



Universidade de Aveiro



Universidade Federal  
de Pernambuco

Ano 2023

**TALITA JORDANNA  
DE SOUZA RAMOS**

**EMISSÃO DISCRETA E CONTÍNUA DE LUZ POR  
CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA EM  
ÓXIDOS DOPADOS COM ÍONS LANTANÍDEOS**



Universidade de Aveiro



Universidade Federal  
de Pernambuco

Ano 2023

**TALITA JORDANNA  
DE SOUZA RAMOS**

## **EMIÇÃO DISCRETA E CONTÍNUA DE LUZ POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA EM ÓXIDOS DOPADOS COM ÍONS LANTANÍDEOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e à Universidade de Aveiro (UA) para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da UFPE, e Ciência e Engenharia de Materiais, na UA, de acordo com o Acordo de Doutorado em Regime de Cotutela internacional (convênio nº37/2019-UFPE) assinado pelas duas Universidades em 23/01/2019 (em Aveiro) e 27/05/2019 (em Recife). A tese foi realizada sob a orientação científica dos Doutores Oscar Malta e Ricardo Longo, docentes do Departamento de Química Fundamental da UFPE, e Luís Carlos e Maria Rute Ferreira, docentes do Departamento de Física da UA.

A autora agradece o apoio financeiro concedido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brasil) através da bolsa GD número: 870024/2001-9, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior (CAPES, Brasil) através da bolsa PDSE número: 88881.623514/2021-01, e a Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE, Brasil) através da bolsa BFD número: 0020-1.05/22.



**CAPES**



Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

RAMOS, TALITA JORDANNA DE SOUZA .  
EMISSÃO DISCRETA E CONTÍNUA DE LUZ POR CONVERSÃO  
ASCENDENTE DE ENERGIA EM ÓXIDOS DOPADOS COM ÍONS  
LANTANÍDEOS / TALITA JORDANNA DE SOUZA RAMOS. - Recife,  
2023.

126 : il., tab.

Orientador(a): Profº. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta

Orientador(a): Luís António Ferreira Martins Dias Carlos

Orientador(a): Ricardo Luiz Longo

Coorientador(a): Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de  
Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Ciência de  
Materiais, 2023.

Doutorado em cotutela com a Universidade de Aveiro.

Inclui referências, apêndices, anexos.

1. incandescência. 2. emissão UC. 3. nanotermometria. 4. conversores  
fotônicos. 5. manometria. I. Malta, Profº. Dr. Oscar Manoel Loureiro .  
(Orientação). II. Carlos, Luís António Ferreira Martins Dias . (Orientação). III.  
Longo, Ricardo Luiz . (Orientação). IV. André, Maria Rute de Amorim e Sá  
Ferreira . (Coorientação). V. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais.

TALITA JORDANNA DE SOUZA RAMOS

**EMIÇÃO DISCRETA E CONTÍNUA DE LUZ POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE  
ENERGIA EM ÓXIDOS DOPADOS COM ÍONS LANTANÍDEOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação  
em Ciência de Materiais da Universidade Federal de  
Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção  
do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 28/07/2023.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profº. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Dr. Luís António Ferreira Martins Dias Carlos (Examinador Externo)  
Universidade de Aveiro

---

Profª. Drª. Verónica Cortés de Zea Bermudez (Examinadora Externa)  
Universidade de Trás-Os-Montes e Alto Douro

---

Profº. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Examinador Externo)  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

---

Profº. Dr. Danilo Manzani (Examinador Externo)  
Universidade de São Paulo

## agradecimentos

Meus profundos agradecimentos aos meus orientadores Professor Oscar Malta e Professor Ricardo Longo, e, com os quais tive o privilégio de trabalhar ao longo dos últimos quatro anos.

Ao Professor Luís Carlos e a Professora Rute Ferreira pela oportunidade, aprendizado e orientação na Universidade de Aveiro.

Agradeço ao Professor Carlos Brites por sua ajuda no tratamento e interpretação dos dados referentes a análise termométrica. Também agradeço pelo acesso aos equipamentos e/ou auxílio nas caracterizações: Dr.<sup>a</sup> Rosário Soares pela difração de raios-X, Dr.<sup>a</sup> Marta Ferro pelas imagens TEM, Dr. Rui Pinto pela utilização do pastilhador.

A todos os meus colegas do Grupo dos Híbridos Funcionais (PhantomG-UA) e do Grupo de Química Teórica e Computacional (LQTC-UFPE), que direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho: Keyla Souza, Lucelma Carvalho, Fernando Maturi, Miguel Hernandez, Justyna Zeler, Rodolfo Nunes, Lília Dias, Fábio Caixeta, Sofia Zanella, João Ramalho, Laís Galvão, Airton Junior, Joana Martins, e principalmente, a Marita Cardoso pelas conversas produtivas, pelas pouco produtivas, e pelos muitos conselhos.

À equipa de bibliotecários da Universidade de Aveiro que durante a elaboração desta tese foram meus colegas diários.

Meu agradecimento especial ao Thiago Silva.

Às agências brasileiras de fomento à pesquisa e educação, nomeadamente, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior, e a Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco pelo apoio financeiro.

Ao Núcleo de Atenção à Saúde do Estudante (NASE) e ao Serviço de Psicologia Aplicada (SPA) disponibilizados pela Universidade Federal de Pernambuco.

Aos amigos “de perto e de longe” que muito me apoiaram, em particular, à Brenda Azevedo, Rosivânia Ferreira, Mariana Monteiro, Wei-Jian Xu e Miriam Vieira.

À Joel Fontes pelos passeios que me retiravam dos frequentes momentos de frustração.

Meu eterno agradecimento aos meus pais, Anne Souza e Antônio Ramos, meus maiores exemplos de dedicação e honradez, pelo incentivo e compreensão infinita.

Ao meu irmão, Jailson Ferreira, por, paulatinamente, expandir minha paciência e capacidade de diálogo, a níveis inimagináveis.

Gratidão à minha irmã, Taliny Souza, que sem o apoio eu não teria conseguido superar todos os desafios que enfrentei, e esta tese não teria sido concluída.

A todos, meus sinceros agradecimentos.

## palavras-chave

nanotermometria, manometria, transferência de energia, conversores fotônicos, incandescência, emissão UC.

## resumo

Em materiais inorgânicos, baseados ou dopados, com lantanídeos a luminescência por conversão ascendente de energia (UC) pode ser mediada por mecanismos distintos, como absorção de estado excitado, conversão ascendente por transferência de energia e processos de avalanche de fótons. No entanto, esses mecanismos levam à emissão UC caracterizadas por espectros discretos e, portanto, não podem explicar a geração de luz branca caracterizada por espectro contínuo observada em óxidos de lantanídeos puros, dopados, ou codopados perante excitação no infravermelho próximo (NIR). Apresentamos nesta tese nossa contribuição com a elucidação do mecanismo promotor da emissão de luz branca, caracterizada por espectro contínuo, mediante excitação no NIR, em função a composição das amostras, condutividade térmica, distribuição e tamanho de partículas, bem como as condições de excitação (comprimento de onda, ciclos e tempo de excitação). Elaboramos um estudo do comportamento fotofísico para misturas mecânicas de óxidos comerciais  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , e para nanopartículas sintetizadas com composições:  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (puros);  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  e  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$  (dopados); e  $(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  (codopado), em função da temperatura, umidade e pressão. As características espectrais e temporais observadas para a emissão caracterizada por banda larga, nomeadamente, os ajustes da emissão na região do visível à curva de emissão de corpo negro e a análise da dinâmica temporal mediante diferentes densidades de potência (que mostram os padrões consistentes com os tempos de aquecimento e resfriamento) sugerem que a emissão de luz branca tenha origem térmica. Isto é corroborado pelo comportamento da transição do espectro de emissão UC discreto para contínuo causada pelo aquecimento da amostra pelo laser. As nanopartículas sintetizadas  $(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  se comportam como termômetros luminescentes primários (após excitação em NIR) na faixa de 299–363 K, usando a razão de intensidade da emissão do  $\text{Er}^{3+} \ ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow \ ^4\text{I}_{15/2} / \ ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow \ ^4\text{I}_{15/2}$ , e como termômetro luminescente secundário em 1949–3086 K, com base na curva de distribuição do corpo negro da emissão de luz branca observada. Os resultados referentes à relação entre a temperatura da região sob excitação com a densidade de potência utilizada para excitar a amostra serão úteis para o desenvolvimento de modelos teóricos e para a resolução das equações diferenciais que descrevem a emissão de luz branca por aquecimento a laser.

## keywords

nanothermometry, manometry, energy transfer, photonic converters, incandescence, UC emission.

## abstract

In inorganic materials, based on or doped with lanthanides, energy upconversion (UC) luminescence can be mediated by different mechanisms, such as excited state absorption, energy transfer upconversion, and photon avalanche processes. However, these mechanisms lead to UC emission characterized by discrete spectra and, therefore, cannot explain the generation of white light characterized by continuous spectrum observed in pure, doped, or co-doped lanthanide oxides upon NIR excitation. In this thesis, we present our contribution to the elucidation of the mechanism that promotes the emission of white light, characterized by a continuous spectrum, upon excitation in the NIR, depending on the composition of the samples, thermal conductivity, distribution, and size of particles, as well as the conditions of excitation (wavelength, cycles, and excitation time). We elaborated a study of the photophysical behavior for mechanical mixtures of commercial oxides  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , and for synthesized nanoparticles with compositions:  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (pure);  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Er}_{0.01})_2\text{O}_3$  and  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Yb}_{0.01})_2\text{O}_3$  (doped); and  $(\text{Gd}_{0.89}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.01})_2\text{O}_3$  (co-doped), as a function of temperature, humidity, and pressure. The spectral and temporal behaviors observed for the emission characterized by broadband, namely, the fits of the emission in the visible region to the blackbody emission curve and the analysis of the temporal dynamics for different power densities (which show the patterns consistent with heating and cooling steps) suggest that the white light emission is of thermal origin. This is corroborated by the transition of the discrete to continuous UC emission caused by the optical heating of the sample. The synthesized nanoparticles  $(\text{Gd}_{0.89}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.01})_2\text{O}_3$  behave as primary luminescent thermometers (under NIR excitation) in the range of 299–363 K, using the  $\text{Er}^{3+}$  emission intensity ratio  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} / {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , and as a secondary luminescent thermometer in the range 1949–3086 K, based on the blackbody distribution curve of the observed white light emission. The results regarding the relationship between the temperature of the excitation region and the power density used to excite the sample will be useful for the development of theoretical models and for solving the differential equations that describe the emission of white light by laser heating.

|                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Sumário                                                                                                                                                |    |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....                                                                                                                                | 12 |
| ÍNDICE DE TABELAS .....                                                                                                                                | 21 |
| ÍNDICE DAS ABREVIATURAS E SIGLAS .....                                                                                                                 | 23 |
| ÍNDICE DE SÍMBOLOS .....                                                                                                                               | 24 |
| CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO.....                                                                                                                         | 25 |
| 1.1 Contexto e motivação .....                                                                                                                         | 25 |
| 1.2 Organização da tese .....                                                                                                                          | 25 |
| CAPÍTULO 2 – EMISSÃO DE LUZ CARACTERIZADA POR ESPECTRO DISCRETO<br>POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA .....                                           | 27 |
| 2.1 Aspectos gerais sobre a emissão de luz.....                                                                                                        | 27 |
| 2.2 Estrutura eletrônica dos íons lantanídeos.....                                                                                                     | 28 |
| 2.3. Emissão de luz por conversão ascendente de energia caracterizada por espectro<br>discreto.....                                                    | 33 |
| 2.4 Influência da pressão na conversão ascendente de energia caracterizada por<br>espectro discreto .....                                              | 38 |
| 2.5 Influência da temperatura na conversão ascendente de energia caracterizada por<br>espectro discreto .....                                          | 43 |
| 2.6 Termometria de luminescência na conversão ascendente de energia caracterizada<br>por espectro discreto .....                                       | 47 |
| 2.7 Considerações finais sobre a revisão da emissão de luz caracterizada por espectro<br>discreto por conversão ascendente de energia.....             | 55 |
| CAPÍTULO 3 – EMISSÃO DE LUZ POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA<br>CARACTERIZADA POR ESPECTRO CONTÍNUO SOB EXCITAÇÃO NO<br>INFRAVERMELHO PRÓXIMO ..... | 57 |
| 3.1 A emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo sob excitação no<br>infravermelho próximo .....                                        | 57 |
| 3.2 Radiação do corpo negro .....                                                                                                                      | 57 |
| 3.3 Influência da densidade de potência de excitação na conversão ascendente de<br>energia caracterizada por espectro contínuo.....                    | 61 |
| 3.4 Influência do comprimento de onda de excitação na conversão ascendente de<br>energia caracterizada por espectro contínuo.....                      | 62 |
| 3.5 Influência da temperatura na conversão ascendente de energia caracterizada por<br>espectro contínuo .....                                          | 63 |
| 3.6 Influência da pressão na conversão ascendente de energia caracterizada por<br>espectro contínuo .....                                              | 65 |
| 3.7 Cinética da conversão ascendente de energia caracterizada por espectro contínuo<br>.....                                                           | 66 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.8 Aplicações da emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo sob excitação no infravermelho próximo.....                                                                                                                                                                                                         | 67 |
| <b>CAPÍTULO 4 – CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA CARACTERIZADA POR ESPECTRO DISCRETO NOS SISTEMAS 89% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (Gd<sub>0,89</sub>Yb<sub>0,10</sub>Er<sub>0,01</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>                                     |    |
| 4.1 Revisão sobre a Conversão ascendente de energia caracterizada por espectro discreto em sistemas Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> .....                                                                                                                                                  | 69 |
| 4.2 Objetivo e metodologia de análise .....                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 69 |
| 4.3 Procedimento Experimental para Síntese .....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 69 |
| 4.4 Procedimento experimental para caracterização .....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 70 |
| 4.4.1 Procedimento experimental para análise estrutural.....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 70 |
| 4.4.2 Procedimento experimental para análise morfológica.....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 70 |
| 4.4.3 Procedimento experimental para análise fotofísica .....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 71 |
| 4.5 Procedimento para tratamento de dados.....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 72 |
| 4.5.1 Tratamento de dados para análise estrutural .....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 72 |
| 4.5.2 Tratamento de dados para análise morfológica .....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 73 |
| 4.5.3 Tratamento de dados para análise fotofísica .....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 73 |
| 4.6 Resultados e discussão dos sistemas.....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 73 |
| 4.6.1 Análise estrutural .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 74 |
| 4.6.2 Análise morfológica .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 75 |
| 4.6.3 Análise fotofísica para conversão ascendente de energia caracterizada por espectro discreto .....                                                                                                                                                                                                                         | 76 |
| 4.6.4 Estudo dos mecanismos de transferência de energia.....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 78 |
| 4.6.5 Análise do desempenho termométrico para (Gd <sub>0,89</sub> Yb <sub>0,10</sub> Er <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                                                                                                                                                     | 80 |
| 4.7 Conclusões e Perspectivas para conversão ascendente de energia caracterizada por espectro discreto nos sistemas 89% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 10% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (Gd <sub>0,89</sub> Yb <sub>0,10</sub> Er <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 84 |
| <b>CAPÍTULO 5 – CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA CARACTERIZADA POR ESPECTRO CONTÍNUO NOS SISTEMAS 89% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (Gd<sub>0,89</sub>Yb<sub>0,10</sub>Er<sub>0,01</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>                                    |    |
| 5.1 Revisão sobre a conversão ascendente caracterizada por espectro contínuo em sistemas Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> .....                                                                                                                                                             | 86 |
| 5.2 Objetivo e Metodologia de análise para 89% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 10% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (Gd <sub>0,89</sub> Yb <sub>0,10</sub> Er <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                                          | 87 |
| 5.3 Análise fotofísica para conversão ascendente caracterizada por espectro contínuo .....                                                                                                                                                                                                                                      | 87 |
| 5.3.1 Emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo por conversão ascendente de energia em função da densidade de potência de excitação .....                                                                                                                                                                       | 87 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.3.2 Emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo por conversão ascendente de energia em função do comprimento de onda do laser utilizado na excitação .....                                                                                                                                                                                                    | 88         |
| 5.3.3 Emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo por conversão ascendente de energia em função da pressão.....                                                                                                                                                                                                                                                 | 89         |
| 5.3.4 Ajuste do espectro de emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo por conversão ascendente de energia à curva de distribuição de Planck ...                                                                                                                                                                                                               | 90         |
| 5.3.5 Cinética para emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo por conversão ascendente de energia.....                                                                                                                                                                                                                                                        | 94         |
| 5.4 Estimativa para a condutividade térmica .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 96         |
| 5.5 Conclusões e Perspectivas para o estudo da emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo por conversão ascendente de energia nos sistemas 89% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 10% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (Gd <sub>0,89</sub> Yb <sub>0,10</sub> Er <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....         | 97         |
| <b>CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <b>98</b>  |
| 6.1 Considerações finais .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 98         |
| 6.2 Perspectivas .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 98         |
| <b>APÊNDICES.....</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>100</b> |
| <b>APÊNDICE A - CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA POR ESPECTRO DISCRETO E ESPECTRO CONTÍNUO EM ÓXIDOS CO-DOPADOS.....</b>                                                                                                                                                                                                                                                       | <b>100</b> |
| A.1 Revisão sobre Conversão ascendente de energia por espectro discreto X espectro contínuo nos sistemas Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Er <sup>3+</sup> e Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Yb <sup>3+</sup> .....                                                                                                                                                          | 100        |
| A.2 Objetivo e Metodologia de análise de 99% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (Gd <sub>0,99</sub> Er <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 99% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , e (Gd <sub>0,99</sub> Yb <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                | 100        |
| A.3 Procedimento Experimental de Síntese de 99% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (Gd <sub>0,99</sub> Er <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 99% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , e (Gd <sub>0,99</sub> Yb <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                             | 100        |
| A.4 Resultados e Discussão para 99% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (Gd <sub>0,99</sub> Er <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 99% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , e (Gd <sub>0,99</sub> Yb <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                         | 100        |
| A.4.1 Análise estrutural para (Gd <sub>0,99</sub> Er <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (Gd <sub>0,99</sub> Yb <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                                                                                                                                                               | 100        |
| A.4.2 Análise morfológica para de (Gd <sub>0,99</sub> Er <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (Gd <sub>0,99</sub> Yb <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                                                                                                                                                           | 101        |
| A.4.3 Análise fotofísica para 99% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (Gd <sub>0,99</sub> Er <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 99% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , e (Gd <sub>0,99</sub> Yb <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                           | 102        |
| A.5 Conclusões e Perspectivas para a conversão ascendente de energia em 99% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (Gd <sub>0,99</sub> Er <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 99% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , e (Gd <sub>0,99</sub> Yb <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 107        |
| <b>APÊNDICE B – ESTUDO DAS MISTURAS MECÂNICAS 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>                                                                                                                     | <b>108</b> |
| B.1 Revisão sobre Conversão ascendente de energia por espectro discreto X espectro contínuo para as misturas mecânicas 96% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 96% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                          | 108        |
| B.2 Obtenção das misturas mecânicas 96% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 96% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                                                                             | 108        |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| B.3 Resultados e Discussão para as misturas mecânicas: 96% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 96% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                             | 108 |
| B.3.1 Análise estrutural para as misturas mecânicas 96% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 96% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                | 108 |
| B.3.2 Análise fotofísica para as misturas mecânicas: 96% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 96% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                               | 109 |
| B.3.3 Conclusões e perspectivas sobre o estudo fotofísico as misturas mecânicas: 96% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , e 96% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 111 |
| APÊNDICE C – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA .....                                                                                                                                                                                                                                      | 113 |
| C.1 Caracterização dos filtros utilizados para a caracterização fotofísica .....                                                                                                                                                                                                                                 | 113 |
| C.2 Caracterização dos lasers utilizados para a caracterização fotofísica .....                                                                                                                                                                                                                                  | 113 |
| C.2.1 Análise do laser Crystalaser980 .....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 114 |
| C.2.2 Análise do laser BrixX980 .....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 116 |
| C.2.3 Análise do laser Crystalaser808 .....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 116 |
| REFERÊNCIAS .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 117 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Distribuição de densidade de probabilidade para elétrons em diferentes camadas ( $ \Psi(r) ^2$ ) representada no eixo das ordenadas, em função da distância ao núcleo ( $r$ ) representada no eixo das abcissas. O diagrama representa o íon $Gd^{3+}$ , entretanto, é qualitativamente válido para os demais íons terras raras. Imagem adaptada. <sup>65,66</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 28 |
| Figura 2: Diagrama de níveis de energia de íons $Ln^{3+}$ comumente utilizados em luminescência com os valores dispostos de acordo com os trabalhos de Carnall et al. <sup>68</sup> para complexos com íons $Ln^{3+}$ em meio aquoso. Em destaque estão as transições radiativas correspondentes às emissões típicas de cada íon. Imagem adaptada. <sup>69</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 29 |
| Figura 3: Representação esquemática simplificada para os processos em luminescência: emissão ressonante, luminescência deslocada para menores energias (DS) conversão descendente (DC) e conversão ascendente (UC). Os conversores DS absorvem um único fóton UV/azul de alta energia e o convertem em um fóton emitido de energia mais baixa. No DC, um único fóton de alta energia é convertido em dois (ou mais) fótons de baixa energia. Por outro lado, os materiais UC absorvem dois (ou mais) fótons de baixa energia e os convertem em um fóton de alta energia emitido. $\Phi$ representa o rendimento quântico de emissão. O termo ic refere-se ao processo de conversão interna. Imagem adaptada. <sup>71</sup> .....                                                                                                 | 31 |
| Figura 4: Representações esquemáticas dos diferentes processos de conversão ascendente envolvendo dois fótons. S= sensibilizador e A= ativador. $\Psi$ = estado fundamental. $\alpha$ e $\beta$ = estados excitados representados por $\alpha$ e $\beta$ . Em vermelho= excitação, azul= emissão, verde= avalanche de fótons (neste a excitação não parte do estado fundamental). Preto= transferência de energia não radiativa representada em preto. Mecanismos indicados: 1= Transferência de energia ascendente; 2= Absorção em 2 etapas; 3= Sensibilização cooperativa; 4= Emissão cooperativa; 5= Geração do segundo harmônico; 6= Excitação simultânea por absorção de 2 fótons, 7= Avalanche de fótons, e 8= Conversão ascendente de energia com mecanismo assistido por fônons. Imagem adaptada. <sup>82,86</sup> ..... | 32 |
| Figura 5: Espectros de emissão normalizados de diferentes $Ln^{3+}$ em comparação com alguns fluoróforos orgânicos típicos, em que 1=tetrafenilbutadieno em ciclohexano, 2= cumarina 153 (C153), 3= 4-Dicianometileno-2-metil-6-p-dimetilaminoestiril-4H-pirano (DCM) e 4= perclorato de 2-[4-[4-(dimetilamino)fenil]-1,3-butadienil]-3-etil-nafto[2,1-d]tiazólio-estiril-7 (LDS750) em metanol. Os espectros de emissão de $Ln^{3+}$ ( $Ln = Nd, Sm, Er, Tm, Yb$ ) foram obtidos a partir da análise das nanopartículas de $Ti(Ln)O_2$ , enquanto as bandas de emissão para $Eu^{3+}$ e $Tb^{3+}$ foram obtidas no estudo das nanopartículas de $Zn(Eu)S$ e $Zn(Tb)S$ , respectivamente. Imagem adaptada. <sup>98</sup> .....                                                                                                   | 33 |
| Figura 6: (A) Diagrama de relações para as cores de Maxwell (em 1855). Neste diagrama os eixos correspondem as cores: vermelho indicada por R (red); azul indicada por B (blue), e verde indicada por G (green). (B) Diagrama de cromaticidade da Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE, em-1931). Imagens adaptadas. <sup>113, 114</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 35 |
| Figura 7: Exemplo de espectro de emissão UC, com emissão de luz branca, para $Gd_2O_3$ : 10% $Yb^{3+}$ , 1% $Er^{3+}$ , 0.7% $Tm^{3+}$ perante excitação em 980 nm a densidade de potência de $20 \text{ W cm}^{-2}$ . Inserções correspondem a (A) coordenadas de cor calculadas para emissão de cor branca perante variação da densidade de potência aplicada na excitação ( $20\text{--}200 \text{ W cm}^{-2}$ ), (B) fotografia da amostra perante as condições de excitação do espectro apresentado. Imagem adaptada. <sup>1</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 35 |

Figura 8: Relações log-log entre a intensidade de emissão versus densidade de potência de excitação em para nanotubos de (a)  $\text{Gd}_2\text{O}_3:1\% \text{Er}^{3+}$ , (b)  $\text{Gd}_2\text{O}_3:10\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$ , (c)  $\text{Gd}_2\text{O}_3:10\% \text{Yb}^{3+}, 0.7\% \text{Tm}^{3+}$ , e (d)  $\text{Gd}_2\text{O}_3:10\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}, 0.7\% \text{Tm}^{3+}$ . Imagem adaptada.

