no UV, a rede hospedeira é excitada e ocorre tanto sua emissão quanto a de íons de terras raras. Com o aumento da temperatura de tratamento, que resulta em um aumento na formação de óxido misto, a transferência de energia entre a rede hospedeira e os íons terras raras é favorecida dada a intensidade das transições.

Conseqüentemente, há uma redução de processos não radiativos que também favorecem a emissão de íons, uma vez que não haverá mais perdas por processos não radiativos. O que representa a influência do óxido misto nas propriedades de luminescência de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{:Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Desse modo, a 1100 °C, onde o óxido misto é mais claramente observado, uma forte influência de sua presença na emissão de branco é notada, como mostrado no diagrama de cromaticidade na Figura 68.

Figura 68. Diagramas de cromaticidade CIE 1931 do nanocompósito 70Ge-30:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h. A seta (→) indica o aumento do comprimento de onda de excitação (λ_{exc}).



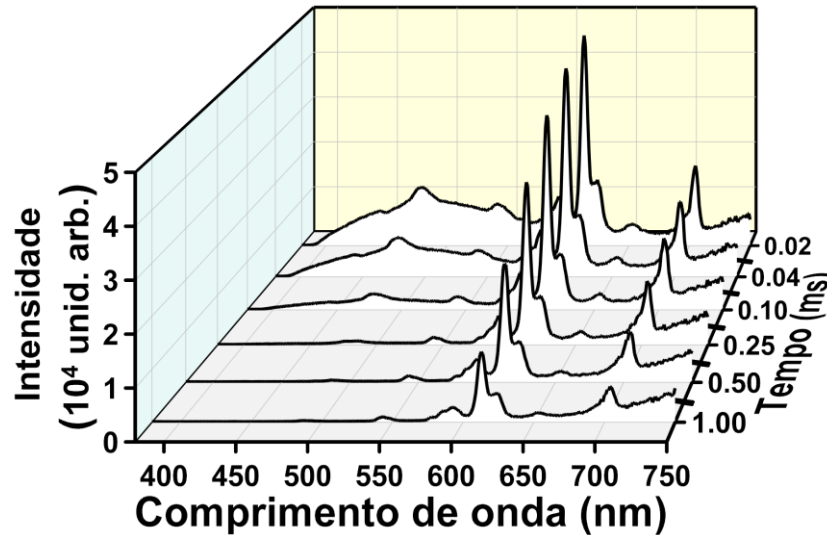
Fonte: SOUZA et al., 2022.

Os diagramas de cromaticidade CIE 1931 foram construídos para as amostras tratadas nas três diferentes temperaturas de tratamento. As amostras tratadas termicamente a 700 e 900 °C (Figura 68A e B, respectivamente) emitiram na região azul por apresentarem grande contribuição da emissão de banda larga da rede hospedeira em comparação com a emissão de íons de terras raras. A Figura 68C ilustra o diagrama de cromaticidade da amostra calcinada a 1100 °C. Nota-se uma mudança da cor de emissão com a variação no comprimento de onda de excitação nos diagramas de cromaticidade da Figura 68, o que pode ser compreendido analisando a contribuição da banda larga no espectro de emissão resultado da recombinação elétron buraco da matriz. Ocorre sempre um deslocamento para o azul com a excitação em maiores energia, levando a uma variação na cor final de emissão.

Para obter mais informações sobre a emissão branca do nanocompósito GeO₂-Nb₂O₅:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺, os espectros de emissão resolvidos no tempo foram realizados para o nanocompósito calcinado a 1100 °C. A Figura 69 representa os espectros obtidos após excitação a 260 nm e tempo de atraso de 0,02; 0,04; 0,1; 0,25; 0,5 e 1 ms. O aumento do tempo de atraso diminuiu a intensidade da banda larga

localizada na região de 380 a 550 nm. Tal resultado comprovou que esta banda se refere à emissão da rede hospedeira, ou seja, de recombinação elétron-buraco, visto que este processo fotofísico ocorre em taxas muito mais rápidas que a emissão de íons de terras raras (WANG et al., 2018).

Figura 69. Espectros de emissão resolvidos no tempo do nanocompósito 70Ge-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ tratados termicamente a 1100 °C por 3 h, após excitação a 260 nm.



Fonte: SOUZA et al., 2022.

A mesma emissão de banda larga é observada em materiais análogos, como germanatos (BOSE; BASU; MUKHERJEE, 2012; FU et al., 2021) e niobatos (BIZETO; CONSTANTINO; BRITO, 2000; NAZAROV et al., 2010; WEI et al., 2021), que também apresentam similar emissão. A emissão em 480 nm relacionada às transições Tm³⁺:¹G₄→³H₆ (ZHANG et al., 2018) e dos íons Ho³⁺:⁵F₃→⁵I₈ (PANDEY et al., 2013) é evidenciada com o aumento do atraso da excitação, confirmando a presença de tais transições com a redução da banda de emissão da rede hospedeira.

A temperatura de cor correlacionada (CCT) expressa em temperatura absoluta (K) é definida como a temperatura de um emissor de corpo negro. Um emissor de corpo negro com emissões nas regiões vermelho-laranja, amarelo, branco e branco-azulado tem o mesmo perfil característico de uma fonte de luz visível; ou seja, o CCT é importante para caracterizar as propriedades espectrais de sistemas que emitem luz branca no caso específico de aplicação em sistemas de iluminação LED.

Os valores de CCT que variam de 2700 a 5000 K correspondem a cores quentes, do vermelho ao branco amarelado, e são amplamente usados e adequados para iluminar espaços íntimos como salas de jantar, salas de estar, quartos e restaurantes. Os valores

de CCT acima de 5000 K correspondem a cores brancas azuladas, ou frias, ideais para iluminar ambientes como hospitais, escritórios e cozinhas (ADYA et al., 2016; PERELLA et al., 2020). Para calcular os valores de CCT (equação 1), conhecida como fórmula de McCamy, utiliza-se as coordenadas (x, y) do diagrama de cromaticidade CIE 1931 do material emissor (MCCAMY, 1992).

$$CCT = 449n^3 + 3525n^2 + 6823.3n + 5520.3 \quad (1)$$

Onde, $n = \frac{x-0.3320}{0.1858-y}$

A seguir são apresentados os valores das coordenadas (x, y) dos diagramas de cromaticidade CIE 1931 e o CCT das amostras que apresentaram emissão na região de luz branca; ou seja, a amostra tratada termicamente a 900 °C sob excitação a 980 nm (Tabela 9) e a tratada termicamente a 1100°C sob excitação na região ultravioleta (245-280 nm) (Tabela 10).

Tabela 9. Coordenadas de cromaticidade CIE 1931 e valores CCT do nanocompósito 70Ge-30Nb tridopados Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ tratados termicamente a 900 °C, sob excitação a 980 nm.

Potência (mW)	Coordenadas de cor		CCT (K)
	x	y	
218	0,288	0,315	8299
262	0,272	0,295	10596
302	0,272	0,294	10664
343	0,266	0,288	11912
383	0,258	0,281	13795
424	0,249	0,271	17935
511	0,244	0,266	21606
595	0,250	0,270	18303
706	0,273	0,295	10416
812	0,290	0,315	8202

Fonte: SOUZA et al., 2022.

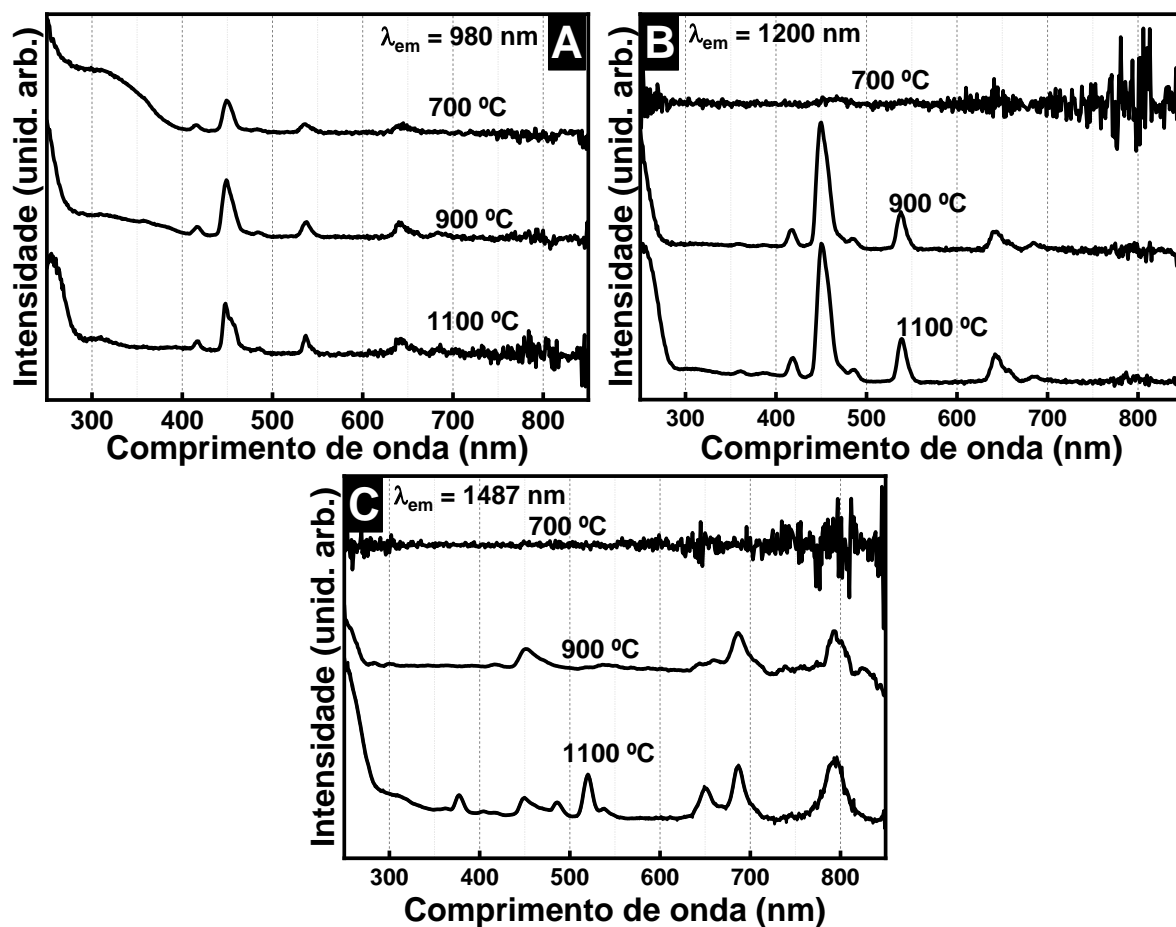
Tabela 10. Coordenadas de cromaticidade CIE 1931 e valores CCT do nanocompósito 70Ge-30Nb₂:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinado a 1100 °C, sob excitação de 245 a 280 nm.

Excitação (nm)	Coordenadas de Cor		CCT (K)
	x	y	
245	0,311	0,300	6893
250	0,314	0,313	6591
255	0,311	0,317	6721
260	0,308	0,317	6916
265	0,312	0,320	6650
270	0,321	0,319	6087
275	0,346	0,320	4806
280	0,370	0,315	3768

Fonte: SOUZA et al., 2022.

Sob excitação a 980 nm, a amostra tratada termicamente a 900 °C apresentou valor de CCT superior a 5000 K, o que indicava que a emissão era branca fria. Sob excitação na região do ultravioleta até 270 nm, a amostra tratada termicamente a 1100 °C também apresentou emissão branca fria. No entanto, quando o material foi excitado em 275 e 280 nm, os valores de CCT foram menores que 5000 K, a emissão foi branca quente. Esta mudança ocorreu porque a intensidade da região do azul diminuiu quando comparada com os outros comprimentos de excitação (PERELLA et al., 2020). Em outras palavras, a emissão de branco quente ou branco frio pode ser controlada alterando o comprimento de onda de excitação.

Figura 70. Espectro de excitação no infravermelho dos nanocompósitos $70\text{Ge}-30\text{Nb}:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ calcinados a 700, 900 e 1100°C com emissão em: (A) 980, (B) 1200 e (C) 1487 nm.



Fonte: Próprio Autor.

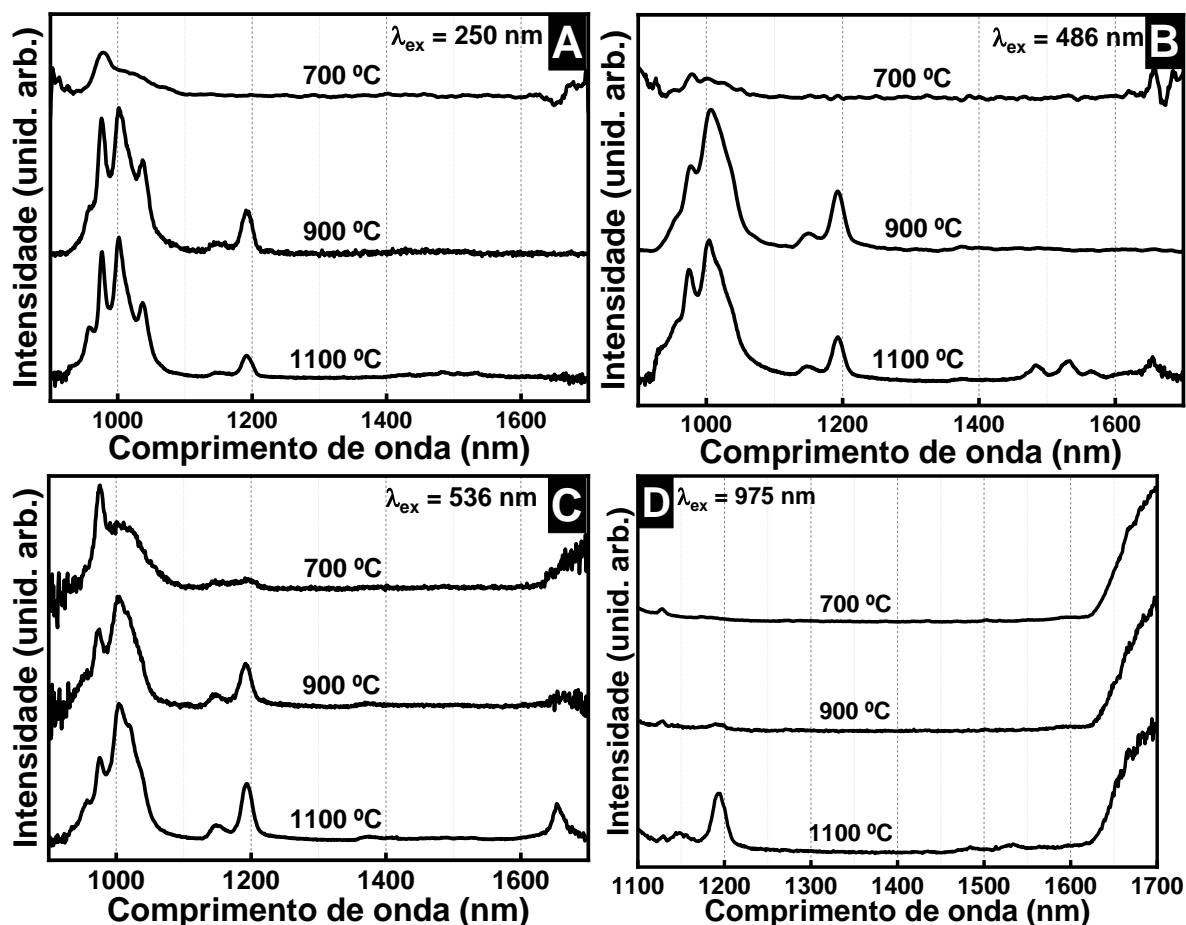
Os espectros de excitação com emissão em 980, 1200 e 1487 nm das amostras $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ tridopados com $0,3\text{Ho}^{3+}/1,2\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ tratadas termicamente a 700, 900 e 1100 °C são observados na Figura 70. Os espectros foram coletados na região de 250 a 900 nm.

Com emissão fixada em 980 nm e na transição $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ dos íons Ho^{3+} em 1200 nm, Figura 70A e B, respectivamente. É observada emissões por volta de 250 a 300 nm que pode ser associada a banda de transferência de carga dos íons Yb^{3+} ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$), em alguns casos o aparecimento da banda na região de 310 nm está relacionado a emissão da rede hospedeira como visto anteriormente quando excitado no UV (WANG et al., 2016). Emissões em 415, 449, 486, 530 e 650 atribuídas as transições dos íons Ho^{3+} $^5\text{G}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, respectivamente. Além, das emissões dos íons Tm^{3+} em 449 ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$) e 650 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) (LIN; MEIJERINK; LIU, 2016; SU et al., 2008; ZHANG et al., 2018).

Na Figura 70C, onde a emissão foi fixada em 1484 nm, referente às transições $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6$ dos íons Ho^{3+} e/ou $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ dos íons Tm^{3+} , observam-se as transições em 377, 449, 650 e 795 nm referentes as transições $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6$ dos íons Tm^{3+} , nesta

ordem, além das emissões mencionadas anteriormente em 449, 530 e 650 nm dos íons Ho^{3+} (BOUGRADJA et al., 2020; ZHOU et al., 2013).

Figura 71. Espectro de emissão no infravermelho dos nanocompósitos $70\text{Ge}-30\text{Nb}:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ calcinados a 700, 900 e 1100 °C sob excitação em: (A) 250, (B) 486, (C) 536 e (D) 975 nm.



Fonte: Próprio Autor.

Os espectros de emissão com excitação em 250, 486, 536 e 975 nm das amostras $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ tridopados com $0,3\text{Ho}^{3+}/1,2\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ tratadas termicamente a 700, 900 e 1100 °C são observados na Figura 71. Os espectros foram coletados na região de 900 a 1700 nm, com exceção do espectro da Figura 71D que foi coletado de 1100 a 1700 nm. Uma banda larga de 900 a 1100 nm com máximos em 980 e 1010 nm são observadas em todos os espectros da Figura 71A-C, referentes as transições ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ dos íons Yb^{3+} (ZHOU et al., 2013).

Bandas na região de 1150 a 1200 nm são observadas em todos os espectros dos diferentes comprimentos de onda de excitação nas amostras tratadas termicamente a 900 e 1100 °C, atribuídas as transições ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ dos íons Ho^{3+} (AVRAM et al., 2019). Nas amostras tratadas termicamente a 1100 °C na região de 1400 a 1700 nm são observadas emissões em 1487 nm referentes as transições ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ dos íons Tm^{3+} e/ou ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ dos íons Ho^{3+} , além de

emissões em 1655 nm atribuídas as transições $^3F_3 \rightarrow ^3H_5$ dos íons Tm^{3+} e/ou $^5I_5 \rightarrow ^5I_7$ dos íons Ho^{3+} (BAI et al., 2012; ZHOU et al., 2013).

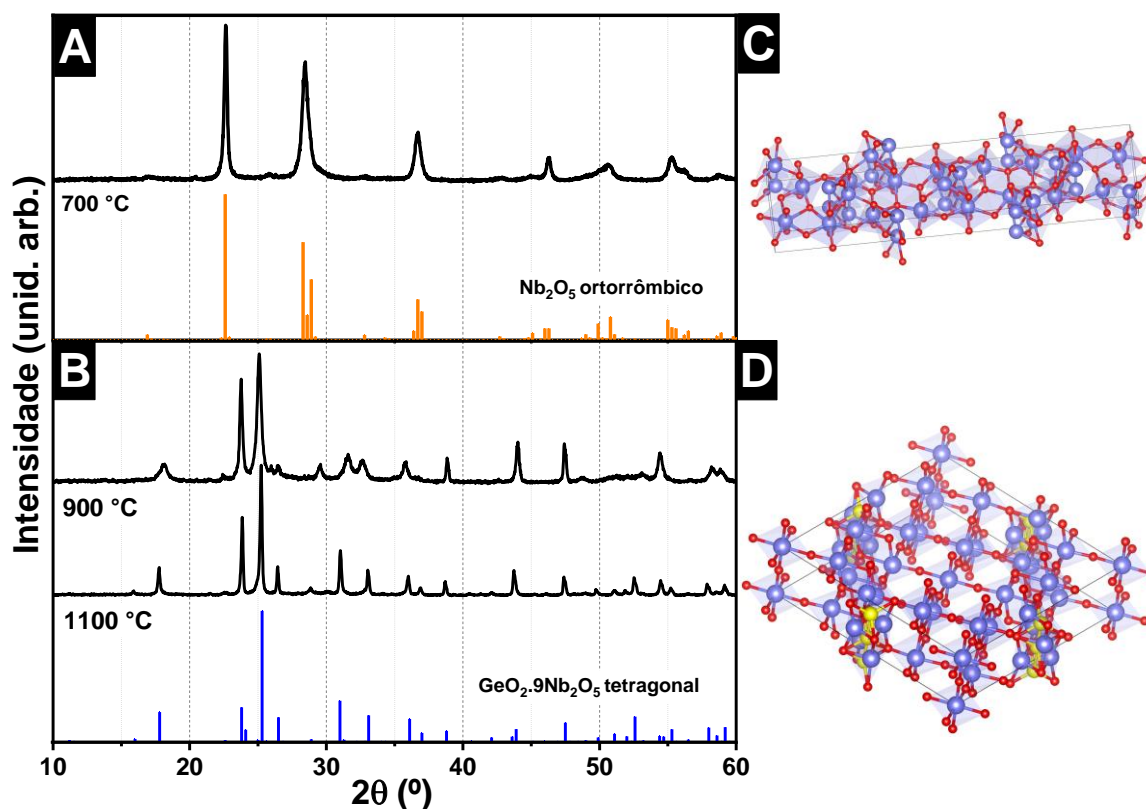
Uma banda larga na região de 1600 a 1700 interrompida pelo limite do detector é vista na Figura 71D, referente as transições dos íons Tm^{3+} e/ou Ho^{3+} . Emissões na região de cerca de 1400 a 1700 nm, possibilita aplicações nas bandas de telecomunicações: S (1460-1530 nm) C (1530-1565 nm), L (1565-1625 nm) e U (1625-1675 nm), região onde tem a menor atenuação na amplificação óptica em 1,5 μm (BISPO-JR; SIGOLI, 2022).