1 ..... 36

Figura 9: Esquema simples de três níveis, 0 corresponde ao nível fundamental, 1 e 2 são níveis excitados. para conversão ascendente de energia. Setas sólidas e tracejadas indicam o decaimento da população, de cada nível, de forma radiativa e não radiativa, respectivamente. São indicados os mecanismos de população e despopulação para cada nível, nomeadamente: GSA, ETU, ESA, decaimento linear, e emissão UC. Nas expressões estão apresentadas a dependência da densidade populacional  $N$  (de um dado nível) com a potência de excitação para as vias de depleção correspondentes. A dependência de  $N_2$  de  $N_1$ , em função da potência de excitação, são indicadas para os diferentes casos: ETU (em vermelho) e ESA (em laranja). Imagem adaptada. <sup>115</sup> ..... 37

Figura 10: (A) Dependência da emissão UC de  $\alpha\text{-NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  sob excitação em 980 nm com o aumento da pressão. (B) Dependência do tempo de vida de emissão com o aumento da pressão (círculos sólidos) e diminuição da pressão (círculos abertos) para os estados emissores  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$ . (C) DRX em função do aumento da pressão. Reflexões de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  são indexados usando o padrão ICDD 013-7404, e os picos associados ao polimorfo identificados sob alta pressão são indicados com triângulos sólidos. Imagens adaptadas. <sup>126</sup> ..... 40

Figura 11: (A) Espectros de emissão de conversão ascendente do material  $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  medidos em diferentes valores de pressão. (B) Diagrama CIE 1931 do  $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ , calculado para diferentes valores de pressão;  $\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$ . Imagens adaptadas. <sup>127</sup> ..... 41

Figura 12: (A) Espectros de emissão, medidos na temperatura ambiente com  $\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$ , para  $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  em ciclo de compressão. (B) Diagrama CIE para a amostra de acordo com a pressão aplicada (a intersecção das linhas inseridas mostra o ponto de transformação de fase). Imagens adaptadas. <sup>7</sup> ..... 41

Figura 13: (A) Espectros de emissão, medidos na temperatura ambiente com  $\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$ , para  $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  em ciclo de descompressão. (B) Diagrama CIE para a amostra de acordo com a pressão aplicada (a intersecção das linhas inseridas mostra o ponto de transformação de fase). Imagens adaptadas. <sup>7</sup> ..... 42

Figura 14: (A) Espectros de emissão UC normalizados pela  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  para o  $\text{YPO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ , medidos em função da potência de excitação ( $\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$ ) sob vácuo. Destaca-se o aumento da temperatura local calculada pela metodologia FIR. (B) Comparação entre as razões de intensidade de bandas de emissão do  $\text{Er}^{3+}$  525/550 nm sob vácuo (em vermelho) e na pressão ambiente (em azul), registradas em função da potência de excitação laser, e os valores de temperatura local correspondentes (linhas tracejadas). Imagens adaptadas. <sup>24</sup> ..... 43

Figura 15: (A) Espectros de emissão UC na temperatura ambiente das nanopartículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3: 0\text{-}15\% \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  sob excitação de 980 nm. (B) Imagens da emissão UC sob excitação em 980 nm das suspensões das nanopartículas  $\text{Gd}_2\text{O}_3: 0\text{-}15\% \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ . (C) Conversão dos espectros de emissão em pontos no diagrama de cromaticidade CIE mostrando as coordenadas de cor em função da concentração do  $\text{Yb}^{3+}$ . Imagens adaptadas. <sup>142</sup> ..... 44

Figura 16: Diagrama de níveis de energia do  $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ , representando diferentes mecanismos de excitação e transferência de energia estão identificados na imagem, nomeadamente, 1: absorção no estado fundamental (GSA), relaxação cruzada (CR), 2: absorção no estado excitado (ESA) e 3: conversão ascendente de transferência de energia

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| (ETU1, ETU2). EBT corresponde a retro-transferência de energia. Imagens adaptadas. <sup>142</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
| .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 45 |
| Figura 17: Emissão UC, $\lambda_{ex}=975\text{ nm}$ , para o $\text{Gd}_2\text{O}_3: 10\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Er}^{3+}$ na temperatura ambiente, para a fase monoclinica (em preto) e para a fase cúbica (em vermelho). Imagem adaptada. <sup>144</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 46 |
| Figura 18: (A) Espectros de emissão de microbastões de $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ decorado com nanopartículas de prata sob excitação em 980 nm. Fotografias destacando a modificação da emissão consoante ao aumento da potência de excitação. (B) Conversão do espectro de emissão nas Coordenadas CIE. Imagens adaptadas. <sup>145</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 46 |
| Figura 19: (A) Espectros de emissão à temperatura ambiente de $\text{Sr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.015}\text{F}_{2.065}$ sob excitação de 980 nm e densidade de potência ( $D_p$ ) = $301\text{ W cm}^{-2}$ , em que as transições referentes ao $\text{Er}^{3+}$ nas faixas espectrais visível e NIR estão sinalizadas. A comparação da intensidade de emissão em ambas as faixas espectrais não é possível porque foram utilizados dois detectores distintos. (B) Aumento da temperatura observada na amostra consoante o aumento da $D_p$ do laser ( $\lambda_{ex}=980\text{ nm}$ ). As temperaturas calculadas (em azul) e medidas (em vermelho) são obtidas pela metodologia do termômetro primário e determinada por um termopar em contato direto com o cristal, respectivamente. Imagens adaptadas. <sup>146</sup> (C) Relação entre a temperatura calculada a partir do espectro de emissão obtido para $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ decorado com nanopartículas de prata, sob excitação em 980 nm em função da potência de excitação. Imagem adaptada. <sup>145</sup> | 47 |
| Figura 20: Representação esquemática dos possíveis efeitos causados por um incremento de temperatura na luminescência. As linhas vermelhas correspondem a temperaturas mais altas em relação as curvas em azul. Classes de nanotermometria de luminescência: (A) deslocamento espectral, (B) perfil de emissão, (C) largura de uma banda de emissão, (D) intensidade referente a uma banda de emissão, (E) polarização e (F) tempo de vida de emissão referente a uma banda sensível a temperatura. A-F, exceto B, são referentes a uma mesma banda, enquanto B refere-se a análise de duas bandas. Imagem adaptada. <sup>149,150</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 48 |
| Figura 21: Espectros de emissão dependentes da temperatura de termômetros moleculares luminescentes ratiométricos. (A), (B) e (C) representam diferentes tipos de respostas em duas temperaturas ( $T_1$ e $T_2$ ). Imagem adaptada. <sup>154</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 49 |
| Figura 22: (A) Espectros de emissão UC para $\text{SrF}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ medidos entre 303 e 373 K. (B) Intensidades de emissão integradas das regiões espectrais representadas por $I_2$ (510-533 nm) e $I_1$ (533-570 nm). (C) Dependência da temperatura com os valores experimentais de $\Delta$ para nanopartículas $\text{SrF}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ em pó e em suspensão em água. A linha cheia é a predição teórica da temperatura. (D) Temperatura calculada (y) versus leitura de temperatura usando um termopar (temperatura experimental, x) para $\text{SrF}_2$ em pó (círculos) e suspensão de água (quadrados). A linha tracejada representa a reta $x = y$ . Imagens adaptadas. <sup>112</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 51 |
| Figura 23: (A) Diagrama simplificado de níveis de energia para um íon analisado como termômetro luminescente. Um nível auxiliar mais alto $ a\rangle$ é excitado através de uma fonte de excitação externa para sustentar a densidade populacional em estado estacionário ( $n_{ass}$ ). 1 e 2 correspondem aos níveis termicamente acoplados. 0 corresponde ao estado fundamental. (B) Linearização para determinar a energia de separação entre os níveis 1 e 2 (indicado por $\Delta E_{21}$ ) entre o logaritmo ( $\text{Ln}$ ) do parâmetro termométrico (indicado por $\Delta$ ) versus o inverso da temperatura. Imagens adaptadas. <sup>161</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 52 |
| Figura 24: (A) Espectro de emissão do tantalato de ítrio co-dopado com $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ usado para determinar $\Delta E$ . As áreas sombreadas correspondem ao ajuste gaussiano dos                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |

componentes Stark das transições  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (laranja) e  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (verde). (B) Espectros de emissão de conversão ascendente da amostra de tantalato de ítrio co-dopado com  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  em função da densidade de potência do laser em 980 nm. (C) Dependência do parâmetro termométrico  $\Delta$  com a densidade de potência ( $D_P$ ). A linha sólida representa o melhor ajuste linear aos dados experimentais ( $R^2 > 0,99$ ). Imagens adaptadas.<sup>162</sup> ..... 53

Figura 25: (A) Espectros de emissão de conversão ascendente das nanopartículas de  $NaGdF_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$  sob excitação em 980 nm para várias densidades de potência ( $D_P$ ). A relação de intensidade  $\theta$  entre as intensidades integradas das transições no vermelho ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) e verde ( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ). O cadeado representa a codificação dupla da emissão do QR-code (desbloqueado por valores  $D_P$ ) permitindo uma verificação em duas etapas usando temperatura ( $T$ ) e  $\theta$ . (B) Fotografia do QR-code analisado. (C) Intensidades de emissão integradas das transições  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  em função do aumento da  $D_P$ . (D) Conversão do espectro de emissão do QR-code em coordenadas de cores no diagrama de cromaticidade CIE 1931. Imagens adaptadas.<sup>163</sup> ..... 54

Figura 26: (A) Espectros para radiação de corpo negro em diferentes temperaturas calculadas pela lei de Planck. (B) Espectros de emissão do  $Yb_2O_3$ , perante excitação em 940 nm a  $244 \text{ W cm}^{-2}$ , na faixa VIS e NIR ajustados por uma função Gaussiana. Imagem adaptada.<sup>181</sup> ..... 58

Figura 27: Potência emissiva espectral e hemisférica do corpo negro ( $E_{b,\lambda} = E_{b,\lambda}(T, \lambda)$ ) versus o comprimento de onda ( $\lambda$ ). O D indica o ponto de Draper. Imagem adaptada.<sup>182</sup> 59

Figura 28: (A) Espectro de emissão de luz branca para  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  decorado com nanopartículas de ouro por excitação em 980 nm,  $600 \text{ W cm}^{-2}$  (mostrado na linha preta), ajuste de Planck para a temperatura determinada (linha azul). (B) Temperatura local calculada versus a potência de excitação. Os pontos destacam as temperaturas calculadas, enquanto a linha sólida representa o ajuste linear ( $r^2 > 0,99$ ). Fotografia digital da amostra com emissão de luz branca correspondente em (A) barra de escala 2 mm. Imagem adaptada da referência.<sup>16</sup> ..... 61

Figura 29: Espectro de emissão com evolução temporal para  $Yb_{0,95}Er_{0,05}PO_4$  excitada por radiação laser de onda contínua em 972 nm e densidade de potência  $1,56 \text{ kW cm}^{-2}$ . Utilizou-se filtro passa-banda de 350 a 850 nm. A escala temporal mostrada refere-se ao tempo de exposição da amostra perante a excitação laser. Imagem adaptada.<sup>190</sup> (B) Dependência de potência da intensidade espectral a 500 nm para emissão do  $Yb_2O_3$  perante excitação laser em 940 nm com a densidade de potência. Os valores de inclinação para diferentes estágios da emissão são calculados. As fotografias mostram as mudanças na intensidade de emissão em três densidades de potência ( $\sim 61, 132$ , e  $244 \text{ W cm}^{-2}$ ). Imagem adaptada.<sup>181</sup> ..... 62

Figura 30: Espectros de emissão normalizados para o  $Er_2O_3$  em função da potência e do comprimento de excitação do laser em 975 nm (linhas contínuas) e em 808 nm (linhas pontilhadas). (B) Gráficos Log-Log para a intensidade de emissão UC versus potência de excitação perante pressão atmosférica. Fotografias perante excitação em 975 nm e 808 nm. Imagens adaptadas.<sup>20</sup> ..... 63

Figura 31: Variação da temperatura com a densidade de potência de excitação: (A) Ajuste da lei de Planck ao espectro de emissão para  $ZrO_2: 28\%Yb^{3+}$ . Imagem adaptada.<sup>26</sup> (B) Temperatura medida por uma termocâmara para o  $LiYbP_4O_{12}$ . Imagem adaptada.<sup>22</sup> (C) Temperatura registrada por um termopar em microcristais de  $Yb_2O_3$ . (D) Distribuição espacial de temperatura associada a emissão dos microcristais de  $Yb_2O_3$  sob excitação de laser de 980 nm a  $213 \text{ W cm}^{-2}$ . Imagens adaptadas.<sup>181</sup> ..... 65

Figura 32: (A) sob excitação em 975 nm e 890 mW, na pressão ambiente e vácuo ( $2 \times 10^{-2}$  mbar); (B) Efeito da pressão na intensidade de emissão de luz branca do  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  em várias potências de potência de excitação laser. Imagens adaptadas.<sup>180,18</sup> ..... 66

Figura 33: (A) Dependência da intensidade de emissão da espuma de grafeno sob excitação em 975 nm. (B) Tempo de subida e (C) Tempo de descida. Inserções relacionando o tempo analisado com a potência de excitação. Imagens adaptadas.<sup>201</sup> ... 67

Figura 34: Demonstração para aplicação da energia elétrica gerada a partir da emissão de luz branca sobre uma célula solar de silício amorfo (representada, na imagem, por PV) para acionar um diodo emissor de luz (LED). (A) Fotografia da configuração vista de lado. A amostra de  $\text{ZrO}_2$  dopado com  $\text{Yb}^{3+}$  28% em mol foi usada para a conversão ascendente da luz laser em 976 nm. Empregou-se um painel solar constituído por seis células solares amorfas Si conectadas em série. Foi utilizado um LED com emissão máxima em 530 nm. (B) vista superior. (C) Vista inferior. Imagem adaptada.<sup>26</sup> ..... 68

Figura 35: (A) Esquema de preparação para a mistura mecânica dos óxidos comerciais. Procedimento de síntese para os óxidos sintetizados. (B) Etapa de dissolução dos reagentes de partida. (C) Calcinação. Fotografia das amostras de forma (D) não compactada (pó) e (E) compactada (pastilha). ..... 70

Figura 36: Ilustração para montagem experimental utilizada na aquisição dos espectros. Lasers utilizados: CrystaLaser980, CrystaLaser808, BrixX980. Lente confocal com distância focal de 7,5 cm. Filtros utilizados: FESH850, FESH750, FELH1000. Espectrômetros utilizados: MAYA2000 e OceanFX, Fluorolog-3 Horiba Scientific (Modelo FL3-2T). Imagem de autoria própria. .... 71

Figura 37: Padrões de difração de raios X de **1** (linha verde) e **2** (linha vermelha). Os padrões de reflexão referentes as estruturas cúbicas  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (PDF Card 04-016-1843) e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (PDF Card 04-004-4374) são também representadas. .... 74

Figura 38: Padrões de DRX de **1** sob (A) ciclo de aquecimento e (B) ciclos de aquecimento/vácuo. Em (A) as linhas em laranja, violeta e rosa correspondem à temperatura ambiente, 1273 K, e a temperatura ambiente após o ciclo de aquecimento. Em (B), as linhas em azul, ciano escuro e violeta correspondem às condições ambientais, 1273 K no vácuo a  $10^{-5}$  bar e, condições ambientais após o ciclo de aquecimento/pressão. As reflexões do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cúbico também são representadas. Os asteriscos mostrados nos padrões indicam os planos de difração do filamento de platina usado no porta-amostras para aquecer a amostra. .... 75

Figura 39: (A) Imagens STEM de **1**. (B) Distribuição de tamanho médio correspondente. A linha sólida apresenta o melhor ajuste para os dados experimentais usando uma distribuição log-normal (tamanho médio  $10,18 \pm 0,06$  nm). (C) Perfil de EDS para **1**. Os picos referentes aos elementos Cu e Al são atribuídos ao porta-amostra utilizado na análise STEM. .... 75

Figura 40: (A) Imagens STEM de **2**. (B) Distribuição de tamanho médio correspondente. A linha sólida apresenta o melhor ajuste para os dados experimentais usando uma distribuição log-normal. (tamanho médio  $42,8 \pm 0,2$  nm). (C) Perfil de EDS para **2**. Os picos referentes aos elementos Cu e Al são atribuídos ao porta-amostra utilizado na análise STEM. .... 76

Figura 41: Imagem STEM ilustrativa de **2** e as distribuições elementares Gd, Er e Yb correspondentes. .... 76

Figura 42: Comparação entre os espectros de reflectância difusa de  $(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  e o espectro de irradiação solar. Na linha verde: transições de absorção  $\text{Er}^{3+}$  a partir do nível fundamental ( $^4\text{I}_{15/2}$ ), para níveis excitados do  $\text{Er}^{3+}$  ( $2=^2\text{H}_{9/2}$ ,  $3=^4\text{F}_{5/2}$ ,  $4=^4\text{F}_{7/2}$ ,  $5=^2\text{I}_{11/2}$ ,

6=  $^4S_{3/2}$ , 7=  $^4F_{9/2}$ , 8=  $^4I_{9/2}$ , 9=  $^4I_{11/2}$  e 10=  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ ). (a) Representa as bandas de transferência de carga ( $O^{2-}-Er^{3+}$ ), b: Apresenta transições de absorção do  $Yb^{3+}$  a partir do nível fundamental ( $^2F_{7/2}$ ) para o nível excitado ( $^2F_{5/2}$ ) e c: bandas referentes a absorção de água. (B) Espectro de irradiação solar na linha preta: Espectro de irradiação espectral da luz solar global AM1.5. As regiões sombreadas indicam, aproximadamente, a parte infravermelha da luz solar. .... 77

Figura 43: Espectros de emissão em função da densidade de potência,  $D_P$ , para (A) **1** e (B) **2**, ambas as amostras foram analisadas sem compactação (pó). Espectros normalizados pela transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Análise realizada utilizando um filtro de corte em 850 nm. As inserções mostram fotografias das amostras em valores de  $D_P$  selecionados, juntamente com os diagramas de cromaticidade CIE-1935 com as coordenadas de cores para aumentar os valores de  $D_P$  entre 3 e 235  $W\ cm^{-2}$ . .... 78

Figura 44: Gráficos de log-log das intensidades integradas de transições  $Er^{3+}$  em função da densidade de potência,  $D_P$ , são apresentados em (a) **1** e (b) **2**. As linhas apresentam o melhor ajuste linear efetuado. .... 79

Figura 45: Deconvolução gaussiana do espectro de emissão de **1** medido a 297 K e 16,4  $W\ cm^{-2}$ . Os pontos pretos e a linha vermelha representam os dados experimentais e o ajuste completo do espectro, respectivamente. As áreas sombreadas correspondem às funções gaussianas atribuídas às transições  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (verde claro) e  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (verde escuro). (b) Dependência do parâmetro termométrico ( $\Delta$ ) com a densidade de potência do laser de excitação para **1** (analisada como pastilha sob condições ambientais). A barra de erro representa a incerteza em  $\Delta$ . A linha representa o ajuste aos dados experimentais usando uma linha reta ( $R^2 > 0,995$ ). No limite do menor valor de  $D_P$ , a temperatura da amostra ( $T_0 = 297,1$  K) corresponde à temperatura ambiente, ou seja, à ausência de aquecimento induzido pelo laser. .... 81

Figura 46: (A) Espectros de emissão para **1** (pastilha) sob excitação em 980 nm e 16,4  $W\ cm^{-2}$  em temperaturas selecionadas. Dependência das intensidades integradas de emissão  $I_H$  e  $I_S$  (B) e do parâmetro termométrico  $\Delta = I_H/I_S$  (C) com a temperatura. A incerteza de temperatura (sombreada em cinza) é dada pela Equação 27, enquanto a linha representa a temperatura prevista usando a Equação 23. (D) A temperatura de referência (y) versus a temperatura prevista (Equação 23, x). A linha cheia representa a reta  $y = x \cdot 0,82$ . .... 82

Figura 47: Dependência da sensibilidade térmica relativa,  $S_r$ , (A) e da incerteza de temperatura estimada,  $\delta T$ , (B) com a temperatura e da temperatura prevista com a densidade de potência,  $D_P$ , (C) para **1** (pastilha). Em (C) a linha é o melhor ajuste linear aos dados ( $R^2 > 0,985$ ). .... 82

Figura 48: Valores da sensibilidade térmica relativa máxima,  $S_m$ , e a respectiva temperatura, para sistemas  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  disponíveis na literatura e apresentados na Tabela 3. A área azul representa a faixa de temperatura fisiológica. .... 83

Figura 49: (A) Espectros de emissão para o  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$ -12,5% com nanopartículas de ouro sob excitação laser em 980 nm na pressão ambiente. Imagem adaptada.<sup>16</sup> (B) Emissão do  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  sob excitação laser em 972 nm na pressão ambiente. Imagem adaptada.<sup>144</sup> .... 86

Figura 50: (A) Dependência da intensidade integrada da emissão de luz branca ( $I_{LB}$ ) com a densidade de potência de excitação ( $D_P$ ) para **2** (analisada sem compactação) registrada em três ciclos de irradiação. Nos ciclos 1 (direto) e 2 (reverso), o pó foi irradiado no mesmo ponto, enquanto no ciclo 3 a medição foi realizada em vários pontos da amostra, um ponto para cada valor de  $D_P$ . (B) Dependência de  $I_{LB}$  com  $D_P$  para **1** registrada em diferentes

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ciclos de irradiação antes (I, II e III) e após (IV, V) expor a amostra à atmosfera saturada de água. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 88  |
| Figura 51: Espectros de emissão por upconversion de $(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ na forma compactada e em condições ambientais, sob excitação laser em (A) 808 nm e (B) 980 nm. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 89  |
| Figura 52: Espectros de emissão de <b>1</b> em pastilhas obtidos em função da densidade de potência, $D_P$ (A) atmosfera ambiente, (B) $7 \times 10^{-5}$ bar e (C) $2 \times 10^{-5}$ bar. (D) Gráfico log-log da intensidade integrada de emissão, $I_{LB}$ , e $D_P$ de <b>1</b> e <b>2</b> em pó e na pressão ambiente (pontos verdes e rosa, respectivamente), e de <b>1</b> em pastilhas na pressão ambiente (vermelho), $2 \times 10^{-5}$ bar (laranja) e $7 \times 10^{-5}$ bar (amarelo). As linhas são os melhores ajustes lineares para os dados do regime de saturação ( $R^2 > 0,955$ e vide a Tabela 4 para os valores das inclinações). ....                                                                                                                                                                                                                                                 | 90  |
| Figura 53: Ajuste dos espectros de emissão adquiridos em diferentes valores de densidade de potência, $D_P$ , para amostras sem compactação na pressão atmosférica (A) <b>1</b> (B) <b>2</b> , utilizando a lei de Planck (Equação 37). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 91  |
| Figura 54: Ajuste dos espectros de emissão adquiridos em diferentes valores de densidade de potência, $D_P$ , para <b>1</b> analisado na forma compactada (pastilha) (a) na pressão atmosférica, (b) $7 \times 10^{-5}$ bar e (c) $2 \times 10^{-5}$ bar utilizando a lei de Planck (Equação 37). (D) Dependência das temperaturas ajustadas com $D_P$ para <b>1</b> e <b>2</b> em pó e em pastilha analisada sob diferentes valores de pressão. Amostras <b>1</b> e <b>2</b> em pó e à pressão ambiente correspondem aos pontos verdes e rosa, respectivamente. <b>1</b> em pastilha à pressão ambiente (vermelho), $2 \times 10^{-5}$ bar (laranja) e $7 \times 10^{-5}$ bar (amarelo). As linhas são os melhores ajustes lineares aos dados ( $R^2 > 0,860$ ). ....                                                                                                                                       | 92  |
| Figura 55: (A) Espectros de emissão de <b>1</b> sob excitação em 980 nm e 102 W $\text{cm}^{-2}$ , nas condições ambientais, em função do tempo de excitação ( $\tau$ ). (B) Intensidade integrada dos espectros de emissão de 300 a 750 nm (ver texto para o significado de $\tau_1$ , $\tau_2$ , $\tau_3$ , e $\tau_4$ ). (C) Tempo de subida para emissão. (D) Tempo de descida. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 95  |
| Figura 56: Padrão de difração de raios-X para os óxidos sintetizados $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ e $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$ em comparação com PDF Card-01-086-2477 (fase cúbica para o $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ). Tamanho médio do cristalito calculado a partir dos ajustes para os picos referentes aos planos 211, 222 e 400. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 101 |
| Figura 57: (A) Imagem representativa para TEM, considerando a magnificação de 400k, para o óxido sintetizado $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ (B) Curvas de distribuição de tamanho médio, em que a linha sólida corresponde ao melhor ajuste para dados experimentais usando uma distribuição log-normal. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 101 |
| Figura 58: (A) Imagem representativa para TEM, considerando a magnificação de 400k, para o óxido sintetizado $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$ . (B) Curvas de distribuição de tamanho médio, em que a linha sólida corresponde ao melhor ajuste para dados experimentais usando uma distribuição log-normal. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 101 |
| Figura 59: Espectro de reflectância difusa de óxidos sintetizados $\text{Er}_2\text{O}_3$ , e $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , analisados em forma de pastilhas. 2-10 correspondem aos picos de absorção do $\text{Er}^{3+}$ a partir do nível fundamental ( $^4\text{I}_{15/2}$ ) para os níveis excitados do íon $\text{Er}^{3+}$ (2: $^2\text{H}_{9/2}$ , 3: $^4\text{F}_{5/2}$ , 4: $^4\text{F}_{7/2}$ , 5: $^2\text{I}_{11/2}$ , 6: $^4\text{S}_{3/2}$ , 7: $^4\text{F}_{9/2}$ , 8: $^4\text{I}_{9/2}$ , 9: $^4\text{I}_{11/2}$ , e 10: $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ , $^4\text{I}_{13/2}$ ). (a) Representa a banda de transferência de carga ( $\text{O}^{2-} - \text{Er}^{3+}$ ), b: para transições de absorção do $\text{Yb}^{3+}$ a partir do nível fundamental ( $^2\text{F}_{7/2}$ ) para o nível excitado de $^2\text{F}_{5/2}$ , e c: Picos referentes a absorção de água. .... | 102 |
| Figura 60: Caracterização fotoluminescente da mistura mecânica dos óxidos comerciais 99% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 1% $\text{Er}_2\text{O}_3$ , sob excitação em 980 nm, analisado sem compactação (em forma                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |

de pó) na pressão ambiente, em função da densidade de potência ( $D_P$ ). (A) Fotografias obtidas para duas densidades de potência de excitação. (B) Espectros de emissão com o aumento da densidade de potência de excitação,  $D_P$ . Destaque para o limiar de  $D_P$  para o surgimento da emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo em  $235 \text{ W cm}^{-2}$ . (C) Diagrama CIE para as densidades de potência: 1= 26,2; 2= 51,6; 3= 79,7; 4= 95,3; 5= 112; 6= 126; 7= 150 e 8=  $156 \text{ W cm}^{-2}$ . (D) Relação log-log entre as intensidades integradas  $I_H$ ,  $I_S$  e  $I_F$  com  $D_P$ . ..... 103

Figura 61: Caracterização fotoluminescente da amostra sintetizada  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ , sob excitação em 980 nm, analisado sem compactação (em forma de pó) na pressão ambiente, em função da densidade de potência ( $D_P$ ). (A) Fotografia obtida para uma densidade de potência de excitação. (B) Espectros de emissão com o aumento da densidade de potência de excitação,  $D_P$ . (C) Diagrama CIE para as densidades de potência: 1= 26,2; 2= 51,6; 3= 79,7; 4= 95,3  $\text{W cm}^{-2}$ . (D) Relação log-log entre as intensidades integradas  $I_H$ ,  $I_S$  e  $I_F$  com  $D_P$ . ..... 104

Figura 62: Caracterização fotoluminescente da amostra sintetizada  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ , sob excitação em 808 nm, analisado sem compactação (em forma de pó) na pressão ambiente, em função da densidade de potência ( $D_P$ ). (A) Fotografia obtida para uma densidade de potência de excitação. (B) Espectros de emissão com o aumento da densidade de potência de excitação,  $D_P$ . (C) Diagrama CIE para as densidades de potência: 1= 26,2; 2= 51,6; 3= 79,7; 4= 95,3  $\text{W cm}^{-2}$ . (D) Relação log-log entre as intensidades integradas  $I_H$ ,  $I_S$  e  $I_F$  com  $D_P$ . ..... 105

Figura 63: Perfil de emissão obtido sob excitação em 980 nm em função da densidade de potência,  $D_P$ , para as amostras não compactadas (A)  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$ , (B) 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 4% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . (C) Relação log-log entre as intensidades observadas em (B) e  $D_P$ . Inserção com fotografia da amostra sob excitação em 980 nm e  $165 \text{ W cm}^{-2}$ . ..... 106

Figura 64: (A) Espectros de emissão para 96%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 4%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , obtidos sob excitação em 980 nm não compactado e na pressão ambiente, em função da densidade de potência ( $D_P$ ). Fotografia da amostra sob  $185 \text{ W cm}^{-2}$ . (B) Log-log para intensidade integrada da emissão de luz branca ( $I_{LB}$ ) versus  $D_P$ . Linha pontilhada representa o ajuste linear para relação, com coeficiente angular igual a  $9 \pm 1$  e  $R^2 > 0,91$ . (C) Ajuste de Planck para o perfil de emissão obtido para a amostra 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 4% $\text{Yb}_2\text{O}_3$  em função da  $D_P$ . Valores obtidos pelo ajuste da curva de Planck para temperatura (em K). (D) Relação entre T e  $D_P$ . .... 107

Figura 65: Difrátograma de raios-X das amostras obtidas através da mistura mecânica de óxidos comerciais. Amostras e cartas utilizadas na análise de fases: 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 4% $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 04-016-1843;  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ : 04-005-4313), 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 3% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Er}_2\text{O}_3$  ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 04-010-3292;  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ : 04-001-2438) é mostrada em vermelho, e 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 3% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Tm}_2\text{O}_3$  ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 04-010-3292;  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ : 04-005-4313;  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ : 04-015-0574). ..... 108

Figura 66: (A) Perfil de emissão sob excitação em 980 nm, para a amostra 96%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 3%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  obtido em função da densidade de potência de excitação ( $D_P$ ) nas condições ambientes. Inserção: fotografia da amostra perante excitação em 980 nm e  $165 \text{ W cm}^{-2}$ . (B) Log-log para a intensidade integrada para emissão caracterizada por espectro contínuo versus a  $D_P$ . Linha pontilhada representa o ajuste linear para relação, com coeficiente angular igual a  $7,1 \pm 0,7$  e  $R^2 > 0,92$ . (C) Ajuste de Planck para o perfil de emissão para a amostra 96%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 3%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  obtido perante diferentes  $D_P$ . Valores obtidos pelo ajuste da curva de Planck para temperatura (em K). (D) Relação entre a temperatura determinada pela curva de Planck versus a  $D_P$ . ..... 109

Figura 67: (A) Perfil de emissão sob excitação em 980 nm e condições ambientes, para a amostra 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 3% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Er}_2\text{O}_3$  em função da densidade de potência ( $D_P$ ).