Seção 4.3
Nanocompósito de
5,3Ge-94,7Nb tridopados
com
0,3Ho³⁺/1,2Yb³⁺/0,5Tm³⁺

A Seção 4.3 apresenta resultados do sistema de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (na proporção de 5,3Ge:94,7Nb) tridopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ tratados termicamente a diferentes temperaturas de tratamento. Com intuito de estudar a influência da estrutura $\text{GeO}_2\cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal pura na geração de luz branca.

Os difratogramas foram obtidos para as amostras calcinadas a 700, 900 e 1100°C por 3 h. Na Figura 73A é possível observar o difratograma da amostra tratada termicamente a 700 °C com picos posicionados em 23°, 28°, 37°, 46°, 51°, 55°, 56° e 59° referente ao padrão Nb_2O_5 de fase ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 6,175 \text{ \AA}$, $b = 29,175 \text{ \AA}$, $c = 3,930 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ de grupo espacial *Pbam* (JCPDS 01-071-0336), encontrado na literatura como T- Nb_2O_5 (KATO; TAMURA, 1975).

Figura 72. Difratogramas dos nanocompósitos 5,3Ge-94,7Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados por 3h nas temperaturas de: (A) 700°C com padrão da estrutura cristalina do Nb_2O_5 ortorrômbico (laranja); (B) 900 e 1100 °C com padrão da estrutura cristalina do $\text{GeO}_2\cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal (azul), e estruturas cristalinas : (C) Nb_2O_5 ortorrômbico e (D) $\text{GeO}_2\cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal

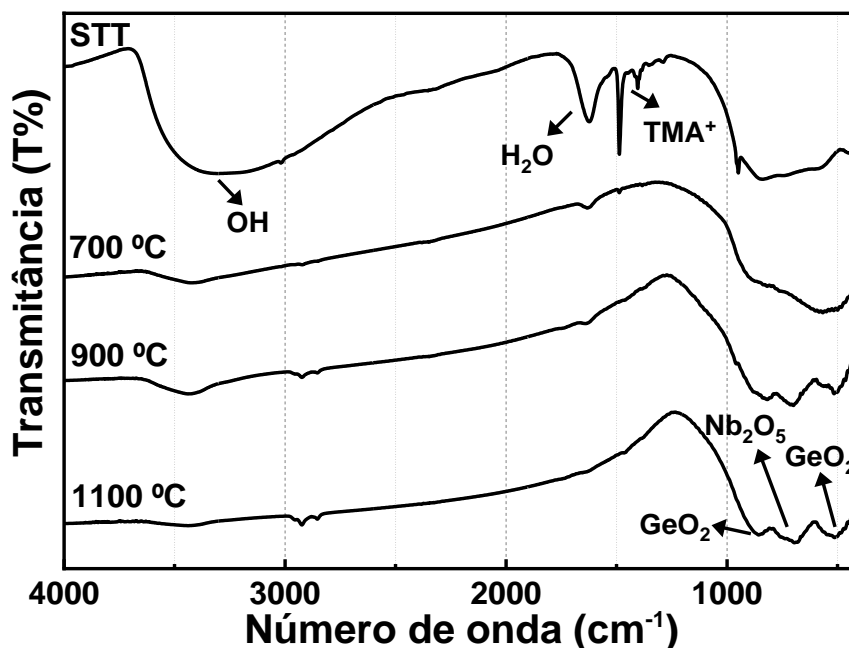


Fonte: Próprio Autor e estruturas cristalinas montadas utilizando o programa VESTA (Versão 3.5.7, 2021) (MOMMA; IZUMI, 2011).

Entretanto, para as amostras calcinadas a 900 e 1100 °C é observado na Figura 72B a formação do $\text{GeO}_2\cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ de estrutura tetragonal (JCPDS 01-070-1697). Com o aumento da temperatura de tratamento os picos ficam mais definidos e menos alargados indicando o

favorecimento da cristalização do material, no qual o óxido $\text{GeO}_2 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi obtido de forma pura.

Figura 73. Espectro de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos 5,4Ge-94,7Nb dopado com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ sem tratamento térmico e tratado termicamente a 700, 900 e 1100 °C.

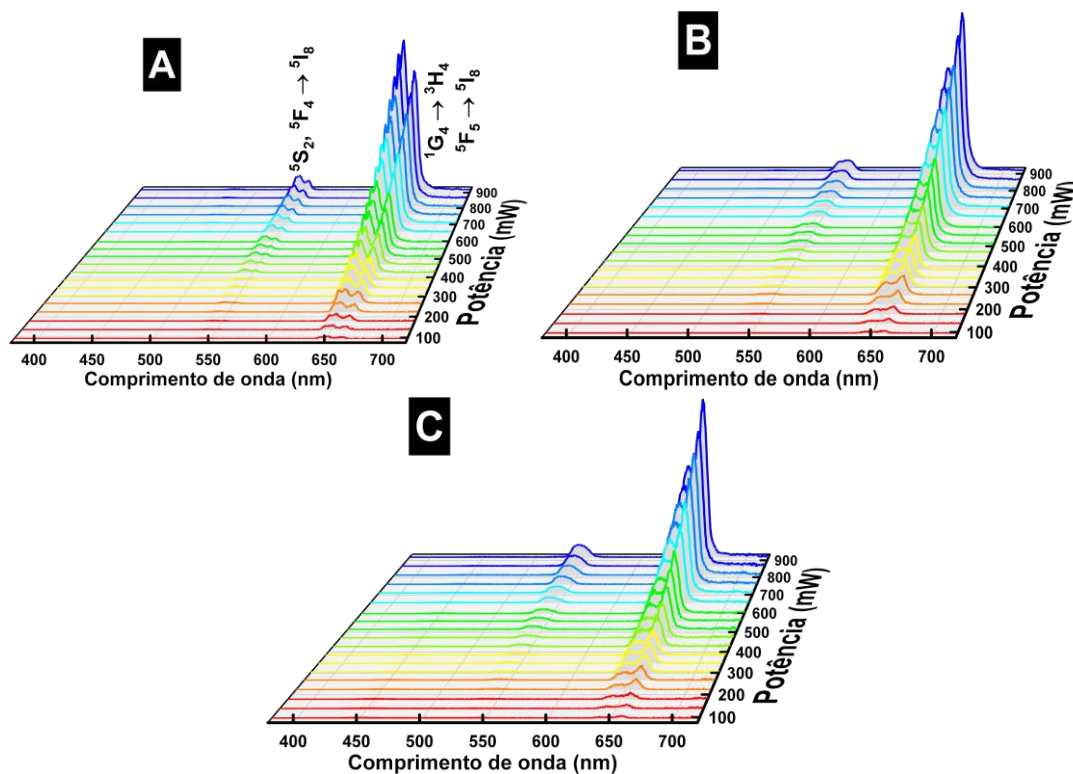


Fonte: Próprio Autor.

A Figura 73 apresenta a análise de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos de 5,3Ge-94,7Nb tridopado com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, sem tratamentos e calcinados a 700, 900 e 1100 °C por 3 h. Com o aumento da temperatura de tratamento é possível observar o desaparecimento das bandas dos modos vibracionais em 1487 cm^{-1} do $(\text{CH}_3)_4\text{-N}^+$ (íon tetrametilamônio) (CALABRO; VALYOCSIK; RYAN, 1996) indicando a eliminação da matéria orgânica, o mesmo acontece com os modos vibracionais dos grupos OH e da H_2O em 3340 e 1625 cm^{-1} , respectivamente (PAWLICKA; ATIK; AEGERTER, 1997). Bandas nas regiões de 496 e 850 cm^{-1} relacionado aos vibracionais do GeO_2 e em 700 cm^{-1} referente aos modos vibracionais Nb_2O_5 , são observadas com o aumento da temperatura de tratamento (MARCONDES et al., 2018).

Em comparação com o sistema 70Ge-30Nb, observa-se o alargamento das bandas dos modos vibracionais dos óxidos na absorção na região do infravermelho. Devido ao aumento da adição de Nb_2O_5 , a uma maior formação de aglomerados de NbO_6 na rede, modificando o ambiente químico ao redor das unidades tetraédricas de GeO_4 (MARCONDES et al., 2018).

Figura 74. Espectros de emissão de conversão ascendente dos nanocompósitos 5,3Ge-94,7Nb tridopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ tratados termicamente a (A) 700, (B) 900 e (C) 1100 °C por 3 h, sob excitação a 980 nm.



Fonte: Próprio Autor.

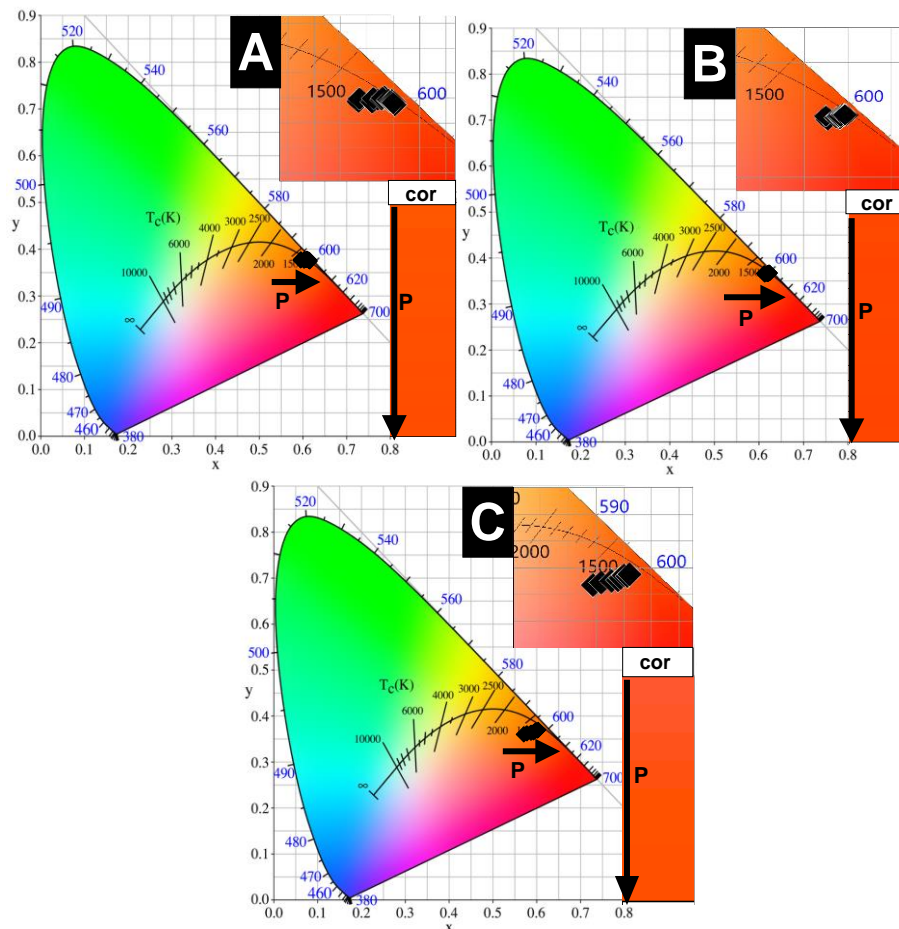
As análises de conversão ascendente foram realizadas sob excitação a 980 nm das amostras $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ calcinadas a 700, 900 e 1100 °C podem ser observados na Figura 74. Tanto na amostra tratada termicamente a 700 °C (Figura 74A) no qual obteve formação da estrutura Nb_2O_5 ortorrômbico, quanto nas amostras tratadas termicamente a 900 e 1100 °C (Figura 74B e C, respectivamente) de estrutura $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal. Emissões na região verde em 544 nm dos íons Ho^{3+} referente as transições ${}^2\text{S}_2, {}^6\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ e do vermelho em 645 e 660 nm atribuídos as transições ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ e ${}^5\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} , na devida ordem, são observados conforme descrito anteriormente no sistema de $70\text{Ge-30Nb}:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$.

A emissão na região azul não é observada na Figura 74B quando comparada à com a Figura 62B, ambos tratados termicamente a 900 °C, onde mostra a emissão de luz branca quando excitada em 980 nm. Isso indica que apenas a estrutura $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ não tem grande influência nas propriedades espectroscópicas para emissão de luz branca, pois, é necessário ter essa estrutura dispersa no sistema GeO_2 , para haver essa contribuição. O mesmo pode ser visto de forma análoga no sistema $\text{GeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, onde a formação de $\text{YbTaO}_4:\text{Er}^{3+}$ ocorre, e este sistema sozinho não tem um alto rendimento de conversão ascendente como sua formação dispersa na rede hospedeira de $\text{GeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (CAIXETA et al., 2020).

Outro ponto que merece destaque é a relação das emissões na Figura 74, o vermelho tem uma intensidade relativa maior do que o verde, e por não apresentar emissão em azul, a justifica que se dá é que as distâncias entre os íons Tm^{3+} e Ho^{3+} favorecem processos de relaxação cruzada. Diferente da Figura 62 que emitiu RGB indicando que não está ocorrendo transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$, apenas transferência de energia de $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$, possivelmente os íons estão em ambientes químicos isolados, $\text{GeO}_2 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ e GeO_2 , não ocorrendo relaxação cruzada entre os íons Tm^{3+} e Ho^{3+} (GOUVEIA-NETO et al., 2010).

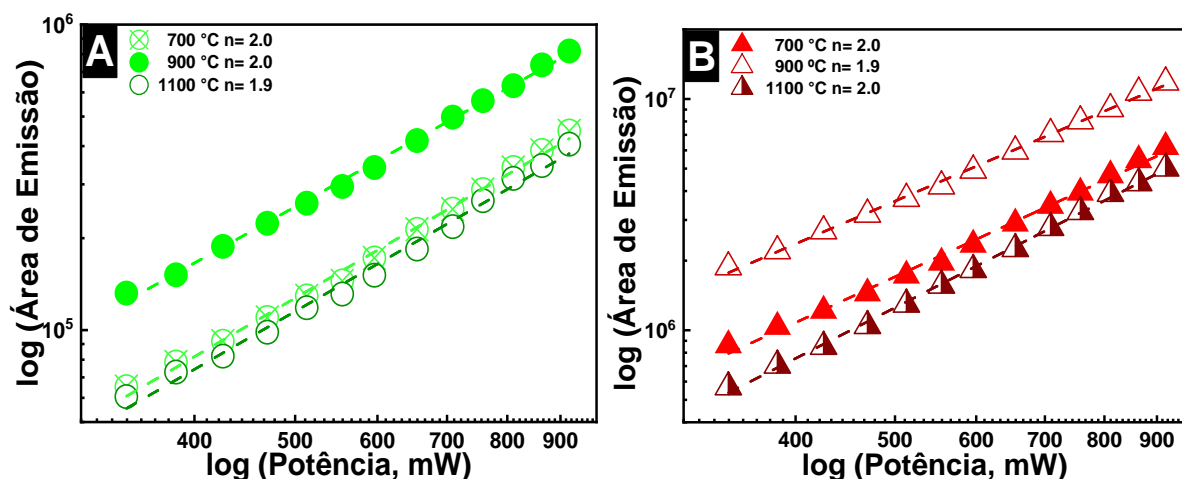
Os diagramas de cromaticidade CIE 1931 foram produzidos para as amostras $\text{GeO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ calcinadas a 700, 900 e 1100 °C. As emissões verde e vermelha são observadas, porém, como a emissão vermelha tem uma proporção de contribuição maior do que a verde, sua contribuição no diagrama vai ser maior, fazendo como que o material tenha emissão na região do laranja-vermelho, como mostrado na Figura 75.

Figura 75. Diagramas de cromaticidade CIE 1931 do nanocompósito $5,3\text{Ge}-94,7\text{Nb}:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ calcinados a (A) 700, (B) 900 ou (C) 1100 °C por 3 h. A seta (\rightarrow) indica o aumento da potência de excitação (P).



Fonte: Próprio Autor.

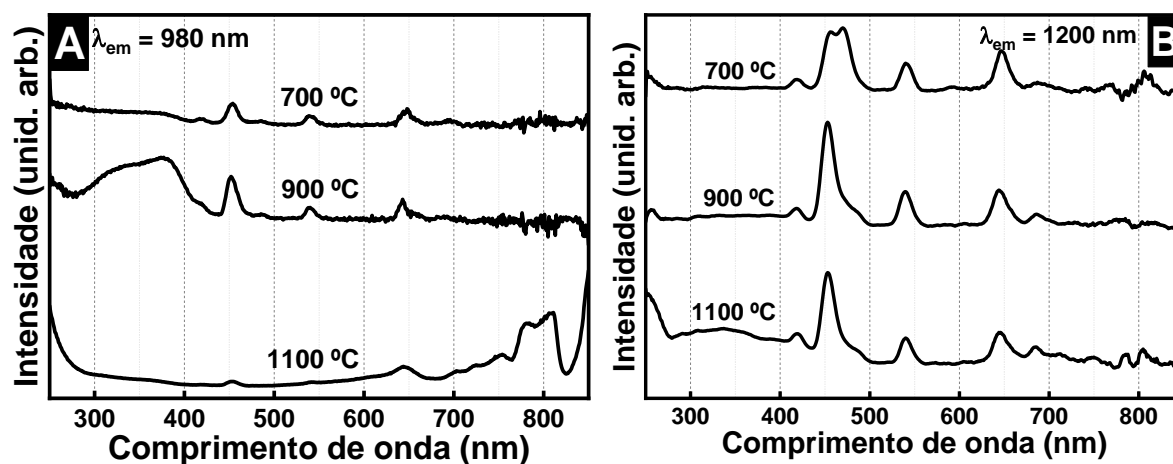
Figura 76. Gráficos log-log da área de emissão integrada vs. potência para os nanocompósitos 5,3Ge-94,7Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados a 700, 900 e 1100 °C por 3h, com número de fótons na região do (A) verde e (B) vermelho.

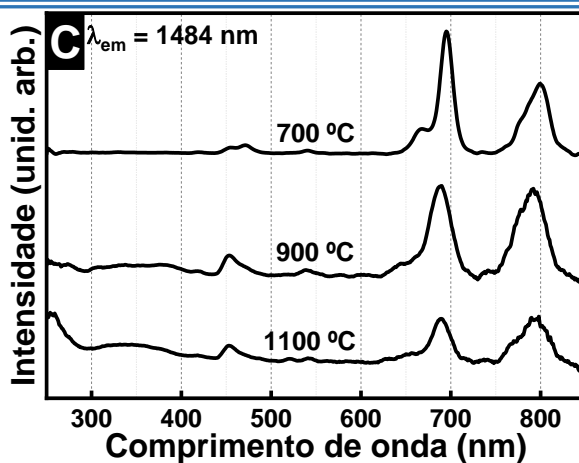


Fonte: Próprio Autor.

O número de fótons envolvidos nas emissões verde e vermelha foram determinados pela lei de potência $I \propto P^n$, como descrito anteriormente. A Figura 76A exibe o número de fótons na região do verde obtidos para às três temperaturas de tratamentos, $n=2,0$; $1,9$ e $2,0$ para as amostras calcinadas a 700, 900 e 1100 °C, respectivamente. Na Figura 76B é possível observar o número de fótons na região do vermelho, para as mesmas temperaturas em ordem, os valores de $n=2,0$; $1,9$ e $2,0$. O número de fótons próximo de 2 para emissões nas regiões verde e vermelha indicou o mecanismo de transferência de energia dos íons Yb³⁺→Ho³⁺ responsáveis pelas emissões nas regiões do verde e vermelho e dos íons Yb³⁺→Tm³⁺ responsáveis pelas emissões na região do vermelho.

Figura 77. Espectro de excitação no infravermelho dos nanocompósitos 5,3Ge-94,7Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados a 700, 900 e 1100 °C com emissão em: (A) 980, (B) 1200, (C) 1484 nm





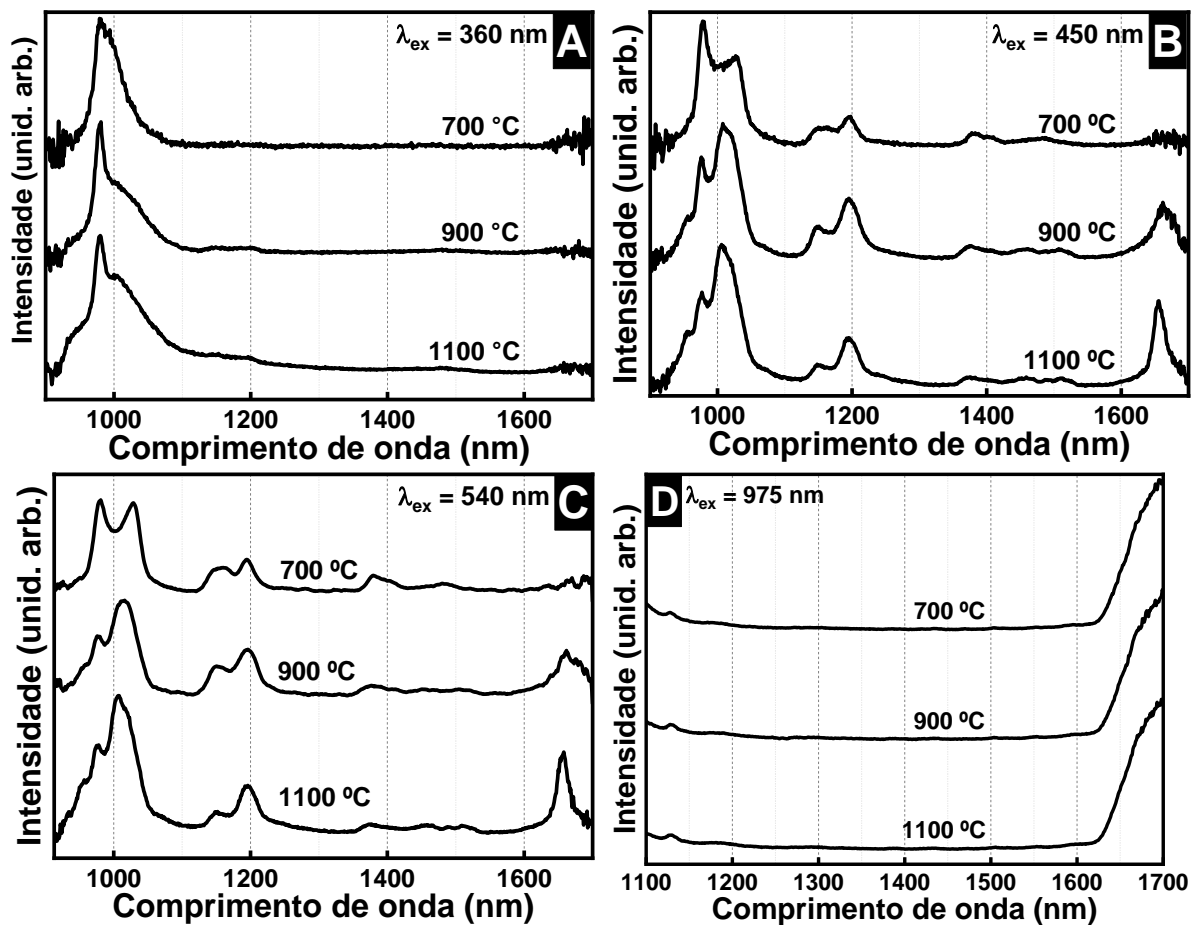
Fonte: Próprio Autor.

A Figura 77 apresenta os espectros de excitação com emissão em 980, 1200 e 1484 nm das amostras $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5:0,3\text{Ho}^{3+}/1,2\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ tratadas termicamente a 700, 900 e 1100 °C. Com emissão fixada em 980 nm (Figura 77A) emissões em 454, 540 e 648 nm são observadas para amostra tratadas termicamente a 700 °C, atribuído as transições $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ e $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ dos íons Ho^{3+} , respectivamente. Com o aumento da temperatura de tratamento em 900 °C, além das emissões mencionadas anteriormente, é observado banda de emissão na região de 375 nm, possivelmente atribuída a banda emissão da matriz. Para a amostra tratada a 1100 °C, a banda de transferência de carga por volta de 250 a 300 nm referente aos íons Yb^{3+} ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$) e emissões em 452 nm ($^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8:\text{Tm}^{3+}$), 642nm ($^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8:\text{Ho}^{3+}/^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4:\text{Tm}^{3+}$) e 800 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6:\text{Tm}^{3+}$) são observadas (LIN; MEIJERINK; LIU, 2016; SU et al., 2008; WANG et al., 2016; ZHANG et al., 2018).

A Figura 77B mostra os espectros de excitação com emissão na transição $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ dos íons Ho^{3+} em 1200 nm, são observadas para ambas as temperaturas de tratamento as emissões em 418, 456, 540 e 644 nm atribuídas as transições dos íons Ho^{3+} : $^5\text{G}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ e $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, nesta ordem. É observado banda de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ na região de 250 a 300 nm e banda de emissão da matriz próximo de 350 nm. Com emissão fixada em 1484 nm (Figura 77C), emissões em dos íon Tm^{3+} em 453, 690, e 799 nm são observadas atribuídas as transições $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, respectivamente (BOUGRADJA et al., 2020).

A mudança no perfil espectral está associada a mudança de fase do Nb_2O_5 ortorrômbico em 700 °C para $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal obtido em 900 °C, e o aumento da cristalização do $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ com o aumento da temperatura de 900 para 1100 °C. As propriedades de emissão e excitação na região do infravermelho também foram avaliadas para este material. Na Figura 78 é mostrado os espectros de emissão com excitação em 360, 450, 540 e 980 nm das amostras $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5:0,3\text{Ho}^{3+}/1,2\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ tratadas termicamente a 700, 900 e 1100 °C.

Figura 78. Espectro de emissão no infravermelho dos nanocompósitos 5,3Ge-94,7Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinados a 700, 900 e 1100°C sob excitação em: (A) 360, (B) 450, (C) 540 e (D) 975 nm.



Fonte: Próprio Autor.

Nos espectros da Figura 78A e B é possível observar as transições ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ dos íons Yb³⁺, no qual apresenta uma banda larga de 900 a 1100 nm com máximos em 980 e 1010 nm (ZHOU et al., 2013). Quando excitado em 450 e 540 nm (Figura 78B e C) bandas na região de 1148 a 1195 nm, 1487nm e 1655 nm são observadas atribuídas as transições ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho³⁺), ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ (Tm³⁺) e ${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_5$ (Tm³⁺)/ ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_7$ (Ho³⁺), respectivamente. (AVRAM et al., 2019; BAI et al., 2012; ZHOU et al., 2013).

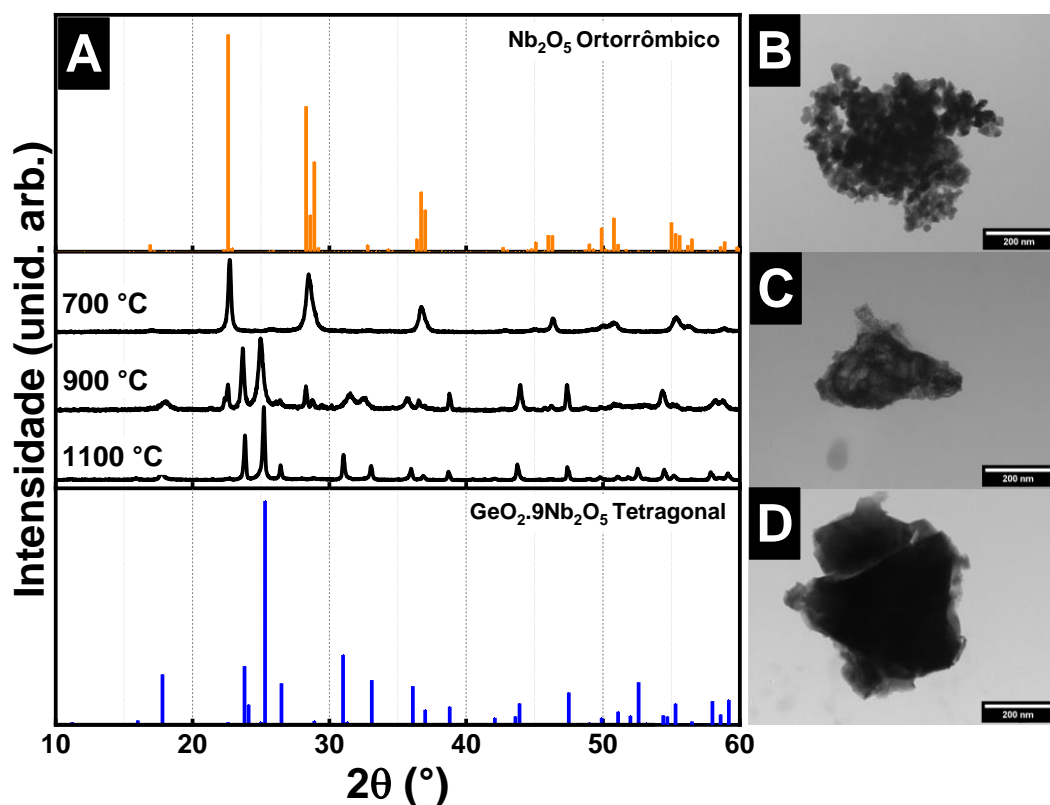
Porém, nota-se que a emissão em 1656 nm é favorecida com o aumento da temperatura de tratamento, podendo ter uma relação do favorecimento desta transição com a formação do óxido misto. Uma banda larga na região de 1600 a 1700 interrompida pelo limite do detector é vista na Figura 78D, referente as transições dos íons Tm³⁺e/ou dos íons Ho³⁺. Emissões na região de cerca de 1400 a 1700 nm, possibilita aplicações nas bandas de telecomunicações como mencionado anteriormente.

Seção 4.4
Nanocompósito de
5,3Ge-94,7Nb dopados
com 0,3Eu³⁺

A Seção 4.4 apresenta o mesmo sistema da seção anterior $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (na proporção de 5,3Ge:94,7Nb), porém, dopado com Eu^{3+} tratados termicamente nas mesmas temperaturas mencionadas anteriormente. Para utilização do Eu^{3+} como sonda estrutural para obtenção de mais informações em relação à estrutura $\text{GeO}_2\cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ pouco retratada na literatura.

Os difratogramas foram obtidos para as amostras calcinadas a 700, 900 e 1100 °C por 3 h. Na Figura 79A é possível observar o difratograma da amostra tratada termicamente a 700 °C com picos posicionados em 23°, 28°, 37°, 46°, 51°, 55°, 56° e 59° referentes ao padrão Nb_2O_5 de fase ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 6,175 \text{ \AA}$, $b = 29,175 \text{ \AA}$, $c = 3,930 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ de grupo espacial $Pbam$ (JCPDS 01-071-0336), encontrado na literatura como T- Nb_2O_5 (KATO; TAMURA, 1975).

Figura 79. (A) Difratogramas e micrografias dos nanocompósitos 5,3Ge-94,7Nb:Eu³⁺ tratado termicamente a (B) 700, (C) 900 e (D) 1100 °C. Com padrão da estrutura cristalina do Nb_2O_5 ortorrômbico (laranja); e padrão da estrutura cristalina do $\text{GeO}_2\cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal (azul).



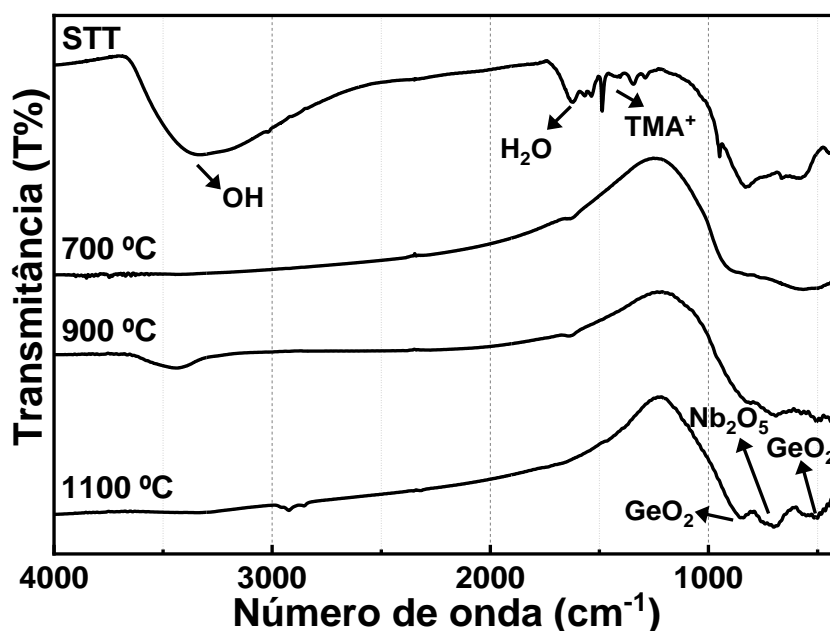
Fonte: Próprio Autor.

Com o aumento da temperatura de tratamento para 1100 °C picos posicionados em 18°, 24°, 25°, 26°, 31°, 33°, 36°, 39°, 44° e 48° são observados atribuídos a formação do $\text{GeO}_2\cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ de estrutura tetragonal (JCPDS 01-070-1697). Na temperatura intermediária de calcinação, 900 °C, é possível observar a formação das duas estruturas, tanto o Nb_2O_5

ortorrômbica quanto o $\text{GeO}_2 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal, indicando o favorecimento da reação para formação do óxido misto puro com o aumento da temperatura.

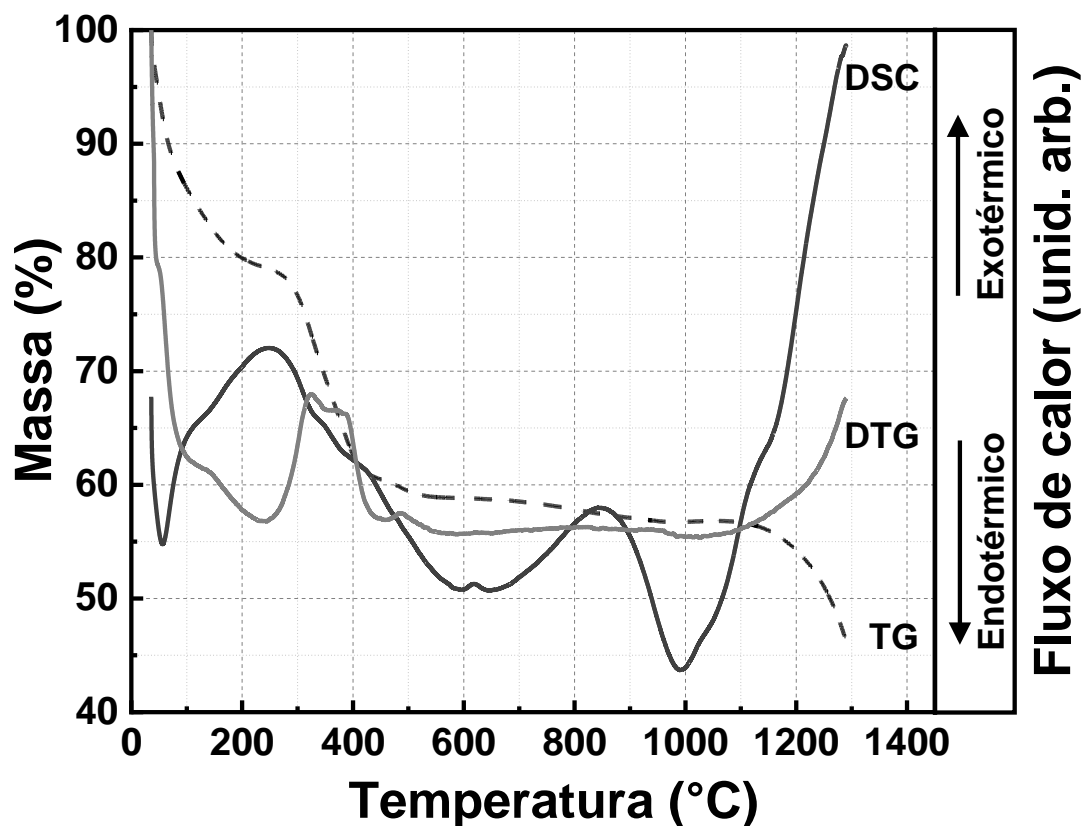
Além disso, ao acompanhar o aumento de temperatura com a morfologia dos nanocompósitos (Figura 79B-C) é possível observar o que vai de encontro com os resultados de DRX. A $700\text{ }^\circ\text{C}$, a morfologia visualizada é a mesma evidenciada na literatura para Nb_2O_5 ortorrômbico (AQUINO et al., 2013; CAIXETA et al., 2020), enquanto, com o aumento do tratamento para $1100\text{ }^\circ\text{C}$, ocorre coalescência das partículas do material favorecendo o aumento do tamanho do grão (DIPPONG et al., 2020), sugerindo a formação de outra estrutura cristalina, diferente da anterior, caracterizando o $\text{GeO}_2 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal.

Figura 80. Espectro de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos $5,4\text{Ge}-94,7\text{Nb}$ dopado com Eu^{3+} sem tratamento térmico e tratado termicamente a 700 , 900 e $1100\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 80 apresenta a análise de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos de $5,3\text{Ge}-94,7\text{Nb}$ dopado com $0,3\text{Eu}^{3+}$, sem tratamentos e calcinados a 700 , 900 e $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. O mesmo comportamento é visto quando comparado com os espectros de absorção na região do infravermelho do nanocompósito $5,3\text{Ge}-94,7\text{Nb}:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ (Figura 73). O aumento da temperatura de tratamento favorece a eliminação dos grupos referentes as das bandas dos modos vibracionais em 1487 cm^{-1} do $(\text{CH}_3)_4\text{-N}^+$ (íon tetrametilamônio) e dos modos vibracionais dos grupos OH^- e da H_2O em 3340 e 1625 cm^{-1} , respectivamente. Por outro lado, as bandas se intensificam nas regiões de 496 e 850 cm^{-1} relacionado aos vibracionais do GeO_2 e em 700 cm^{-1} referente aos modos vibracionais Nb_2O_5 .

Figura 81. Curvas TG, DTG e DSC do nanocompósito de 5,4Ge-94,7Nb:Eu³⁺

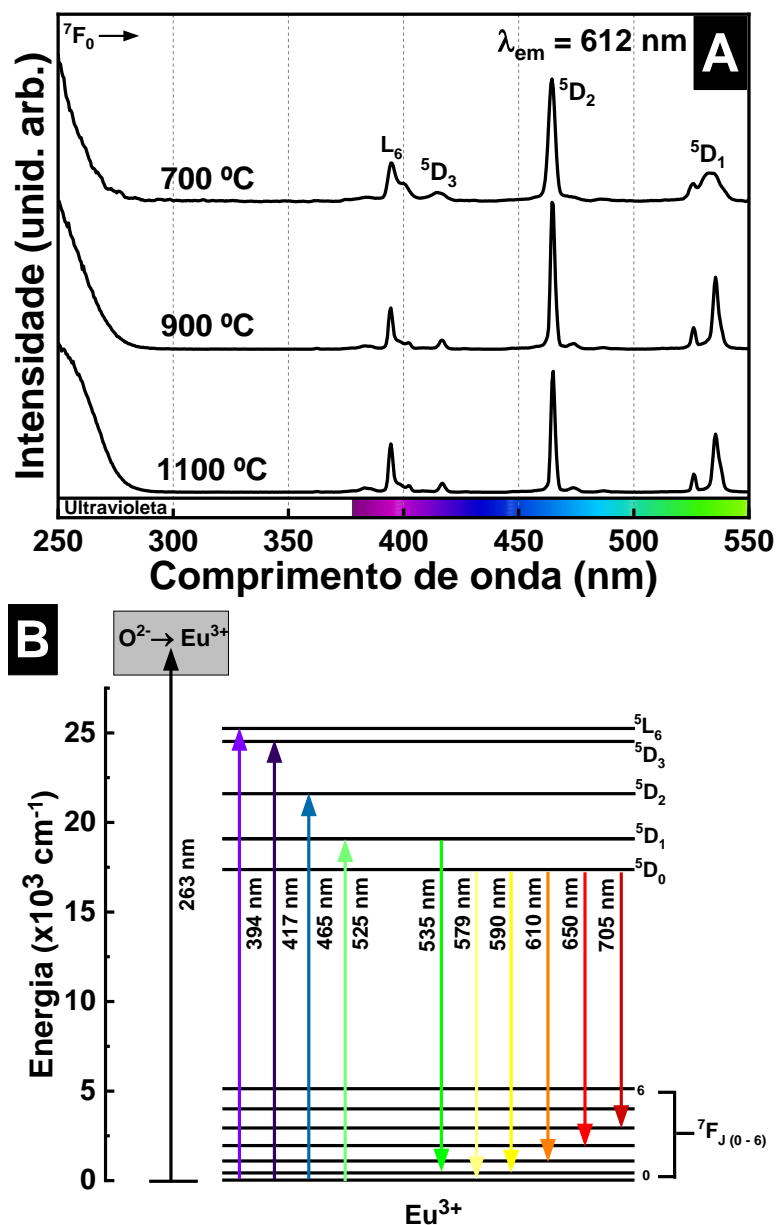
Fonte: Próprio Autor.

A Figura 81 apresenta as curvas de DSC, TGA e DTG do nanocompósito 5,3Ge-94,7Nb dopado com Eu³⁺ sem tratamento térmico. Com o aumento da temperatura é possível observar uma notável perda de massa até 200 °C atribuída a desidratação, perda de água (BRANDÃO et al., 2009; PAWLICKA; ATIK; AEGERTER, 1997).

Na região de 200 °C a 400 °C é observada outra perda de massa acompanhadas por uma mudança no perfil da curva DSC de picos exotérmicos atribuído a decomposição de componentes orgânicos dos precursores utilizados na síntese (HAINES, 2017). O que concorda com o observado no espectro de absorção no infravermelho (Figura 60) da eliminação significativa de matéria orgânica confirmada no tratamento térmico a 700 °C.

Também foram observados dois picos exotérmicos próximos a 620 e 849 °C, que podem estar relacionados com a formação das fases cristalinas T-Nb₂O₅ (LI et al., 2010) e do GeO₂.9Nb₂O₅, respectivamente. O que vem ao encontro com os resultados obtidos no DRX com a formação da fase T-Nb₂O₅ em acima de 700 °C, e a formação da estrutura GeO₂.Nb₂O₅ acima de 900 °C que surge na mesma região quando comparados com as curvas do sistema 70Ge:30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ (Figura 61).

Figura 82. (A) Espectro de excitação 5,3Ge-94,7Nb:Eu³⁺ calcinado a 700, 900, e 1100 °C com emissão fixada em 612 nm e (B) diagrama parciais de níveis de energia para íons Eu³⁺.