Fotografias da amostra perante o aumento da  $D_P$  (5,7; 13,8; 47,7; 110; 173 W cm<sup>-2</sup>). (B) Relação log-log entre as intensidades integradas para as transições  $I_H$ ,  $I_S$  e  $I_F$  e a  $D_P$ . As linhas tracejadas mostram a regressão linear com os referentes ajustes. (C) Ajuste do espectro de emissão de luz branca a curva de Planck. (D) Relação entre a intensidade integrada da emissão de luz branca (300 a 750 nm) com a  $D_P$ . Linha pontilhada representa o ajuste linear para relação, com coeficiente angular igual a  $16 \pm 1$  e  $R^2 > 0,98$ . (E) Relação entre a temperatura determinada pela curva de Planck versus a  $D_P$ . (F) Perfil de emissão para 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido perante excitação em 980 nm a temperatura e pressão ambiente. As transições correspondentes ao Er<sup>3+</sup> no NIR foram assinadas, destaca-se o efeito de auto-absorção para o Er<sup>3+</sup>. A comparação entre a intensidade de emissão no visível e no NIR não é possível porque dois detectores distintos foram usados.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 110 |
| Figura 68: Perfil de transmitância dos filtros (A) FESH0750; (B) FESH0850; (C) FELH1000. Espectros disponibilizados pelo fabricante. <sup>250</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 113 |
| Figura 69: Perfil de transmitância dos filtros (A) NE02B-B; (B) NE05B-B; (C) NE10B-B. Espectros disponibilizados pelo fabricante. <sup>250</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 113 |
| Figura 70: (A) Ilustração do esquema experimental utilizado para medida da potência de saída do laser. Filtro de densidade neutra utilizado: NE50B-B filters, Thorlabs. (B) Ilustração do esquema experimental utilizado para medida da área do spot do CCD: BC106N-VIS/M; Thorlabs. Filtro de densidade neutra utilizado: NE50B-B, Thorlabs. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 114 |
| Figura 71: (A) Relação entre a potência medida com o medidor de potência ( $P_M$ ) e a densidade de potência para o CrystaLaser 980 nm. Para determinação da densidade de potência reportada neste trabalho foi utilizado o modelo 1/e. (B) Imagem do feixe de saída do laser segundo diferentes modelos. (C) Dados obtidos pela CCD para Potência de saída do laser igual a 3,2 W e leitura da Potência real igual a 1,8 W. (A) Conversão do perfil de saída do laser em imagem.....                                                                                                                                                                                                                                                    | 115 |
| Figura 72: Relação entre a potência de saída do laser ( $P_{Laser}$ ) e a potência medida pelo power meter ( $P_{Medida}$ ). A equação apresentada corresponde a equação de ajuste para relação entre a potência de saída do laser ( $P_{Laser}$ ) e a potência medida pelo power meter ( $P_{Medida}$ ). Relação entre a potência medida com o medidor de potência ( $P_{Medida}$ ) e a densidade de potência para o CrystaLaser 980 nm. Para determinação da densidade de potência reportada neste trabalho foi utilizado o modelo 1/e. A equação apresentada corresponde a equação de ajuste para relação entre a potência medida com o medidor de potência ( $P_{Medida}$ ) e a densidade de potência para o CrystaLaser 980 nm..... | 115 |
| Figura 73: (A) Perfil gaussiano do laser BrixX980 obtido pela CCD. (B) Relação entre a densidade de potência com potência do laser (medida pelo powermeter).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 116 |
| Figura 74: (A) Imagem obtida pela CCD. (B) Setup empregado para aquisição dos espectros com o Crystallaser808 que difere dos demais pela inserção de filtros de densidade neutra para modular a densidade de potência do laser. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 116 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1: Tipos de luminescência e suas aplicações. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 27  |
| Tabela 2: Valores das inclinações (n) resultantes do melhor ajuste (em um gráfico log-log) para $\log(I_{UC}) \propto n \times \log(D_P)$ , em que $I_{UC}$ é a intensidade integrada da transição correspondente e $D_P$ a densidade de potência do laser ( $W\ cm^{-2}$ ), para <b>1</b> e <b>2</b> . São indicados os valores de pressão (p, bar) e temperatura (T, K) em que os espectros de emissão foram registrados. ....                                                      | 79  |
| Tabela 3: Comparação dos parâmetros de detecção de temperatura, faixa operacional ( $\Delta T$ ), potência do laser (P) ou densidade de potência do laser ( $D_P$ ), sensibilidade relativa máxima ( $S_m$ ), temperatura máxima correspondente ( $T_m$ ) e incerteza de temperatura ( $\delta T$ ), de $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$ amostras sob excitação em 980 nm. O desempenho termométrico foi determinado pela metodologia da razão de intensidade de fluorescência (FIR). .... | 84  |
| Tabela 4: Inclinações da dependência da intensidade integrada de emissão de luz branca, $I_{LB}$ , com a densidade de potência, $D_P$ , (em gráfico log-log) de <b>1</b> e <b>2</b> em pó e pastilhas em diferentes pressões e temperatura ambiente. Ajuste apresentado na Figura 52. ....                                                                                                                                                                                            | 90  |
| Tabela 5: Ajustando os resultados dos espectros de emissão de conversão ascendente contínua à expressão $A/[\lambda^5(e^{B/\lambda} - 1)]$ com $A = 3,72 \times 10^{-24}$ e $T = 0,014388/B$ para <b>2</b> (analisada sem compactação) sob excitação em 980 nm na pressão atmosférica. Ajuste apresentado na Figura 53. ....                                                                                                                                                          | 91  |
| Tabela 6: Idem à Tabela 5 para <b>1</b> (analisada sem compactação) na pressão atmosférica e $A = 1,51 \times 10^{-23}$ . Ajuste apresentado na Figura 53. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 92  |
| Tabela 7: Idem à Tabela 5 para <b>1</b> (pastilha) na pressão atmosférica e $A = 4,20 \times 10^{-21}$ . Ajuste apresentado na Figura 54. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 93  |
| Tabela 8: Idem à Tabela 5 para <b>1</b> (pastilha) a $7 \times 10^{-5}$ bar e $A = 7,08 \times 10^{-21}$ . Ajuste apresentado na Figura 54. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 93  |
| Tabela 9: Idem à Tabela 5 para <b>1</b> (pastilha) a $2 \times 10^{-5}$ bar e $A = 4,42 \times 10^{-21}$ . Ajuste apresentado na Figura 54. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 93  |
| Tabela 10: Inclinação para relação linear entre a temperatura calculada (através da Equação 46) com a densidade de potência de excitação laser ( $D_P$ ) para as amostras <b>1</b> e <b>2</b> em pó e pastilhas perante diferentes pressões apresentada na Figura 54D. ....                                                                                                                                                                                                           | 94  |
| Tabela 11: Tabela para as coordenadas do diagrama CIE dos espectros de emissão para 99% $Gd_2O_3$ : 1% $Er_2O_3$ , com o aumento da densidade de potência de excitação ( $D_P$ , $W\ cm^{-2}$ ) sob excitação em 980 nm, na temperatura e pressão ambiente. Espectros apresentados na Figura 60. ....                                                                                                                                                                                 | 103 |
| Tabela 12: Tabela para as coordenadas do diagrama CIE dos espectros de emissão do $(Gd_{0,99}Er_{0,01})_2O_3$ , não compactado, com o aumento da densidade de potência de excitação ( $D_P$ , $W\ cm^{-2}$ ) sob excitação em 980 nm, na temperatura e pressão ambiente. Espectros apresentados na Figura 61. ....                                                                                                                                                                    | 104 |
| Tabela 13: Tabela para as coordenadas do diagrama CIE dos espectros de emissão do $(Gd_{0,99}Er_{0,01})_2O_3$ , não compactado, com o aumento da densidade de potência de excitação ( $D_P$ , $W\ cm^{-2}$ ) sob excitação em 808 nm na temperatura e pressão ambiente. Espectros apresentados na Figura 62. ....                                                                                                                                                                     | 106 |
| Tabela 14: Idem à Tabela 5 para 96% $Gd_2O_3$ : 4% $Yb_2O_3$ , sob excitação em 980 nm, não compactado na pressão ambiente, e $A = 1,65 \times 10^{-23}$ (Ajuste mostrado na Figura 64). ...                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 107 |
| A composição de fases, estrutura cristalina, e a pureza das misturas mecânicas foram analisadas por DRX, em que se identificou a fase cúbica, típica ao $Gd_2O_3$ (Ia-3). A partir da                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| análise dos padrões (Figura 65) foram determinadas e quantificadas as fases presentes nas misturas mecânicas e apresentadas na Tabela 15. Como as quantidades dos óxidos $\text{Er}_2\text{O}_3$ e $\text{Tm}_2\text{O}_3$ foram $\sim 1\%$ em mol, nas respectivas amostras, a concentração destes deve estar abaixo do limite de detecção da análise de DRX e não foram quantificados pelo refinamento realizado. .... | 108 |
| Tabela 16: Amostras e quantificação de fases correspondente determinada pelo DRX e descritas no Apêndice B.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 108 |
| Tabela 17: Idem à Tabela 5 para 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 3% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sob excitação em 980 nm, não compactado na pressão ambiente, e $A = 1,80 \times 10^{-22}$ (ajuste mostrado na Figura 66).....                                                                                                                                                                    | 109 |
| Tabela 18: Idem à Tabela 5 para 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 3% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Er}_2\text{O}_3$ , sob excitação em 980 nm, não compactado na pressão ambiente, e $A = 1,01 \times 10^{-21}$ (ajuste mostrado na Figura 67).....                                                                                                                                                                    | 111 |

## ÍNDICE DAS ABREVIATURAS E SIGLAS

|        |                                                                                                       |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| APTE   | Adição de fóton por transferência de energia (do Inglês <i>addition photon energy transfer</i> )      |
| CCD    | do Inglês <i>Charge couple diodes</i>                                                                 |
| CIE    | Comissão Internacional de Iluminação (do Francês <i>Commission Internationale d'Éclairage</i> )       |
| CW     | Laser de onda contínua (do Inglês " <i>continuous wavelength</i> ")                                   |
| CTS    | Estado de transferência de carga (do Inglês " <i>state of charge transfer</i> ")                      |
| ETU    | Transferência por conversão ascendente de energia (do Inglês " <i>Energy Transfer Upconversion</i> ") |
| ATR    | Reflectância total atenuada (do Inglês " <i>Attenuated total reflectance</i> ")                       |
| DS     | luminescência (do Inglês <i>Down-Shifting</i> )                                                       |
| FACEPE | Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco                                     |
| ICCD   | do Inglês <i>International Centre of Diffraction Data</i>                                             |
| IUPAC  | do Inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>                                    |
| NIR    | Infravermelho próximo (do Inglês <i>Near Infrared</i> )                                               |
| P. A.  | Pureza analítica                                                                                      |
| PA     | Avalanche de fótons (do Inglês <i>Photon Avalanche</i> )                                              |
| QC     | Conversão descendente de energia (do Inglês <i>Quantum-cutting</i> )                                  |
| QR     | do Inglês " <i>Quick Response</i> "                                                                   |
| RGB    | Composição de cores vermelho-verde-azul (do Inglês <i>Red-Green-Blue</i> )                            |
| rpm    | Rotações por minuto                                                                                   |
| SHG    | Geração de segundo harmônico (do Inglês " <i>Second Harmonic Generation</i> ")                        |
| STPA   | Absorção simultânea de dois fótons                                                                    |
| TE     | Transferência de energia                                                                              |
| TEM    | Microscopia eletrônica de transmissão (do Inglês <i>Transmission electron microscopy</i> )            |
| TRs    | Terras raras                                                                                          |
| UC     | Conversão ascendente de energia (do Inglês <i>Up conversion</i> )                                     |
| UV     | Ultravioleta (região do espectro eletromagnético compreendida de 15 a 400 nm)                         |
| UVV    | Ultravioleta de vácuo (região do espectro eletromagnético compreendida de 1 a 15 nm)                  |
| Vis    | Visível (região do espectro eletromagnético compreendida de 400 a 700 nm)                             |

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS

|                               |                                                                              |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| $A_i$                         | Constante de emissão espontânea                                              |
| $A_{\text{Rad}}$              | Taxa de decaimento radiativo                                                 |
| $A_{\text{NRad}}$             | Taxa de decaimento não-radiativo                                             |
| $d$                           | Dimensão espacial típica associada ao gradiente de temperatura               |
| $\Delta$                      | Parâmetro termométrico                                                       |
| $\langle \varepsilon \rangle$ | Porosidade efetiva do material                                               |
| $\Delta E$                    | Separação de energia entre níveis eletrônicos                                |
| $E$                           | Energia do baricentro entre duas transições                                  |
| $\varepsilon_\lambda$         | Emissividade em comprimento de onda específico                               |
| $\langle \kappa \rangle$      | Condutividade térmica efetiva                                                |
| $\kappa_0$                    | Condutividade térmica a pressão e temperatura ambiente                       |
| $\kappa_d$                    | Condutividade térmica associada a distância entre o gradiente de temperatura |
| $\kappa_f$                    | Condutividade térmica do fluido                                              |
| $\kappa_s$                    | Condutividade térmica do sólido                                              |
| $\lambda_{\text{em}}$         | Comprimento de onda de emissão                                               |
| $\lambda_{\text{exc}}$        | Comprimento de onda de excitação                                             |
| $N_0$                         | Densidade populacional referente ao estado fundamental                       |
| $\rho_p$                      | Taxa de excitação                                                            |
| $P$                           | Potência                                                                     |
| $p$                           | Pressão                                                                      |
| $\sigma_i$                    | Seção de choque de absorção                                                  |
| $\sigma_{SB}$                 | Constante de Stefan-Boltzmann                                                |
| $\eta$                        | Eficiência quântica                                                          |
| $N_0$                         | Densidade populacional do estado fundamental                                 |
| $R^2$                         | Coefficiente de correlação                                                   |
| $\bar{T}$                     | Temperatura média                                                            |
| $\tau$                        | Tempo                                                                        |
| $\Phi$                        | Rendimento quântico                                                          |
| $W_i$                         | Taxa de transferência de energia                                             |

# CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO

## 1.1 Contexto e motivação

Uma das abordagens para gerar luz branca consiste em utilizar a dopagem/co-dopagem com íons de terras raras em matrizes compostas por óxidos,<sup>1,2</sup> fluoretos,<sup>3,4</sup> ou híbridos,<sup>5,6</sup> e é caracterizada por picos bem definidos. Os perfis de emissão, via conversão ascendente de energia (upconversion – UC) de energia, são influenciados pela composição da amostra, energia do fônon, energia de excitação e potência. Atualmente, a UC é considerada independente de vários fatores, como pressão (exceto para amostras que sofrem uma transição de fase quando a pressão aumenta/diminui),<sup>7</sup> condutividade térmica, porosidade, tamanho de partícula, ciclos de excitação ou tempo de excitação (desconsiderando transição estrutural e morfológica na presença de excitação do laser). Considera-se também que a temperatura influencia na conversão de energia apenas quando a UC envolve níveis acoplados termicamente.<sup>7</sup>

Em um tipo incomum de conversão ascendente de energia, a emissão de luz branca é caracterizada por banda larga ou espectro contínuo, sob excitação de laser infravermelho próximo, e tem sido relatada para diversos materiais como complexos organometálicos,<sup>8</sup> nanoestruturas híbridas orgânicas/inorgânicas,<sup>9</sup> nanotubos de carbono, grafeno,<sup>10</sup> e óxidos, com<sup>11,12</sup> ou sem íons dopantes (terras raras e/ou metais de transição).<sup>13,14</sup> A origem desta emissão de luz branca, caracterizada por espectro contínuo, ainda está em debate e diferentes processos têm sido propostos para descrevê-la, como por exemplo, o mecanismo de avalanche de fótons,<sup>15</sup> radiação/incandescência de corpo negro,<sup>16,17</sup> avalanche térmica,<sup>18</sup> defeitos estruturais,<sup>19,20</sup> ou ainda efeitos de transferência de carga.<sup>21,22</sup> Este fenômeno de emissão de luz branca depende de vários fatores como comprimento de onda de excitação, densidade de potência da fonte de excitação, composição química, concentração de íons dopante/co-dopante, bandgap do material, energias de fônons, coeficiente de absorção, condutividade térmica do material, tamanho da partícula, ciclos de excitação, tempo de excitação, e pressão. No entanto, não há nenhum estudo que descreva o impacto desses efeitos sobre o fenômeno da referida emissão que tem sido aplicada em termometria de luminescência;<sup>23</sup> detecção de pressão a partir de interdependências pressão-temperatura;<sup>23,24</sup> dispositivos de amplo ganho com guia de ondas integrado;<sup>13</sup> iluminação de estado sólido de alto desempenho e baixo consumo de energia;<sup>8,25</sup> aumento da eficiência de painéis solares,<sup>26</sup> e dispositivos optoeletrônicos.<sup>10</sup> Portanto, é importante entender a natureza dessa emissão para que materiais, processos e potenciais funcionalidades de alto desempenho possam ser desenvolvidos.

Esta tese foi impulsionada pelo crescente interesse na compreensão e aplicação da emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo com foco nos seguintes objetivos:

- Descrever o mecanismo que promove a emissão.
- Estudar a relação da emissão com a composição das amostras, bandgap do material, energias de fônons, coeficiente de absorção, condutividade térmica do material, distribuição e tamanho da partícula.
- Caracterizar a emissão com relação as condições de excitação: comprimento de onda, ciclos e tempo de excitação.
- Analisar a emissão em função da temperatura, umidade e pressão.

## 1.2 Organização da tese

Este texto está dividido em 7 Capítulos, cujo primeiro capítulo é esta apresentação, o CAPÍTULO 2 – EMISSÃO DE LUZ CARACTERIZADA POR ESPECTRO DISCRETO POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA apresenta um referencial teórico sobre emissão caracterizada por espectro discreto por conversão ascendente de energia em íons lantanídeos. O

foco do CAPÍTULO 3 – EMISSÃO DE LUZ POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA CARACTERIZADA POR ESPECTRO CONTÍNUO SOB EXCITAÇÃO NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO é apresentar uma revisão de literatura sobre a emissão de luz por conversão ascendente de energia caracterizada por espectro contínuo sob excitação no infravermelho próximo.

O CAPÍTULO 4 – CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA CARACTERIZADA POR ESPECTRO DISCRETO NOS SISTEMAS 89%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 10%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  discute Conversão ascendente de energia por espectro discreto em uma mistura mecânica e um óxido co-dopado. No CAPÍTULO 5 – CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA CARACTERIZADA POR ESPECTRO CONTÍNUO NOS SISTEMAS 89%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 10%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  apresenta a caracterização para emissão de luz branca de espectro contínuo em uma mistura mecânica e um óxido co-dopado. Por fim, o CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS apresenta as Considerações finais e Perspectivas para a pesquisa reportada nesta tese.

## CAPÍTULO 2 – EMISSÃO DE LUZ CARACTERIZADA POR ESPECTRO DISCRETO POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA

### 2.1 Aspectos gerais sobre a emissão de luz

O termo luminescência corresponde aos processos que envolvem emissão espontânea de radiação de uma espécie eletrônica ou vibracionalmente excitada que não está em equilíbrio térmico.<sup>27</sup> As várias e específicas formas de excitação da matéria implicam em diversos mecanismos de luminescência aos quais envolvem níveis de energia quantizados,<sup>28</sup> como por exemplo a fotoluminescência, termoluminescência, eletroluminescência, catodoluminescência, como disposto na Tabela 1 que apresenta potenciais aplicações para os diferentes tipos de luminescência.

Tabela 1: Tipos de luminescência e suas aplicações.

| Forma de excitação                                                              | Luminescência                              | Aplicações e suas respectivas referências                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Fótons</b><br>(VUV /UV/Visível/IR)                                           | Fotoluminescência                          | Termômetro luminescente ratiométrico, <sup>29</sup> <i>quick response codes</i> , <sup>30</sup> sensores de pressão ou temperatura, <sup>31</sup> componente em esquemas de modulação de amplitude, <sup>32</sup> iluminação em estado sólido, <sup>33</sup> comunicações via luz visível, <sup>34</sup> concentradores solares, <sup>35,36</sup> biosensor <sup>37</sup> |
| <b>Calor/Aquecimento</b>                                                        | Termoluminescência                         | Dosimetria de radiação, proteção do meio ambiente <sup>38</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Campo elétrico</b>                                                           | Eletroluminescência                        | Janelas inteligentes, <sup>39</sup> diodos emissores de luz multifuncionais <sup>40</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Elétrons</b>                                                                 | Catodoluminescência                        | Aplicações optoeletrônicas, <sup>41</sup> tubo de raios catódicos (CRT) <sup>42</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>Raios-X, <math>\alpha</math>, <math>\beta</math>, ou <math>\gamma</math></b> | Radioluminescência                         | Diagnóstico ou aplicações terapêuticas <sup>43</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Energia mecânica/Atrito</b>                                                  | Mecanoluminescência/<br>Triboluminescência | Sensores de tensão, rachadura e impacto <sup>44</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>Ondas sonoras</b>                                                            | Sonoluminescência                          | Terapia “sonodinâmica”, <sup>45</sup> potencial no tratamento de água (inativação de patógenos mais comuns na água) <sup>46</sup>                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Reações químicas/<br/>Íons/Partículas</b>                                    | Quimioluminescência/<br>Bioluminescência   | Imageamento de células in vivo, <sup>47</sup> monitoramento de processos celulares, testes de suscetibilidade antimicrobiana e detecção de contaminação bacteriana de superfícies ambientais <sup>48</sup>                                                                                                                                                                |

A luminescência abrange diferentes processos: fluorescência e a fosforescência. A fluorescência refere-se às transições eletrônicas entre estados com a mesma multiplicidade de spin, enquanto a fosforescência refere-se às transições com diferentes estados de spin eletrônico.<sup>49</sup> As transições de fluorescência e fosforescência podem terminar em qualquer um dos níveis vibracionais e não apenas no estado fundamental.<sup>49</sup>

Componentes que geram luminescência são chamados de materiais luminescentes, fósforos ou luminóforos.<sup>50</sup> Eles estão distribuídos em sistemas orgânicos,<sup>31</sup> inorgânicos (cerâmicas,<sup>51</sup> ou pontos quânticos<sup>52</sup> (do Inglês *quantum dots*, por exemplo) e compostos híbridos orgânicos e

inorgânicos.<sup>34,53,5</sup> Luminóforos constituídos por compostos orgânicos apresentam limitações, como por exemplo, baixa estabilidade térmica, e fotodegradação. Luminóforos inorgânicos apresentam vantagens adicionais como brilho elevado, estabilidade térmica e baixa toxicidade. Dentre as desvantagens estão os pequenos deslocamentos de Stokes/anti-Stokes, que podem implicar em auto absorção, elevadas energias de fônons ( $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  considerando vidros fosfatos, e a depender da composição do material).<sup>54</sup> Estes fatores têm influência direta na eficiência de transferência de energia e/ou emissão radiativa dos sistemas.

Os luminóforos inorgânicos baseados em lantanídeos, como por exemplo vitrocerâmicas,<sup>55</sup> aluminatos do dopados<sup>56</sup> e co-dopados,<sup>51</sup> vanadatos,<sup>57,58</sup> são conhecidos por suas excelentes propriedades ópticas, como alto brilho,<sup>51,58</sup> comprimento de onda de emissão ajustável desde o UV ao NIR,<sup>59</sup> elevado tempo de vida ( $> 10^{-4} \text{ s}$ ),<sup>60</sup> excitação de baixo custo energético,<sup>55</sup> emissões estreitas (largura a meia altura com aproximadamente 1 nm), elevados valores de rendimentos quânticos de emissão (até a 0,9).<sup>61</sup> Estas características tornam os materiais com íons lantanídeos interessantes para elaboração de materiais luminescentes.

## 2.2 Estrutura eletrônica dos íons lantanídeos

Os lantanídeos exibem propriedades ópticas interessantes em seus estados iônicos divalentes e tetravalentes. Neste trabalho, apenas os íons trivalentes serão estudados, portanto, o termo 'íon' se refere apenas ao 'íon trivalente'. Com exceção do  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ , todos os lantanídeos trivalentes apresentam transições f-f e suas linhas de emissão f-f cobrem o espectro do ultravioleta ( $\text{Gd}^{3+}$ ) passando pela região do visível ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ) e chegando até a região do infravermelho próximo ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ).<sup>62,63</sup> Os terras raras (TRs) correspondem aos elementos químicos lantanídeos, aos quais se somam o ítrio e o escândio.<sup>64</sup>

No contexto da Química, e da estrutura eletrônica dos íons lantanídeos, um aspecto único é o efeito de blindagem sofrido pelos elétrons em orbitais 4f. Devido a maior expansão radial das subcamadas  $5s^2 5p^6$ , os orbitais da valência 4f tornam-se "orbitais internos",<sup>62</sup> como mostrado pela relação da função de distribuição radial com a distância do núcleo, para o íon  $\text{Gd}^{3+}$ . Este mesmo comportamento é observado para todos os demais Ln, como mostrado na Figura 1.

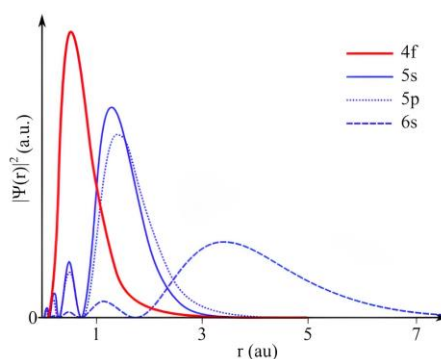


Figura 1: Distribuição de densidade de probabilidade para elétrons em diferentes camadas ( $|\Psi(r)|^2$ ) representada no eixo das ordenadas, em função da distância ao núcleo ( $r$ ) representada no eixo das abcissas. O diagrama representa o íon  $\text{Gd}^{3+}$ , entretanto, é qualitativamente válido para os demais íons terras raras. Imagem adaptada.<sup>65,66</sup>

Devido ao efeito de blindagem, os orbitais 4f, praticamente, não participam da ligação química que envolve os lantanídeos, e as ligações químicas envolvendo os íons lantanídeos apresentam caráter predominantemente iônico. Portanto, para transições 4f-4f, as distâncias internucleares no estado fundamental permanecem quase as mesmas no estado excitado, o que implica em linhas de

emissão estreitas e bem definidas.<sup>62</sup> Os íons terras raras têm uma estrutura de nível de energia bem rica, como mostrado na Figura 2, que permite a observação de diferentes processos de luminescência: luminescência deslocada para menores energias, ou apenas luminescência (*down-shifting*, DS), conversão descendente de energia (*quantum-cutting*, QC), e conversão ascendente de energia (*upconversion*, UC).<sup>67</sup> Estes processos estão ilustrados na Figura 3.

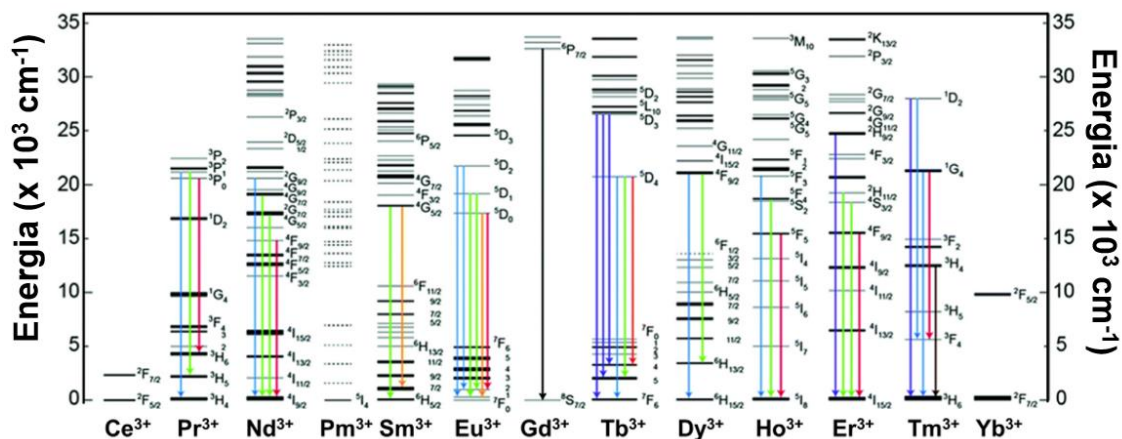


Figura 2: Diagrama de níveis de energia de íons  $\text{Ln}^{3+}$  comumente utilizados em luminescência com os valores dispostos de acordo com os trabalhos de Carnall et al.<sup>68</sup> para complexos com íons  $\text{Ln}^{3+}$  em meio aquoso. Em destaque estão as transições radiativas correspondentes às emissões típicas de cada íon. Imagem adaptada.<sup>69</sup>

Para caracterizar estes processos, quantitativamente, são empregados o tempo de vida, a eficiência quântica de emissão e o rendimento quântico. O tempo de vida de decaimento radiativo ( $\tau_{\text{Rad}}$ ) para um dado estado excitado  $f^N \Psi' J'$  é obtido pelo inverso da probabilidade de transição radiativa total  $A_T$ , que é a soma de todas as taxas de decaimento radiativo possíveis do estado  $J'$  para níveis de menor energia ( $J$ ).<sup>70</sup> O  $\tau_{\text{Rad}}$  é dado pela Equação 1 em que  $\sum_J A_{J' \rightarrow J}$  corresponde a soma da probabilidade de transição radiativa (também chamada por taxa de emissão espontânea de Einstein).

$$\tau_{\text{Rad}} = \frac{1}{A_T} = \frac{1}{\sum_J A_{J' \rightarrow J}} \quad \text{Equação 1}$$

A eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ) de um determinado nível excitado  $J'$  é dada pela razão entre a taxa de decaimento radiativo e a taxa de decaimento total, que também inclui todos os outros processos que contribuem para o despopulação do nível  $J'$ , através do decaimento não radiativos e processos de transferência de energia.<sup>70</sup> A  $\eta$  refere-se à energia e não ao número de fótons envolvidos em um processo. Considerando o tempo de vida radiativo (descrito na Equação 1) e o tempo de vida experimental ( $\tau_{\text{Exp}}$ ), a eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ) é calculada pela Equação 2:

$$\eta = \frac{\tau_{\text{Exp}}}{\tau_{\text{Rad}}} \quad \text{Equação 2}$$

O rendimento quântico (integral), representado por  $\Phi(\lambda)$ , comumente, é descrito pela razão entre o número de fótons emitidos e número de fótons absorvidos (Equação 3)<sup>71,72</sup> em que  $\lambda_{\text{ex}}$  e  $\lambda_{\text{em}}$  representam os (intervalos de) comprimentos de excitação e de emissão, sendo que, em geral, somente  $\lambda_{\text{ex}}$  é reportado.  $\Phi(\lambda)$  pode ser usado para caracterizar processos fotofísicos como, por exemplo, cruzamento intersistema, luminescência, ejeção de elétrons no caso de fotomultiplicadores, ou reações fotoquímicas.<sup>71</sup>

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{número de fótons emitidos}}{\text{número de fótons absorvidos}}$$

*Equação 3*

A medição experimental de emissão e absorção fótons é executada, com precisão, em uma esfera de integração e uma configuração de detector calibrado.<sup>70</sup> Para amostras em pó, o rendimento quântico de emissão também pode ser determinado experimentalmente através das metodologias descritas por *Wrighton* e colaboradores<sup>73</sup> e *Brill et al.*<sup>74</sup> A Equação 4 apresenta a definição de *Wrighton et al.*, em que,  $A$  é a área correspondente ao espectro de emissão da amostra,  $R_{\text{Padrão}}$  e  $R_{\text{Amostra}}$  são a refletância difusa do padrão refletivo (designado como padrão) e da amostra, respectivamente. O padrão deve ter valores de refletância próximos a uma unidade (por exemplo, KBr, MgO e BaSO<sub>4</sub>).

$$\Phi(\lambda) = \frac{A}{R_{\text{Padrão}} + R_{\text{Amostra}}}$$

*Equação 4*

A luminescência deslocada para menores energias (*DS*) descreve o processo cujo emissor luminescente atua como um material de conversão de comprimento de onda, transformando os fótons de excitação (VUV/UV) em fótons de menor energia (Vis/IV).<sup>67</sup> Portanto, mesmo que o rendimento quântico seja de 100% (1 fóton produzido por fóton absorvido), a eficiência energética de emissão será menor que 100%, pois os fótons emitidos possuem menor energia (maior comprimento de onda).<sup>71</sup>

A conversão descendente de energia (*QC*, *DC*), é um processo que designa a absorção de um fóton (VUV/UV/visível) com emissão de dois (ou mais) fótons de menor energia (*NIR*) que o fóton absorvido, como mostrado na Figura 3. Este processo pode apresentar eficiência energética até 100%.<sup>67,75</sup> Este fenômeno foi observado de forma mais eficaz através do processo de transferência de energia entre diferentes conjuntos de íons terras raras.<sup>67</sup> A transferência de energia mais eficaz foi observada para o Gd<sup>3+</sup> (proveniente da matriz hospedeira) para diferentes íons TRs trivalentes, como Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, que atuam como dopantes/codopantes.<sup>67,76,77</sup>

O conceito de conversão ascendente de energia (*UC*) foi proposta pela primeira vez em 1959, quando foi chamado de "*quantum counter action*".<sup>78,79</sup> Este termo designa processos ópticos não lineares nos quais a absorção sequencial de dois ou mais fótons (*NIR*) leva ao  $\lambda_{\text{emissão}}$  menor que  $\lambda_{\text{excitação}}$  (Vis/IV),<sup>20</sup> o que caracteriza este processo como emissão anti-Stokes.<sup>3</sup> Como visualizado no esquema da Figura 3, este processo gera rendimento quântico menor ou igual que 50 %, enquanto a eficiência energética pode chegar a 100 %, devido ao número de fótons envolvidos no processo.