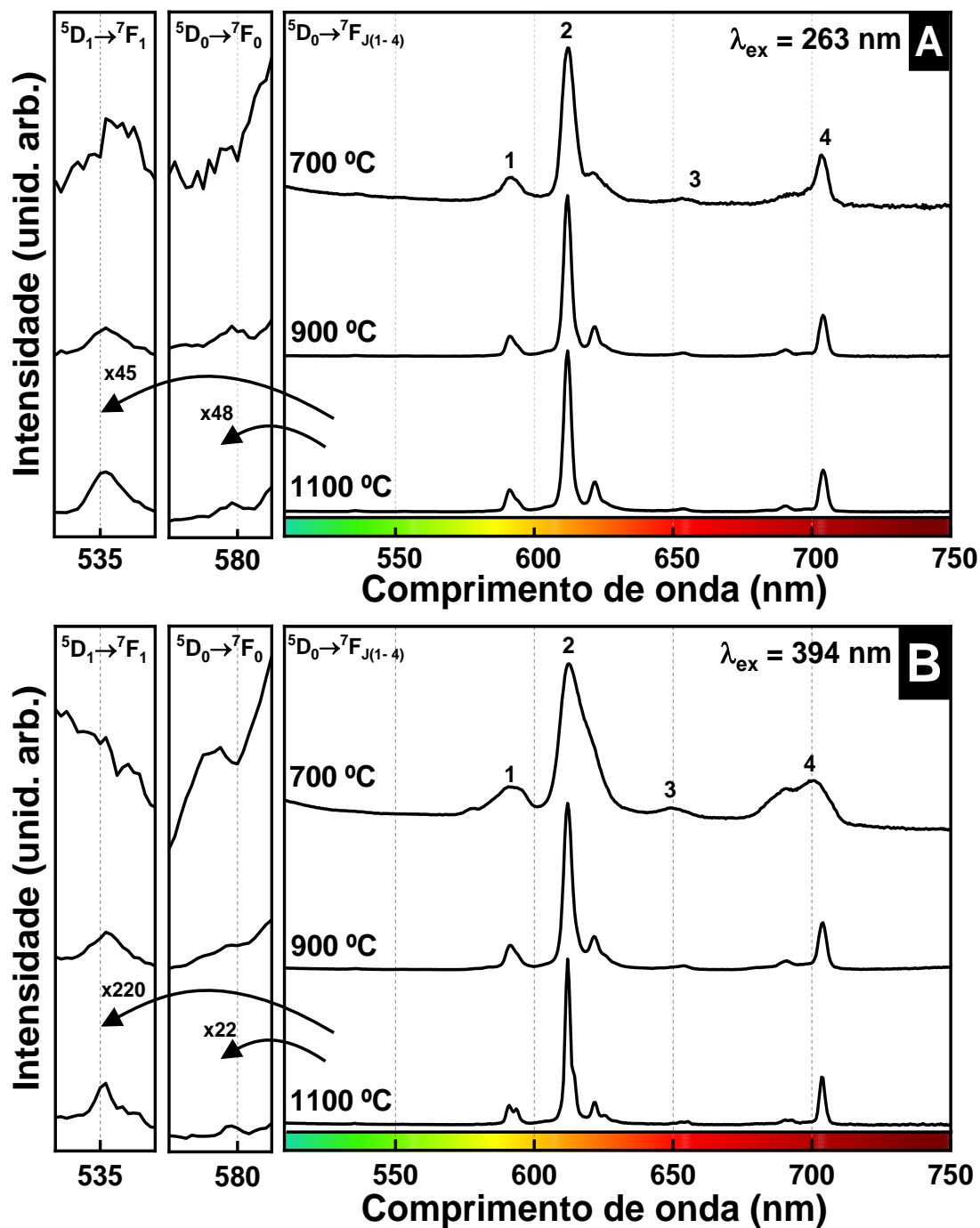


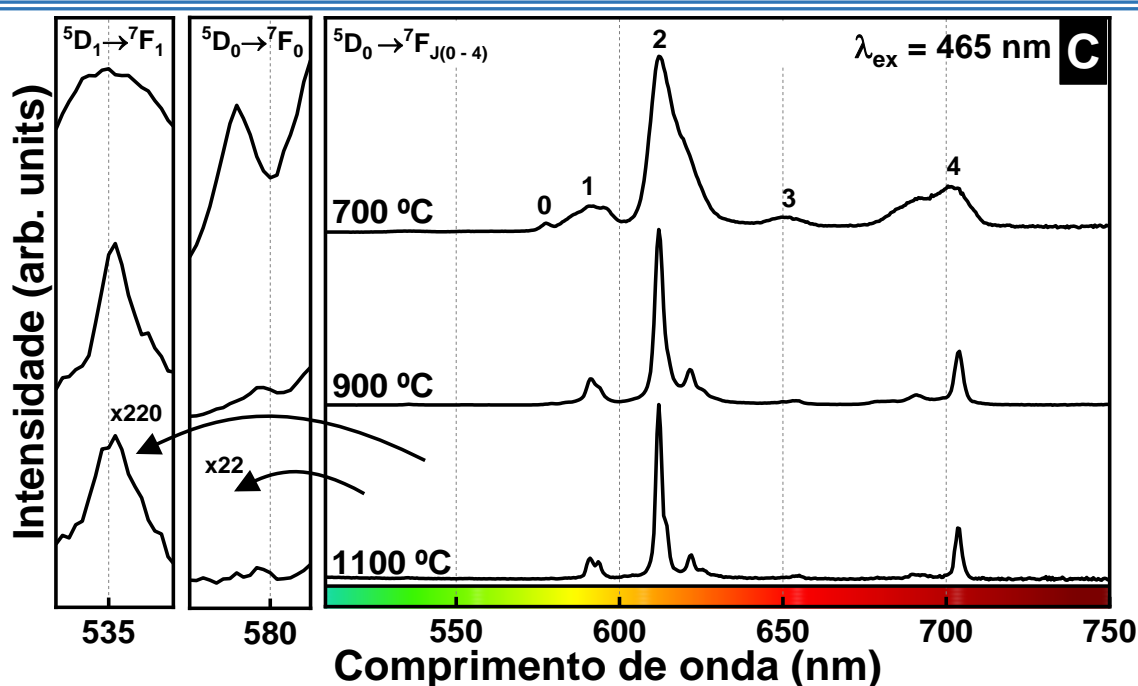
Fonte: Próprio Autor.

A Figura 82A ilustra os espectros de excitação dos compósitos GeO₂-Nb₂O₅:Eu³⁺ tratados termicamente a 700, 900 e 1100 °C por 3 h. O espectro foi coletado na região de 250 a 550 nm. A emissão foi fixada em 612 nm, que corresponde a transição ⁵D₀ → ⁷F₂ do íon Eu³⁺ (Figura 82B) no qual, observou-se bandas na região de 250 nm atribuída a banda de transferência de carga (CT) O²⁻ → Eu³⁺, além das bandas correspondentes as transições do nível fundamental ⁷F₀ para os níveis excitados ⁵L₆, ⁵D₃, ⁵D₂ e ⁵D₁ em 394, 417, 465 e 535 nm, respectivamente. Com o aumento da temperatura de 700 para 1100 °C, o estreitamento das bandas é evidentemente observado, indicando uma diminuição no número de sítios de simetria

dos íons Eu^{3+} , devido à mudança de estrutura do Nb_2O_5 ortorrômbico para $\text{GeO}_2 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal (PEREIRA et al., 2016).

Figura 83. Espectro de emissão $5,3\text{Ge-}94,7\text{Nb:Eu}^{3+}$ calcinado a 700, 900, e 1100 °C com excitação em (A) 263, (B) 394 e (C) 465 nm.





Fonte: Próprio Autor.

Os espectros de emissão do composto $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopado com Eu^{3+} calcinado a 700, 900 e 1100 °C por 3h. A excitação foi realizada em 293 (matriz), 394 e 465 nm sendo apresentados na Figura 83A-C. Os espectros foram coletados de 500 a 750 e as bandas observadas em 577, 591, 612, 651 e 704 nm são referentes as transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_3$ e $^7\text{F}_4$, respectivamente.

Observa-se que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, localizada em 577 nm, diminui consideravelmente com o aumento da temperatura, o que pode estar associado a mudança de estrutura de Nb_2O_5 ortorrômbico a 700 °C para $\text{GeO}_2 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal a 1100 °C, com o aumento da temperatura. A presença desta banda indica que os íons Eu^{3+} ocupam sítios de baixa simetria sem centro de inversão (C_{nv} , C_n ou C_s), que podem ser encontrados exatamente em simetrias octaédricas e bipiramidais distorcidas presentes na fase Nb_2O_5 ortorrômbico (CAIXETA et al., 2021; MANFRÉ, 2017; PEREIRA et al., 2016).

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, em 591 nm, têm caráter de dipolo magnético. As transições dipolo magnéticas são permitidas pela regra de seleção de Laporte, mas são pouco intensas quando comparadas com transições dipolo elétrico induzidas. Ambas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, localizadas em 612 nm e próximo de 704 nm, respectivamente, são transições de dipolo elétrico, dependem da simetria, e neste caso se apresentam com uma maior intensidade comparada com as mencionadas anteriormente. Entretanto, a primeira transição é hipersensível e sua intensidade depende mais fortemente do ambiente, enquanto a segunda não apresenta hipersensibilidade e a intensidade depende do ambiente químico.

Por fim, a transições em 535 nm, é observada referente a transição $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$, que ocorre quando existe a diminuição de processos de decaimentos não radiativos, o perfil espectral desta banda fica mais definida com o aumento da temperatura indicando a eliminação de grupos que podem suprir a luminescência, o que vem ao encontro com o observado no resultado de absorção na região do infravermelho (Figura 80) (BINNEMANS, 2015; PEREIRA et al., 2016).

Com o aumento da temperatura, a estrutura cristalina passa de Nb_2O_5 ortorrômbico para $GeO_2 \cdot 9Nb_2O_5$ tetragonal. Deste modo, é possível observar a diminuição no alargamento não homogêneo, que resulta na diminuição no número de sítios de simetria dos íons Eu^{3+} na rede hospedeira, podendo estar associado a mudança na estrutura como mencionado anteriormente.

Ao comparar os espectros de excitação entre si, constata-se que as bandas para o nanocompósito tratado termicamente a 700 °C, apresentam-se mais alargadas quando comparada com as bandas dos nanocompósitos tratados termicamente a mais altas temperaturas. Isto pode ser explicado com base na estrutura, como já mencionada anteriormente. Conclui-se que para esta temperatura de tratamento térmico, o óxido de nióbio se encontra na fase T, ou seja, fase cristalina ortorrômbica. A fase T foi descrita anteriormente e podemos resumir como composta por ambos octaedros e bipirâmides pentagonais. Deste modo, possibilitam a distribuição de íons Eu^{3+} em um grande número de diferentes sítios de simetria, explicando uma significativa presença de alargamento não homogêneo (MANFRÉ, 2017).

Quando comparado os espectros dos nanocompósitos tratados a 700 °C, com os nanocompósitos tratados termicamente a 900 °C, que apresenta a formação das duas estruturas (óxido de nióbio + óxido misto), e 1100 °C que apresenta a formação da estrutura $GeO_2 \cdot 9Nb_2O_5$. Observa-se que ocorre uma diminuição do alargamento não homogêneo, principalmente quando comparadas os nanocompósitos calcinados a 700 e 900 °C, por conta da mudança de fase. Entretanto, quando comparado o nanocompósito calcinado a 900 com aquele tratado a 1100 °C, não ocorre uma mudança significativa no perfil espectral, por mais que em 900 °C, além do óxido misto tenha a formação do óxido de nióbio, isso indica que os íons Eu^{3+} preferem ficar preferencialmente no óxido misto do que no óxido de nióbio.

A Tabela 11 apresenta os valores das razões de intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, obtendo informações em relação aos sítios de simetria dos íons Eu^{3+} . Os valores de razão próximos de 10 confirmam a presença de íons Eu^{3+} em sítios de baixa simetria. Nas temperaturas de 900 e 1100 °C onde a estrutura do $GeO_2 \cdot 9Nb_2O_5$ é formada, os valores de razão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ são acima de 7,66 quando excitados em 394 nm, indicando que os íons Eu^{3+} estão situados preferencialmente em sítios de maior simetria quando

comparado com os valores dos Eu^{3+} excitados em 463 nm (BINNEMANS, 2015; CAIXETA et al., 2021; REISFELD; ZIGANSKY; GAFT, 2004).

Tabela 11. Razão de intensidade das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ para o nanocompósito $5,3\text{Ge-}94,7\text{Nb:Eu}^{3+}$ calcinada a 700, 900 e 1100 °C após excitação em 394 e 463 nm.

Amostras (°C)	$\frac{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2}{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1}$	
	394 nm	463 nm
700	7,66	7,66
900	7,68	6,81
1100	8,09	6,60

Fonte: Próprio Autor.

Figura 84. Curvas exponenciais de decaimento de emissão do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ dos íons Eu^{3+} com excitações: (A) matriz (263 nm), (B) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394 nm), (C) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (465 nm) monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

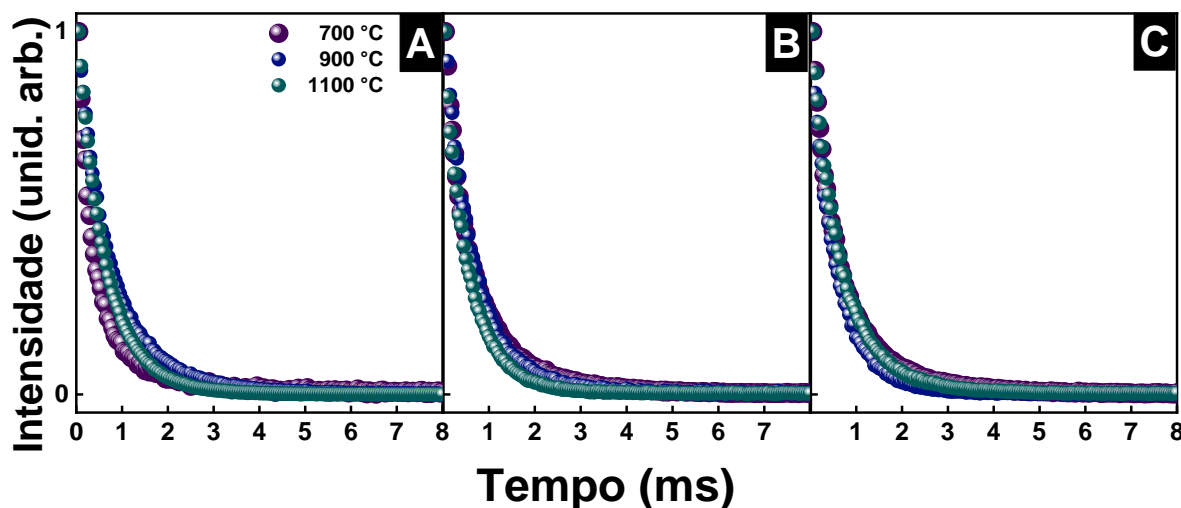
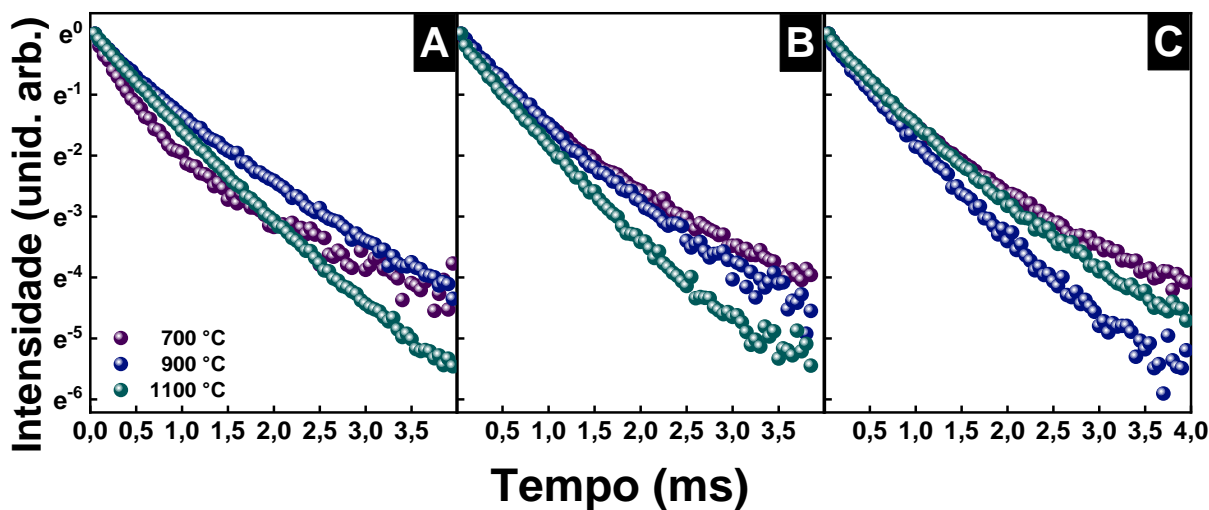


Figura 85. Curvas de decaimento de emissão do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ dos íons Eu^{3+} com excitações: (A) matriz (263 nm), (B) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394 nm), (C) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (465 nm) monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.



Fonte: Próprio Autor.

As curvas exponenciais de decaimento de fotoluminescência do estado excitado 5D_0 são apresentados na Figura 84. O comportamento exponencial de segunda ordem em boa parte dos resultados, observado na Figura 85, reflete a distribuição de Eu^{3+} a matriz ocorre em diferentes sítios de simetria. Por outro lado, o perfil da curva de decaimento das amostras calcinadas a 1100 °C sob excitação em 394 e 465 nm se aproxima de um exponencial simples, indicando uma distribuição menor de sítios Eu^{3+} (DUVERGER et al., 1998). Na Tabela 12 é ilustrado os valores de tempo de vida médio ($\tau_{1/e}$) com excitação na matriz e excitando via rede hospedeira (296 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (394 nm) e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (464 nm) para todas as amostras tratadas termicamente a 700, 900 e 1100 °C.

Tabela 12. Valores de tempos de vida médios ($\tau_{1/e}$), τ_1 e τ_2 do estado excitado 5D_0 com excitações na matriz (263 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (394 nm) e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (463 nm) monitorando a emissão na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Amostras (°C)	263 nm			394 nm			463 nm		
	$\tau_{1/e}$ (ms)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	$\tau_{1/e}$ (ms)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	$\tau_{1/e}$ (ms)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
700	0,42	0,26	0,97	0,60	0,28	0,99	0,63	0,35	1,1
900	0,72	0,37	1	0,67	0,44	0,92	0,65	0,34	0,81
1100	0,65	0,35	0,71	0,51	0,58	-	0,56	0,59	-

Fonte: Próprio Autor.

É possível observar um aumento no tempo de vida até 900 °C, seguido da diminuição do tempo de vida em 1100 °C. O alto valor de tempo de vida a 900 °C (Tabela 12), pode ser justificado semelhante ao que ocorreu em sistemas de $70Ge-30Nb:Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$. Onde foi relatado que a emissão na região do azul, verde e vermelho necessárias para emissão luz branca obtida para a amostra tratada termicamente a 900 °C, o que não acontece nas amostras tratadas a 700 e 1100 °C. Os resultados de conversão ascendente de energia da amostra calcinada a 900 °C mostram que a rede hospedeira do óxido misto sozinho, não favorece a emissão do azul, é necessário ter essa estrutura dispersa no sistema GeO_2 , para haver essa contribuição (SOUZA et al., 2022).

Indo de encontro com o mesmo resultado obtido para o alto tempo de vida da amostra calcinada a 900 °C, em que é possível observar a formação do $T-Nb_2O_5$ e do $GeO_2.9Nb_2O_5$, sendo necessário assim ter o óxido disperso em um sistema de Nb_2O_5 para obtém-se um maior valor de tempo de vida, visto que a 700 °C só é formado o $T-Nb_2O_5$ e em 1100 °C só tem a formação do $GeO_2.9Nb_2O_5$. O aumento da temperatura de tratamento de 900 para 1100 °C promove um aumento da cristalização do material. Deste modo, as distâncias entre os íons Eu^{3+} ficam mais curtas levando a processos de migração de energia diminuindo o tempo de vida (CAIXETA et al., 2021)

CAPÍTULO 5

Considerações

Finais

Conclusão

Os materiais $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, na proporção de 70Ge:30Nb, preparados pela metodologia sol-gel, dopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ foram tratados termicamente em diferentes temperaturas, apresentando resultados promissores. GeO_2 trigonal foi detectado para todas as amostras, enquanto um óxido misto $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ de estrutura tetragonal foi obtido em 900 e 1100 °C. Tal óxido misto forneceu características singulares como uma rede hospedeira de terras raras ao afetar as propriedades luminescentes. A dopagens com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram estudadas para entender quais as contribuições características das emissões de cada íon nas na região do visível e no infravermelho.

As propriedades luminescentes foram avaliadas por conversão ascendente de energia obtendo emissão na região de luz branca e pode ser aplicada na iluminação branca fria para amostra tratada termicamente a 900 °C. Enquanto, sob excitação na região ultravioleta (245 a 280 nm), a amostra calcinada a 1100 °C apresentou emissão de luz branca. Observou-se branco quente sob excitação em maiores comprimentos de onda (275 e 280 nm) e branco frio sob excitação em menores comprimentos de onda (245 a 270 nm). Nesse sentido, mudanças no comprimento de onda de excitação podem modular o tipo de branco necessário para um determinado ambiente de iluminação.

A fim de entender a influência do óxido misto ($\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$) na geração de luz branca, a síntese de novos materiais $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, na proporção de 5,3Ge:94,7Nb, tridopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e dopado com Eu^{3+} foram realizadas utilizando a mesma síntese e temperaturas de tratamento anteriores. A estrutura $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$ tetragonal, obtida a 900 e 1100 °C, não demonstrou influência direta na geração de luz branca. Deste modo, é necessário ter o óxido misto disperso em uma rede de GeO_2 para obter essas propriedades espectroscópicas de geração de luz branca observadas anteriormente. Demonstrando que a formação do óxido misto afetou positivamente nas propriedades espectroscópicas. Com a utilização do Eu^{3+} foi possível obter mais informações estruturais utilizando sua propriedade como sonda estrutural, visto que a estrutura do óxido misto é pouco retratada na literatura.

Considerando os resultados obtidos, é possível concluir que, os sistemas $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ apresentam resultados preliminares interessantes, sendo, os sistemas de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ submetidos às condições de conversão ascendente de energia e sob excitação no ultravioleta têm aplicação promissora na iluminação de luz branca.

Perspectivas

Os resultados apresentados nesta dissertação de mestrado, demonstraram um grande potencial de inovação e desenvolvimento tecnológico de sistemas $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons terras raras, para aplicações fotônicas. Em relação ao sistema trabalhado, a depender da proporção dos componentes, $x\text{Ge}:100-x\text{Nb}$, a estrutura do óxido misto, $\text{GeO}_2.9\text{Nb}_2\text{O}_5$, é obtida pura e avaliada sua influência na emissão de luz branca do material. Porém, devido as suas propriedades e a falta de informação na literatura de tal estrutura, fica como perspectivas o desenvolvimento de sistemas à base do óxido misto dopados com outros íons terras raras para explorar suas propriedades em amplificadores ópticos e guias de onda planares.

Além, de avaliar as propriedades de fotossensibilidade do germânio nos sistemas de $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ tridopados com íons terras raras. Claro, que para tudo isso, é importante continuar os estudos na perspectiva de:

- ↪ Investigar por refinamento de Rietveld a proporção das estruturas formadas.
- ↪ Tratamento térmico em temperaturas acima de 1100 °C;
- ↪ Novas rotas de controle morfológico visando outra aplicação para estes sistemas;
- ↪ Estudo das propriedades termométricas dos sistemas dopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$;
- ↪ Estudo do tempo de vida com laser pulsado em 980 nm;

Devido às propriedades interessantes de emissão de luz branca no sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ tridopado com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ apresentados na Seção 4.2, realizaram-se estudos preliminares, apresentados no anexo, das propriedades ópticas de guias de onda planares e filmes à base de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ tridopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Além, do xerogel deste sistema para caracterizações estruturais e espectroscópicas visando futuras aplicações em emissão de luz branca e amplificação óptica.

ANEXO

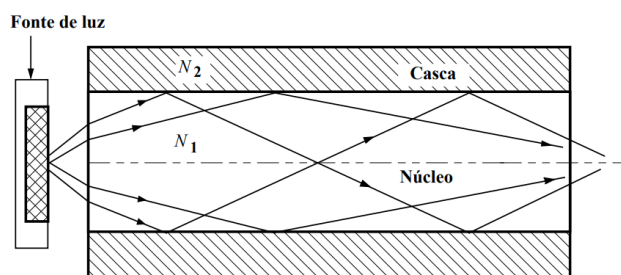
Guias de onda

O desenvolvimento dos guias de ondas ativos, no que diz respeito as fibras ópticas, representou um avanço nas telecomunicações. A sua utilização gerou vantagens relacionadas à alta velocidade de transmissão do sinal, baixas perdas por propagação, imunidade à interferência eletromagnética, banda passante larga ($\sim 10^{15}$ Hz), propagação de feixes com diferentes comprimentos de onda e tamanho reduzido de componentes quando comparadas aos cabos coaxiais (GONÇALVES, 2011).

Todavia, as pesquisas com fibras ópticas não obtiveram resultados importantes até a década de 1970, época em que se começou a buscar sua aplicação em sistemas de telecomunicações. Com o grande desenvolvimento das comunicações e da informática, durante a década de 1980, as aplicações das fibras ópticas não se limitaram ao campo das telecomunicações, chegando a outros setores como indústria, medicina, astronomia, aplicações militares, automação industrial e residencial, entre outros (PINHEIRO, 2017).

As fibras ópticas funcionam como observado na Figura 86, o feixe de luz incidido por uma fonte de luz penetra o núcleo em relação a um ângulo de incidência ao eixo longitudinal da fibra. Devido à diferença de índices de refração da casca (n_2) ser menos que o índice refração do núcleo (n_1), logo $n_2 < n_1$. A luz é confinada e propaga-se pelo interior da fibra óptica como resultado de sucessivas reflexões internas totais (RIBEIRO, 1999).

Figura 86. Guiamento da luz pelo interior da fibra óptica.



Fonte: RIBEIRO, 1999.

A Tabela 13 apresenta as seis bandas espectrais para o uso em comunicações por fibras ópticas na região de 1260 a 1675 nm designadas pela União Internacional de Telecomunicações (ITU). Essas designações de comprimento de onda longo da banda surgem das características de atenuação das fibras ópticas e do comportamento de um amplificador de fibra dopada com érbio (EDFA)(KEISER, 2014).

Tabela 13. Bandas espectrais utilizadas em telecomunicações por fibras ópticas

Nome	Designação	Espectro (nm)	Origem do nome
Banda original	Banda O	1260 a 1360	Primeira região (original) usada em conexões de fibras monomodo
Banda estendida	Banda E	1360 a 1460	Essa conexão pode ser utilizada para fibras com baixa concentração de água
Banda curta	Banda S	1460 a 1530	Comprimentos de onda menores que na banda C, mas maiores que na banda E
Banda convencional	Banda C	1530 a 1565	Comprimento de onda utilizado por amplificadores de fibra dopados com érbio (EDFA)
Banda longa	Banda L	1565 a 1625	O ganho de uma EDFA diminui progressivamente até 1 no limite dessa banda de comprimento de onda longo (1625 nm)
Banda Ultralonga	Banda U	1625 a 1675	Região além da capacidade de resposta para uma EDFA

Fonte: KEISER, 2014.

Os principais sistemas de amplificação óptica operam na chamada terceira janela de telecomunicações subdividida nas bandas S, C e L devido ser a região com baixa atenuação do sinal. A utilização de íons terras raras como Er^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} proporcionam inúmeras possibilidades para amplificação óptica e isso torna possível encontrar íons adequados com faixa espectral na região do infravermelho para essa aplicação (BISPO-JR; SIGOLI, 2022; NALIN et al., 2016).

Parte Experimental

A síntese do guia de onda planar com proporção em mol de 70Si:30Nb tridopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ foi realizada em busca de ter algumas propriedades espectroscópicas de emissão de luz branca semelhante aos nanocompósitos 70Ge-30Nb: $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, contudo neste caso aplicado a um guia de onda planar. O anexo traz resultados preliminares do xerogel do sistema $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ tratado termicamente a 900 °C e suas propriedades estruturais e espectroscópicas. Além, do filme de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ densificado a 900 °C e suas propriedades ópticas.

Síntese do sol para deposição na forma de guia de onda planar e filme

A preparação do sol na proporção em mol de 70Si:30Nb foi realizada utilizando a metodologia sol-gel, com volume total de 20,0 mL de concentração de Si+Nb de 0,448 mol. L⁻¹ igual a 100% e dopados com 0,3% de Ho^{3+} , 1,2% de Yb^{3+} e 0,5% de Tm^{3+} (% em mol de TR³⁺).

Inicialmente em um primeiro recipiente, adicionou-se sob agitação a temperatura

ambiente, Tetraetilortosilicato (TEOS, MERK – 98%), etanol anidro (MERK – 99,9%) e ácido clorídrico concentrado (HCl, Panreac, 37% em peso). A relação volumétrica entre TEOS:HCl foi de 50:1 a fim de promover a catálise ácida. Em um segundo recipiente, adicionou-se sob agitação e temperatura ambiente, 2-etoxietanol (Sigma-Aldrich – 99%) e etóxido de nióbio (Sigma-Aldrich – 99%) em uma proporção volumétrica de 10:1, respectivamente. Em seguida, incluíram-se as soluções etanólicas de cloreto de Tm^{3+} e Yb^{3+} e nitrato de Ho^{3+} .

Por fim, a solução final foi obtida misturando os dois recipientes, que foi filtrada com filtro Milipore de 0,22 μm , e para promover a hidrólise controlada adicionou-se a solução HCl 0,27 mol L^{-1} deixando o sistema por agitação por 15 minutos, seguido de um repouso por 16 h para posteriormente realizar a deposição do guia de onda planar e do filme.

Após o repouso, foi realizada a deposição do guia de onda em substratos de SiO_2/Si (100) e do filme em substrato de Si (100), os substratos foram limpos com detergente, água deionizada, etanol e malha óptica no intuito de não ter nenhum resíduo de sujeira. Antes de começar as deposições, ambos os substratos foram tratados termicamente a 900 °C durante 1 minuto, para a eliminar a presença de matéria orgânicos e água. Todas as deposições foram feitas utilizando o *dip-coating* com velocidade média de 30 $mm.min^{-1}$ e tempo de imersão de 30 s. Posteriormente a cada deposição, o substrato foi tratado termicamente a 900 °C por 1 min até obtenção de 25 camadas para os guias de ondas planares e 12 camadas para os filmes.

O restante do sol não depositado nos substratos foi mantido em temperatura ambiente para a formação o xerogel. Após o tempo de formação dos monólitos, o mesmo foi triturado em um almofariz de ágata e tratado termicamente a 900 °C por 10 h, obtendo o nanocompósito 70Si-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ para realização das caracterizações estruturais e espectroscópicas.

Caracterização

Reflectância Especular

Os espectros de reflectância especular do filme de 70Si-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ foram obtidos na região de 350 a 1000 nm, utilizando um espectrofotômetro Mikropack NanoCalc 2000-Vis.

Espectroscopia M-Line

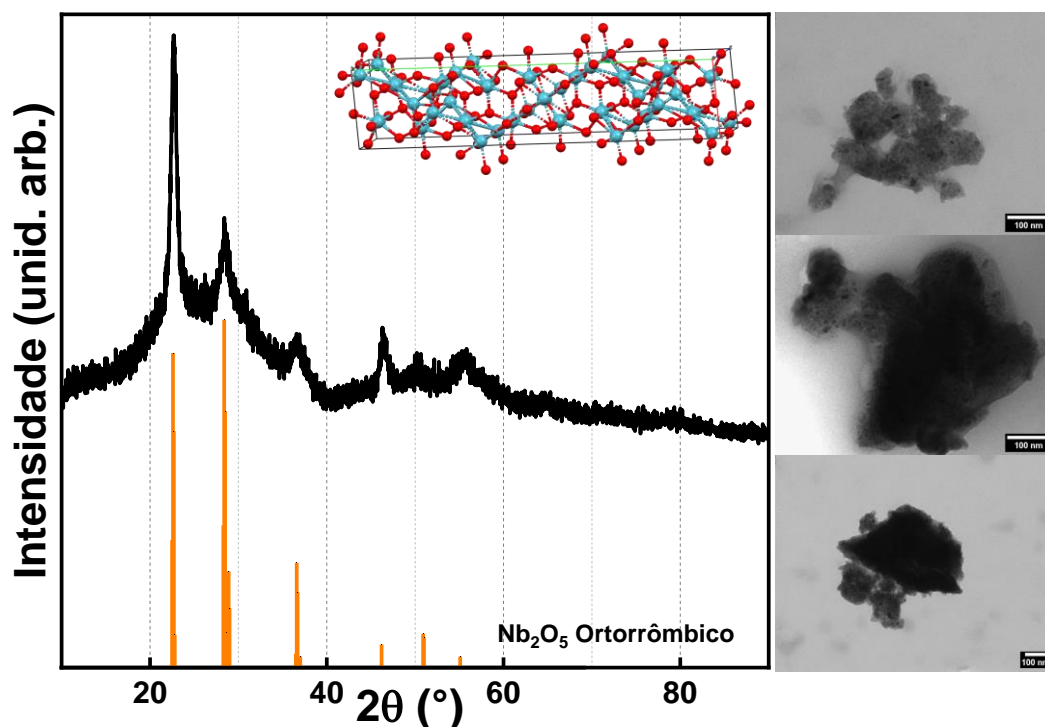
A caracterização óptica do guia de onda planar foi realizada pela técnica de acoplamento por prisma M-line, utilizando o equipamento Metricon, modelo 2010, com polarizações na componente transversal elétrica (TE) e magnética (TM). Foram realizadas medidas com lasers em 532; 632,8 nm (laser He-Ne) e 1532 nm (laser de diodo). Prisma com índice de refração de 1,9648 em 632,8 nm e código 1035,8. Os

parâmetros ópticos de índice de refração, espessura, número de modos guiados e ângulos de propagação foram medidos utilizando a espectroscopia M-Line.

Nanocompósito de 70Si-30Nb:0,3Ho³⁺/1,2Yb³⁺/0,5Tm³⁺

A Figura 87 ilustra o difratograma do nanocompósito 70Si-30Nb tridopados com Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinado a 900 °C. Um halo na região de 15 a 40° correspondente à hospedeira amorfa de SiO₂ é observado. Além disso, picos posicionados em 22,7°; 28,4°; 36,7°; 46,3° e 55,8° referente a estrutura Nb₂O₅ ortorrômbica (JCPDS 01-071-0336) indica o início de sua cristalização. A formação de uma estrutura vitrocerâmica, além de visto no difratograma pode ser observado nas micrografias pela formação de uma nanocompósito com a presença de cristais de Nb₂O₅ esféricos na rede hospedeira amorfa de SiO₂ (CAIXETA et al., 2016b).

Figura 87. Difratogramas e imagens de microscopia do xerogel de 70Si-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinado a 900 °C.

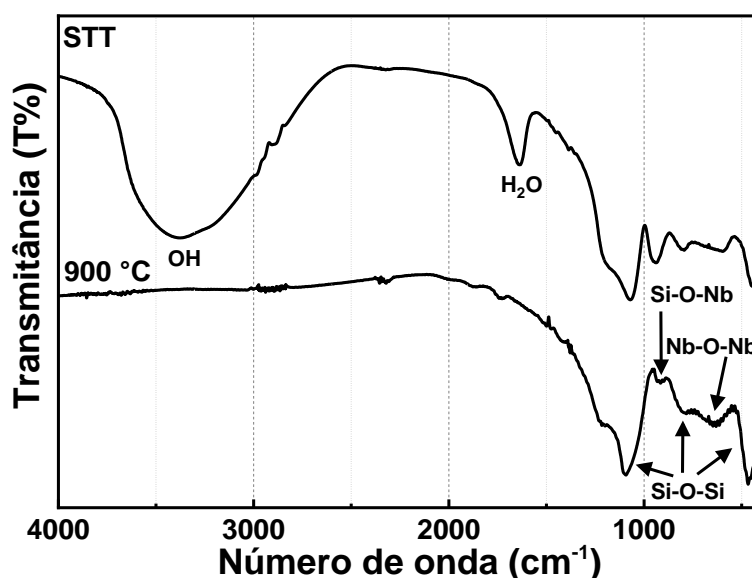


Fonte: Próprio Autor.

Os espectros de absorção na região do infravermelho do nanocompósito 70SiO₂-30Nb₂O₅:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ sem tratamento térmico e tratado a 900 °C podem ser observados na Figura 88. Bandas na região de 3840-2574 e 1634 cm⁻¹ referentes aos modos vibracionais dos grupos OH e H₂O, nesta ordem, desaparecem com a temperatura de tratamento térmico. Na amostra sem tratamento térmico não é possível observar modos vibracionais de grupos orgânicos referentes ao solvente utilizado, devido ao fato do material ter ficado a um

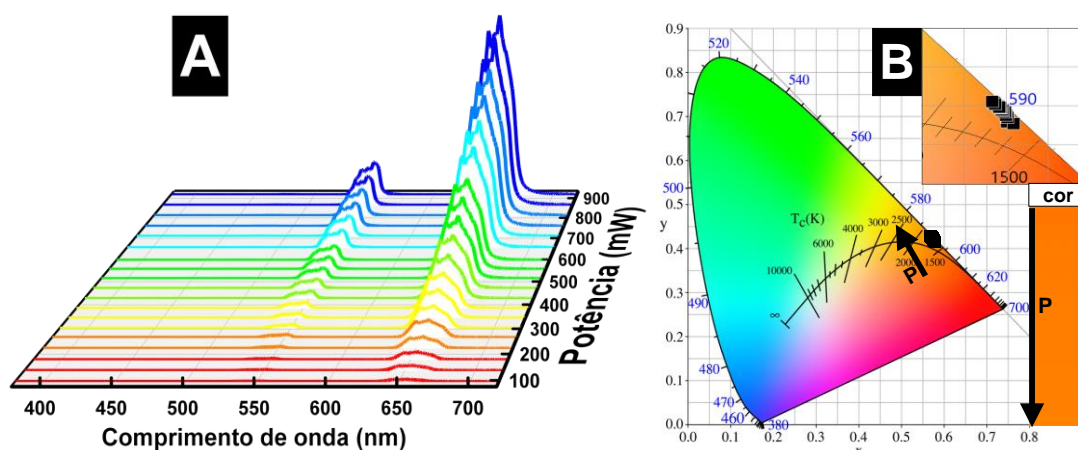
longo tempo em repouso para eliminação do solvente e formação do xerogel. Em contrapartida, bandas em 1088, 797 e 469 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais Si-O-Si, 647 cm^{-1} referente aos modos vibracionais do Nb-O-Nb e em 930 cm^{-1} atribuída aos modos vibracionais do Si-O-Nb ficam mais características com o aumento da temperatura, indicando a formação do nanocompósito (FRANCISCO; GUSHIKEM, 2002).

Figura 88. Espectros de absorção na região do infravermelho do xerogel de 70Si-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ tratado termicamente a 900 °C.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 89. (A) Espectro de conversão ascendente de energia sob excitação a 980 nm e (B) diagrama de cromaticidade CIE 1931 do nanocompósito 70Si-30Nb tridopado com Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ tratado termicamente a 900 °C.

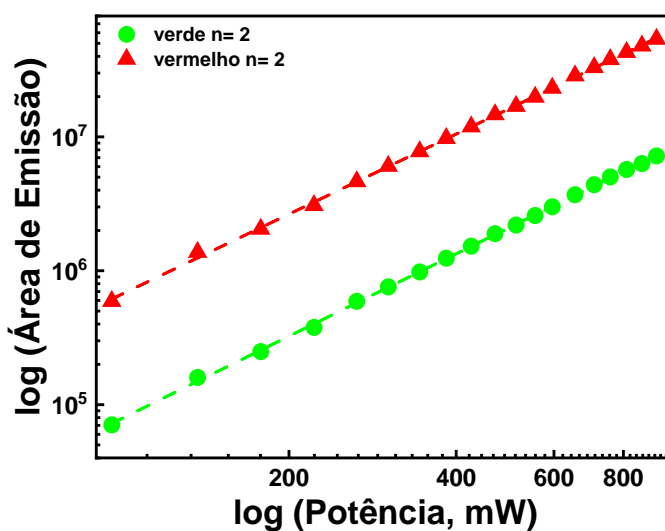


Fonte: Próprio Autor.

A conversão ascendente de energia do nanocompósito 70SiO₂-30Nb₂O₅ tridopado com Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ tratado termicamente a 900 °C é apresentado na Figura 89A. Emissão na região do verde e vermelho são observadas em 550 e 655 nm, referente as transições ²S₂,⁶F₄→⁶I₈ dos íons Ho³⁺ e ¹G₄→³F₄ e/ou ⁵F₆→⁶I₈ dos íons Ho³⁺ e Tm³⁺, respectivamente. As contribuições

das regiões do verde e vermelho são observadas na Figura 89B em que apresenta o diagrama de cromaticidade com uma cor resultante na região do alaranjado. Quando comparado tal sistema, 70Si-30Nb, com o sistema análogo de 70Ge-30Nb, discutidos anteriormente, não é possível observar a emissão na região do azul, que contribui para a emissão de luz branca, mas sim somente emissões no verde e vermelho. Por conta que o SiO₂ tem uma alta energia de fônon quando comparado com o GeO₂ faz com que ocorra processos de decaimento não-radiativos desativando processos de emissão.

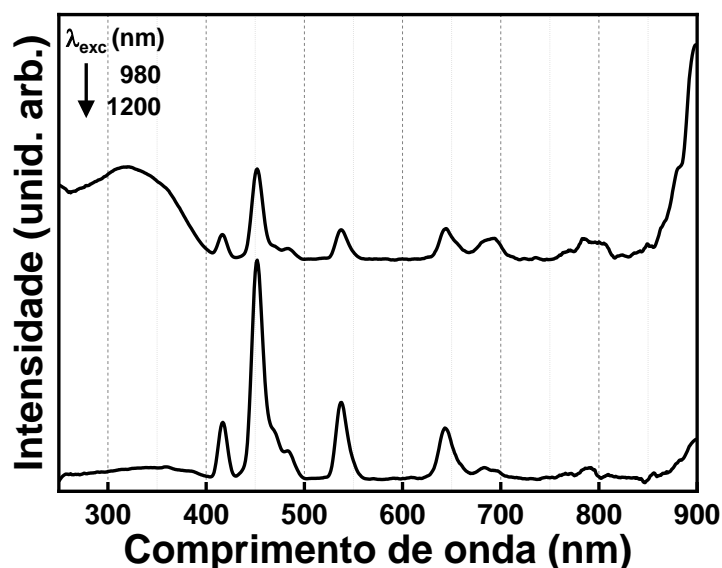
Figura 90. Gráficos log-log da área de emissão integrada vs. potência para o nanocompósito 70Si-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ calcinado a 900 °C



Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 90 é possível observar o número de fótons na região do verde e vermelho calculado como descrito anteriormente. Para ambas as regiões o número de fóton obtido é 2 ($n=2,0$), exibindo um mecanismo de transferência de energia dos íons Yb³⁺→Ho³⁺ e Yb³⁺→Tm³⁺ responsáveis pelas emissões na região do verde e vermelho.