A conversão ascendente pode ser eficientemente promovida perante baixas densidades de potência<sup>79</sup> (~100 W cm<sup>-2</sup>), lasers de onda contínua (do Inglês continuum wavelength e representado por CW), lâmpadas padrão de xenônio ou halogênio, ou mesmo luz solar focalizada.<sup>80</sup> No estudo de UC são mencionados, geralmente, fósforos dopados/constituídos com íons de terras raras,<sup>79</sup> pois, estes proporcionam os mecanismos de conversão ascendente mais eficientes em materiais de estado sólido,<sup>20</sup> quando comparados a sistemas em solução devido aos efeitos de supressão da luminescência causados por mecanismos de transferência de energia não radiativos, além de apresentarem uma rica estrutura de níveis. O processo de conversão ascendente prossegue por diferentes mecanismos, e pode ser dividido em três classes. A nomenclatura destes mecanismos deriva da língua inglesa nomeadamente: efeito de adição de energia de fóton por transferência de energia (*addition photon energy transfer*, representado por APTÉ)<sup>81,82</sup> que foi posteriormente denominado por conversão ascendente de energia (*energy transfer upconversion*, cujo o acrônimo é ETU); a absorção em estado excitado (*excited-state absorption*, ESA); e o processo de avalanche de fótons (*photon avalanche*, PA).<sup>83,84,85</sup> Vale ressaltar que a expressão "conversão ascendente" é, algumas vezes, usada para descrever a consequência destes mecanismos, ou seja, a conversão

da radiação de longo comprimento de onda (menor energia) para menor comprimento de onda (maior energia), ou ainda, para um dado mecanismo específico.<sup>3</sup>

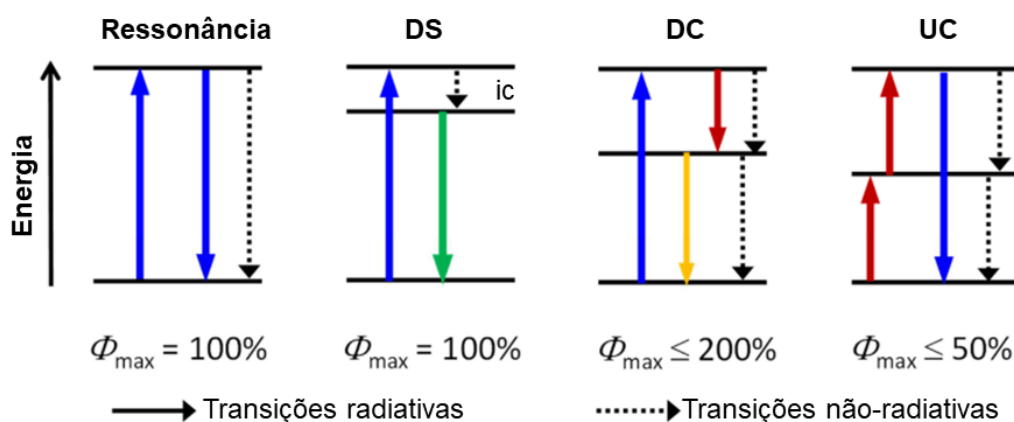
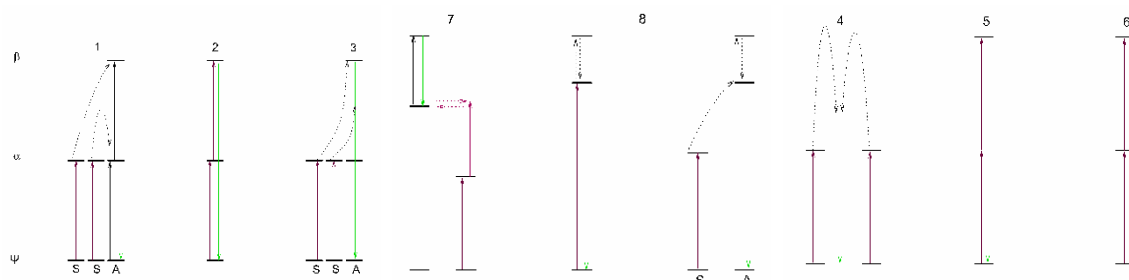


Figura 3: Representação esquemática simplificada para os processos em luminescência: emissão ressonante, luminescência deslocada para menores energias (DS), conversão descendente (DC) e conversão ascendente (UC). Os conversores DS absorvem um único fóton UV/azul de alta energia e o convertem em um fóton emitido de energia mais baixa. No DC, um único fóton de alta energia é convertido em dois (ou mais) fótons de baixa energia. Por outro lado, os materiais UC absorvem dois (ou mais) fótons de baixa energia e os convertem em um fóton de alta energia emitido.  $\Phi$  representa o rendimento quântico de emissão. O termo ic refere-se ao processo de conversão interna. Imagem adaptada.<sup>71</sup>

Para esclarecer a terminologia, uma comparação esquemática entre o efeito ETU e outros processos de conversão ascendente de 2 fótons, a saber: absorção em 2 etapas, sensibilização cooperativa, emissão cooperativa, geração de segundo harmônico (do Inglês *second harmonic generation*, SHG) e excitação de absorção de 2 fótons é apresentada na Figura 4. Uma vez que estamos lidando com processos não lineares, a eficiência usual, de cada mecanismo, geralmente definida em porcentagem, não tem significado porque depende linearmente da intensidade de excitação.<sup>82</sup> Na ETU, um fóton é absorvido pelo íon, mas a subsequente transferência de energia dos íons vizinhos resulta na população de um estado excitado do íon emissor, como representado pelo processo 1 na Figura 4. No caso da ESA, os íons emissores absorvem sequencialmente, pelo menos, dois fótons de energia adequada para atingir o nível de emissão, vide mecanismos 2 e 6 apresentados na Figura 4. A conversão ascendente de energia não corresponde à mesma ordem de aproximação dos processos de absorção/emissão cooperativos (mecanismos 6 e 4 da Figura 4, respectivamente). Estes últimos devem ser considerados apenas quando a ETU não pode ocorrer.<sup>82</sup>



*Figura 4: Representações esquemáticas dos diferentes processos de conversão ascendente envolvendo dois fótons. S= sensibilizador e A= ativador.  $\Psi$ = estado fundamental.  $\alpha$  e  $\beta$ = estados excitados representados por  $\alpha$  e  $\beta$ . Em vermelho= excitação, azul= emissão, verde= avalanche de fótons (neste a excitação não parte do estado fundamental). Preto= transferência de energia não radiativa representada em preto. Mecanismos indicados: 1= Transferência de energia ascendente; 2= Absorção em 2 etapas; 3= Sensibilização cooperativa; 4= Emissão cooperativa; 5= Geração do segundo harmônico; 6= Excitação simultânea por absorção de 2 fótons, 7= Avalanche de fótons, e 8= Conversão ascendente de energia com mecanismo assistido por fônons. Imagem adaptada.<sup>82,86</sup>*

Em contraste com GSA/ESA e GSA/ETU, o mecanismo de avalanche de fótons se distingue pelo modo de excitação (indireto) para popular o nível intermediário metaestável de longa duração (indicado por  $\alpha$  na Figura 4).<sup>87,88</sup> O mecanismo de avalanche de fótons (representado pelo mecanismo 7 na Figura 4) pode ocorrer, apenas se, a probabilidade de relaxamento cruzado for maior do que a taxa de relaxamento do nível excitado (para aqueles níveis localizados abaixo do estado excitado metaestável a ser populado).<sup>84</sup>

A ETU e a ESA não devem ser confundidas com outros dois processos não lineares: absorção simultânea de dois fótons (STP, processo 6 na Figura 4)<sup>89</sup> e geração de segundo harmônico (SHG, processo 5 na Figura 4), que é eficiente quando as fontes de excitação possuem densidade de potência suficientemente altas.<sup>3,90,91</sup> Outra abordagem usada para obter emissão de luminescência por conversão ascendente é baseada na aniquilação de tripleto.<sup>80</sup> Como este mecanismo é associado a sistemas com moléculas orgânicas está fora do escopo desta tese. Na Figura 4 estão representados os mecanismos GSA, ESA, e ETU, para o sistema  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ .

Até a presente data, o processo de conversão ascendente foi amplamente estudado em materiais compostos por matrizes, como fluoretos,<sup>92,93</sup> e outros halogenetos (cloretos, brometos e iodetos), óxidos,<sup>59</sup> vanadatos,<sup>94,58</sup> entre outros.<sup>80</sup> Os materiais hospedeiros ideais devem ter baixas energias de fônons de rede para minimizar a perda não-radiativa e maximizar a emissão radiativa. Isso ocorre porque a perda de energia não-radiativa requer a assistência dos fônons presentes na rede hospedeira. Os haleto pesados, como cloretos, brometos e iodetos, geralmente exibem as menores energias de fônons ( $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ ). No entanto, estas matrizes são higroscópicas e apresentam uso limitado. Os óxidos apresentam alta estabilidade química, e suas energias fonônicas são relativamente altas, geralmente maiores que  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Em comparação, os fluoretos geralmente exibem baixas energias de fônons ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ) e alta estabilidade química e, portanto, são frequentemente usados como matriz hospedeira para produção processos UC eficientes.<sup>80, 95</sup> Nos estudos UC são amplamente utilizados como íons emissores  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$ , porque estes íons apresentam estrutura eletrônica favorável para excitação através de etapas sucessivas de absorção de fótons e transferência de energia.<sup>96</sup> Para aumentar a eficiência do processo excitação/emissão são empregados os sensibilizadores. São utilizados como sensibilizadores o  $\text{Yb}^{3+}$ ,<sup>3</sup> e o  $\text{Nd}^{3+}$ .<sup>97</sup>

Em relação às várias aplicações, as nanopartículas por conversão ascendente de energia se beneficiam de suas propriedades únicas, em meio biológico, como: 1) elevada sensibilidade de detecção devido à falta do efeito de autofluorescência; 2) componentes com menor toxicidade em comparação com os pontos quânticos; 3) elevada profundidade de penetração nos tecidos biológicos; e 4) fotoestabilidade.<sup>80,3</sup> Estas características justificam a utilização de sistemas UC para terapia médica,<sup>80</sup> e para marcação biológica.<sup>3</sup> Dentre as aplicações dos emissores UC, ainda são reportados concentradores solares,<sup>26</sup> fontes de iluminação de estado sólido de última geração e alternativas à iluminação geral com lâmpada incandescente.<sup>20</sup>

### 2.3. Emissão de luz por conversão ascendente de energia caracterizada por espectro discreto

Uma característica importante para todos os processos tratados nesta seção (DS, QC e UC) os espectros de emissão são discretos, ou seja, os espectros são constituídos por picos característicos dos íons lantanídeos que muito contrastam com os espectros de luminóforos orgânicos que são caracterizados por banda larga, como mostrado pelas bandas 1 a 4, como mostrado na Figura 5

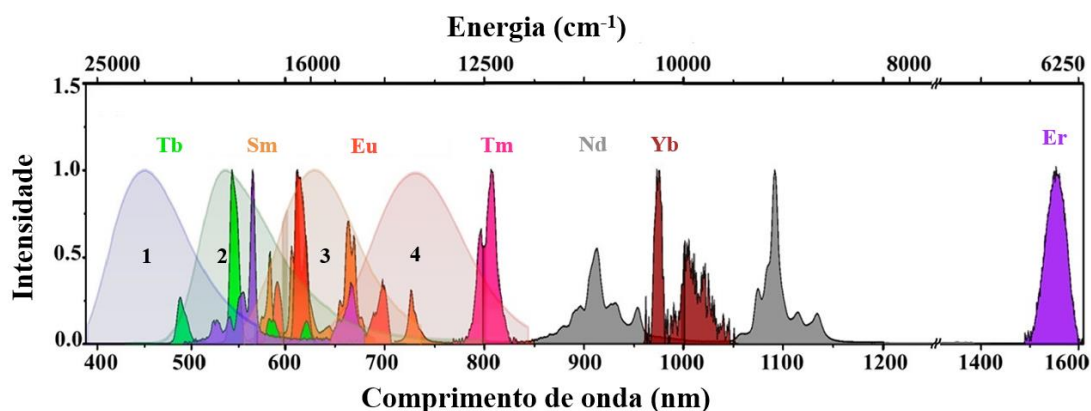


Figura 5: Espectros de emissão normalizados de diferentes  $\text{Ln}^{3+}$  em comparação com alguns fluoróforos orgânicos típicos, em que 1=tetrafenilbutadieno em ciclohexano, 2= cumarina 153 (C153), 3= 4-Dicianometileno-2-metil-6-p-dimetilaminoestiril-4H-pirano (DCM) e 4= perclorato de 2-[4-[4-(dimetilamino)fenil]-1,3-butadienil]-3-etil-nafto[2,1-d]tiazólio-estiril-7 (LDS750) em metanol. Os espectros de emissão de  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) foram obtidos a partir da análise das nanopartículas de  $\text{Ti}(\text{Ln})\text{O}_2$ , enquanto as bandas de emissão para  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  foram obtidas no estudo das nanopartículas de  $\text{Zn}(\text{Eu})\text{S}$  e  $\text{Zn}(\text{Tb})\text{S}$ , respectivamente. Imagem adaptada.<sup>98</sup>

Os processos anti-Stokes até 1965, envolviam energias menores que  $k_B T$  (em que  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura) e estavam ligados à população térmica dos estados de excitados, como por exemplo, as emissões de fluorescência das chamadas “bandas térmicas”, da mesma maneira que, para as “bandas anti-Stokes”, identificadas no efeito Raman.<sup>99</sup> Os processos de conversão ascendente foram iniciados a partir de uma ideia de Bloembergen em 1959,<sup>78</sup> que propunha o uso de íons de terras raras para tentar obter um *Infra Red Quantum Counter* (IRQC), que tem como objetivo detectar fótons IR contados através de absorção sequencial (ESA) utilizando um fotomultiplicador com sensibilidade de espectro visível.<sup>89</sup>

A partir do estudo, elaborado por François Auzel, em amostras vítreas co-dopadas com o par  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  em 1966,<sup>100</sup> e com par  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,<sup>101</sup> o efeito *Auzel* que teve forte e rápida repercussão na literatura,<sup>102,103</sup> e corresponde aos processos nomeados posteriormente por APTE/ETU. Este efeito descreve as transferências de energia entre dois íons RE, ambos estando, inicialmente, em seus estados excitados.<sup>100</sup> Esta perspectiva foi inovadora porque, até então, todas as transferências de energia entre íons RE eram consideradas como a transferência de energia a partir de um íon em estado excitado para um íon no estado fundamental.<sup>82,104</sup>

Dentre as principais aplicações da conversão ascendente de energia, podem ser citados os lasers,<sup>105</sup> detectores na região do IR/NIR,<sup>106</sup> sistemas de anti-falsificação e marcações de segurança,<sup>107</sup> geradores fotovoltaicos de alta eficiência.<sup>108</sup> Desde ~1998<sup>109</sup> o efeito Auzel tem sido amplamente explorado nos campos da biologia e medicina, especialmente em microscopia óptica,<sup>110</sup> localização celular,<sup>111</sup> terapia fotodinâmica,<sup>110</sup> e termometria.<sup>112,16</sup>

A *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) desenvolveu um sistema para atribuir a cada cor visível, por um ser humano, valores numéricos de abscissa e ordenada, dispostos nos chamados diagramas padrão de cromaticidade ou diagramas CIE.<sup>113</sup> A componente vetorial referente a cada cor (X corresponde ao vermelho, Y ao verde e Z ao azul) estão dispostas na Equação 5, Equação 6 e Equação 7, respectivamente, em que k é um fator de normalização, E(λ) corresponde a potência espectral relativa, e P(λ) é a refletância espectral. As funções de correspondência de cores, consoante cada componente, são indicadas por  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  e  $\bar{z}(\lambda)$ , foram definidas pelo CIE em intervalos de 1 nm em comprimentos de onda entre 360 e 830 nm.<sup>113</sup>

$$X = k \sum_{360\text{ nm}}^{830\text{ nm}} E(\lambda) \bar{x}(\lambda) P(\lambda) \quad \text{Equação 5}$$

$$Y = k \sum_{360\text{ nm}}^{830\text{ nm}} E(\lambda) \bar{y}(\lambda) P(\lambda) \quad \text{Equação 6}$$

$$Z = k \sum_{360\text{ nm}}^{830\text{ nm}} E(\lambda) \bar{z}(\lambda) P(\lambda) \quad \text{Equação 7}$$

Os dados coletados podem ser exibidos na forma de um gráfico, no qual cada cor é representada por um ponto no interior de um triângulo equilátero, e as coordenadas desse ponto são calculadas a partir da média ponderada das componentes vermelho, verde e azul, como disposto nas Equações 8 a 10, que correspondem aos vértices do triângulo disposto na Figura 6.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad \text{Equação 8}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad \text{Equação 9}$$

$$z = 1 - X - Y \quad \text{Equação 10}$$

Por meio dos diagramas CIE, pode-se fazer menção a uma cor por meio de suas coordenadas no diagrama apresentado na Figura 6.<sup>113</sup>

Na Figura 7 vemos a indicação da emissão de luz branca em um diagrama CIE que é resultante da soma no azul, verde e vermelho. A abordagem mais popular para gerar luz branca é utilizar a dopagem/co-dopagem de íons de terras raras em matrizes compostas por óxidos,<sup>1,2</sup> fluoretos,<sup>3,4</sup> ou compostos híbridos,<sup>5,6</sup> em que a emissão de luz branca é obtida pela combinação das diferentes cores de emissão. A emissão de luz branca anti-Stokes, para sistemas com íons lantanídeos, é caracterizada por picos finos e bem definidos,<sup>1</sup> como mostrado no espectro da Figura 7.

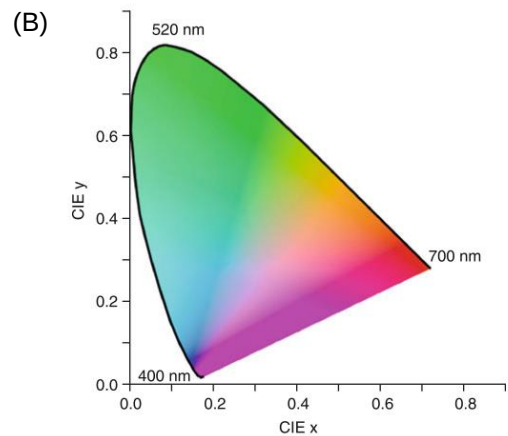
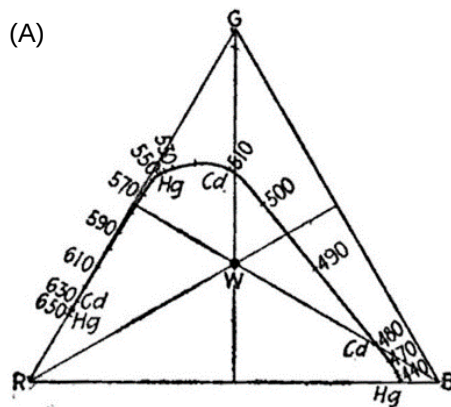


Figura 6: (A) Diagrama de relações para as cores de Maxwell (em 1855). Neste diagrama os eixos correspondem as cores: vermelho indicada por R (red); azul indicada por B (blue), e verde indicada por G (green). (B) Diagrama de cromaticidade da Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE, em-1931). Imagens adaptadas.<sup>113, 114</sup>

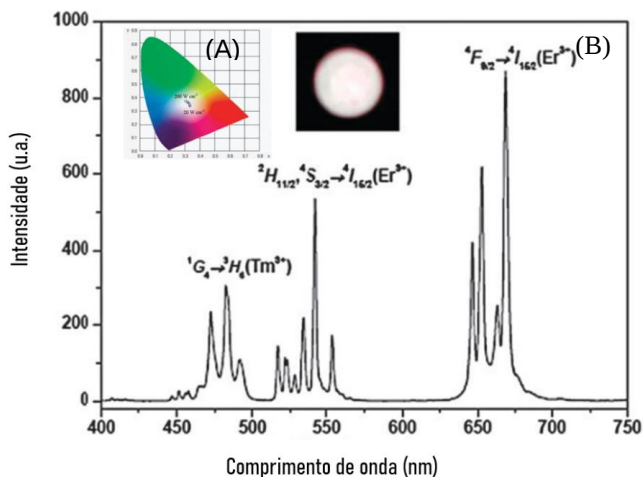


Figura 7: Exemplo de espectro de emissão UC, com emissão de luz branca, para  $Gd_2O_3$ : 10%  $Yb^{3+}$ , 1%  $Er^{3+}$ , 0.7%  $Tm^{3+}$  perante excitação em 980 nm a densidade de potência de  $20 W cm^{-2}$ . Inserções correspondem a (A) coordenadas de cor calculadas para emissão de cor branca perante variação da densidade de potência aplicada na excitação ( $20-200 W cm^{-2}$ ), (B) fotografia da amostra perante as condições de excitação do espectro apresentado. Imagem adaptada.<sup>1</sup>

As intensidades das emissões, via conversão ascendente de energia, são influenciadas pela composição da amostra (como natureza e concentração dos íons envolvidos), a energia de fônon, e a potência de excitação. Diminuir a concentração dos íons aumenta a distância entre os centros ópticos, e pode tornar a transferência de energia entre os íons mais improvável, diminuindo, assim, a intensidade das emissões. O relaxamento não-radiativo aumenta com as energias de fônons do sistema, portanto, materiais com energias de fônons mais baixas terão uma menor contribuição do relaxamento não-radiativo e uma menor intensidade associada a processos radiativos. A variação da potência de excitação influencia diretamente nas populações relativas dos diferentes níveis de energia, devido à dependência não linear de algumas taxas de transição e, portanto, altera, não linearmente, a intensidade da emissão em função da potência de excitação.<sup>115</sup> Este fato pode ser usado para identificar o mecanismo responsável pela excitação envolvido nos sistemas UC.

Para um processo de UC não saturado, a intensidade integrada de emissão ( $I$ ) é proporcional à enésima potência da intensidade de excitação (representada por  $P$ ), em que  $P$  pode ser representada em termos da potência de excitação ou a densidade de potência de excitação, e podem ser relacionadas de forma que:  $I \propto P^n$ , em que  $n$ , para certos intervalos de potência, correspondem ao número de fótons envolvidos na conversão ascendente de energia.<sup>116</sup> A Figura 8 mostra os gráficos logarítmicos duplos de  $I \propto P^n$  para matriz de  $Gd_2O_3$  dopada e co-dopada com  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e  $Tm^{3+}$ . Os valores de  $n$  reportados são típicos para emissão no azul ( $n \sim 3$ ),<sup>1</sup> verde ( $\sim 2$ ) e vermelho ( $\sim 2$ ).<sup>117</sup>

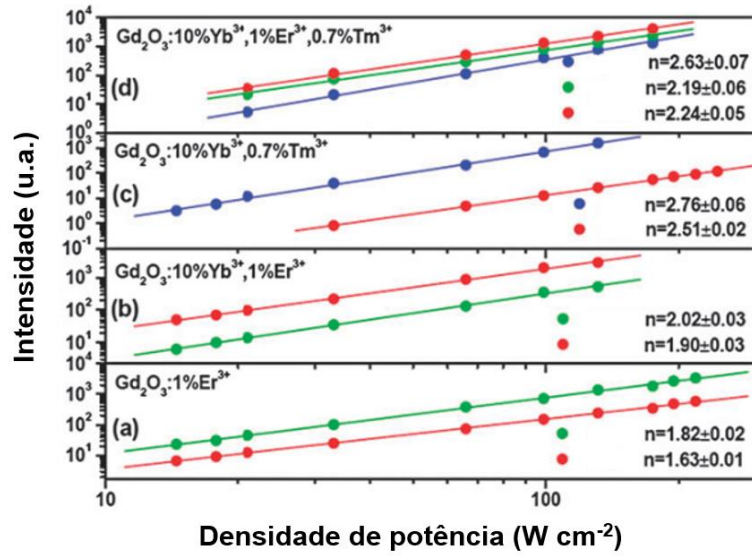


Figura 8: Relações log-log entre a intensidade de emissão versus densidade de potência de excitação em para nanotubos de (a)  $Gd_2O_3:1\% Er^{3+}$ , (b)  $Gd_2O_3:10\% Yb^{3+}, 1\% Er^{3+}$ , (c)  $Gd_2O_3:10\% Yb^{3+}, 0.7\% Tm^{3+}$ , e (d)  $Gd_2O_3:10\% Yb^{3+}, 1\% Er^{3+}, 0.7\% Tm^{3+}$ . Imagem adaptada. <sup>1</sup>

Em certas situações, o estudo das inclinações ( $n$ ), provenientes do ajuste linear do gráfico  $\log(I)$  versus  $\log(P)$ , permite distinguir entre os processos de conversão ascendente de transferência de energia (UC) e a absorção de estado excitado (ESA), bem como, identificar a competição entre decaimento linear (indicado por DS, na Figura 9) e via *upconversion*.<sup>115</sup> As estimativas para valores de  $n$ , para um dado processo, são determinadas a partir da resolução das equações de taxa de excitação. Os mecanismos de excitação em sistemas com vários estados excitados eletrônicos metaestáveis são, geralmente, bastante complexos. Além da excitação por absorção de estado fundamental (GSA), subsequente conversão ascendente por ESA e/ou ETU, e decaimento linear (DS) e relaxamento multifônico. A caracterização torna-se complicada pela presença de processos adicionais, como o relaxamento cruzado entre estados excitados, decaimento pelo processo avalanche, transferência de energia entre três íons ou entre impurezas presentes na amostra, bem como, oscilação do laser utilizado na excitação.<sup>115,118</sup> Outros fatores podem influenciar nas intensidades de luminescência, e dificultar a estimativa para relação  $I \propto P^n$ , como por exemplo, o perfil do laser utilizado na excitação apresentar perfil radial não uniforme (não-gaussiano), absorção de excitação longitudinal não uniforme, e pela distribuição de íons na rede hospedeira não homogênea.<sup>115</sup> Para simplificar a modelagem da relação das dinâmicas de população de cada estado com a potência de excitação existem algumas considerações:

- (1) A densidade populacional do estado fundamental é constante ( $N_0 \sim \text{cte}$ ).
- (2) O sistema é excitado em onda contínua pelo GSA.
- (3) As etapas de conversão ascendente entre estados excitados subsequentes ocorrem por ETU ou ESA.

(4) Os estados excitados têm tempos de vida  $\tau_i$ , em que o  $i$  designa o nível correspondente ao decaimento que ocorre com constantes de taxa  $A_i = \tau_i^{-1}$  para seu estado inferior mais próximo ou diretamente para o estado fundamental.<sup>115,118</sup>

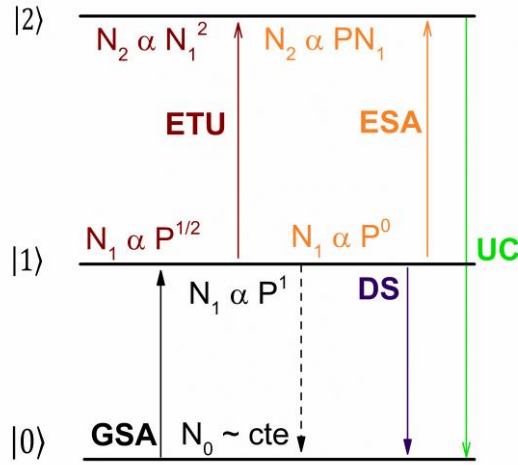


Figura 9: Esquema simples de três níveis,  $|0\rangle$  corresponde ao nível fundamental,  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$  são níveis excitados. para conversão ascendente de energia. Setas sólidas e tracejadas indicam o decaimento da população, de cada nível, de forma radiativa e não radiativa, respectivamente. São indicados os mecanismos de população e despopulação para cada nível, nomeadamente: GSA, ETU, ESA, decaimento linear, e emissão UC. Nas expressões estão apresentadas a dependência da densidade populacional  $N$  (de um dado nível) com a potência de excitação para as vias de depleção correspondentes. A dependência de  $N_2$  de  $N_1$ , em função da potência de excitação, são indicadas para os diferentes casos: ETU (em vermelho) e ESA (em laranja). Imagem adaptada. <sup>115</sup>

Supondo que o sistema seja excitado pelo GSA e a etapa de conversão ascendente seja alcançada por ETU, as equações de taxa que descrevem os mecanismos de excitação, correspondentes ao nível 1 e ao nível 2, (vide Figura 9) estão descritas na Equação 11 e Equação 12, respectivamente, em que  $\rho_p$  é a taxa de excitação,  $\sigma_i$  é a seção de choque de absorção,  $W_i$  é a taxa de transferência de energia e  $A_i$  é a constante de emissão espontânea.

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho_p \sigma_0 N_0 - 2W_1 N_1^2 - A_1 N_1 \quad \text{Equação 11}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = W_1 N_1^2 - A_2 N_2 \quad \text{Equação 12}$$

Considerando a condição de um estado estacionário:  $\frac{dN_2}{dt} = \frac{dN_3}{dt} \cong 0$ . E, portanto, a Equação 11 e a Equação 12 podem ser reescritas como as Equação 13 e Equação 14, respectivamente.

$$\rho_p \sigma_0 N_0 = 2W_1 N_1^2 + A_1 N_1 \quad \text{Equação 13}$$

$$W_1 N_1^2 = A_2 N_2 \quad \text{Equação 14}$$

Se o DS é o mecanismo dominante na despopulação do nível 1, pode-se negligenciar o termo ETU (ou seja,  $W_1 N_1^2 = 0$ ). Portanto, pode-se escrever a Equação 13 como

$$\rho_p \sigma_0 N_0 = A_1 N_1 \quad \text{Equação 15}$$

que sugere que,  $P \propto N_1$  pela Equação 15, pode-se escrever a relação  $N_2 \propto N_1^2 \propto P^2$ , que corresponde ao primeiro limite. Se o UC é o mecanismo majoritário na despopulação do nível 1, pode-se negligenciar o termo referente ao decaimento linear (ou seja,  $A_1 N_1 = 0$ ), que implica na Equação 16. Que resulta na relação  $N_1^2 \propto P$ , ou  $N_1 \propto P^{1/2}$ .

$$\rho_p \sigma_0 N_0 = 2W_1 N_1^2 \quad \text{Equação 16}$$

e resulta na relação  $N_1^2 \propto P$ , ou  $N_1 \propto P^{1/2}$ . Pela Equação 16 pode-se escrever a relação  $N_2 \propto N_1^2 \propto P$ , que corresponde ao segundo limite. Para potências de excitação intermediárias, existe competição entre os mecanismos de decaimento *DS* e *UC* e, conseqüentemente, as relações entre a intensidade de emissão (que é proporcional a  $N$ ) *versus* a potência de excitação estão entre os dois casos limites, como discutido em detalhes por Pollnau e colaboradores.<sup>115</sup> Supondo o ESA como mecanismo de conversão ascendente, ou seja, o processo ETU é substituído pelo processo ESA. As equações de taxa, neste caso, no regime estacionário, são:

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho_p \sigma_0 N_0 - \rho_p \sigma_1 N_1 - A_1 N_1 \rightarrow \rho_p \sigma_0 N_0 = \rho_p \sigma_1 N_1 + A_1 N_1 \quad \text{Equação 17}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \rho_p \sigma_1 N_1 - A_2 N_2 \rightarrow \rho_p \sigma_1 N_1 = A_2 N_2 \quad \text{Equação 18}$$

Se o decaimento linear é o mecanismo predominante na desativação do nível 1, desconsidera-se o termo ESA (ou seja,  $\rho_p \sigma_1 N_1 = 0$ ). Da Equação 17 pode-se extrair a relação  $N_1 \propto P$ , e pela Equação 18, concluímos que,  $P N_1 \propto N_2 \propto P^2$ . Se o ESA é o mecanismo majoritário no decaimento a partir do nível 1, pode-se anular o termo referente ao DS (ou seja,  $A_1 N_1 = 0$ ), como descrito na Equação 19. Que, juntamente com a Equação 18, resulta na relação  $N_2 \propto P N_1 \propto P$ .

$$\rho_p \sigma_0 N_0 = \rho_p \sigma_1 N_1 \rightarrow P \propto N_1 \quad \text{Equação 19}$$

As relações supracitadas mostram que, com o aumento da potência de excitação e a predominância do mecanismo UC, e a inclinação da intensidade de emissão muda da potência quadrática para linear, enquanto a emissão (excitada diretamente) muda do comportamento linear para menor que linear, com diferentes limites obtidos para mecanismos díspares (ETU e ESA). Este comportamento, deriva dos mecanismos competitivos de upconversion e *DS* para o decaimento a partir do estado de excitação intermediário (nível 1 representado na Figura 9), como discutido anteriormente.<sup>115,118</sup> Na prática, ETU e ESA podem ocorrer, simultaneamente, dependendo da concentração, e da força do oscilador, dos íons envolvidos no processo. A ideia pode ser generalizada a três e quatro fótons e, portanto, mudanças na inclinação de  $n \sim 4-3$  para  $n \sim 1$  podem ser explicadas de maneira semelhante.<sup>118</sup>

A emissão UC é independente de vários fatores, como por exemplo, da pressão (exceto para as amostras que sofrem transição de fase perante aumento/diminuição da pressão a qual o sistema está condicionado),<sup>7</sup> condutividade térmica, porosidade, tamanho de partícula, ciclos de excitação ou tempo de excitação (a considerar o tempo para estabilização do laser). A temperatura influencia na conversão ascendente de energia apenas quando a UC envolve níveis termicamente acoplados.<sup>7</sup> As intensidades das emissões, via conversão ascendente de energia, são influenciadas pela composição da amostra, energia de fônon, energia e potência de excitação. Diminuir a concentração dos íons aumenta a distância entre os centros ópticos, e pode tornar a transferência de energia entre os íons mais improvável, diminuindo, assim, a intensidade das emissões. O relaxamento não-radiativo é proporcional a energias de fônons do sistema, portanto, materiais com energias de fônons mais baixas terão uma menor contribuição do relaxamento não-radiativo e uma menor intensidade associada a processos radiativos. A variação da potência de excitação influencia diretamente nas populações relativas dos diferentes níveis de energia, devido à dependência não linear de algumas taxas de transição e, portanto, altera, não linearmente, a intensidade da emissão em função da potência de excitação.<sup>115</sup> Este fato pode ser usado para identificar o mecanismo responsável pela excitação envolvido nos sistemas UC.

## 2.4 Influência da pressão na conversão ascendente de energia caracterizada por espectro discreto

A definição de pressão é a força por unidade de área. A compressão dos materiais reduz as distâncias entre os íons/átomos, resultando em uma diminuição do volume da célula unitária,

enquanto o inverso pode ser entendido para a descompressão, que aumenta a distância entre os componentes da célula unitária.<sup>7</sup> Mudanças na pressão aplicada aos sistemas podem levar a uma transição de fase para as estruturas mais, ou menos, densas.<sup>119</sup> Vários trabalhos reportam o estudo da transição de fases consoante a pressão a qual foi submetida as amostras.<sup>120,121,122,123</sup> Como foi discutido anteriormente o desvio da tendência de deslocamento linear no diagrama CIE, na faixa de pressão de transição de fase, pode ser potencialmente usado para detectar as transições de fase em materiais.<sup>7,124</sup> As mudanças observadas podem, ou não, serem reversíveis, devido às deformações plásticas induzidas pela pressão, como transição de fase reversível ou irreversível, amorfização, formação de defeitos cristalinos etc.,<sup>7</sup> para além disto, o efeito da alta pressão causa separação nos níveis de energia dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ , devido ao aumento da força do campo cristalino ao qual o íon está submetido.<sup>125</sup> De forma geral, a influência da alta pressão leva a uma diminuição da intensidade da luminescência, devido ao aumento dos processos não-radiativos (como relaxamento cruzado e relaxamento multifônico) consoante a diminuição da distância entre os íons da rede cristalina,<sup>124</sup> como indicado pelas medidas do tempo de vida a partir do estado emissor em função da pressão.<sup>126,124</sup>

No estudo da relação entre a emissão por conversão ascendente de energia com a pressão, na Figura 10, vemos o perfil de emissão do  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{: Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  perante o aumento e diminuição da pressão. Observamos as linhas típicas da emissão do  $\text{Er}^{3+}$  com relevante modificação da emissão a partir do estado  $^4\text{F}_{9/2}$  mediante o aumento na pressão, enquanto as transições a partir dos níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ , continuam, praticamente, inalteradas. Esta relação pode ser vista também através das curvas de tempo de vida mediante os ciclos de pressão/descompressão. Sob o ciclo de baixa pressão vemos a diminuição do tempo de vida associado a emissão no vermelho, vide Figura 10B. Esta modificação espectral está associada a transição da fase cristalina cúbica para hexagonal, associada ao fluoreto de ítrio e sódio, co dopado com Yb e Er, como evidenciado pelo difratograma de raios-X (Figura 10C). A fase hexagonal favorece a desativação não-radiativa a partir do estado  $^4\text{F}_{9/2}$ , o que implica na diminuição do decaimento radiativo dos estados excitados.

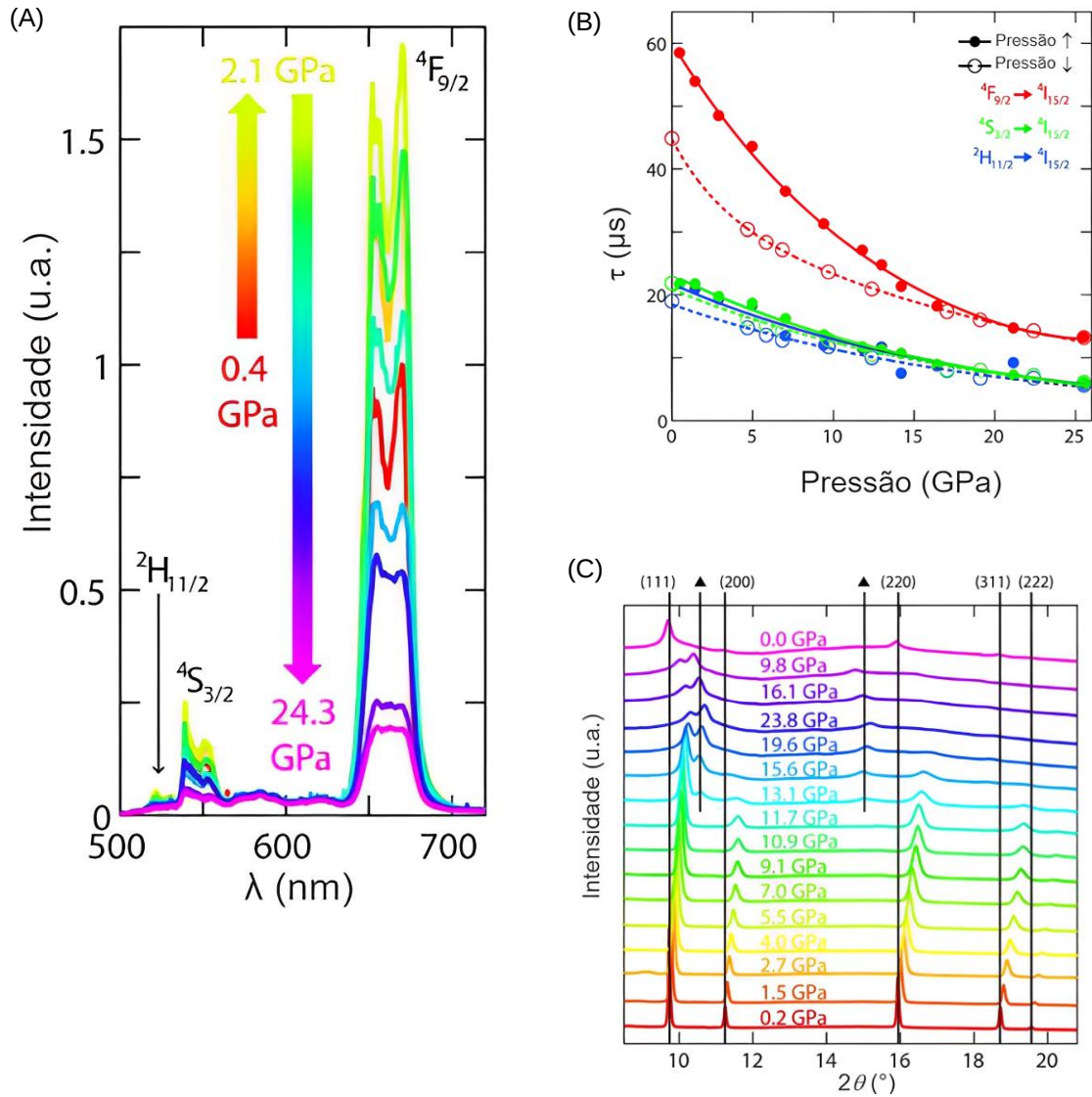


Figura 10: (A) Dependência da emissão UC de  $\alpha\text{-NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  sob excitação em 980 nm com o aumento da pressão. (B) Dependência do tempo de vida de emissão com o aumento da pressão (círculos sólidos) e diminuição da pressão (círculos abertos) para os estados emissores  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$ . (C) DRX em função do aumento da pressão. Reflexões de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  são indexados usando o padrão ICDD 013-7404, e os picos associados ao polimorfo identificados sob alta pressão são indicados com triângulos sólidos. Imagens adaptadas.<sup>126</sup>

Lis e colaboradores<sup>127</sup> reportam o deslocamento espectral da componente Stark no  $\text{Er}^{3+}$   $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , identificada em torno de 665 nm, em função da pressão, como mostrado na Figura 11. Em paralelo à manometria, monitorando a mudança da razão de intensidade das componentes  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  foi possível determinar a temperatura no sistema. Neste, a pressão influencia muito pouco a relação de bandas acopladas termicamente mencionadas, e assim, foi possível determinar os valores de temperatura local a qual o material atingiu sob alta pressão (8,4 GPa). No referido trabalho observa-se que, o aumento da pressão desloca o máximo referente a  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , enquanto a mesma não interfere na razão entre as transições  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ .

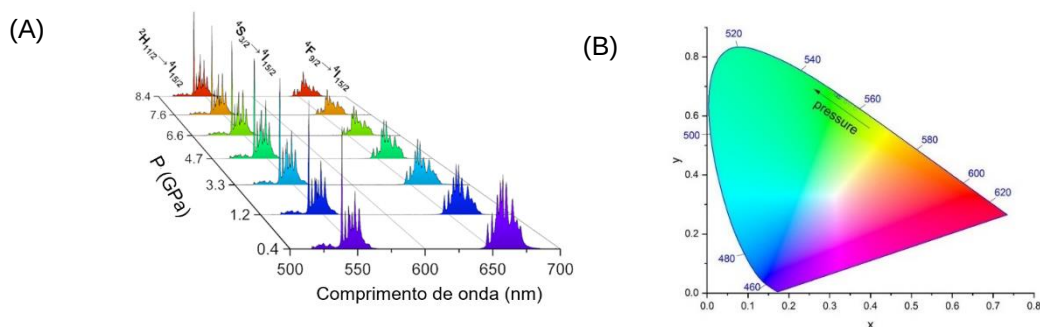


Figura 11: (A) Espectros de emissão de conversão ascendente do material  $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  medidos em diferentes valores de pressão. (B) Diagrama CIE 1931 do  $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ , calculado para diferentes valores de pressão;  $\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$ . Imagens adaptadas.<sup>127</sup>

Woźny et al.<sup>7</sup> discutem a migração cromática no  $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  com a pressão em ciclos de compressão e descompressão. O material apresenta emissão no verde sob condições ambientais, que se torna verde amarelada após compressão em alta pressão (até  $\approx 11 \text{ GPa}$ ). A intensidade da luminescência diminui com o aumento da pressão durante o processo de compressão, e a tendência inversa é observada para o ciclo de descompressão. Ainda foram observados a sobreposição, deslocamentos espectrais dos centróides e alargamento das bandas de emissão induzidas pela pressão nos espectros registrados, como mostrado na Figura 12.

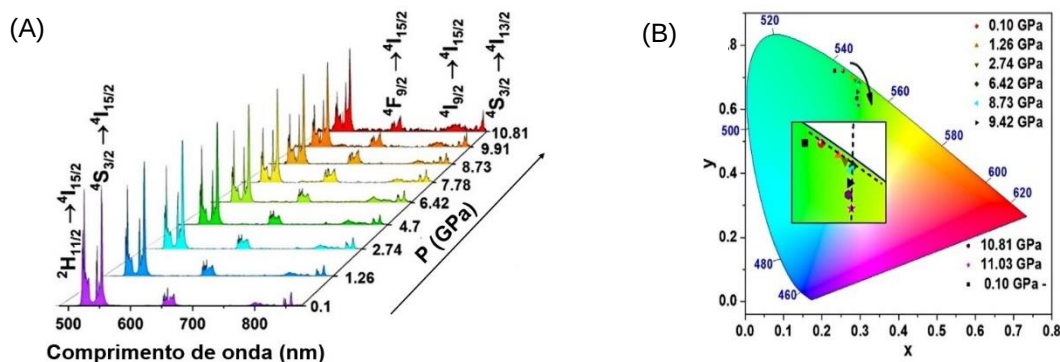


Figura 12: (A) Espectros de emissão, medidos na temperatura ambiente com  $\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$ , para  $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  em ciclo de compressão. (B) Diagrama CIE para a amostra de acordo com a pressão aplicada (a intersecção das linhas inseridas mostra o ponto de transformação de fase). Imagens adaptadas.<sup>7</sup>

Como discutido anteriormente, a aproximação entre os íons Yb-Er desfavorece a desativação radiativa no verde ( $2\text{H}_{11/2}, 4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ ), enquanto a  $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$  é favorecida. Com contínuo acréscimo da pressão os mecanismos de relação cruzada e relaxamento multifônico são favorecidos, o que explica a emissão majoritária no amarelo, como observado no espectro e no diagrama CIE mostrados na Figura 13. A mudança repentina e significativa nas razões das bandas vermelho/verde, bem como, desvios da tendência de deslocamento linear das coordenadas de cromaticidade no diagrama CIE em torno de  $\approx 8 \text{ GPa}$ , mostra claramente a influência da transição de fase nas propriedades de emissão por conversão ascendente de energia do material, sob condições de alta pressão.<sup>7</sup>

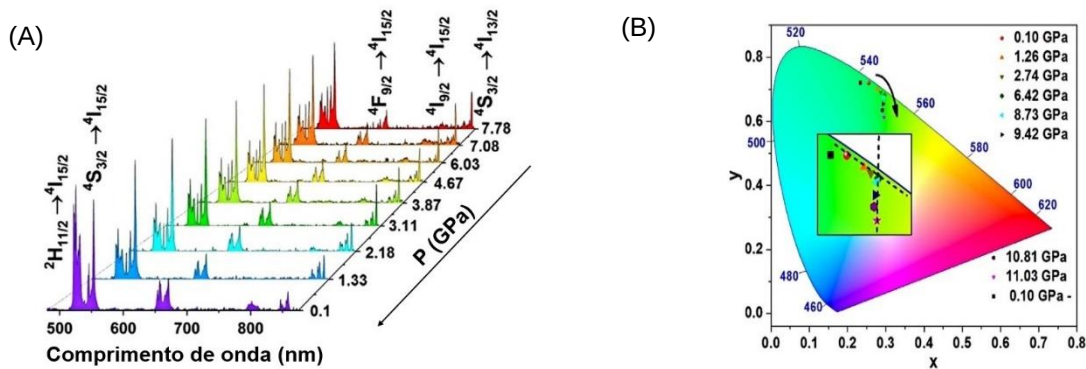


Figura 13: (A) Espectros de emissão, medidos na temperatura ambiente com  $\lambda_{ex} = 975$  nm, para  $YVO_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$  em ciclo de decompressão. (B) Diagrama CIE para a amostra de acordo com a pressão aplicada (a intersecção das linhas inseridas mostra o ponto de transformação de fase). Imagens adaptadas.<sup>7</sup>

A diminuição da pressão é um limitador para dissipação de calor, o que implica dizer que, a diminuição da pressão induz a uma elevação da temperatura local, e influencia a dinâmica de população dos níveis excitados. Um exemplo desta análise é o sensor de temperatura e de pressão, baseado na conversão ascendente observada pelo  $YPO_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$  no visível e no infravermelho próximo (NIR).<sup>24</sup> A detecção de vácuo baseia-se na conversão de um termômetro luminescente em sensor de pressão. Isso se deve ao efeito da conversão de luz em calor, que é aumentada sob condições de vácuo, devido ao efeito limitador da dissipação de calor, por convecção, e é manifestada como uma notável mudança na razão de intensidade das bandas termicamente acopladas do  $Er^{3+}$ , nomeadamente,  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  identificada em 525 nm, e a  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  em 550 nm, como pode ser visto na Figura 14. Para o sensoriamento do aumento de pressão, é utilizado o deslocamento da linha de emissão de  $Er^{3+}$  localizada no NIR, como detalhado na referência.<sup>24</sup>

O parâmetro termométrico ( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2} / ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) está diretamente relacionado com a temperatura local da amostra e apresenta valores muito mais elevados sob vácuo, em comparação com a pressão ambiente, vide Figura 14, devido ao efeito de supressão da convecção perante baixa pressão, o que induz a um maior aquecimento da amostra, como observado em sistemas, sem mudança de fase diante da modificação das condições de pressão e/ou temperatura a qual o sistema está condicionado.<sup>24,128</sup>

Na literatura são reportadas análises da luminescência envolvendo sistemas com  $Cr^{3+}$ ,<sup>129, 130</sup>  $Sm^{2+}$ ,<sup>131, 132</sup> ou  $Ce^{3+}$ ,<sup>133</sup> perante variação da pressão, em que são observados os deslocamentos de emissões típicas com o aumento da pressão, como por exemplo, para o  $Al_2O_3: Cr^{3+}$ ; com  $d\lambda/dP \approx 0,35$  nm  $GPa^{-1}$ ,<sup>129, 130</sup>  $SrB_4O_7: Sm^{2+}$  ( $d\lambda/dP \approx 0,25$  nm  $GPa^{-1}$ ),<sup>131, 132</sup>  $Ce^{3+}S\text{-}PF$   $d\lambda/dP \approx 0,28$  nm  $GPa^{-1}$ .<sup>133</sup> Entretanto, os processos envolvidos na luminescência correspondem ao *downconversion* ou *downshift*, e não a conversão ascendente que é o objeto de estudo desta tese.

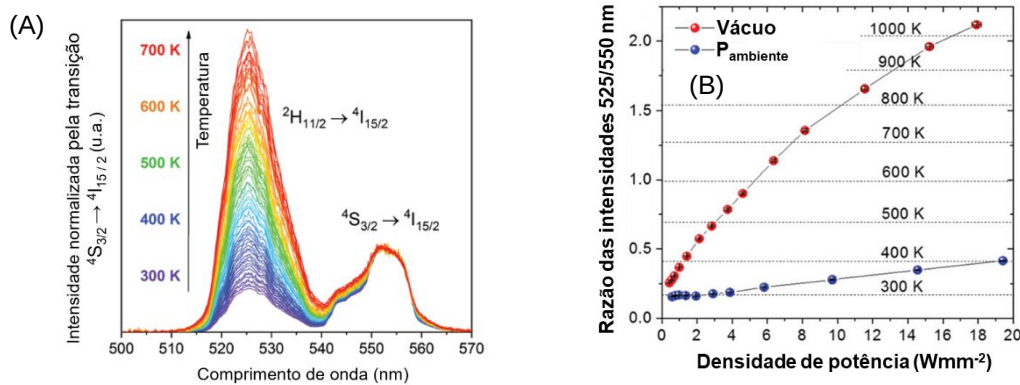


Figura 14: (A) Espectros de emissão UC normalizados pela  $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  para o  $YPO_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$ , medidos em função da potência de excitação ( $\lambda_{ex} = 975 \text{ nm}$ ) sob vácuo. Destaca-se o aumento da temperatura local calculada pela metodologia FIR. (B) Comparação entre as razões de intensidade de bandas de emissão do  $Er^{3+}$  525/550 nm sob vácuo (em vermelho) e na pressão ambiente (em azul), registradas em função da potência de excitação laser, e os valores de temperatura local correspondentes (linhas tracejadas). Imagens adaptadas.<sup>24</sup>

## 2.5 Influência da temperatura na conversão ascendente de energia caracterizada por espectro discreto

A temperatura ( $T$ ) é uma grandeza central em termodinâmica, na mecânica estatística e na ciência e tecnologia, sendo definida como a derivada parcial da energia interna  $U$  do sistema em relação à sua entropia  $S$ , em volume constante, ou seja,  $T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ .<sup>134</sup> Sempre que existir uma diferença de temperatura no meio ou entre os corpos, deve ocorrer transferência de calor,<sup>135</sup> possível através de três modos: condução, convecção e radiação. A condução é a transferência de calor quando há um gradiente de temperatura em um meio estacionário (sólido ou fluido), e ocorre sem que haja fluxo de matéria. A convecção refere-se à transferência de calor entre uma superfície qualquer e um fluido (gás ou líquido) em movimento, quando estiverem em temperaturas diferentes.<sup>136</sup> A radiação térmica se refere à transferência de energia através do espaço, independentemente da presença de matéria.<sup>136</sup> Isto porque todas as superfícies em temperatura finita emitem energia na forma de ondas eletromagnéticas e, assim, no caso da ausência de um meio intermediário, ocorre transferência líquida de calor através de radiação térmica entre superfícies que estejam em temperaturas diferentes.<sup>135,136</sup> Do ponto de vista microscópico, a temperatura está relacionada à energia cinética média das partículas que compõem o sistema e consiste em uma das variáveis físicas mais importantes que afetam a dinâmica e a viabilidade de praticamente todos os sistemas naturais e de engenharia.<sup>137</sup>

A temperatura pode influenciar na intensidade da luminescência através de diferentes maneiras, como por exemplo, o aumento da probabilidade dos mecanismos como relaxação cruzada bem como o decaimento por multifônon, para além do deslocamento da posição espectral da emissão, mudanças nas razões das intensidades integradas, modificação dos tempos de vida associado as transições ou alargamento das bandas de emissão devido ao aumento da taxa de decaimento não radiativo. Teoricamente, a intensidade de fluorescência de conversão ascendente pode ser expressa, como mostrado na Equação 20,

$$I_{UC} \propto I_P^n \propto \frac{W_{Radiativa}}{W_{Radiativa} + W_{Não\ radiativa}(T)} \quad \text{Equação 20}$$

em que  $I_{UC}$  é a intensidade de fluorescência da conversão ascendente de energia;  $I_P^n$  é a intensidade para potência de excitação;  $W_{Radiativa}$  é a taxa de transição radiativa, que não está relacionada à

temperatura;  $W_{\text{N\~ao radiativa}}(T)$  é a taxa de relaxação não radiativa multifônon (que depende da temperatura  $T$ );  $W_{\text{N\~ao radiativa}}(0\text{ K})$  é a taxa de relaxação não radiativa multifônon na temperatura zero absoluto (0 K), o expoente  $n$  corresponde aos fótons envolvidos no processo, como descrito por Hao e colaboradores.<sup>138</sup> A taxa de relaxação não radiativa multifônon  $W_{\text{N\~ao Radiativa}}(T)$  pode ser expressa pela Equação 21, em que  $\Delta E$  é a diferença de energia entre dois níveis de energia envolvidos na transição;  $E_{\text{f\~onon}}$  corresponde a energias de fônons da matriz a qual corresponde o sistema.<sup>138, 139</sup>

$$W_{\text{N\~ao radiativa}}(T) = W_{(0\text{ K})} \left[ 1 - e^{-\left(\frac{E_{\text{f\~onon}}}{k_B T}\right)} \right]^{\frac{-\Delta E}{E_{\text{f\~onon}}}} \quad \text{Equação 21}$$

Podemos concluir que, 1) à medida que a temperatura aumenta, o valor da  $W_{\text{Radiativa}}$  diminui enquanto existe um aumento da  $W_{\text{N\~ao Radiativa}}$ . Assim, quando a temperatura aumenta, a intensidade da luminescência diminui. 2) a taxa de relaxação não radiativa depende, pronunciadamente, da diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição. Como detalhado em trabalhos publicados,<sup>140, 141</sup> o efeito de aquecimento induzido pelo laser e a luminescência de conversão ascendente são efeitos essencialmente coexistentes e simultâneos.