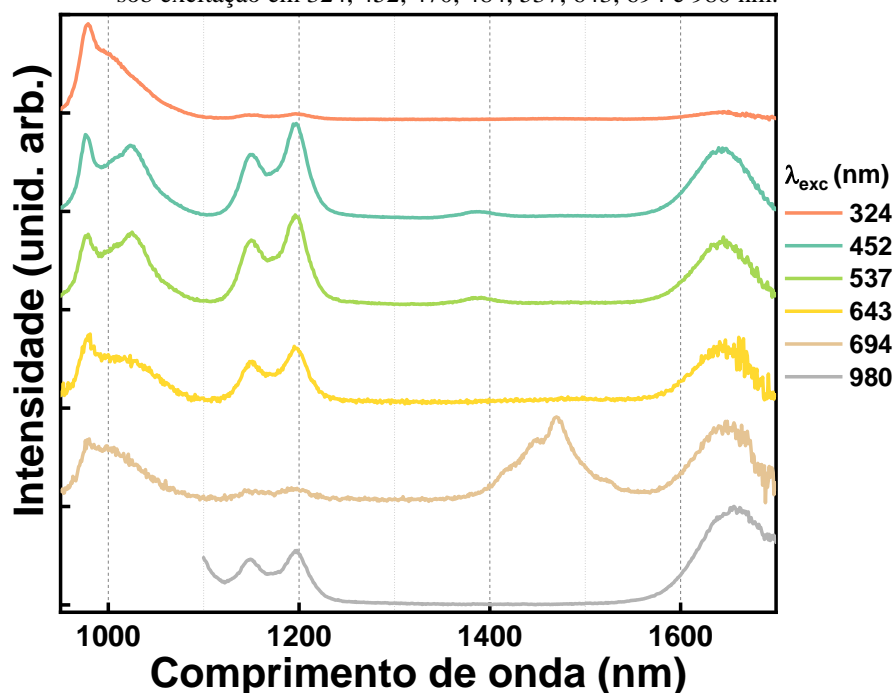
Figura 91. Espectros de excitação com emissão em 980 e 1200 nm do nanocompósito 70Si-30Nb tridopado com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ tratado termicamente a 900 °C.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 91 mostra os espectros de excitação com emissão em 980 e 1200 nm $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ tratadas termicamente a 900 °C. São observadas emissões na região de 300 a 400 nm referente a banda emissão da matriz; e em 417, 452, 538 e 643 nm atribuída as transições $^5\text{G}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ e $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ dos íons Ho^{3+} e 452, 643, 694 e 785 atribuídas as transições $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ dos íons Tm^{3+} (BOUGRADJA et al., 2020).

Figura 92. Espectros de Emissão do nanocompósito 70Si-30Nb: $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ tratado termicamente a 900 °C sob excitação em 324, 452, 470, 484, 537, 643, 694 e 980 nm.



Fonte: Próprio Autor.

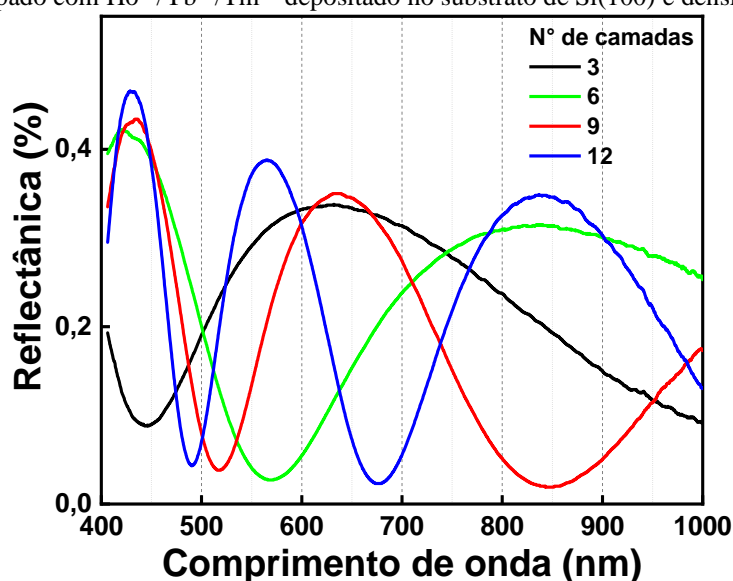
Os espectros de emissão com excitação em 324, 452, 470, 484, 537, 643, 694 e 980 nm são ilustrados na Figura 92. Bandas com máximo em 976 nm e em 1656 nm são observadas em boa parte dos espectros e atribuída as transições ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ dos íons Yb^{3+} e transições ${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_5$ (Tm^{3+}), respectivamente (BAI et al., 2012; ZHOU et al., 2013). Sob excitação em 324, 452, 537 e 980 nm são observadas transições ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ dos íons Ho^{3+} na região de 1149 a 1197 nm (AVRAM et al., 2019).

Entretanto, a excitação em 694 nm é a única que apresenta emissão em 1470 nm referente as transições ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ dos íons Tm^{3+} (ZHOU et al., 2013), tal transição fica relativamente mais intensa quando comparada com a banda em 1200 nm que diminui sua intensidade, indicando um processo que favorece a emissão em 1470 nm e desfavorece a emissão em 1200 nm. Emissões na região de cerca de 1400 a 1700 nm, possibilita aplicações nas bandas de telecomunicações: S (1460 a 1530 nm) C (1530 a 1565 nm), L (1565 a 1625 nm) e U (1625 a 1675 nm), região na qual tem a menor atenuação na amplificação óptica em 1,5 μm (BISPO-JR; SIGOLI, 2022).

Filme de 70Si-30Nb tridopados com 0,3Ho³⁺/1,2Yb³⁺/0,5Tm³⁺

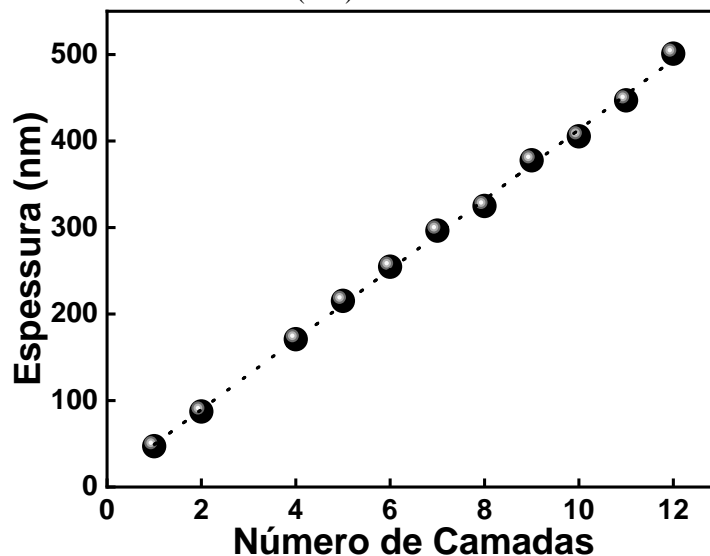
A Figura 93 apresenta o espectro de Reflectância especular para 3, 6, 9 e 12 camadas do filmes $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ tridopados com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ depositado em substrato de Si(100). O aumento do número de franjas de interferência está diretamente relacionado com o aumento progressivo das deposições. Deste modo, com esta técnica é possível estimar a espessura e o índice de refração do filme a cada camada depositada.

Figura 93. Espectros de reflectância especular em dependência do número de camadas depositadas do filme 70Si-30Nb tridopado com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ depositado no substrato de Si(100) e densificados a 900 °C.



Fonte: Próprio Autor.

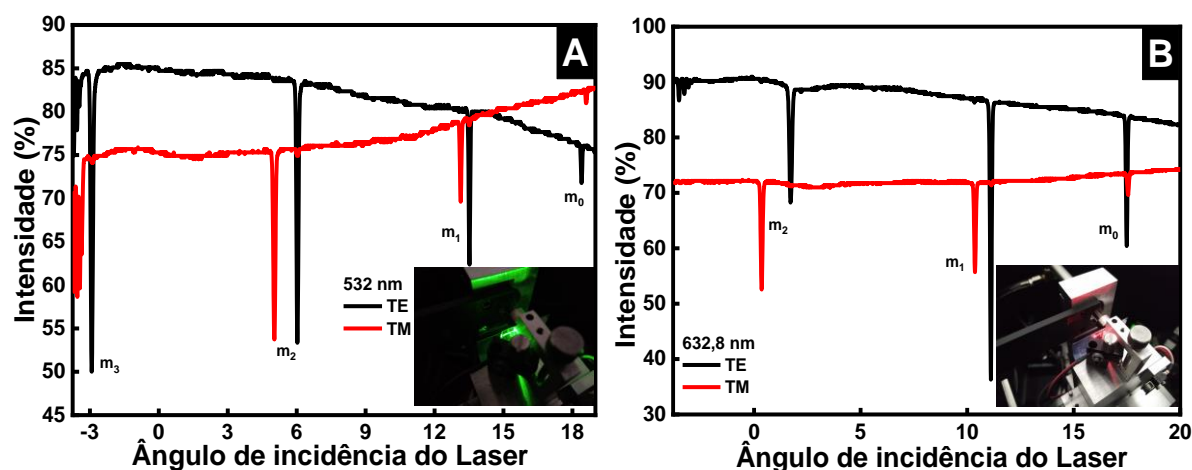
Figura 94. Espessura em função do número de camadas do filme 70Si-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ depositadas no substrato de Si(100) densificado a 900 °C.



Fonte: Próprio Autor.

A espessura em função do número de camadas dos filmes de SiO₂-Nb₂O₅ tridopado com Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ depositadas no substrato de Si(100) é apresentada na Figura 94. Foram depositadas 12 camadas obtendo uma espessura de 501 nm, e uma espessura média de 41,75 nm por camada. Sendo assim, é possível estimar a espessura após a deposição de 25 camadas do guia de onda planar no substrato de SiO₂/Si(100) tipo p, obtendo um valor próximo a 1,04 μm.

Figura 95. Espectros M-line do guia de onda planar 70Si-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ recém preparado nos comprimentos de onda (A) 532 e (B) 632,8 nm.



Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 95 são ilustrados os espectros M-line do guia de onda SiO₂-Nb₂O₅ tridopado com Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ após da deposição de 25 camadas nas componentes transversal elétrica (TE) e transversal magnética (TM) utilizando laser de 532 e 632,8 nm, assim como as imagens

da propagação ao longo do filme. A partir desta técnica é possível obter informações de número de modos guiados (m_i) em função do ângulo de incidência (θ_L) do laser, espessura, índice de refração (n) e índice de refração efetivo de cada modo (n_{eff}) (CAIXETA, 2022). São observados 4 e 3 modos guiados para o TE e TM, respectivamente, em 532,3 modos guiados para TE e TM em 632,8 nm e 1 modo guiado no TE e TM em 1538 nm.

Tabela 14. Número de modos guiados, índice de refração (n) e espessura do guia de onda planar 70Si-30Nb tridopado com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ após diferentes tempos de densificação a 900, nos comprimentos de onda de 532; 632,8 e 1538 nm.

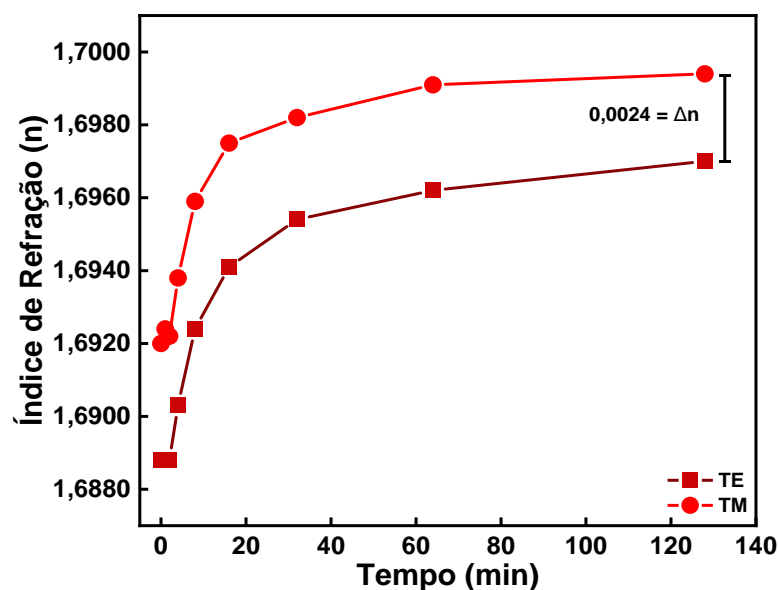
Tempo de Densificação (min.)	532 nm				632,8 nm				1538 nm		Esp. (μm)		
	Modos, n ($\pm 0,0001$)		Modos, n ($\pm 0,0001$)		Modos, n		Modos, n						
	TE	TM	TE	TM	TE	TM	TE	TM	TE	TM			
0*	4	1,7024	3	1,7063	3	1,6888	3	1,6920	1	1,6602	1	1,6639	1,0332
1	4	1,7025	3	1,7063	3	1,6888	3	1,6924	1	1,6594	1	1,6632	1,0289
2	4	1,7023	3	1,7062	3	1,6888	3	1,6922	-	-	-	-	1,0301
4	4	1,7041	3	1,7078	3	1,6903	3	1,6938	1	1,6611	1	1,6651	1,0329
8	4	1,7064	3	1,7102	3	1,6924	3	1,6959	1	1,6632	1	1,6664	1,0309
16	4	1,7082	3	1,7114	3	1,6941	3	1,6975	-	-	-	-	1,0234
32	4	1,7094	3	1,7123	3	1,6954	3	1,6982	1	1,6651	1	1,6682	1,0252
64	-	-	-	-	3	1,6962	3	1,6991	1	1,6657	1	1,6687	1,0280
128	-	-	-	-	3	1,6970	3	1,6994	-	-	-	-	1,0234

*Tempo de densificação 0 min = filme recém preparados

Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 14 apresenta dos parâmetros do guia de onda após diferentes tempos de densificação a 900 °C. O aumento dos valores de índice de refração, indica o aumento da densificação do sistema e a diminuição da espessura do filme. Isso acontece pelo fato de o processo de densificação resultar em uma redução significativa da porosidade do filme pela eliminação de moléculas de água, grupos silanóis e matéria orgânica (FERRARI; LIMA; GONÇALVES, 2021). A espessura obtida pela espectroscopia M-line vem ao encontro ao esperado pelos resultados de reflectância especular para as 25 deposições, obtendo aproximadamente 1,03 μm .

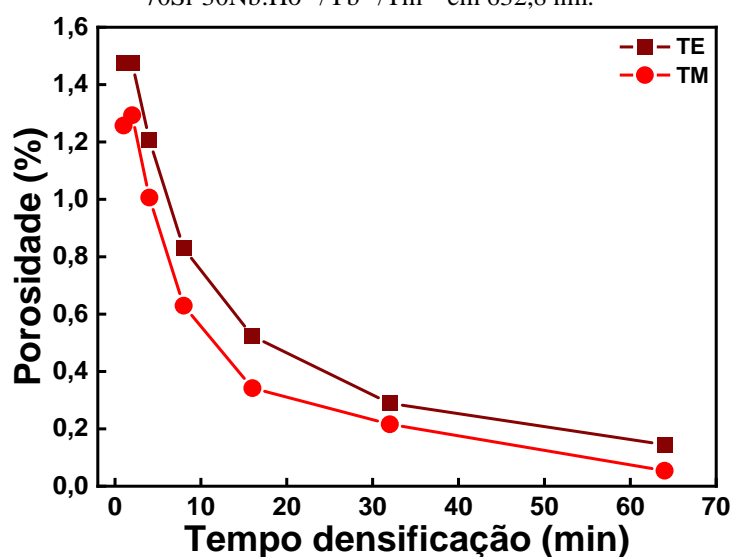
Figura 96. Índice de refração em função do tempo de densificação a 900 °C do guia de onda 70Si-30Nb tridopado com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ em 632,8 nm.



Fonte: Próprio Autor.

A variação do índice de refração em função do tempo de densificação a 900 °C para o guia de onda $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ a 632,8 nm é apresentado na Figura 96. O mesmo acontece como descrito por CAIXETA (2022), ao caracterizar o sistema de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, porém, com dopagens diferentes. O aumento do tempo de densificação proporciona um aumento progressivo no índice de refração do guia de onda. Assim, é possível verificar que o guia de onda possui baixa birrefringência, com diferença entre os índices de refração entre TE e TM de 0,0024 em 632,8 nm.

Figura 97. Porosidade em função do tempo de densificação a 900 °C do guia de onda 70Si-30Nb: $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ em 632,8 nm.



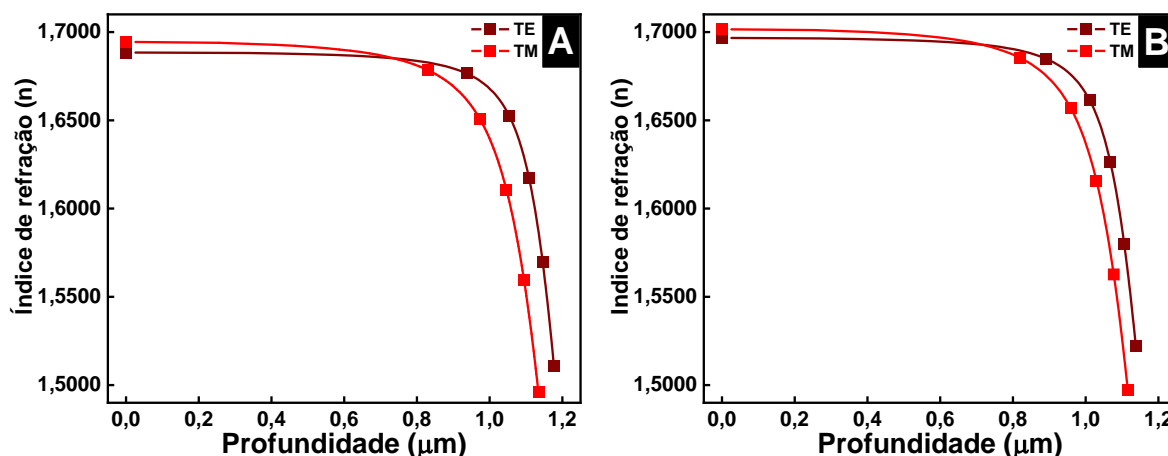
Fonte: Próprio Autor.

O cálculo de porosidade (P) foi realizado para o guia de onda planar $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{:Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ para o comprimento de onda de 638,2 nm utilizando a equação (2) proposta por YOLDAS (YOLDAS, 1980):

$$P = 1 - \left[\left(\frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right) \left(\frac{n^2 + 1}{n_d^2 + 1} \right) 100 \right] \quad (2)$$

Em que, n é o índice de refração do filme poroso e, n_d o índice de refração do filme densificado. A porosidade foi então calculada e o resultados apresentados na Figura 97. Com o aumento do tempo de densificação observa-se a diminuição da porosidade, este efeito é importante, pois os poros podem provocar espalhamento da luz guiada, e assim, fazendo com que o guia de onda não tenha um desempenho esperado no guiamento da luz (FERRARI; LIMA; GONÇALVES, 2021).

Figura 98. Perfis dos índices de refração em função da profundidade do guia de onda planar 70Si-30Nb tridopado com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ para o laser de 632,8 nm (A) sem densificar (recém preparado, 0 min) e densificados (128 min).

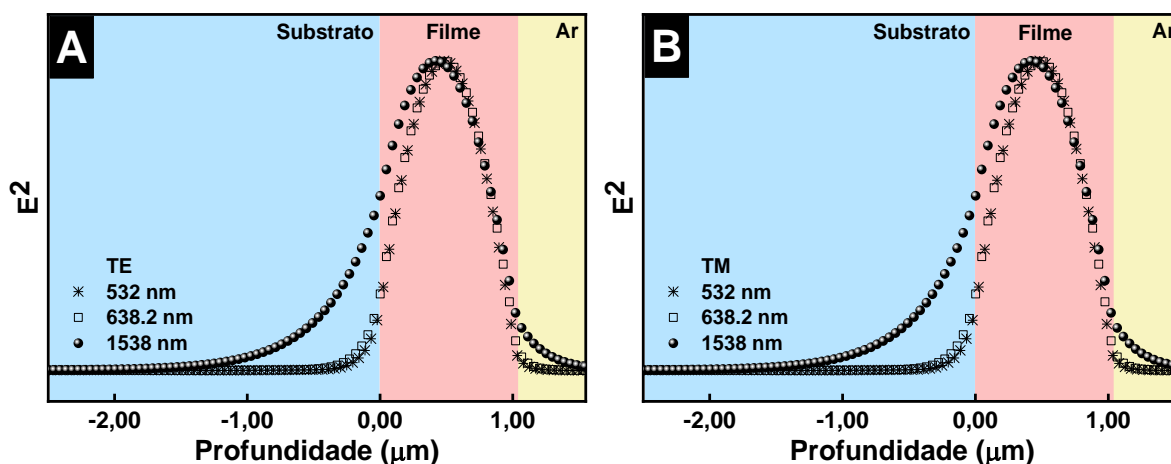


Fonte: Próprio Autor.

A Figura 98 apresenta os perfis de índice de refração em função da profundidade em 632,8 nm para o filme não densificado (recém preparado, Figura 98A) e densificado (a 128 minutos, Figura 98B) obtidos a partir do método proposto por CHIANG (1985) calculados pelo próprio software do instrumento da espectroscopia M-line utilizando os valores de índice de refração efetivo (relacionados diretamente aos ângulos de propagação) determinados experimentalmente (AQUINO, 2013; CHIANG, 1985). Observou-se que o filme densificados apresentou um aumento significativo no índice de refração devido ao fato dos tratamentos térmicos proporcionaram o aumento da cristalinidade do sistema e diminuírem a possível presença de água e/ou matéria orgânica na cavidade dos poros. Além de não apresentarem uma variação no índice de refração em uma ampla faixa de profundidade (até próximo de 0,8μm),

resultando em um filme homogêneo. Entretanto, uma significativa diferença entre os perfis obtidos nos modos TE e TM, indicam uma birrefringência no filme (CAIXETA, 2022; LIMA, 2012).