A mudança de uma cor de emissão para outra, perante as mesmas condições de excitação, é usualmente estudada em função da concentração de um dopante e/ou co-dopante, exemplificada pela mudança de cor no  $\text{Gd}_2\text{O}_3: 0\text{-}15\% \text{ Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ , do vermelho para o verde, mediante a variação da concentração dos íons  $\text{Yb}^{3+}$ . Esta migração de cor, evidenciada através da conversão do espectro de emissão em pontos no diagrama de cromaticidade (Figura 15), pode ser compreendida através da análise do diagrama com os possíveis canais de transferência de energia entre o par  $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ .

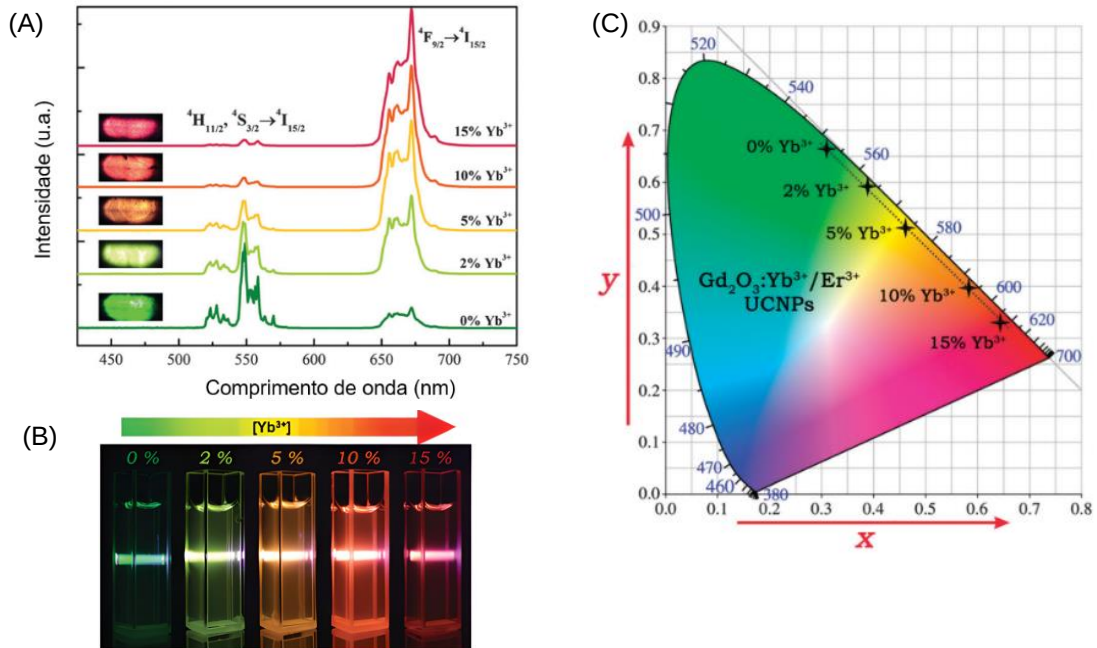


Figura 15: (A) Espectros de emissão UC na temperatura ambiente das nanopartículas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3: 0\text{-}15\% \text{ Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  sob excitação de 980 nm. (B) Imagens da emissão UC sob excitação em 980 nm das suspensões das nanopartículas  $\text{Gd}_2\text{O}_3: 0\text{-}15\% \text{ Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ . (C) Conversão dos espectros de emissão em pontos no diagrama de cromaticidade CIE mostrando as coordenadas de cor em função da concentração do  $\text{Yb}^{3+}$ . Imagens adaptadas.<sup>142</sup>

A Figura 16 ilustra diferentes processos: absorção no estado fundamental, absorção do estado excitado, conversão ascendente por transferência de energia, e a retrotransferência. Este

último processo é responsável pela despopulação dos estados emissores  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$  e é favorecido mediante o aumento da concentração dos íons  $Yb^{3+}$ .<sup>142</sup> Para além da mudança nas condições de excitação, ou composição da amostra analisada, a mudança de cor da emissão é acompanhada com a mudança na temperatura local, e esta mudança pode influenciar na emissão UC através de diferentes mecanismos, como discutido posteriormente.

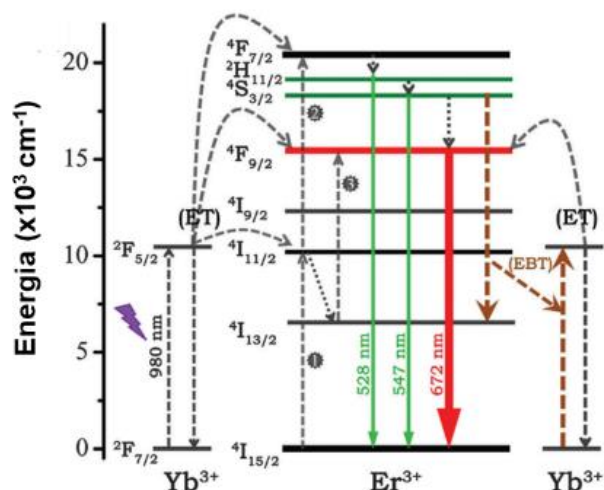


Figura 16: Diagrama de níveis de energia do  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$ , representando diferentes mecanismos de excitação e transferência de energia estão identificados na imagem, nomeadamente, 1: absorção no estado fundamental (GSA), relaxação cruzada (CR), 2: absorção no estado excitado (ESA) e 3: conversão ascendente de transferência de energia (ETU1, ETU2). EBT corresponde a retro-transferência de energia. Imagens adaptadas.<sup>142</sup>

O polimorfismo é uma característica dos materiais no estado sólido e está relacionado às diferentes possibilidades de empacotamento molecular durante a sua cristalização. Além do polimorfismo, outra característica presente nos sólidos é a modificação de fases cristalinas mediante a variação de pressão e/ou temperatura, pois, estes fatores deslocam a posição dos arranjos cristalinos e podem implicar na indução de defeitos, amorfização, e transição de fase cristalina. Os sesquióxidos de terras raras são conhecidos por existirem em cinco formas polimórficas, nomeadamente, duas formas hexagonais, uma monoclinica e duas cúbicas.<sup>120,143</sup> A existência de cada fase depende do raio iônico do RE que forma a estrutura cristalina, pressão, e a temperatura as quais o sistema está condicionado.<sup>120,121</sup> É bem estabelecido, na literatura, que a modificação no ambiente químico que envolve o íon terra rara implica na modificação dos espectros de emissão observados. Assim, podemos utilizar como indicativo de modificação da fase<sup>144</sup> a modificação do espectro de emissão obtido, como mostrado na Figura 17.

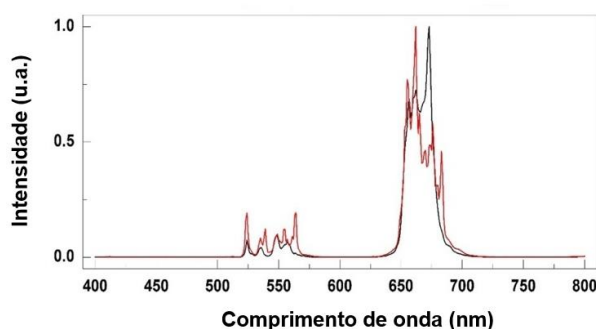


Figura 17: Emissão UC,  $\lambda_{ex}=975\text{ nm}$ , para o  $\text{Gd}_2\text{O}_3: 10\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Er}^{3+}$  na temperatura ambiente, para a fase monoclinica (em preto) e para a fase cúbica (em vermelho). Imagem adaptada.<sup>144</sup>

Um exemplo da influência do efeito de aquecimento proporcionado pelo laser na emissão UC para o  $\text{Er}^{3+}$  é reportado por *Liang et al.*<sup>138</sup> Como mostrado na Figura 18 perante os valores mais baixos de potência a emissão no vermelho é majoritária, entretanto, consoante o aumento da temperatura existe o favorecimento da população dos níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ , frente ao  $^4\text{F}_{9/2,0}$  que explica a migração de cor de emissão para o verde.

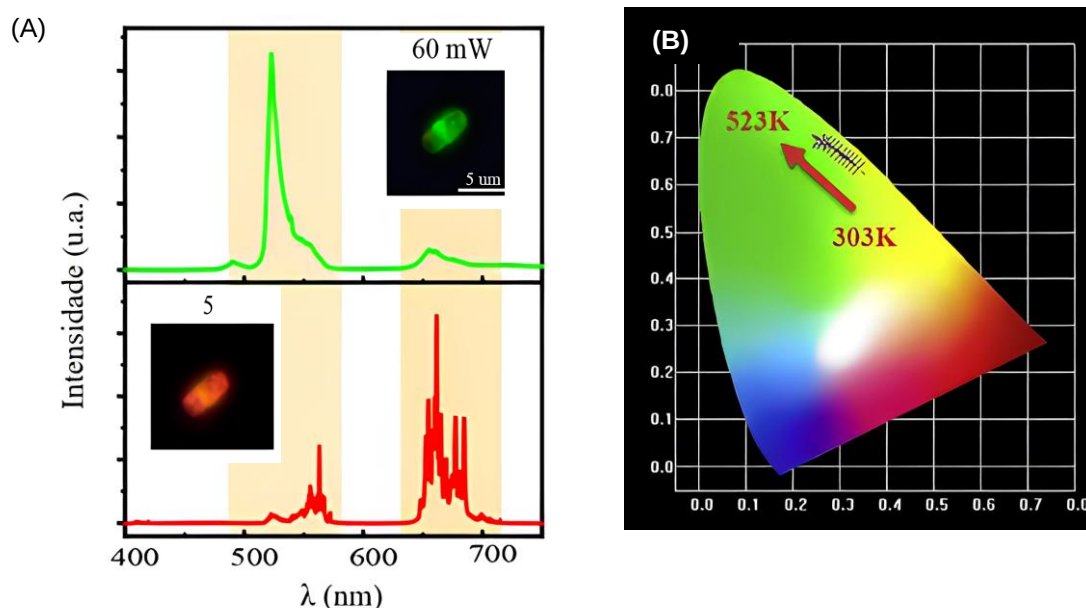


Figura 18: (A) Espectros de emissão de microbastões de  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  decorado com nanopartículas de prata sob excitação em 980 nm. Fotografias destacando a modificação da emissão consoante ao aumento da potência de excitação. (B) Conversão do espectro de emissão nas Coordenadas CIE. Imagens adaptadas.<sup>145</sup>

A temperatura indicada na Figura 19 foi calculada a partir do espectro de emissão obtido (através do modelo *Fluorescence Intensity Ratio*, FIR)<sup>138</sup> e evidencia o efeito de aquecimento proporcionado pelo laser. Para além da determinação da temperatura através do espectro de emissão, utilizando o modelo FIR/termômetro primário, como discutido na seção 2.6, é comum os trabalhos reportarem a comparação da temperatura calculada através do espectro de emissão (em função do aumento da densidade de potência do laser, ou seja, consoante o aumento da temperatura local na amostra) com a temperatura medida com um termopar durante a aquisição dos espectros,<sup>146,147</sup> como pode ser visualizado na Figura 19B.

A Figura 19C apresenta a relação entre a temperatura estimada pelo espectro de emissão de microbastões de  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  revestidos com nanopartículas de prata sob excitação em 980 nm (mostrados na Figura 18) com a potência de excitação em que seria esperado uma relação linear, entretanto, este comportamento pode não ser observado devido a temperatura calculada ser uma “temperatura média” para o nanobastão que apresenta diferentes espectros mediante a excitação laser posicionada no centro do bastão ou nas extremidades do mesmo, como discutido pelos autores,<sup>145</sup> além de potenciais flutuações do laser, utilização da leitura da potência ao invés da densidade de potência, além dos supracitados efeitos que podem influenciar na determinação da temperatura local da superfície emissora. No referido trabalho<sup>145</sup> seria interessante a

determinação da incerteza para a temperatura estimada pelo espectro de emissão (418 a 1458 K) pois a partir de 1000 K o termômetro FIR talvez não seja válido. A próxima seção discute como monitorar a temperatura em função da luminescência.

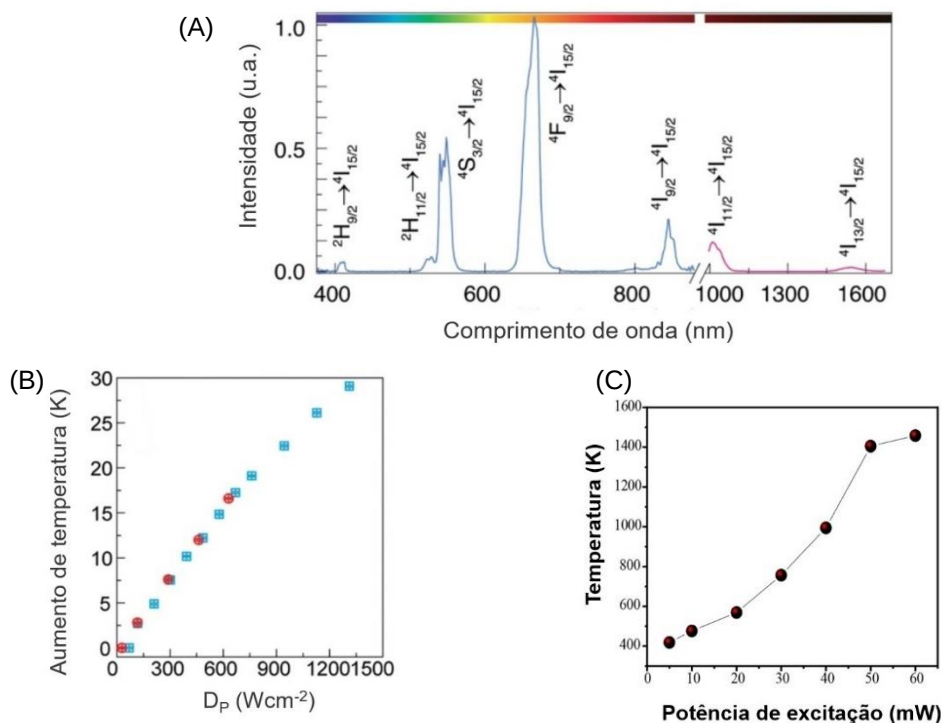


Figura 19: (A) Espectros de emissão à temperatura ambiente de  $\text{Sr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.015}\text{F}_{2.065}$  sob excitação de 980 nm e densidade de potência ( $D_P$ ) = 301  $\text{W cm}^{-2}$ , em que as transições referentes ao  $\text{Er}^{3+}$  nas faixas espectrais visível e NIR estão sinalizadas. A comparação da intensidade de emissão em ambas as faixas espectrais não é possível porque foram utilizados dois detectores distintos. (B) Aumento da temperatura observada na amostra consoante o aumento da  $D_P$  do laser ( $\lambda_{\text{ex}}$ =980 nm). As temperaturas calculadas (em azul) e medidas (em vermelho) são obtidas pela metodologia do termômetro primário e determinada por um termopar em contato direto com o cristal, respectivamente. Imagens adaptadas.<sup>146</sup> (C) Relação entre a temperatura calculada a partir do espectro de emissão obtido para  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  decorado com nanopartículas de prata, sob excitação em 980 nm em função da potência de excitação. Imagem adaptada.<sup>145</sup>

## 2.6 Termometria de luminescência na conversão ascendente de energia caracterizada por espectro discreto

Desde o primeiro relato da determinação do aumento de temperatura usando a razão de intensidade  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} / ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , observada no sistema vítreo BZZYT (30%  $\text{BaF}_2$ , 30%  $\text{InF}_2$ , 20%  $\text{ZnF}_2$ , (10-x)%  $\text{YF}_3$ , 10%  $\text{ThF}_4$ , x%  $\text{HoF}_3$ ) co-dopadas com o par  $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  por Berthou et al.<sup>148</sup> em 1990, este método, conhecido hoje por termometria de luminescência, tem sido amplamente utilizado para determinação da temperatura local a partir de medidas em fotoluminescência. As diferentes classes da nanotermometria de luminescência são baseadas no parâmetro particular de luminescência que é analisado e do qual a leitura térmica é finalmente extraída. A Figura 20 mostra, qualitativamente, como o espectro de emissão de luminescência é modificado quando cada um desses parâmetros é modificado pela temperatura: deslocamento espectral, formato de banda, largura de banda, intensidade, polarização e tempo de vida. A nanotermometria em forma de banda refere-se à intensidade relativa entre diferentes bandas espectrais do espectro de luminescência,

enquanto os demais processos reportados na Figura 20 correspondem a uma mesma banda no espectro de luminescência.

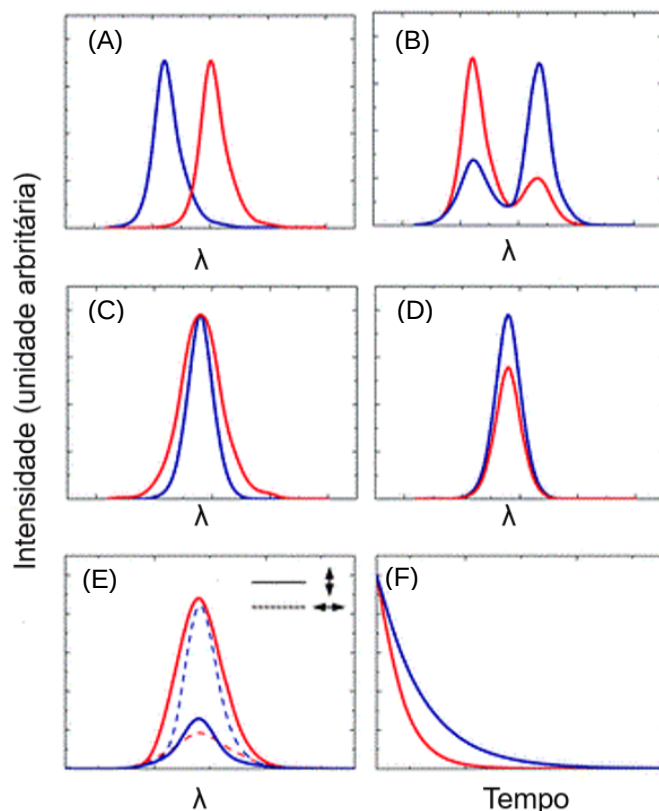


Figura 20: Representação esquemática dos possíveis efeitos causados por um incremento de temperatura na luminescência. As linhas vermelhas correspondem a temperaturas mais altas em relação as curvas em azul. Classes de nanotermometria de luminescência: (A) deslocamento espectral, (B) perfil de emissão, (C) largura de uma banda de emissão, (D) intensidade referente a uma banda de emissão, (E) polarização e (F) tempo de vida de emissão referente a uma banda sensível a temperatura. A-F, exceto B, são referentes a uma mesma banda, enquanto B refere-se a análise de duas bandas. Imagem adaptada.<sup>149,150</sup>

A termometria de luminescência pode ser usada em materiais que possuem estados emissores com diferenças de energia (indicado por  $\Delta E$ ) da ordem de  $200 \text{ cm}^{-1}$  a  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , os chamados "níveis acoplados termicamente" (do Inglês *Thermally Coupled Levels*, TLCs), e a determinação da temperatura é feita pela razão de intensidade de emissão (do Inglês *Fluorescence Intensity Ratio*, FIR) baseada na distribuição de Boltzmann.<sup>151</sup> O principal benefício desta classe de nanotermometria de luminescência é sua independência de perdas de sinal e as possíveis flutuações a intensidade de excitação, como descrito por Vetrone e Jaque.<sup>150</sup> O desempenho desses termômetros é restrito pelo valor de  $\Delta E$ . TLCs com um  $\Delta E$  muito pequeno ( $< 200 \text{ cm}^{-1}$ ) levará à sobreposição de sinais, enquanto valores  $\Delta E$  muito grandes ( $> 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) resultarão no acoplamento fraco ou até nulo.<sup>152,153</sup> A nanotermometria de luminescência inclui centros emissores simples ou duplos com uma mudança na intensidade de pelo menos duas bandas de emissão diferentes em um mesmo material, mesmo que sejam oriundos de não TLCs, para os quais devem ser propostos diferentes modelos de FIR, como discutido por Brites *et al* e Nexha *et al*.<sup>137,153</sup> Centros emissores duplos são comumente termômetros luminescentes ratiométricos, nestes utiliza-se a intensidades de emissão em dois comprimentos de onda diferentes ( $I_1$  correspondente ao  $\lambda_1$  e  $I_2$  ao

$\lambda_2$ ) para calcular uma razão de intensidade de emissão dependente da temperatura ( $I_1/I_2$ ).<sup>154</sup> A Figura 21 ilustra a classificação dos espectros de emissão dependentes da temperatura de termômetros moleculares luminescentes ratiométricos, em que a temperatura 1 (indicada por  $T_1$ ) é menor que a temperatura 2 ( $T_2$ ). No termômetro luminescente ratiométrico indicado na Figura 21 A (tipo A) o comprimento de onda máximo de emissão, ou de excitação, muda com a variação da temperatura.<sup>155</sup> No tipo B, Figura 21, a intensidade de emissão em um comprimento de onda ( $\lambda_1$ ) da temperatura, enquanto que em outro comprimento de onda ( $\lambda_2$ ) é independente da temperatura, como identificado em nanopartículas  $\text{SrF}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ .<sup>112</sup> No tipo C, uma intensidade de emissão em um comprimento de onda ( $\lambda_1$ ) diminui com mudanças na temperatura ( $T_1$  a  $T_2$ ), enquanto que em outro comprimento de onda ( $\lambda_2$ ) aumenta simultaneamente. Considerando um luminóforo que possui dois estados emissores que são termicamente acoplados, ou, dois luminóforos,<sup>156</sup> e a transferência de energia dependente da temperatura entre eles está envolvida, os espectros de emissão estão de acordo com o do tipo C (Figura 21), como discutido por Gota *et al.*<sup>154</sup>

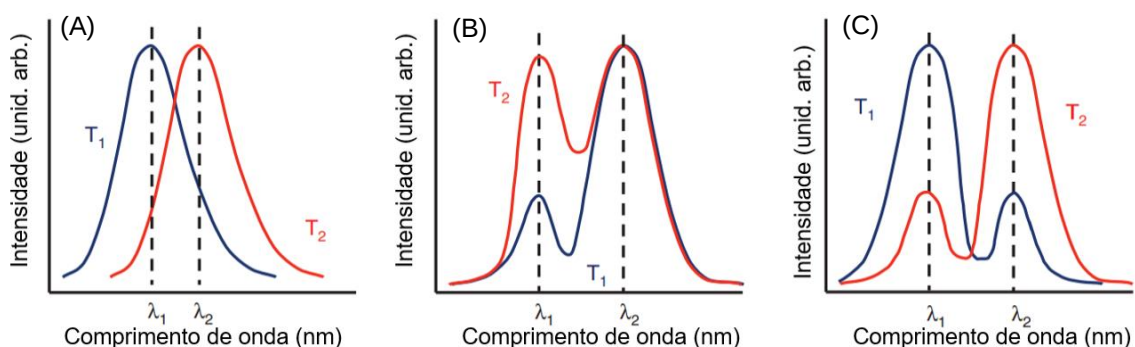


Figura 21: Espectros de emissão dependentes da temperatura de termômetros moleculares luminescentes ratiométricos. (A), (B) e (C) representam diferentes tipos de respostas em duas temperaturas ( $T_1$  e  $T_2$ ). Imagem adaptada.<sup>154</sup>

Como um exemplo simples e representativo de um termômetro luminescente baseado na razão da intensidade de emissão de dois níveis eletrônicos acoplados termicamente são nanopartículas dopadas com  $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  em que o parâmetro termométrico é dado por

$$\Delta(T) \equiv \frac{I_1}{I_2} = B e^{\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)} \quad \text{Equação 22}$$

em que  $I_1$  e  $I_2$  são intensidades integradas das emissões  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $I_1$ ) e  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $I_2$ ),  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os baricentros das duas transições ( $I_1$  e  $I_2$ ). A constante  $B$  depende das degenerescências dos dois níveis acoplados, das taxas de emissão espontânea, dentre outras grandezas intrínsecas e independentes da temperatura. Como pode ser visto na Figura 22, o aumento da temperatura leva ao aumento da taxa de decaimento não radiativa, causando a diminuição da população do estado emissor  $^4\text{S}_{3/2}$  e, portanto, da intensidade integrada da emissão  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , enquanto a transição  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  continua praticamente inalterada. A determinação da temperatura é baseada na validade da distribuição de Boltzmann entre os níveis  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^2\text{H}_{11/2}$ , e pode ser feita diretamente quando os parâmetros  $\Delta E$  e  $B$  são conhecidos. Entretanto, a constante  $B$  ainda não é determinada de forma *ab initio* com incerteza adequada para a termometria. Logo, a constante  $B$  de um dado sistema é determinada a partir da medição do parâmetro termométrico  $\Delta(T_0) \equiv \Delta_0$  em uma temperatura conhecida (referência)  $T_0$ . A determinação de  $T_0$ , requer uma medição independente da temperatura usando, por exemplo, um termopar ou uma câmera térmica infravermelha. Assim, uma nova calibração é necessário sempre que o termômetro operar em um meio muito diferente, pois outras variáveis, como força iônica, pH,

pressão, ambiente local em torno do íon  $\text{Ln}^{3+}$  ou composição da atmosfera, impactam no valor do parâmetro termométrico.<sup>112</sup>

Os sistemas termométricos que devem se referir a uma temperatura bem conhecida para sua calibração são classificados como termômetros secundários, enquanto os termômetros primários são caracterizados por uma equação de estado bem estabelecida que relaciona diretamente um determinado valor medido com a temperatura absoluta sem a necessidade de calibração, como por exemplo, a distribuição de Boltzmann.<sup>112, 151</sup> Na Figura 22C vemos a relação entre o parâmetro termométrico e a temperatura que é calculada como

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{\Delta E} \ln\left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right) \quad \text{Equação 23}$$

em que  $\Delta_0$  corresponde ao valor do parâmetro termométrico na temperatura inicial  $T_0$ . Vale destacar a congruência entre a temperatura calculada e a temperatura determinada pelo termopar evidenciada na Figura 22D.

A comparação do desempenho de termômetros de diferentes naturezas, e aplicados em diferentes ambientes químicos, dar-se através das figuras de mérito sensibilidade térmica relativa,  $S_r$ , (vide Equação 25), com incerteza determinada pela Equação 26 e incerteza de temperatura,  $\delta T$ , (Equação 27)

$$\frac{\delta \Delta}{\Delta} = \sqrt{\left(\frac{\delta I_H}{I_H}\right)^2 + \left(\frac{\delta I_S}{I_S}\right)^2} \quad \text{Equação 24}$$

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| = \frac{\Delta E}{k_B T^2} \quad \text{Equação 25}$$

$$\delta S_r = S_r \sqrt{\left(\frac{\delta \Delta E}{\Delta E}\right)^2 + \left(-2 \frac{\theta T}{T}\right)^2} \quad \text{Equação 26}$$

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta \Delta}{\Delta} \quad \text{Equação 27}$$

$$\theta_T = T^2 \sqrt{\left(\frac{\delta T_0}{T_0^2}\right)^2 + \left(\frac{k_B}{\Delta E}\right)^2 \left[ \left(\frac{\delta \Delta E}{k_B} \ln\left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right)\right)^2 + \left(\frac{\delta \Delta}{\Delta}\right)^2 + \left(\frac{\delta \Delta_0}{\Delta_0}\right)^2 \right]}. \quad \text{Equação 28}$$

em que  $\delta \Delta$  é a incerteza associada ao parâmetro termométrico,  $\delta \Delta E$  é a incerteza associada a energia do baricentro,  $\delta S_r$  é a incerteza associada a sensibilidade,  $\theta_T$  é a incerteza na temperatura estimada pelo espectro. Estas grandezas são determinadas a partir da propagação dos erros para equação do parâmetro termométrico (Equação 22), a energia do baricentro (Equação 32), para sensibilidade (Equação 26) e para a temperatura (Equação 23).

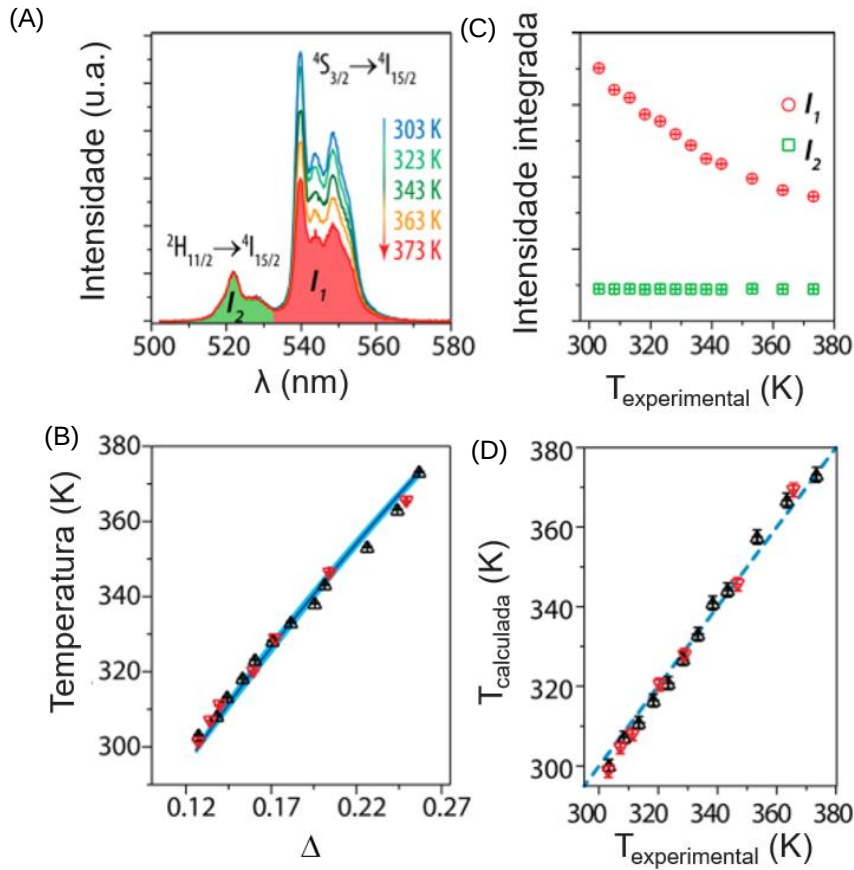


Figura 22: (A) Espectros de emissão UC para  $\text{SrF}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  medidos entre 303 e 373 K. (B) Intensidades de emissão integradas das regiões espectrais representadas por  $I_2$  (510-533 nm) e  $I_1$  (533-570 nm). (C) Dependência da temperatura com os valores experimentais de  $\Delta$  para nanopartículas  $\text{SrF}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  em pó e em suspensão em água. A linha cheia é a predição teórica da temperatura. (D) Temperatura calculada (y) versus leitura de temperatura usando um termopar (temperatura experimental, x) para  $\text{SrF}_2$  em pó (círculos) e suspensão de água (quadrados). A linha tracejada representa a reta  $x = y$ . Imagens adaptadas.<sup>112</sup>

Para aplicação prática da termometria de luminescência, é relevante considerar todas as condições necessárias na configuração experimental que precisam ser atendidas. Em um experimento típico, apenas baixas densidades de potência de excitação devem ser empregadas, de modo que o aquecimento pelo laser seja desprezível e não interfira com o valor da temperatura e o equilíbrio térmico. De fato, deve-se realizar um procedimento de extrapolação para densidade de potência de excitação nula na determinação do parâmetro termométrico  $\Delta_0$  na temperatura de referência  $T_0$ , como será apresentado a seguir. É recomendável que a amostra esteja em contato próximo ao termopar, assim como com a placa indutora do aquecimento, para evitar perda de calor e incompatibilidade de temperatura entre a temperatura real e a medida por meio de termometria de luminescência. No âmbito do tratamento de dados, é importante que o espectro adquirido em função da intensidade (fótons por segundo) *versus* o comprimento de onda, seja convertido em intensidade (unidade arbitrária) *versus* energia, pela transformação Jacobiana.

Para converter corretamente os dados obtidos em unidade de comprimento de onda, não apenas a escala de comprimento de onda deve ser convertida utilizando a Equação 29

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação 29}$$

Devido à relação inversa entre comprimento de onda e energia, os intervalos  $d\lambda$  no espectro de comprimento de onda não são uniformemente dimensionados em todo o espectro de energia.<sup>157</sup> Se o sinal medido for considerado como uma função em comprimento de onda, nomeadamente  $f(\lambda)$ , a partir da conservação de energia, obtemos a relação mostrada na Equação 30:

$$f(E)dE = f(\lambda) d\lambda \quad \text{Equação 30}$$

mas, os próprios valores do sinal referente a intensidade devem ser escalados por  $hc/E^2$ .<sup>157</sup>

Devido à relação inversa entre comprimento de onda e energia, os intervalos  $d\lambda$  no espectro de comprimento de onda não são uniformemente dimensionados em todo o espectro de energia.<sup>157</sup> Se o sinal medido for considerado como uma função em comprimento de onda, nomeadamente  $f(\lambda)$ , a partir da conservação de energia, obtemos a relação:

$$f(E)dE = f(\lambda) \frac{d\lambda}{dE} = f(\lambda) \frac{d}{dE} \left( \frac{hc}{E} \right) = -f(\lambda) \frac{hc}{E^2} \quad \text{Equação 31}$$

A conversão espectral pelo fator Jacobiano é especialmente importante no que concerne ao estudo de materiais que apresentam ampla janela de emissão espectral,<sup>157,158</sup> como por exemplo, materiais com emissão do corpo negro, e fundamental, para extrair informações populacionais relativas aos níveis e as áreas relativas aos referidos decaimentos radiativos.

Um aspecto relevante a ser considerado no cálculo da temperatura é a determinação da separação de energia entre os níveis utilizado na termometria de luminescência (indicado por  $\Delta E_{21}$  na Figura 23). A considerar níveis termicamente acoplados a referida separação deve estar compreendida de 200 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Alguns trabalhos reportados na literatura determinam  $\Delta E$  através da regressão linear da Equação 22,<sup>159,160</sup> entretanto, este método não é adequado uma vez que induz o resultado estar compreendido no intervalo de energia supracitado (vide Figura 23). A melhor metodologia para determinação da separação de energia entre os níveis 1 e 2 ( $\Delta E_{21}$ ) consiste na subtração entre as energias do baricentro de cada transição, como exemplificado para as transições  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $I_H$ ) e  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $I_S$ ) típicas do  $\text{Er}^{3+}$ . Os espectros de emissão foram primeiro convertidos de comprimento de onda para energia e a transformação Jacobiana foi aplicada na escala de intensidade para permitir o ajuste gaussiano correto.

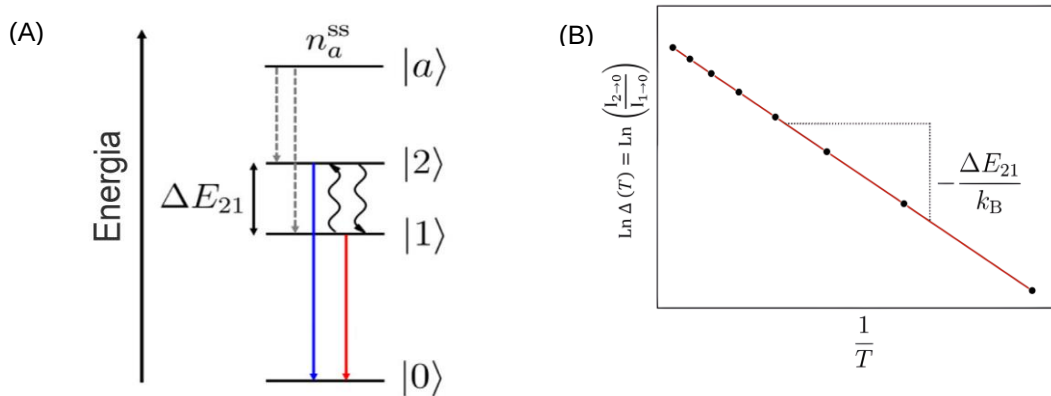


Figura 23: (A) Diagrama simplificado de níveis de energia para um íon analisado como termômetro luminescente. Um nível auxiliar mais alto  $|a\rangle$  é excitado através de uma fonte de excitação externa para sustentar a densidade populacional em estado estacionário ( $n_a^{ss}$ ).  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$  correspondem aos níveis termicamente acoplados.  $|0\rangle$  corresponde ao estado fundamental. (B) Linearização para determinar a energia de separação entre os níveis 1 e 2 (indicado por  $\Delta E_{21}$ ) entre o logaritmo ( $\text{Ln}$ ) do parâmetro termométrico (indicado por  $\Delta$ ) versus o inverso da temperatura. Imagens adaptadas.<sup>161</sup>

A região correspondente às transições  $I_H$  e  $I_S$  foram ajustadas usando funções Gaussianas como mostrado na Figura 24. A largura das curvas gaussianas é ajustada para que todos os ajustes tenham largura a meia altura com variação de até 10%. O número de gaussianas inseridas no ajuste deve estar de acordo com o previsto pela regra de Kramer, para a degenerescência do termo analisado, para que o resultado tenha significado físico. Os baricentros referentes aos níveis  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$  são calculados pela média aritmética ponderada usando a área ajustada e a energia de pico de cada função Gaussiana. O valor de  $\Delta E$  resulta da diferença entre os baricentros das duas transições (Equação 32). O erro correspondente ( $\delta\Delta E$ ) é determinado a partir da propagação dos erros para  $\Delta E$ , vide Equação 33.

$$E_{H,S} = \frac{v_1 A_1 + \dots + v_n A_n}{A_1 + \dots + A_n} \quad \text{Equação 32}$$

$$\delta\Delta E = \sqrt{\delta E_H^2 + \delta E_S^2} \quad \text{Equação 33}$$

em que  $v_i$  e  $A_i$  são a frequência e a área correspondentes a  $i$ -ésima componente Stark.

O parâmetro termométrico ( $\Delta$ ) aumenta linearmente com a densidade de potência ( $D_p$ ) como mostrado na Figura 24. O parâmetro termométrico na ausência da fonte de excitação, ou seja, sem o efeito de aquecimento do laser, indicado por  $\Delta_0$ , na temperatura de referência, é determinado pela interceptação y da regressão linear de  $\Delta$  em função da  $D_p$ . A interceptação corresponde a  $\Delta_0$  quando a temperatura da amostra está na temperatura de referência  $T_0$  (e.g., ambiente), medida por um termopar em contato com a amostra.  $T_0$  é registrada no início das medidas para evitar qualquer efeito de aquecimento gerado pelo laser e influenciar no cálculo da temperatura associada a superfície emissora. Portanto, na análise de termometria de luminescência, é recomendado que os espectros UC sejam adquiridos com a menor densidade de potência possível a fim de que o efeito de aquecimento não influencie na determinação da temperatura. Comumente, a emissão UC é sensibilizada através do íon  $Yb^{3+}$ , e considerando que nem todos os íons  $Yb^{3+}$  vão efetuar a transferência de energia para íon emissor, bem como, em paralelo com o decaimento radiativo a partir dos níveis termicamente acoplados vão correr relaxamentos não radiativos que podem suprimir a população dos níveis excitados, a determinação da temperatura associada a emissão vai estar sempre menor que a temperatura local da superfície emissora.

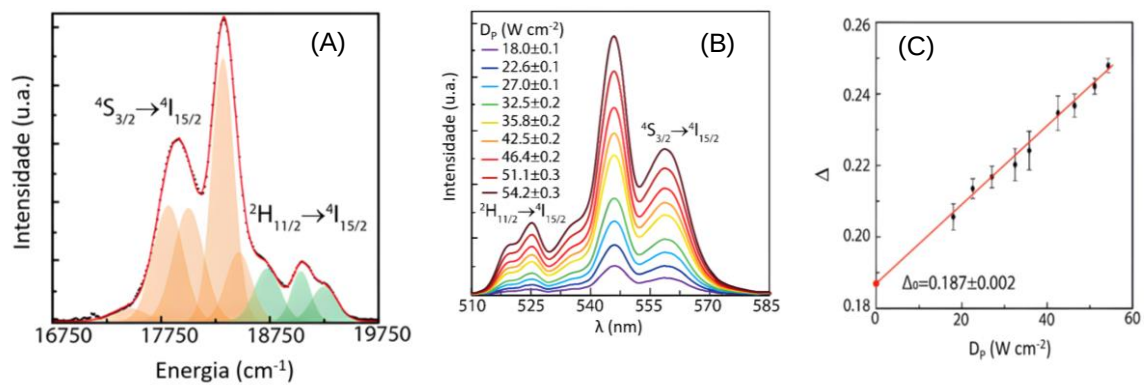


Figura 24: (A) Espectro de emissão do tantalato de ítrio co-dopado com  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  usado para determinar  $\Delta E$ . As áreas sombreadas correspondem ao ajuste gaussiano dos componentes Stark das transições  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (laranja) e  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (verde). (B) Espectros de emissão de conversão ascendente da amostra de tantalato de ítrio co-dopado com  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  em função da

densidade de potência do laser em 980 nm. (C) Dependência do parâmetro termométrico  $\Delta$  com a densidade de potência ( $D_P$ ). A linha sólida representa o melhor ajuste linear aos dados experimentais ( $R^2 > 0,99$ ). Imagens adaptadas.<sup>162</sup>

Como exemplificação da nanotermometria de luminescência, é reportado na literatura a elaboração de códigos QR (do Inglês *Quick Response*) luminescentes impressos que atuam como etiquetas inteligentes de codificação em duas etapas.<sup>163</sup> Estes códigos estão dispostos na Figura 25. A partir da influência da temperatura no espectro de emissão foi elaborada uma “fechadura molecular” acessível através da cor de emissão (determinada pelo modelo aditivo de cores RGB) que corresponde ao primeiro nível de acesso, e a temperatura que corresponde ao segundo nível de acesso à informação encriptada, como apresentado na Figura 25, e descrito a seguir.

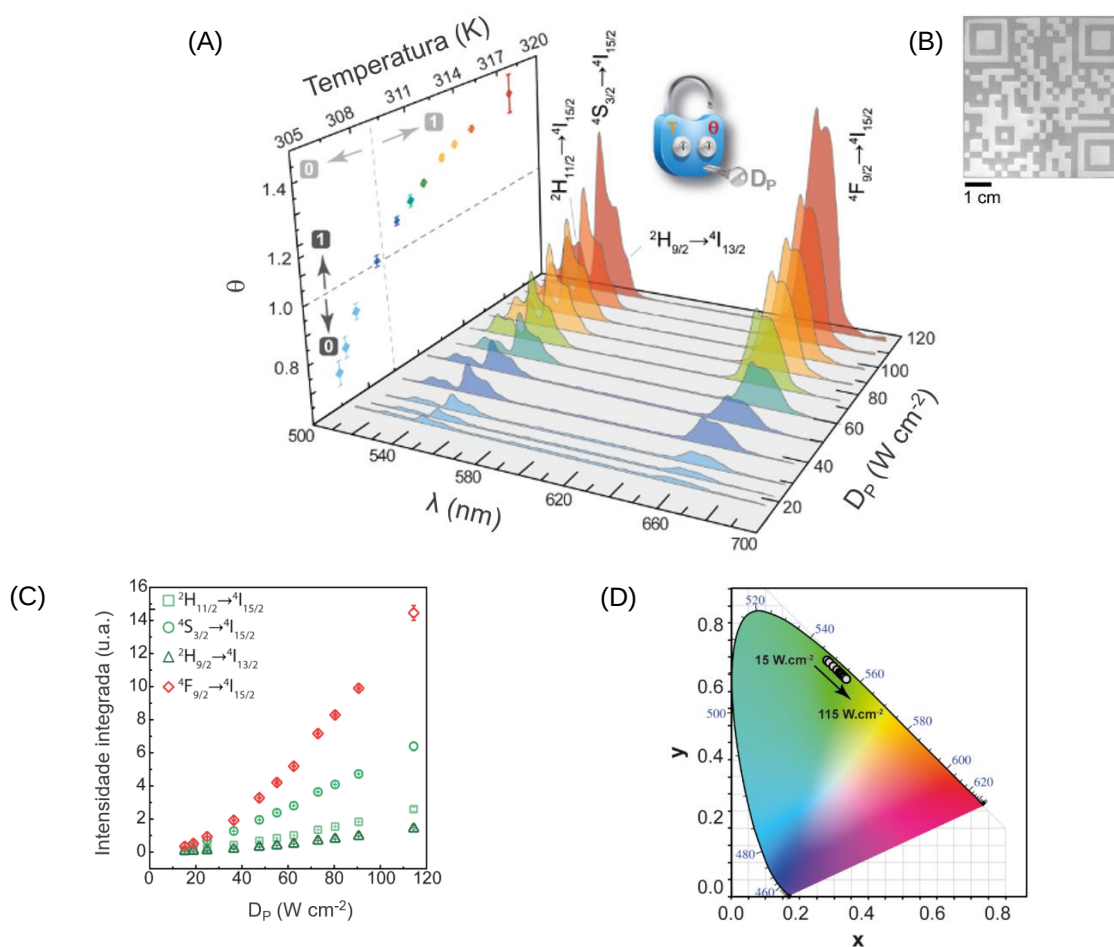


Figura 25: (A) Espectros de emissão de conversão ascendente das nanopartículas de NaGdF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> sob excitação em 980 nm para várias densidades de potência ( $D_P$ ). A relação de intensidade  $\theta$  entre as intensidades integradas das transições no vermelho ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) e verde ( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ). O cadeado representa a codificação dupla da emissão do QR-code (desbloqueado por valores  $D_P$ ) permitindo uma verificação em duas etapas usando temperatura ( $T$ ) e  $\theta$ . (B) Fotografia do QR-code analisado. (C) Intensidades de emissão integradas das transições  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  em função do aumento da  $D_P$ . (D) Conversão do espectro de emissão do QR-code em coordenadas de cores no diagrama de cromaticidade CIE 1931. Imagens adaptadas.<sup>163</sup>

O primeiro nível de acesso para a leitura do QR code é a codificação de cores de emissão, a partir da definição da densidade de potência de excitação fixa em  $40 \text{ W cm}^{-2}$ , e considerando valores limiares do sistema, que é acessado tanto por um espectrômetro ou um *smartphone*. Devido ao efeito de aquecimento proporcionado pela excitação laser em 980 nm, a transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  é favorecida através de relaxamentos não radiativos de acordo com o aumento da densidade de potência de excitação e mediante ao efeito de saturação dos níveis excitados  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$ . A razão entre as intensidades integradas das transições no vermelho ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) e verde ( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) perante ao aumento da  $D_P$ , resultando na mudança da cor de emissão do verde para o amarelo ( $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ). Essa mudança de cor dependente da  $D_P$  e fornece uma abordagem simples para ajustar a resposta de emissão dos códigos QR sem a modificação da composição da amostra em análise, permitindo medidas antifalsificação fáceis com base em critérios de correspondência de cores para a validação da leitura do código QR por meio de irradiação a laser no NIR.<sup>163</sup> O segundo nível de codificação discutido no referido trabalho, corresponde à temperatura e é implementado com base nas razões das áreas integradas das transições  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  através da metodologia do termômetro primário. O acesso direto a este segundo nível de codificação não é possível com base nas fotografias dos códigos QR. Esta aparente limitação é suplantada utilizando uma das principais vantagens dos *smartphones*: a sua interconectividade e integração na rede IoT que permite o *download* em tempo real da curva de calibração das nanopartículas NaGdF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> a partir de um servidor remoto. A impossibilidade de decodificar diretamente um nível de um sistema por uma tecnologia específica resulta em diferentes privilégios de acesso a leituras distintas. Essa abordagem pode ser facilmente generalizada para outros sistemas por conversão ascendente de energia e é um passo em direção ao design de etiquetas inteligentes para antifalsificação.

## 2.7 Considerações finais sobre a revisão da emissão de luz caracterizada por espectro discreto por conversão ascendente de energia

Neste capítulo foi apresentada uma revisão sobre os diferentes tipos de luminescência, com foco na fotoluminescência e na conversão ascendente por transferência de energia. A pressão e a temperatura, isoladas e/ou conjuntamente, interferem na conversão ascendente de energia em sistemas contendo íons lantanídeos através de diferentes mecanismos. A alteração da conversão ascendente de energia pode estar associada a mudança na simetria local do íon lantanídeo ou devido às transições de fase estrutural induzida por variação da pressão, ou da temperatura. A alteração das populações dos estados emissores com a temperatura e, portanto, das intensidades relativas das bandas de emissão e/ou tempo de vida de emissão implicam em modificações na conversão ascendente de energia. A variação da temperatura pode ser causada pelo aquecimento com a fonte de excitação, o qual irá depender da condução térmica e, portanto, da pressão a qual o sistema está condicionado. A aplicação de pressão pode induzir uma mudança de fase estrutural que não necessariamente causa alterações nas distâncias interiônicas, mas que seja o suficiente para induzir modificações na simetria local, o que influencia diretamente na conversão ascendente de energia. Mudanças significativas na pressão e na temperatura aplicadas aos sistemas podem levar a uma transição de fase o que implica em mudanças nas distâncias entre os íons/átomos, e consequentemente, nos mecanismos de conversão ascendente promovidos por estes. As modificações observadas na fase cristalina podem, ou não, serem reversíveis, devido às deformações elásticas induzidas pela pressão, e.g. transição de fase irreversível, amorfização, formação de defeitos cristalinos etc., para além disto, o efeito da alta pressão causa separação nos níveis de energia dos íons Ln<sup>3+</sup>, devido ao aumento da magnitude do campo cristalino ao qual o íon está submetido. Mesmo sem envolver transição de fase cristalina, a diminuição da pressão pode afetar a emissão UC, pois, nesta condição o processo de condução do calor entre o sistema analisado e a atmosfera decresce, o que induz um aumento na temperatura local da amostra e afeta diretamente a dinâmica de população entre os níveis excitado e fundamental. Uma vez que

influenciam no mecanismo de conversão ascendente, as modificações nas condições de temperatura e/ou da pressão podem induzir mudança da cor de emissão. Além de um estudo fundamental, a modulação da cor da emissão de materiais dopados com lantanídeos são imperativos devido às suas aplicações em displays, sistemas anti-falsificação documental, hipertermia, imageamento celular, e especialmente, o monitoramento da temperatura consoante o perfil de emissão observado.

## **CAPÍTULO 3 – EMISSÃO DE LUZ POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA CARACTERIZADA POR ESPECTRO CONTÍNUO SOB EXCITAÇÃO NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

### **3.1 A emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo sob excitação no infravermelho próximo**

A emissão de luz por sistemas químicos deriva de dois mecanismos diferentes: 1) luminescência ou emissão de luz a “frio”, ou seja, a temperatura ambiente ou abaixo dela<sup>164</sup> que envolve níveis discretos de energia na amostra<sup>165</sup> como já discutido no Capítulo 2; e 2) incandescência.<sup>165</sup> Será considerada a emissão de luz branca intensa por conversão ascendente que apresenta um espectro contínuo com comprimento de onda no visível que se estende ao infravermelho. Tal espectro é semelhante ao observado na radiação do corpo negro. Este Capítulo discute os paralelos e disparidades entre os processos luminescência e incandescência, e posteriormente, apresenta uma revisão sobre a emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo perante excitação no NIR.

Os primeiros estudos sobre a emissão de luz visível, através do aquecimento de um corpo, nomeada por incandescência, datam de 1847.<sup>166</sup> A incandescência começou a ser investigada no contexto da mineralogia e a partir de 1882 foi empregada nas primeiras lâmpadas de iluminação no estado sólido,<sup>167</sup> e tem se mostrado uma ferramenta poderosa para determinar a concentração e o tamanho de partículas em combustão.<sup>168</sup> A incandescência é fenômeno bem conhecido para alguns materiais como metais (nomeadamente tungstênio e platina).<sup>166</sup> A candoluminescência é definida como emissão de radiação perante a excitação com temperaturas mais elevadas que a incandescência,<sup>169,170</sup> ou seja, corresponde a uma emissão de radiação de corpo não-negro, em altas temperaturas, como descrito por Ivey.<sup>169</sup> Inicialmente observada em óxidos metálicos aquecidos por chamas de gás (como por exemplo o MgO, CaO, CaO:Bi, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>),<sup>169</sup> o mecanismo promotor desta emissão foi descrito pela recombinação de espécies radicais da chama e/ou por reações químicas de oxidação-redução na superfície do material<sup>169,171,172,173</sup> Em 1970 houve um interesse renovado na candoluminescência em 1970 motivado pelo objetivo em produzir uma fonte de luz incandescente mais eficiente.<sup>169</sup>

Todavia, esta emissão de luz branca também foi observada perante aquecimento de óxidos por um resistor,<sup>174</sup> e posteriormente por excitação a laser em 632,8 nm para o óxido de cálcio,<sup>172</sup> e em 803,5 e 975 nm para o  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>175</sup> Assim, essa emissão também foi atribuída à recombinação radiativa de pares elétron-lacuna, induzida pelo aquecimento, cuja emissividade depende fortemente da temperatura e, conseqüentemente, do comprimento de onda de emissão,<sup>172</sup> tal como a radiação do corpo negro.

### **3.2 Radiação do corpo negro**

O espectro da radiação do corpo negro consiste na banda larga com o máximo dependente da temperatura do corpo, e cauda longa no infravermelho próximo, compreendida na faixa de 1000 a 3000 nm.<sup>176</sup> Após o desenvolvimento da mecânica quântica, a incandescência foi explicada através da emissão do corpo negro.<sup>177</sup> Além do óxido de cálcio, quando os óxidos de terras raras são aquecidos até a temperatura de incandescência, em geral, a temperatura associada à emissão excede a temperatura do corpo negro (entrando então no regime de candoluminescência).<sup>170</sup> A emissão é sobreposta às bandas de emissão típicas, e a separação completa desses dois efeitos é, no mínimo, difícil.<sup>170</sup> A Figura 26 apresenta a banda larga de emissão do Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, perante excitação em 940 nm a 244 W cm<sup>-2</sup> e os espectros para radiação de corpo negro associado a referida emissão.

O tratamento científico para relacionar a dependência da cor da emissão com a temperatura da matéria começou em meados do século XVIII<sup>66</sup> e avançou com os estudos da emissão da radiação do corpo negro. Um corpo negro é um volume que absorve toda a radiação incidente nele e que está em equilíbrio térmico com a radiação, em uma dada temperatura. A radiação em equilíbrio com as paredes do corpo negro não depende da forma ou do material que constitui as paredes, desde que as dimensões da cavidade sejam muito maiores que os comprimentos de onda envolvidos no espectro da radiação.<sup>178</sup> A radiação eletromagnética emitida pelo corpo negro é chamada radiação do corpo negro, esta radiação é emitida na quantidade máxima possível em todos os comprimentos de onda e, igualmente, em todas as direções.<sup>179</sup> A radiação do corpo negro desempenha um papel fundamental na física desde os primeiros dias da mecânica quântica, medições astrofísicas, e atualmente em nanoestruturas.<sup>180</sup> A radiação do corpo negro é a radiação eletromagnética térmica emitida por um corpo negro (dentro ou ao redor dele) em equilíbrio termodinâmico com seu ambiente. Possui um espectro de frequência característico e contínuo que depende apenas da temperatura do corpo.<sup>179</sup>

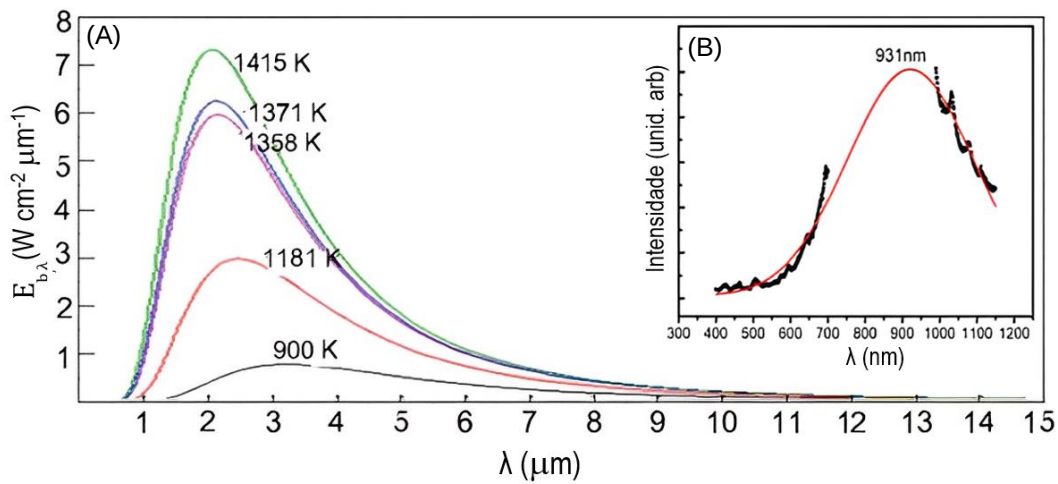


Figura 26: (A) Espectros para radiação de corpo negro em diferentes temperaturas calculadas pela lei de Planck. (B) Espectros de emissão do  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , perante excitação em 940 nm a  $244 \text{ W cm}^{-2}$ , na faixa VIS e NIR ajustados por uma função Gaussiana. Imagem adaptada.<sup>181</sup>

Para quantificar a radiação eletromagnética utilizamos os conceitos de irradiância, intensidade e irradiação envolvem a densidade da potência (ou energia) radiante por unidade de área, ângulo sólido e área vezes o ângulo sólido, respectivamente.<sup>178</sup> Estas grandezas são descritas em função do comprimento de onda da radiação, radial, ou angular, representadas pelos subscritos:  $\lambda$ ,  $r$ ,  $\varphi$  e  $\theta$ .<sup>178</sup> Ao lidar com a radiação emitida por uma superfície, usamos a potência emissiva, que está relacionada à intensidade da radiação emitida. A intensidade espectral ( $I_{r,\lambda}$ ) é a energia da radiação emitida por unidade de tempo, por unidade infinitesimal de comprimento de onda, por unidade de área normal a superfície (representada por  $s$ ) e por unidade de ângulo sólido. A potência  $E_{r,\lambda}(T, \lambda, \theta, \varphi)$  está relacionada à intensidade de emissão  $I_{r,\lambda}(T, \lambda, \theta, \varphi)$  através da relação cosseno mostrada na Equação 34.<sup>182</sup>

$$E_{r,\lambda}(T, \lambda, \theta, \varphi) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_{r,\lambda}(T, \lambda, \theta, \varphi) \cos\theta \sin\theta \, d\theta d\varphi \quad \text{Equação 34}$$

Considerando a soma de toda energia emitida, encontramos a expressão para potência emissiva espectral hemisférica do corpo negro, característica para fótons emitidos na condição de emissão isotrópica em  $\text{W}/(\text{m}^2 \, \mu\text{m})$ , como mostrada na Equação 35.<sup>182</sup>

$$E_{b,\lambda}(T, \lambda, \theta, \varphi) = \pi I_{r,\lambda}(T, \lambda, \theta, \varphi)$$

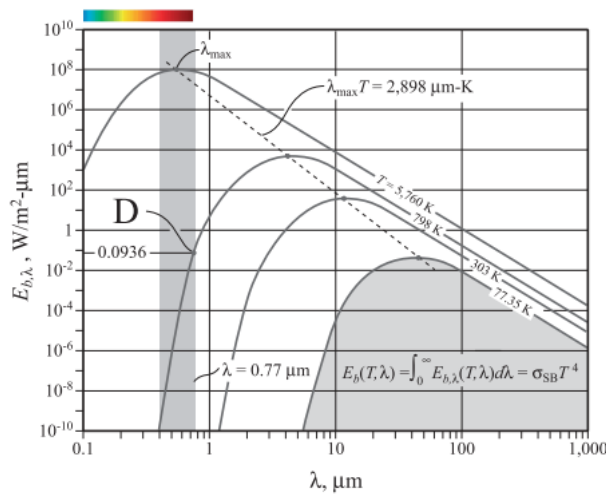
*Equação 35*

A potência emissiva do corpo negro espectral hemisférica corresponde ao somatório de todos os modos possíveis de energia ( $E_{b,\lambda}$ ) é dada pela distribuição de Planck, Equação 36

$$E_{b,\lambda}(T, \lambda, \theta, \varphi) = \pi I_{r,\lambda}(T, \lambda, \theta, \varphi) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{hc/(k_B \lambda T)} - 1)} \quad \text{Equação 36}$$

em que:  $h$  a constante de Planck,  $c$  velocidade da luz no vácuo,  $\lambda$  comprimento de onda,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Considerando a aquisição da  $E_{b,\lambda}$  em uma esfera integradora, multiplica-se a Equação 36 por 4.