Figura 99. Perfis do campo elétrico ao quadrado do guia de onda 70Si-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ densificado a 32 min no comprimento de onda de 632,8 nm para o modo (A) TE₀ e (B) TM₀.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 99 apresenta os perfis do campo elétrico ao quadrado do guia de onda SiO₂-Nb₂O₅:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ densificado a 900 °C por 32 min nos modos TE₀ (Figura 99A) e TM₀ (Figura 99B). Tais resultados foram calculados em 532; 632,8 e 1538 nm usando os índices de refração do filme, do substrato (SiO₂) e do ar, espessura e ângulos de propagação. Deste modo, é possível calcular os coeficientes de confinamento no interior do guia de onda, Tabela 15, a partir dos perfis e das espessuras do filme (FERRARI; LIMA; GONÇALVES, 2021).

Tabela 15. Confinamento da luz guiada para o guia de onda 70Si-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ densificado a 900 °C a 32 min para os modos TE₀ e TM₀.

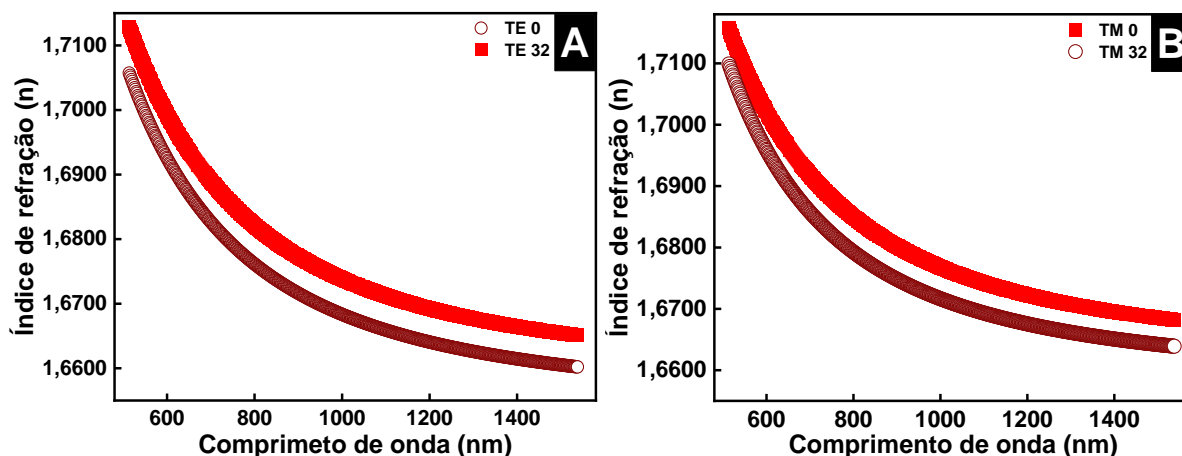
Laser (nm)	Confinamento (%)	
	TE ₀	TM ₀
532	95,8	97,0
632,8	94,1	95,6
1532	74,9	76,2

Fonte: Próprio Autor.

Os valores de confinamento para o guia de onda utilizando lasers de 532 e 632,8 nm apresentam iguais ou superiores a 95,6%, indicando que ocorreu o confinamento de luz adequado. Entretanto, os valores de confinamento utilizando o laser de 1538 nm apresentou valores em torno de 75 a 76%, valor relativamente baixo quando comparado com os demais,

isso indica que uma espessura maior seria necessária para obter pelo menos mais um modo com maior confinamento para esse comprimento de onda (AQUINO, 2013).

Figura 100. Curvas de dispersão de Cauchy do guia de onda 70Si-30Nb:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ recém preparado (0 min) e após densificação (32 min) a 900 °C nos modos (A) TE e (B) TM.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 100 ilustra as curvas de dispersão de transversal elétrica e magnética para o guia de onda SiO₂-Nb₂O₅:Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ recém preparado e densificado a 900 °C por 32 min. As curvas foram obtidas pelo software da espectroscopia M-line utilizando a equação de Cauchy (3) e os índices de refração experimentais em 532; 632,8 e 1538 nm. Deste modo, a partir destes resultados é possível obter o índice de refração do guia de onda em qualquer comprimento de onda de 513 a 1538 nm.

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (3)$$

Em que, n é o índice de refração e λ é o comprimento de onda (GAULT; SHEPHERD, 1973).

A preparação do guia de onda planar homogêneo, sem trincas, com índice de confinamento de luz de até 97%, baixa porosidade e birrefringência dopados Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ em um sistema de SiO₂-Nb₂O₅ demonstraram resultados promissores no guiamento de luz. O xerogel deste sistema foi obtido, sendo possível realizar caracterizações estruturais e espectroscópicas, estudos das emissões na região do visível foram realizadas, não obtendo emissão na região de luz branca, como nos sistemas análogos de GeO₂-Nb₂O₅: Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺. De maneira geral, o sistema SiO₂-Nb₂O₅: Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ apresentou resultados preliminares promissores, para aplicação em fotônica.

Referências

- ADYA, V. C. et al. Observation of “cool daylight” white light emission from Eu and Tb co-doped SrMoO₄ nano ceramics. **Materials Science and Engineering: B**, v. 203, p. 35–40, 2016.
- ANDERSON, J. S. et al. The structure of germanium niobium oxide, an inherently non-stoichiometric ‘block’ structure. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 346, n. 1645, p. 139–156, 1975.
- AQUINO, F. T. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica**. Ribeirão Preto - SP: Universidade de São Paulo, 2013.
- AQUINO, F. T. et al. Broadband NIR emission in novel sol–gel Er³⁺-doped SiO₂–Nb₂O₅ glass ceramic planar waveguides for photonic applications. **Optical Materials**, v. 35, n. 3, p. 387–396, 2013.
- AQUINO, F. T. et al. Unusual broadening of the NIR luminescence of Er³⁺-doped Nb₂O₅ nanocrystals embedded in silica host: Preparation and their structural and spectroscopic study for photonics applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 3, p. 751–760, 2014.
- AUZEL, F. E. Materials and Devices Using Double-Pumped Phosphors with Energy Transfer. **Proceedings of the IEEE**, v. 61, n. 6, p. 758–786, 1973.
- Avantlux**. Disponível em: <<https://avantlux.com.br/temperatura-de-cor/>>. Acesso em: 29 set. 2022.
- AVRAM, D. et al. Highly -sensitive near infrared luminescent nanothermometers based on binary mixture. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 785, p. 250–259, 2019.
- AYRES, R. U. **Can Technology Save Humanity from Extinction?** Fontainebleau, France: Springer, 2021.
- BAI, X. et al. Concentration-controlled emission in LaF₃:Yb³⁺/Tm³⁺ nanocrystals: Switching from UV to NIR regions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 47, p. 24698–24704, 2012.
- BAI, X. et al. Efficient and tuneable photoluminescent boehmite hybrid nanoplates lacking metal activator centres for single-phase white LEDs. **Nature Communications**, v. 5, n. 1, p. 5702, 2014.
- BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, n. 4, p. 1285–1303, 2019.
- BALITSKY, D. V. et al. Growth and characterization of GeO₂ single crystals with the quartz structure. **Journal of Crystal Growth**, v. 180, n. 2, p. 212–219, 1997.
- BAO, W. et al. Novel Composites of Graphitic-phase Nitrogen Carbon/Lanthanide Coordination Polymers as White Light-emitting Phosphor. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 645, n. 22, p. 1279–1284, 2019.
- BARBOSA, H. P. et al. Photoluminescence of single-phased white light emission materials based on simultaneous Tb³⁺, Eu³⁺ and Dy³⁺ doping in CaWO₄ matrix. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, p. 820–827, 2017.
- BERTENSHAW, D. The standardisation of light and photometry – A historical review. **Lighting Research & Technology**, v. 52, n. 7, p. 816–848, 2020.

- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- BISPO-JR, A. G. **Light-emitting diodes based on Eu³⁺, Eu²⁺ or Tb³⁺ -doped silicates**. São José do Rio Preto - SP: Universidade Estadual Paulista, 2019.
- BISPO-JR, A. G. et al. Luminóforos baseados em Ln aplicados em diodos emissores de luz. In: SIGOLI, F. A.; BISPO-JR, A. G.; DE SOUSA FILHO, P. C. (Eds.). **Lantanídeos: Química, Luminescência e Aplicações**. 1. ed. Campinas, SP: Editora Átomo e Alínea, 2022. p. 424.
- BISPO-JR, A. G.; SIGOLI, F. A. Compósitos de Ln aplicados em circuitos fotônicos integrados. In: SIGOLI, F. A.; BISPO-JR, A. G.; DE SOUSA FILHO, P. C. (Eds.). **Lantanídeos: Química, Luminescência e Aplicações**. 1. ed. Campinas, SP: Editora Átomo e Alínea, 2022. p. 424.
- BISPO-JR; DE SOUSA FILHO, P. C.; SIGOLI, F. A. Propriedades Espectroscópicas do Európio (III). In: SIGOLI, F. A.; BISPO-JR, A. G.; DE SOUSA FILHO, P. C. (Eds.). **Lantanídeos: Química, Luminescência e Aplicações**. 1. ed. Campinas, SP: Editora Átomo e Alínea, 2022. p. 424.
- BIZETO, M. A.; CONSTANTINO, V. R. L.; BRITO, H. F. Luminescence properties of the layered niobate KCa₂Nb₃O₁₀ doped with Eu³⁺ and La³⁺ ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 311, n. 2, p. 159–168, 2000.
- BLANQUART, T. et al. Evaluation and comparison of novel precursors for atomic layer deposition of Nb₂O₅ thin films. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 6, p. 975–980, 2012.
- BOSE, N.; BASU, M.; MUKHERJEE, S. Study of optical properties of GeO₂ nanocrystals as synthesized by hydrothermal technique. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 6, p. 1368–1373, 2012.
- BOUGRADJA, F. et al. Photoluminescence investigations of Tm³⁺ doped SrF₂ single crystals for visible and infrared laser applications. **Optical Materials**, v. 108, p. 110143, 2020.
- BRANDÃO, R. F. et al. Synthesis, Characterization and use of Nb₂O₅ based Catalysts in Producing Biofuels by Transesterification, Esterification and Pyrolysis. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 5, p. 954–966, 2009.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science**. San Diego, CA: Elsevier, 1990.
- BROWN, E. et al. Optical spectroscopy of holmium doped K₂LaCl₅. **Journal of Luminescence**, v. 196, n. November 2017, p. 221–226, 2018.
- CAIXETA, F. J. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de SiO₂-Nb₂O₅ preparados por uma nova rota sol-gel com aplicações em fotônica**. Ribeirão Preto - SP: Universidade de São Paulo, 2016.
- CAIXETA, F. J. et al. 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. **Journal of Luminescence**, v. 180, p. 355–363, 2016a.
- CAIXETA, F. J. et al. Broad and intense NIR luminescence from rare earth doped SiO₂-Nb₂O₅ glass and glass ceramic prepared by a new sol gel route. **Journal of Luminescence**, v. 171, p. 63–71, 2016b.
- CAIXETA, F. J. et al. High-Quantum-Yield Upconverting Er³⁺/Yb³⁺-Organic-Inorganic Hybrid Dual Coatings for Real-Time Temperature Sensing and Photothermal Conversion. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 37, p. 19892–19903, 2020.

- CAIXETA, F. J. et al. Highly red luminescent Nb₂O₅:Eu³⁺ nanoparticles in silicate host for solid-state lighting and energy conversion. **Optical Materials**, v. 111, p. 110671, 2021.
- CAIXETA, F. J. **Materiais nanoestruturados à base de SiO₂, GeO₂, Nb₂O₅ e Ta₂O₅ dopados com terras raras para aplicações em fotônica como amplificadores ópticos, conversores de energia e nanotermometria**. Ribeirão Preto - SP: Universidade de São Paulo, 18 mar. 2022.
- CAIXETA, F. J.; AQUINO, F. T.; GONÇALVES, R. R. The influence of Nb₂O₅ crystallization on the infrared-to-visible upconversion in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped SiO₂-Nb₂O₅ nanocomposites. **Journal of Luminescence**, v. 188, p. 295–300, 2017.
- CALABRO, D. C.; VALYOCSIK, E. W.; RYAN, F. X. In situ ATR/FTIR study of mesoporous silicate syntheses. **Microporous Materials**, v. 7, n. 5, p. 243–259, 1996.
- CAO, W. et al. 2.0 μm emission of Ho³⁺ doped germanosilicate glass sensitized by non-rare-earth ion Bi: A new choice for 2.0 μm laser. **Optical Materials**, v. 75, p. 695–698, 2018.
- CARNALL, W. T. et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1989.
- CHEN, X. et al. A new cadmium rare-earth oxyborate Cd₄DyO(BO₃)₃ and luminescent properties of the Cd₄Dy_{1-x}Sm_xO(BO₃)₃ (0 ≤ x ≤ 0.8) phosphors. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 295, 2021.
- CHEN, X.; SUN, T.; WANG, F. Lanthanide-Based Luminescent Materials for Waveguide and Lasing. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 15, n. 1, p. 21–33, 2 jan. 2020.
- CHIANG, K. Construction of refractive-index profiles of planar dielectric waveguides from the distribution of effective indexes. **Journal of Lightwave Technology**, v. 3, n. 2, p. 385–391, 1985.
- CHO, J. et al. White light-emitting diodes: History, progress, and future. **Laser and Photonics Reviews**, v. 11, n. 2, 2017.
- CLAYSON, H. Bright Lights, Brilliant Wits: Caricature and Electric Light in Later Nineteenth-Century Paris. In: BELTRAN, A.; LABORIE, L.; LANTHIER, P.; GALIIC, S. (Ed.). **Electric Worlds/Mondes électriques: Creations, Circulations, Tensions, Transitions (19th-21st C.)**. Bruxelas, Bélgica: Peter Lang S.A., 2016. p. 17–38.
- CLAYSON, H. **Illuminated Paris**. Chicago; London: University of Chicago Press, 2019.
- Color Kinetics**. Disponível em: <<https://www.colorkinetics.com/global/showcase#page=1>>. Acesso em: 10 fev. 2022.
- COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- DAI, Q. et al. Spectral optimisation and a novel lighting-design space based on circadian stimulus. **Lighting Research and Technology**, v. 50, n. 8, p. 1198–1211, 2018.
- DAN, H. K. et al. Broadband near-infrared emission and energy transfer in Nd-Bi co-doped transparent silicate glass-ceramics for optical amplifiers. **Optical Materials**, v. 85, p. 517–522, 2018.
- DATTA, M. K. et al. High energy mechano-chemical milling: Convenient approach to synthesis of LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ high voltage cathode for lithium ion batteries. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 190, p. 119–125,

2014.

DE SOUZA FILHO, P. C. Ocorrência, Processamento e Separação. In: SIGOLI, F. A.; BISPO-JR, A. G.; DE SOUSA FILHO, P. C. (Eds.). **Lantanídeos: Química, Luminescência e Aplicações**. 1. ed. Campinas, SP: Editora Átomo e Alínea, 2022. p. 424.

DEXTER, D. L. Possibility of Luminescent Quantum Yields Greater than Unity. **Physical Review**, v. 108, n. 3, p. 630–633, 1957.

DILAURA, D. A Brief History of Lighting. **Optics and Photonics News**, v. 19, n. 9, p. 22–28, 2008.

DING, J. et al. A new Nd³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ tri-doped tellurite glass for multifunctional applications. **Materials Research Bulletin**, v. 150, p. 111777, 2022.

DIPPONG, T. et al. Impact of Cu²⁺ substitution by Co²⁺ on the structural and magnetic properties of CuFe₂O₄ synthesized by sol-gel route. **Materials Characterization**, v. 163, p. 110248, 2020.

DO CARMO, F. F. et al. Warm-white light emission in Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ tri-doped YNbO₄ phosphor under 808 nm excitation: A synergistic upconversion effect. **Materials Letters**, v. 254, n. 20335, p. 65–68, 2019.

DOSTAL, J. Rare Earth Element Deposits of Alkaline Igneous Rocks. **Resources**, v. 6, n. 3, p. 34, 2017.

DUSHYANTHA, N. et al. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. **Ore Geology Reviews**, v. 122, n. January, p. 103521, jul. 2020.

DUVERGER, C. et al. Preparation of SiO₂-GeO₂: Eu³⁺ planar waveguides and characterization by waveguide Raman and luminescence spectroscopies. **Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties**, v. 77, n. 2, p. 363–372, 1998.

FERRARI, J. L.; LIMA, K. O.; GONÇALVES, R. R. Refractive Indexes and Spectroscopic Properties to Design Er³⁺-Doped SiO₂-Ta₂O₅ Films as Multifunctional Planar Waveguide Platforms for Optical Sensors and Amplifiers. **ACS Omega**, v. 6, n. 13, p. 8784–8796, 2021.

FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM, Y. Synthesis and characterization of SiO₂-Nb₂O₅ systems prepared by the sol-gel method: structural stability studies. **J. Mater. Chem.**, v. 12, n. 8, p. 2552–2558, 2002.

FU, S.; TIAN, L. Tunable cool to warm white emission in Ca_{1-x}La_{2x/3}TiO₃ coped with Dy³⁺ and Sm³⁺ for white LED application. **Optik**, v. 219, n. July, p. 165305, 2020.

FU, X. et al. Long afterglow green luminescence of Tb³⁺ ion in Ga₄GeO₈ through persistent energy transfer from host to Tb³⁺. **Journal of Luminescence**, v. 237, n. January, p. 118149, 2021.

GALVÃO, R. et al. Fluorescence Intensity Ratio-based temperature sensor with single Nd³⁺:Y₂O₃ nanoparticles: Experiment and theoretical modeling. **Nano Select**, v. 2, n. 2, p. 346–356, 2020.

GAULT, W. A.; SHEPHERD, G. G. Dispersion and Refractivity of Gases for Interferometric Pressure-Scanning. **Applied Optics**, v. 12, n. 8, p. 1739, 1973.

-
- GE Lighting.** Disponível em: <<https://www.gelighting.com/led-lights>>. Acesso em: 29 set. 2022.
- Getty Images.** Disponível em: <<https://www.gettyimages.pt/detail/fotografia-de-noticias/philippe-lebon-in-his-laboratory-in-paris-in-fotografia-de-noticias/173343392>>. Acesso em: 29 set. 2022.
- GONÇALVES, R. R. **Preparação e Caracterização de Filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos.** Araraquara - SP: Universidade Estadual Paulista, 2011.
- GOUVEIA-NETO, A. S. et al. Generation of wide color gamut visible light in rare-earth triply doped tantalum oxide crystalline ceramic powders. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 10, 2010.
- GUPTA, S. K. et al. Lanthanide-doped lanthanum hafnate nanoparticles as multicolor phosphors for warm white lighting and scintillators. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, n. July 2019, p. 122314, 2020.
- HAINES, J. et al. A neutron diffraction study of the thermal stability of the α -quartz-type structure in germanium dioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 166, n. 2, p. 434–441, 2002.
- HAINES, J.; LÉGER, J.; CHATEAU, C. Transition to a crystalline high-pressure phase in at room temperature. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 61, n. 13, p. 8701–8706, 2000.
- HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and problems.** United Kingdom: Springer-Science+Business Media, 2017. v. 1
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171–180, 1995.
- History 1957-1975 | GE.** Disponível em: <<https://www.ge.com/jp/about-us/history/1957-1970>>. Acesso em: 27 set. 2022.
- History of Innovation.** Disponível em: <<https://www.ge.com/research/history-of-innovation#>>. Acesso em: 27 set. 2022.
- HUANG, X. Synthesis, multicolour tuning, and emission enhancement of ultrasmall $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{and Ho}$) upconversion nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 7, p. 3490–3499, 2016.
- International Energy Agency.** Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/lighting-sales-by-type-in-the-sustainable-development-scenario-2010-2030>>. Acesso em: 10 fev. 2022.
- ISENSTADT, S. **Electric Light: An Architectural History.** Cambridge, MA: The MIT Press, 2018.
- JHA, A. R. **Deployment of Rare Earth Materials in Microwave Devices, RF Transmitters, and Laser Systems.** Danvers, MA: CRC Press, 2019.
- JOSE, A. et al. Cool/ warm white light luminescent traits and energy transfer studies of $\text{Dy}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ triply doped multicomponent borosilicate glasses for lighting applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 562, n. December 2020, p. 120775, 2021.
- KATO, K.; TAMURA, S. Die Kristallstruktur von $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$. **Acta Crystallographica Section**
-

B Structural Crystallography and Crystal Chemistry, v. 31, n. 3, p. 673–677, 1975.

KEISER, G. **Comunicações por fibras ópticas**. 4. ed. Porto Alegre, SC: ANGH Editora, 2014.

KHANNA, V. K. **Fundamentals of solid-state lighting: LEDs, OLEDs, and their applications in illumination and displays**. Danvers, MA: CRC press, 2014.

KIGGINS, R. D. **The Political Economy of Rare Earth Elements: Rising Powers and Technological Change**. New York, USA: Palgrave Macmillan, 2015.

KLINGER, J. M. Rare earth elements: Development, sustainability and policy issues. **The Extractive Industries and Society**, v. 5, n. 1, p. 1–7, 2018.

KOINUMA, Y. et al. White electrogenerated chemiluminescence using an anthracene derivative host and fluorescent dopants for microfluidic self-emissive displays. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 306, p. 111966, 2020.

KUMAR SINGH, R.; SOM, S.; LU, C.-H. Spectroscopic investigation of red Eu^{3+} doped ceria nanophosphors and promising color rendition for warm white LEDs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 816, p. 152653, 2020.

KUWIK, M. et al. Influence of the rare earth ions concentration on luminescence properties of barium gallo-germanate glasses for white lighting. **Journal of Luminescence**, v. 211, n. November 2018, p. 375–381, 2019.

KWON, S. BIN et al. Fabrication and luminous properties of phosphor ceramic for application in automotive laser headlight. **Current Applied Physics**, v. 20, n. 7, p. 862–865, 2020.

LEE, C. et al. Advanced LiFi technology: Laser light. **Light-Emitting Devices, Materials, and Applications XXIV**, v. 1130213, n. February, p. 38, fev. 2020.

LESLIE, T. W. ‘Partners in Light:’ How Plastics Enabled Fluorescent Lighting and the Modern Office .’’. **Building Technology Educator’s Society**, v. 2019, 2019.

LEVIN, E. M. Phase Equilibria in the System Niobium Pentoxide-Germanium Dioxide. **Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry**, v. 70A, n. 1, p. 5–10, 1966.

LI, G. et al. Facile synthesis, growth mechanism and luminescence properties of uniform $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanorods. **CrystEngComm**, v. 12, n. 12, p. 4208, 2010.

LIMA, K. O. **Estudos estruturais e espectroscópicos de materiais luminescentes nas regiões do visível e infravermelho próximo**. Ribeirão Preto - SP: Universidade de São Paulo, 2012.

LIMA, K. O. et al. Super Broadband at Telecom Wavelengths From RE^{3+} -Doped $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ Glass Ceramics Planar Waveguides. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, n. July 2022, p. 733, 2022.

LIN, C. C.; MEIJERINK, A.; LIU, R. S. Critical Red Components for Next-Generation White LEDs. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 3, p. 495–503, 2016.

LIU, J. et al. Crystallization kinetics, breakdown strength, and energy-storage properties in niobate-based glass-ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 722, p. 212–218, 2017.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Quimica Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

LUCAS, J. et al. **Rare Earths Rare Earths Production and Use**. Waltham, USA: Elsevier,

2015.

LUKOWIAK, A. et al. Rare earth elements and urban mines: Critical strategies for sustainable development. **Ceramics International**, v. 46, n. 16, p. 26247–26250, 2020.

MA, J. et al. Luminescence responsive composites of rare earth metal-organic frameworks covalently linking microsphere resin. **Dyes and Pigments**, v. 173, n. September 2019, p. 107883, 2020.

MAHAMUDA, S. et al. Visible red, NIR and Mid-IR emission studies of Ho³⁺ doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses. **Optical Materials**, v. 36, n. 2, p. 362–371, 2013.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889–895, 2003.

MANFRÉ, M. G. **Síntese e Propriedades de materiais nanoestruturados luminescentes a base de Nb₂O₅ e partículas SiO₂@Nb₂O₅ dopados com íons lantanídeos para aplicação como marcadores ópticos**. Ribeirão Preto - SP: Universidade de São Paulo, 2017.

MARCONDES, L. M. et al. High niobium oxide content in germanate glasses: Thermal, structural, and optical properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 1, p. 220–230, 1 jan. 2018.

MARCONDES, L. M. et al. Rare-earth ion doped niobium germanate glasses and glass-ceramics for optical device applications. **Journal of Luminescence**, v. 213, p. 224–234, 2019.

MARCONDES, L. M. et al. Multicolor tunable and NIR broadband emission from rare-earth-codoped tantalum germanate glasses and nanostructured glass-ceramics. **Journal of Luminescence**, v. 239, p. 118357, 2021.

MARRANGHELLO, G. F.; PAVANI, D. B. Utilizando a câmera fotográfica digital como ferramenta para distinguir as cores das estrelas. **Física na Escola**, v. 12, n. 1, p. 20–26, 2011.

MARTINS, M. M. et al. Tm³⁺ doped Bi₂O₃-GeO₂ glasses with silver nanoparticles for optical amplifiers in the short-wave-infrared-region. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 58–63, 2019.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

MCCAMY, C. S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. **Color Research & Application**, v. 17, n. 2, p. 142–144, 1992.

MCCONNELL, A. A.; RAO, C. N. R. Raman spectra of Niobium oxides. **Spectrochimica Acta**, v. 32, p. 1067–1076, 1976.

MENG, Z.; ZHANG, S.; WU, S. Power density dependent upconversion properties of NaYbF₄:Er³⁺@NaYbF₄:Tm³⁺@NaYF₄ nanoparticles and their application in white-light emission LED. **Journal of Luminescence**, v. 227, n. August, p. 117566, nov. 2020.

MIR, W. J. et al. Lanthanide doping in metal halide perovskite nanocrystals: spectral shifting, quantum cutting and optoelectronic applications. **NPG Asia Materials**, v. 12, n. 1, p. 9, 2020.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.

MUSCELLI, W. C. et al. Blue and NIR emission from nanostructured Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped

-
- SiO₂-Ta₂O₅ for photonic applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 17, p. 175107, 2016.
- Museum of Innovation and Science**. Disponível em: <<https://www.misci.org/collections-and-research/>>. Acesso em: 29 set. 2022.
- NALIN, M. et al. GLASSY MATERIALS AND LIGHT: PART 2. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 340–351, 2016.
- NAZAROV, M. et al. Luminescence and Raman studies of YNbO₄ phosphors doped by Eu³⁺, Ga³⁺, and Al³⁺. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 10, 2010.
- NIO, N. **Les théories électromagnétiques de l'éther: leur diffusion française, en particulier dans l'enseignement supérieur technique et les revues dédiées à l'électricité à la fin du XIXe siècle**. Paris: Université Paris sciences et lettres, 2020.
- PAGANO, G. **Rare Earth Elements in Human and Environmental Health**. USA: Jenny Stanford Publishing, 2016.
- PANDEY, A. et al. Enriched green upconversion emission in combustion synthesized Y₂O₃:Ho³⁺-Yb³⁺ phosphor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 139, n. 2–3, p. 483–488, 2013.
- PASCUTA, P.; CULEA, E. FTIR spectroscopic study of some bismuth germanate glasses containing gadolinium ions. **Materials Letters**, v. 62, n. 25, p. 4127–4129, set. 2008.
- PAWLICKA, A.; ATIK, M.; AEGERTER, M. A. Synthesis of multicolor Nb₂O₅ coatings for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v. 301, n. 1–2, p. 236–241, 1997.
- PEPE, Y. et al. Enhanced gain bandwidth of Tm³⁺ and Er³⁺ doped tellurite glasses for broadband optical amplifier. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 522, p. 119501, 2019.
- PEREIRA, R. R. **Estudo morfológico, estrutural e espectroscópico de nanopartículas luminescentes a base de YO₂CO₃, Y₂O₃, Y₂SiO₅ dopadas com Terras Raras com e sem recobrimento de SiO₂**. Ribeirão Preto - SP: Universidade de São Paulo, 2016.
- PEREIRA, R. R. et al. Nanostructured rare earth doped Nb₂O₅: Structural, optical properties and their correlation with photonic applications. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 707–717, 2016.
- PERELLA, R. V. et al. Dipole-dipole energy transfer mechanism to the blue-white-red color-tunable emission presented by CaYAlO₄:Tb³⁺,Eu³⁺ biocompatibility material obtained by the simple and low cost of chemical route. **Materials Chemistry and Physics**, v. 247, n. December 2019, p. 122855, 2020.
- PERELLA, R. V.; DE SOUZA FILHO, P. C. Introdução à química das terras raras. In: SIGOLI, F. A.; BISPO-JR, A. G.; DE SOUSA FILHO, P. C. (Eds.). **Lantanídeos: Química, Luminescência e Aplicações**. 1. ed. Campinas, SP: Editora Átomo e Alínea, 2022. p. 424.
- PETIT, L. et al. Effect of niobium oxide introduction on erbium luminescence in borophosphate glasses. **Optical Materials**, v. 28, n. 3, p. 172–180, 2006.
- PINHEIRO, J. M. S. **Redes ópticas de acesso em telecomunicações**. São Paulo: Elsevier Brasil, 2017.
- PLESKOVA, S. et al. Neodymium-containing contrast induces mummification of neutrophil granulocytes. **Environmental Pollution**, v. 258, p. 113664, 2020.
-

- POLLNAU, M. et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. **Physical Review B**, v. 61, n. 5, p. 3337, 2000.
- PUGINA, R. S. et al. Nd³⁺:YAG microspheres powders prepared by spray pyrolysis: Synthesis, characterization and random laser application. **Materials Chemistry and Physics**, v. 269, n. April, 2021.
- PUGLIESE, D. et al. **High Concentration Yb-Er Co-Doped Multi-Component Phosphate Glasses for Compact Eye-Safe Optical Amplifiers**. 2020 22nd International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON). **Anais...IEEE**, 2020. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/9203163/>>. Acesso em: 25 set. 2022
- PURVES, D. et al. **Neurociências**. 4. ed. Porto Alegre, SC: Artmed Editora, 2010.
- RAJESH, M. et al. Influence of Er³⁺ ions on structural and fluorescence properties of SiO₂-B₂O₃-Na₂CO₃-NaF-CaF₂ glasses for broadband 1.53 μm optical amplifier applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 528, p. 119732, 2020.
- RAMANA, C. V. et al. Optical properties and thermal stability of germanium oxide (GeO₂) nanocrystals with α-quartz structure. **Materials Science and Engineering: B**, v. 174, n. 1–3, p. 279–284, 2010.
- RAN, F. et al. Nano-structured GeNb₁₈O₄₇ as novel anode host with superior lithium storage performance. **Electrochimica Acta**, v. 282, p. 634–641, 20 ago. 2018.
- RAPP, L.; EISELT, M. Optical Amplifiers for Multi-Band Optical Transmission Systems. **Journal of Lightwave Technology**, v. 40, n. 6, p. 1579–1589, 15 mar. 2022.
- REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics**, v. 102, n. 11–12, p. 1319–1330, 10 jun. 2004.
- REN, X. et al. White Light-Emitting Diode From Sb-Doped p-ZnO Nanowire Arrays/n-GaN Film. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 14, p. 2182–2188, 2015.
- RIBEIRO, J. A. J. **Características da Propagação em Fibras Ópticas**. Instituto Nacional de Telecomunicações, 1999.
- RIVERA, V. A. G. et al. White light generation via up-conversion and blue tone in Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺-doped zinc-tellurite glasses. **Optical Materials**, v. 67, p. 25–31, 2017.
- ROSSI, M. **Circadian Lighting Design in the LED Era**. Cham: Springer International Publishing, 2019.
- ROUD, V. et al. **Emerging Technologies for Economic Development**. 1. ed. Cham: Springer International Publishing, 2019.
- RUNOWSKI, M.; STOPIKOWSKA, N.; LIS, S. UV-Vis-NIR absorption spectra of lanthanide oxides and fluorides. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 7, p. 2129–2137, 2020.
- SAHNOUN, M. et al. Optical properties of germanium dioxide in the rutile structure. **European Physical Journal B**, v. 45, n. 4, p. 455–458, 2005.
- SANDWELL, R. W. The coal-oil lamp. **Agricultural History**, v. 92, n. 2, p. 190–209, 2018.
- SANTOS, L. F. **Luminescência no visível e infravermelho próximo em partículas nanoestruturadas de Y₂O₃ dopadas com íons terras raras para aplicação em sistemas**

biológicos. Ribeirão Preto - SP: Universidade de São Paulo, 2019.

SCHAPPO, M. G.; BRICK, E. M.; BARCELLOS, A. B. **Das Lâmpadas Incandescentes às Lâmpadas Fluorescentes**. Disponível em: <https://men5185.ced.ufsc.br//trabalhos/63_lampadas/autores/index.htm>. Acesso em: 2 abr. 2023.

SCHEUING, D. R.; WEERS, J. G. Characterization of viscoelastic surfactant mixtures part I: Fourier transform infrared spectroscopic studies. **Colloids and Surfaces**, v. 55, n. C, p. 41–56, 1991.

SCHLANGEN, L. J. M.; PRICE, L. L. A. The Lighting Environment, Its Metrology, and Non-visual Responses. **Frontiers in Neurology**, v. 12, n. March, 2021.

Science & Society Picture Library. Disponível em: <<https://www.scienceandsociety.co.uk/results.asp?image=10276254&itemw=4&itemf=0007&itemstep=1&itemx=4>>. Acesso em: 29 set. 2022.

SciFinderⁿ. Disponível em: <<https://scifinder-n.cas.org/>>. Acesso em: 23 set. 2022.

SEHRAWAT, P. et al. Emanating cool white light emission from novel down-converted SrLaAlO₄:Dy³⁺ nanophosphors for advanced optoelectronic applications. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, p. 16274–16284, 2020.

SENE, F. F.; MARTINELLI, J. R.; GOMES, L. Optical and structural characterization of rare earth doped niobium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, p. 63–71, 2004.

SHAHIDI, R. et al. Effect of warm/cool white lights on visual perception and mood in warm/cool color environments. **EXCLI Journal**, v. 20, p. 1379–1393, 2021.

SHAIER, H. et al. Physical properties and up-conversion development of Ho³⁺ ions loaded in nano-composite silica titania thin film. **Materials Research Express**, v. 7, n. 9, p. 096403, 2020.

SHCHERBINA, O. B. et al. Synthesis, structure, luminescent and mechanical properties of YNb_xTa_{1-x}O₄ Solid solutions. **Journal of Structural Chemistry**, v. 62, n. 11, p. 1715–1722, 2021.

Shelburne Museum. Disponível em: <<https://shelburnemuseum.org/online-exhibitions/eyesight-insight/early-optics-in-american-art/>>. Acesso em: 29 set. 2022.

SHEORAN, M. et al. Cool white light emanation and photo physical features of combustion derived Dy³⁺ doped ternary yttrate oxide based nanophosphors for down converted WLEDs. **Chemical Physics Letters**, v. 773, n. February, p. 138608, 2021.

SIMONOT, L. **Light Zoom Lumière**. Disponível em: <<https://www.lightzoomlumiere.fr/article/lampes-a-decharge-electrique-avant-incandescence/>>. Acesso em: 10 fev. 2022.

SINGH, P. et al. Upconversion and downshifting emissions of Ho³⁺-Yb³⁺ co-doped ATiO₃ perovskite phosphors with temperature sensing properties in Ho³⁺-Yb³⁺ co-doped BaTiO₃ phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 855, p. 157452, 2021.

SMITH, D. **Calculating the Emission Spectra from Common Light Sources | COMSOL**. Disponível em: <<https://www.comsol.fr/blogs/calculating-the-emission-spectra-from-common-light-sources/>>. Acesso em: 29 set. 2022.

- SOLTYS, M. et al. **Near-infrared emission in barium gallo-germanate glasses doped with Pr³⁺ and co-doped with Ce³⁺ and Pr⁺ for broadband optical amplifiers.** (S. Taccheo, M. Ferrari, J. I. Mackenzie, Eds.) *Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications*. **Anais...SPIE**, 17 maio 2018. Disponível em: <<https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/10683/2306373/Near-infrared-emission-in-barium-gallo-germanate-glasses-doped-with/10.1117/12.2306373.full>>. Acesso em: 25 set. 2022
- SOLTYS, M. et al. White light emission through energy transfer processes in barium gallo-germanate glasses co-doped with Dy³⁺-Ln³⁺ (Ln =Ce, Tm). **Optical Materials**, v. 87, n. May 2018, p. 63–69, 2019.
- SOUSA FILHO, P.; GALAÇO, A.; SERRA, O. Terras Raras: Tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1208–1224, 2019.
- SOUZA, V. S. et al. Modulating white light emission temperature in Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ triply doped nanostructured GeO₂-Nb₂O₅ materials for WLEDs applications. **Journal of Luminescence**, v. 248, p. 118978, 2022.
- SU, Y. et al. Hydrothermal Synthesis of GdVO₄:Ho³⁺ Nanorods with a Novel White-light Emission. **Chemistry Letters**, v. 37, n. 7, p. 762–763, 2008.
- TADGE, P. et al. Enhanced photovoltaic performance of Y₂O₃:Ho³⁺/Yb³⁺ upconversion nanophosphor based DSSC and investigation of color tunability in Ho³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ tridoped Y₂O₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 821, p. 153230, 2020.
- TAGHIZADEH, F. Fabrication and Investigation of the Magnetic Properties of Co and Co₃O₄ Nanoparticles. **Optics and Photonics Journal**, v. 06, n. 08, p. 62–68, 2016.
- TANG, L. et al. Crystallization and Properties of Strontium Barium Niobate-Based Glass–Ceramics for Energy-Storage Applications. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 1, p. 227–234, 2015.
- TERAO, N. Structure des Oxydes de Niobium: Transformation de Structure du Nb₂O₅-γ en Nb₂O₅-α et la Formation du NbO₂. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 4, n. 1, p. 8–15, 1965.
- TRUE, M. **Fine structure in d–f and f–f transitions of Tm³⁺ and systematic investigations of 3d⁵–3d⁴4s absorption of Mn²⁺ doped fluorides.** Hamburg: Universität at Hamburg, 2004.
- VAN, W. G. J. H. M.; MEIJERINK, A.; SCHROPP, R. E. I. Solar Spectrum Conversion for Photovoltaics Using Nanoparticles. In: FTNHENAKIS, V. (Ed.). **Third Generation Photovoltaics**. Croatia: InTech, 2012. p. 1–28.
- VANDERWERF, D. F. **The Story of Light Science: From Early Theories to Today's Extraordinary Applications**. Austin, USA: Springer, 2017.
- VIJAYALAKSHMI, L. et al. Enhancement of up-conversion emission and emerging cool white light emission in co-doped Yb³⁺/Er³⁺: Li₂O-LiF-B₂O₃-ZnO glasses for photonic applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 14, p. 10881–10888, 2017.
- VIJAYALAKSHMI, L.; KUMAR, K. N.; HWANG, P. Tailoring ultraviolet-green to white light via energy transfer from Tb³⁺-Eu³⁺ codoped glasses for white light-emitting diodes. **Scripta Materialia**, v. 187, p. 97–102, 2020.
- VONCKEN, J. H. L. **The Rare Earth Elements: An Introduction**. Netherlands: Springer,

2016.

WANG, H. et al. Synthesis, structure, and luminescent properties of a family of lanthanide-functionalized peroxoniobophosphates. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 10653, 2017.

WANG, H. et al. Fabrication of phosphor glass film on aluminum plate by using lead-free tellurite glass for laser-driven white lighting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 814, p. 152321, 2020.

WANG, J. et al. Optical thermometry in low temperature through manipulating the energy transfer from WO_6^{6-} to Ho^{3+} in $\text{Y}_2\text{WO}_6:\text{Ho}^{3+}$ phosphors. **Optical Materials**, v. 84, n. June, p. 778–785, 2018.

WANG, R.; ZHANG, F. Lanthanide-Based Near Infrared Nanomaterials for Bioimaging. In: ZHANG, F. (Ed.). **Near-infrared Nanomaterials: Preparation, Bioimaging and Therapy Applications**. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2016. p. 1–34.

WANG, Y. et al. Broadband Near-Infrared Down-Shifting by Yb-O Charge-Transfer Band in Yb^{3+} Singly Doped Tellurite Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 1, p. 115–120, jan. 2016.

WEI, Z. et al. High-temperature persistent luminescence and visual dual-emitting optical temperature sensing in self-activated $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Tb}^{3+}$ phosphor. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, n. 4, p. 1750–1759, 2021.

WILLS, I. **Thomas Edison: Success and Innovation through Failure**. Cham: Springer International Publishing, 2019. v. 52

WU, H. et al. Phosphor- SiO_2 composite films suitable for white laser lighting with excellent color rendering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 6, p. 2439–2444, 2020.

XIAO, H.; CAI, H.; LI, X. Non-visual effects of indoor light environment on humans: A review☆. **Physiology & Behavior**, v. 228, p. 113195, 2021.

XIE, Z.; LIU, X.; ZHAO, W. Tunable photoluminescence and energy transfer of novel phosphor $\text{Sr}_9\text{La}_2\text{W}_4\text{O}_{24}:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ for near-UV white LEDs. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 9, p. 7114–7122, 2020.

YANG, Y. et al. Influence of $\text{Mg}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$ doping on luminescence of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 20, p. 17154–17159, 2018.

YAZDAN MEHR, M. et al. Degradation of optical materials in solid-state lighting systems. **International Materials Reviews**, v. 65, n. 2, p. 102–128, 2020.

YOLDAS, B. E. Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces. **Applied Optics**, v. 19, n. 9, p. 1425, 1980.

ZHANG, H.; SU, Q.; CHEN, S. Quantum-dot and organic hybrid tandem light-emitting diodes with multi-functionality of full-color-tunability and white-light-emission. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 2826, 2020.

ZHANG, J.; ZHAO, B.; SCHREINER, B. **Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements**. Cham: Springer International Publishing, 2016.

ZHANG, L. Y.; LI, H.; HU, L. L. Statistical structure analysis of GeO_2 modified Yb^{3+} : Phosphate glasses based on Raman and FTIR study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 698, p. 103–113, 2017.

-
-
- ZHANG, M. et al. Study on Upconversion and Thermal Properties of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-Doped $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ Glasses. **Materials**, v. 11, n. 8, p. 1352, 2018.
- ZHOU, B. et al. Superbroadband near-infrared emission and energy transfer in $\text{Pr}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ codoped fluorotellurite glasses. **Optics Express**, v. 20, n. 11, p. 12205, 2012.
- ZHOU, B. et al. Near- and mid-infrared photoluminescence in Ho^{3+} doped and $\text{Ho}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped low-phonon-energy germanotellurite glasses. **Journal of Luminescence**, v. 137, p. 132–137, 2013.
- ZHU, Y. et al. Samarium doping improves luminescence efficiency of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ perovskite quantum dots enabling efficient white light-emitting diodes. **Journal of Rare Earths**, v. 39, n. 4, p. 3–8, 2020.