A Figura 27 mostra a variação da potência emissiva espectral hemisférica do corpo negro em função do comprimento de onda. Os resultados são referentes a quatro temperaturas diferentes correspondentes à temperatura da superfície do sol (5760 K), a temperatura na qual um objeto aquecido apresenta emissão vermelha opaca visível ao olho humano (chamado ponto de Draper, a 798 K), a temperatura média do corpo humano (303 K), e a temperatura de ebulição do nitrogênio a 1 atm (77,35 K). É marcada como referência o comprimento de onda 0,77  $\mu\text{m}$ , e a faixa sobre o espectro, para destacar a região visível, cujo máximo da  $E_{b,\lambda}$  correspondente a 798 K.<sup>182</sup>



*Figura 27: Potência emissiva espectral e hemisférica do corpo negro ( $E_{b,\lambda} = E_{b,\lambda}(T, \lambda)$ ) versus o comprimento de onda ( $\lambda$ ). O D indica o ponto de Draper. Imagem adaptada.<sup>182</sup>*

Duas evidências experimentais, especialmente significativas, são consistentes com a distribuição de Planck: a Lei de deslocamento de Wien e a Lei de Stefan-Boltzmann.<sup>179</sup> A lei de deslocamento de Wien pode ser deduzida da Equação 36, igualando a primeira derivada com relação ao comprimento de onda a zero, o que leva a Equação 37

$$\lambda_{max} T = \frac{hc}{5k_B} = 2,8977685 \times 10^{-3} \text{ m K} \quad \text{Equação 37}$$

Podemos reescrever a Equação 36 considerando como variável o produto  $\lambda T$  ( $\mu\text{m K}$ ) e chegamos na Equação 38.

$$\frac{E_{b,\lambda}}{T^5} = \frac{2\pi hc^2}{(\lambda T)^5 (e^{hc/[k_B(\lambda T)]} - 1)} \quad \text{Equação 38}$$

A partir da integração em todo o espectro ( $0 \leq \lambda < \infty$ ) pode-se determinar a potência emissiva total do corpo negro  $E_b$  ( $W/m^2$ ), conhecida pela Lei de Stefan-Boltzmann

$$E_b = \frac{2\pi^5 hc^2}{15 (hc/k_B)^4} T^4 = \sigma_{SB} T^4 \quad \text{Equação 39}$$

em que  $\sigma_{SB}$  se trata da constante de Stefan-Boltzmann.<sup>182</sup> A referida integral está indicada no espectro da potência emissiva espectral hemisférica do corpo negro versus o comprimento de onda (Figura 27).

Uma vez que a aquisição dos espectros se dá em fótons por segundo *versus* comprimento de onda, é útil apresentar a radiância espectral do corpo negro em unidades de fótons por segundo (representado por  $E_{N,\lambda}$ ).<sup>178</sup> A forma da lei de Planck em termos de fótons  $s^{-1} m^{-2} sr^{-1} \mu m^{-1}$  está disposta na Equação 40 em que o  $n$  se refere ao índice de refração.

$$E_{N,\lambda} = \frac{2c}{n\lambda^4 (e^{hc/(k_B n \lambda T)} - 1)} \quad \text{Equação 40}$$

em que  $n$  é o índice de refração que será aproximado para 1.

O pico da distribuição de Planck em termos de fótons  $s^{-1} m^{-2} sr^{-1} \mu m^{-1}$  não está no mesmo comprimento de onda que para o espectro em radiância medida em unidades de potência (ou  $W m^{-2} sr^{-1} \mu m^{-1}$ ), portanto a lei de deslocamento de Wien sofre modificação.<sup>178</sup> A Equação 41 apresenta a lei de deslocamento de Wien para o espectro representado em fótons por segundo.

$$\lambda_{max} T = 3670 \mu m K \quad \text{Equação 41}$$

A partir da relação entre a emissividade e a temperatura, podemos efetuar medições de temperatura através da radiação do corpo negro. Por exemplo, pode-se determinar a temperatura da amostra a partir do máximo da distribuição de densidade de energia, dado que o espectro total foi adquirido ou, caso contrário, pode ser usado para o ajuste da Equação 36 considerando a geometria utilizada para aquisição do espectro. Este ajuste foi realizado em vários trabalhos publicados na literatura.<sup>183,128,116,16,184,185,26,186,17</sup> Um exemplo de um sistema real (composto por nanobastões de  $Gd_2O_3$ :  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  decorados com nanopartículas de ouro) em excelente acordo com a lei de Planck é mostrado na Figura 28.

Um tipo incomum de conversão ascendente de energia, a emissão de luz branca caracterizada pelo espectro contínuo, anti-Stokes, sob excitação com laser infravermelho, tem sido relatada para vários materiais como óxidos de lantanídeos puros,<sup>13,14</sup> dopados,<sup>11</sup> ou codopados,<sup>12</sup> cerâmica de grafeno,<sup>10</sup> nanotubos de carbono,<sup>187</sup> óxidos binários simples<sup>26</sup> ou óxidos de fases complexas,<sup>185,176</sup> nanopartículas de  $\alpha-Y_2Si_2O_7$  co-dopadas,<sup>188</sup> carbetos de silício,<sup>189</sup> ortofosfatos de lantanídeos,<sup>190</sup> complexos organometálicos,<sup>8</sup> ou ainda sistemas YAG:  $Yb^{3+}$ .<sup>15</sup>

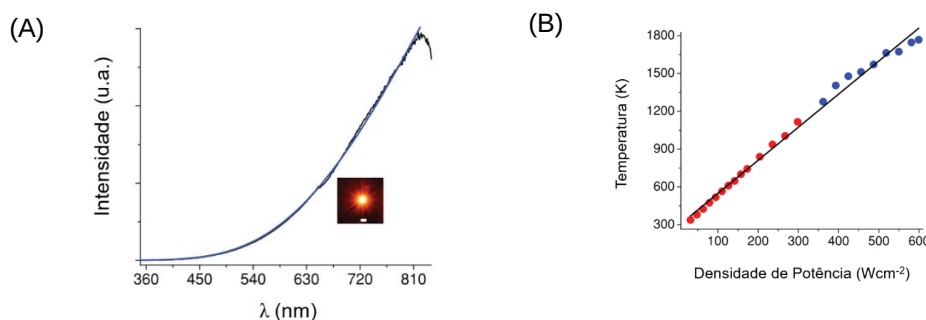


Figura 28: (A) Espectro de emissão de luz branca para  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  decorado com nanopartículas de ouro por excitação em 980 nm,  $600 \text{ W cm}^{-2}$  (mostrado na linha preta), ajuste de Planck para a temperatura determinada (linha azul). (B) Temperatura local calculada versus a potência de excitação. Os pontos destacam as temperaturas calculadas, enquanto a linha sólida representa o ajuste linear ( $r^2 > 0,99$ ). Fotografia digital da amostra com emissão de luz branca correspondente em (A) barra de escala 2 mm. Imagem adaptada da referência.<sup>16</sup>

A origem do fenômeno de emissão de luz branca caracterizada por banda ampla, anti-Stokes, perante excitação no infravermelho próximo, ainda está em debate e diferentes processos foram invocados para caracterizá-la.<sup>191</sup> Alguns autores propõem que o mecanismo de avalanche de fótons é responsável pela emissão.<sup>15</sup> Redmond e colaboradores<sup>17</sup> relataram que o mecanismo responsável pela geração de luz branca nos nanopós  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  é a radiação do corpo negro, assim como vários autores associam este mesmo fenômeno, a incandescência, para outros sistemas químicos.<sup>186,189,190</sup> Wang e Tanner,<sup>18</sup> no entanto, relataram que as temperaturas das amostras que emitem luz branca são consideravelmente menores que a temperatura correspondente do corpo negro incandescente e sugeriram que o processo de avalanche térmica é responsável pela ampla emissão do branco nos pós de óxido de lantanídeos, sob condições de alto vácuo. A origem da emissão de luz branca também foi sugerida como sendo causada por recombinação entre elétrons-buracos,<sup>192,193,194</sup> defeitos estruturais no  $\text{YVO}_4$  por Zhu et al.<sup>19,20</sup> e por transferência de carga.<sup>21,22</sup> Em todos estes processos supracitados, um aspecto importante é o envolvimento das bandas de valência e condução do nanomaterial, bem como estados intermediários de terras raras dopantes ou íons de metais de transição.<sup>191</sup>

A magnitude, ou até ocorrência do fenômeno de emissão de luz branca, caracterizada por banda larga, depende de vários fatores: comprimento de onda de excitação,<sup>20</sup> densidade de potência de excitação,<sup>20</sup> coeficiente de absorção, condutividade térmica do material, tamanho das partículas,<sup>23</sup> ciclos de excitação,<sup>16,195</sup> tempo de excitação,<sup>183</sup> temperatura<sup>16</sup> e da pressão.<sup>20</sup> Os tópicos seguintes discutem a influência de alguns destes fatores na conversão ascendente de energia.

### 3.3 Influência da densidade de potência de excitação na conversão ascendente de energia caracterizada por espectro contínuo

A relação entre a potência de excitação com a intensidade de emissão foi examinada para sistemas orgânicos, híbridos, e inorgânicos, e depende da natureza do material analisado. Considerando o  $\text{Yb}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{PO}_4$  perante baixa potência de excitação são observadas as transições f-f típicas do  $\text{Er}^{3+}$  que são encobertas pela banda larga perante o aumento da densidade de potência, como pode ser visto na Figura 29.<sup>190</sup> A emissão de luz branca caracterizada por banda larga é gerada somente quando a potência de excitação-laser excede um limiar, que varia dependendo das características da amostra, bem como as condições experimentais como comprimento de onda de excitação, temperatura e pressão, que serão discutidos nos tópicos subsequentes. Na Figura 29 vemos que a potência limiar, também chamada de *threshold*, para emissão da luz branca de banda

larga é  $1,56 \text{ kW cm}^{-2}$ , entretanto vários trabalhos reportam a densidade de potência limite como da ordem de centenas de  $\text{W cm}^{-2}$ .<sup>16,196</sup> Neste ponto, a comparação entre diferentes trabalhos publicados na literatura é difícil, pois estes consideram a leitura da excitação em termos da potência (apresentada em W), ao invés da densidade de potência de excitação (apresentada, geralmente, em  $\text{W cm}^{-2}$ ), também não informam o valor do *spot* do laser, ou se utilizaram uma lente confocal para focalização do laser.<sup>14, 18,20, 116,176,197</sup>

No estudo da relação entre a intensidade integrada da emissão branca caracterizada por espectro contínuo, a inclinação de um gráfico log-log da intensidade de emissão incandescente em estado estacionário ( $I_{LB}$ ) em função da densidade de potência do laser ( $D_P$ ), ou seja,  $\log(I_{LB}) \propto n \times \log(D_P)$ , fornece o valor de  $n$ , que descreve a dependência da intensidade de emissão do corpo negro com a temperatura.<sup>196</sup> Os valores de  $n$  estão geralmente entre 4 e 5, mas para alguns óxidos valores maiores foram reportados, por exemplo, valor 6 para o  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,<sup>116</sup> 8 para  $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ , e até 12 para  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ .<sup>195</sup> Estes valores elevados de  $n$ , faz com que a interpretação do  $n$  como número de fótons envolvidos no processo de conversão ascendente improvável. É importante ressaltar que estudos da dependência de  $I_{LB}$  com  $D_P$  precisam ser avaliados com cuidado, visto que a exposição da amostra ao laser de alta densidade de potência pode causar modificações significativas no *spot* de incidência. Logo, se uma nova excitação, para uma outra densidade de potência, não for realizada em uma nova região da amostra, há o comprometimento da medida. Outro aspecto relevante consiste na investigação da dependência da intensidade integrada de emissão com  $D_P$ , e muitos estudos utilizam a intensidade em um dado comprimento de onda e não a intensidade integrada.

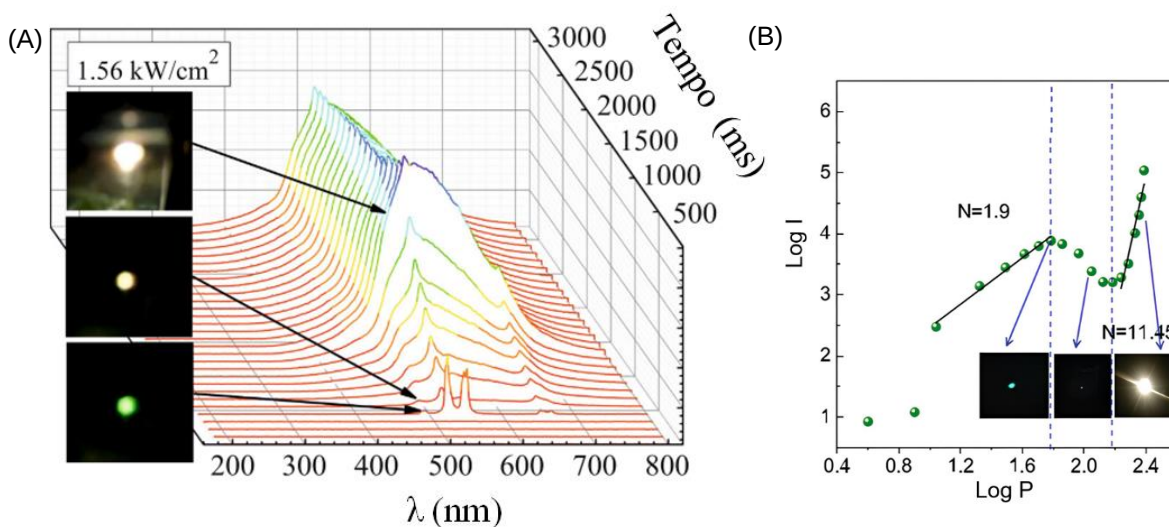


Figura 29: Espectro de emissão com evolução temporal para  $\text{Yb}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{PO}_4$  excitada por radiação laser de onda contínua em 972 nm e densidade de potência  $1,56 \text{ kW cm}^{-2}$ . Utilizou-se filtro passa-banda de 350 a 850 nm. A escala temporal mostrada refere-se ao tempo de exposição da amostra perante a excitação laser. Imagem adaptada.<sup>190</sup> (B) Dependência de potência da intensidade espectral a 500 nm para emissão do  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  perante excitação laser em 940 nm com a densidade de potência. Os valores de inclinação para diferentes estágios da emissão são calculados. As fotografias mostram as mudanças na intensidade de emissão em três densidades de potência ( $\sim 61, 132$ , e  $244 \text{ W cm}^{-2}$ ). Imagem adaptada.<sup>181</sup>

### 3.4 Influência do comprimento de onda de excitação na conversão ascendente de energia caracterizada por espectro contínuo

A emissão de luz branca, caracterizada por espectro contínuo, depende da energia do laser que deve estar em ressonância com a absorção das amostras em análise. Devido a estrutura de níveis em ressonância com laser comercial de 980 nm o  $\text{Yb}^{3+}$  é amplamente utilizado como matriz,<sup>195</sup> dopante<sup>181</sup> ou co-dopante<sup>190</sup> e proporciona uma emissão de luz branca eficiente. O uso de um laser em outros comprimentos de onda, por exemplo, 800 nm ou 808 nm, também foi previamente demonstrado para produzir forte emissão em óxidos dopados com íons  $\text{Nd}^{3+}$ <sup>21</sup> ou em nanopartículas de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .<sup>20</sup> Como mostrado na Figura 30 a intensidade de emissão de luz branca é mais intensa sob excitação em 975 nm quando comparada a excitação em 808 nm, como pode ser visto a olho nu pelas fotografias apresentadas. Pelo estudo da relação  $\log(I) \propto n \log(P)$ , vemos que a inclinação é menor perante  $\lambda_{\text{exc}} = 975 \text{ nm}$ .<sup>20</sup> Importante destacar o efeito do filtro utilizado que “corta” a banda a partir de 775 nm, portanto, o espectro mostrado reporta apenas uma parte do espectro. O máximo em ca. 650 nm que corresponde à temperatura  $\lambda_{\text{max}} T = (2,898 \times 10^{-3} \text{ m K}) / \lambda_{\text{max}} = (2,898 \times 10^{-3} \text{ m K}) / (650 \times 10^{-9} \text{ m}) = 2,898 \times 10^6 / 650 = 4458 \text{ K}$ , o que é improvável. Outro ponto a ser considerado no referido trabalho<sup>20</sup> é que na análise  $\log(I) \propto n \log(P)$  não foi utilizada a intensidade integrada nem a densidade de potência de excitação, o que seria o recomendado.

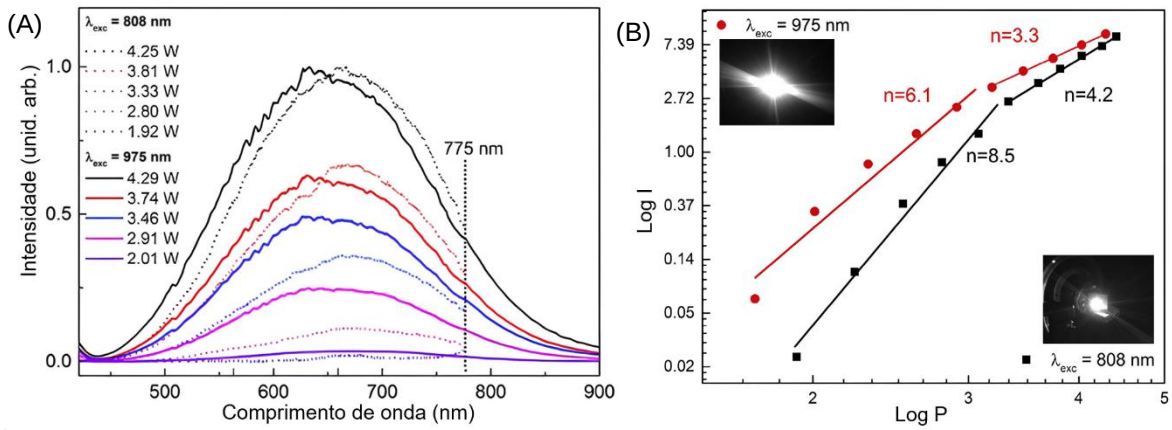
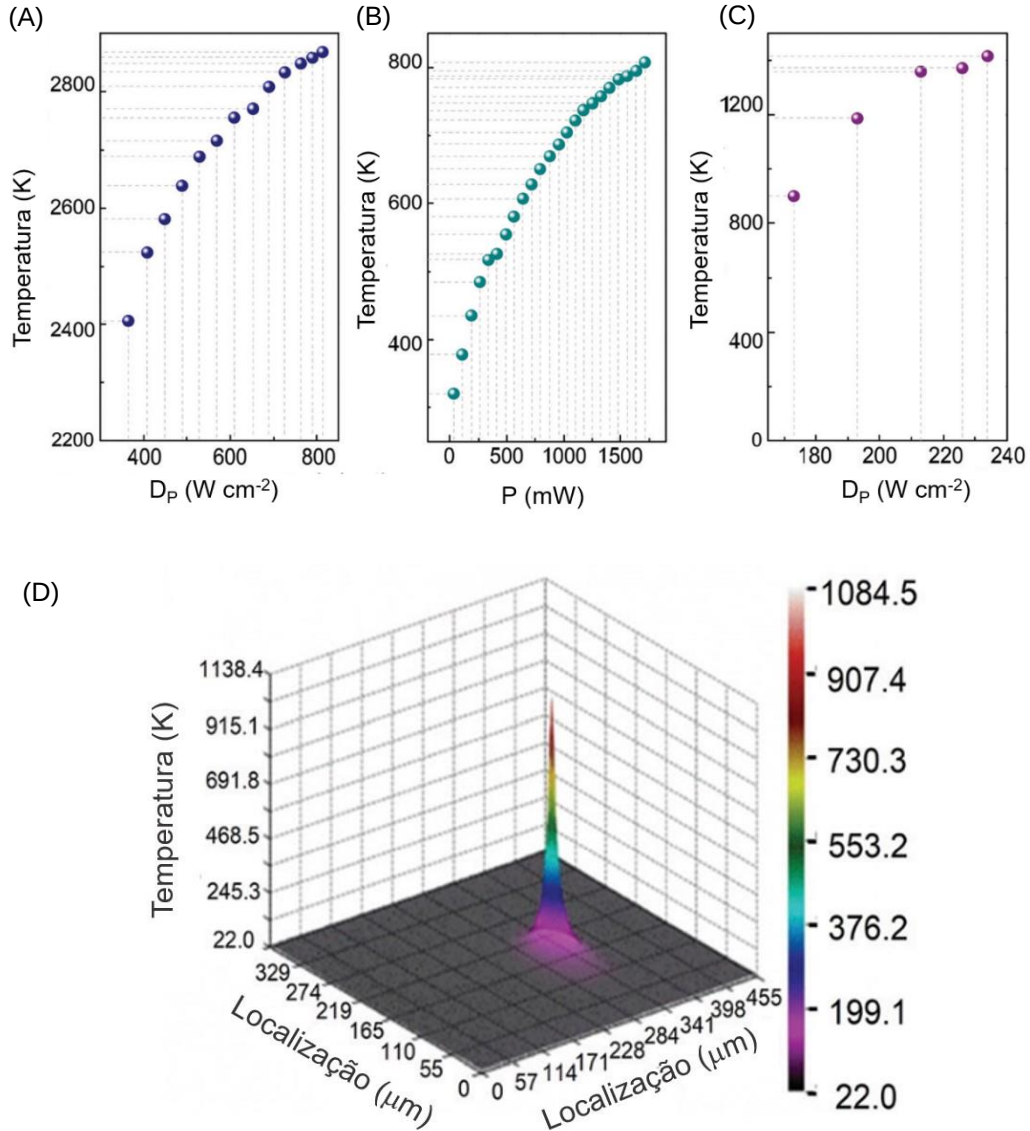


Figura 30: Espectros de emissão normalizados para o  $\text{Er}_2\text{O}_3$  em função da potência e do comprimento de excitação do laser em 975 nm (linhas contínuas) e em 808 nm (linhas pontilhadas). (B) Gráficos Log-Log para a intensidade de emissão UC versus potência de excitação perante pressão atmosférica. Fotografias perante excitação em 975 nm e 808 nm. Imagens adaptadas.<sup>20</sup>

### 3.5 Influência da temperatura na conversão ascendente de energia caracterizada por espectro contínuo

Como discutido anteriormente, existe um limiar bem definido para a  $D_P$  correspondente ao início da emissão de luz branca que é uma função do material e seu ambiente circundante, bem como, o efeito de aquecimento proporcionado pelo laser, que induz ao aquecimento local na amostra, e assim, podemos supor relação entre a emissão de luz branca, caracterizada por espectro contínuo, com a temperatura. Vários trabalhos discutem que o valor da potência ou da densidade de potência necessário para induzir a referida emissão em função da natureza de diferentes sistemas. Um padrão regular, além da pressão/atmosfera, é a natureza do sistema analisado, como por exemplo, 1700 K para o grafeno,<sup>198</sup> ou 2435 K para  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .<sup>116</sup> Quando corpos com emissividade próxima de 1 (corpos negros) são aquecidos, o olho humano é capaz de detectar uma luz vermelha pálida (em um fundo escuro) quando a temperatura é 798 K (525 °C), que é chamado de ponto Draper<sup>182,196</sup> e indicado na Figura 31, podendo ser considerada como o início da incandescência.

Como objetivo desta tese é descrever a emissão de luz branca, faz mais sentido estabelecer a temperatura associada a incandescência como luz branca perceptível ao olho humano (330–770 nm), que é aproximadamente 1670–1870 K. Portanto, temperatura para início da incandescência corresponde a 1700 K.<sup>182,196</sup> Os exemplos supracitados destacam que a temperatura calculada a partir do espectro de emissão, sugere que a temperatura local é maior que a temperatura que induz ao efeito de incandescência. Uma vez que a energia de excitação é absorvida processos de decaimento não radiativos, potencialmente, a converteriam em calor. Os mecanismos detalhados destes decaimentos não radiativos, e. decaimento assistido por multifônons, abordados por Di Bartolo et al.,<sup>199</sup> e Yu,<sup>200</sup> proporcionando um efeito de aquecimento-laser mais eficiente. Os dados reportados na literatura para a  $D_P$  sugerem que, quanto maior a condutividade térmica do material, maior será o limiar para a densidade de potência de excitação. Esta relação precisa ser melhor analisada, principalmente ao incluir os fatores: tamanho e distribuição de partículas, da mesma forma que, a compactação das amostras. No estudo da emissão da luz branca, um fator recorrente no monitoramento da temperatura que pode ser feito pelo ajuste a curva de distribuição de Planck (Equação 36), a medida da temperatura pela termocâmara, ou termopar, como mostrado na Figura 31.



*Figura 31: Variação da temperatura com a densidade de potência de excitação: (A) Ajuste da lei de Planck ao espectro de emissão para  $\text{ZrO}_2$ : 28%  $\text{Yb}^{3+}$ . Imagem adaptada.<sup>26</sup> (B) Temperatura medida por uma termocâmara para o  $\text{LiYbP}_4\text{O}_{12}$ . Imagem adaptada.<sup>22</sup> (C) Temperatura registrada por um termopar em microcristais de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . (D) Distribuição espacial de temperatura associada a emissão dos microcristais de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sob excitação de laser de 980 nm a  $213 \text{ W cm}^{-2}$ . Imagens adaptadas.<sup>181</sup>*

A utilização de câmera térmica infravermelho pode ser utilizada para estimar a temperatura associada a emissão. A temperatura associada a emissão de luz branca, caracterizada por banda larga, pode ser superior a  $2000^\circ\text{C}$ , que é muito mais alta do que as temperaturas determinadas com um termopar ou uma câmera térmica.<sup>180</sup> Alguns trabalhos reportados na literatura<sup>18, 21, 22, 176, 181</sup> consideram a medida feita com a câmera térmica como fator decisivo para elucidar o mecanismo que promove a referida emissão. Isto pode ser equivocado por diferentes motivos, nomeadamente: 1) a câmera térmica tem um spot de análise muito maior que o spot do laser (especialmente se for utilizada uma lente confocal durante o processo de excitação), portanto, a área medida pela câmera induz um valor menor do que o real para temperatura local. Vide a Figura 31 o mapeamento da temperatura vai de 22 K na base e 1084 K no pico; 2) é razoável considerar a dispersão térmica por condução de forma radial; 3) é relevante considerar ainda a difusividade e a condutividade térmica das amostras em análise. Desta forma, a leitura feita pela câmera térmica é inferior a temperatura local.

Wu et al.<sup>181</sup> demonstra que a temperatura determinada diretamente com um termopar também é muito menor que a temperatura local associada a emissão, pois para uma medida da temperatura, mais exata, seria necessário medir a temperatura no *spot* do laser, o que é impossível devido a resolução espacial do termopar versus as dimensões do *spot* do laser. Debasu e colaboradores<sup>16</sup> discutem a emissão de luz branca, caracterizada por espectro contínuo, em função da temperatura, e observaram a extinção da emissão perante o resfriamento da amostra a 100 K. Desta forma, a temperatura está intrinsecamente relacionada com a emissão, para além de outros fatores, como será abordado quantitativamente no Capítulo 5.

### 3.6 Influência da pressão na conversão ascendente de energia caracterizada por espectro contínuo

A característica mais marcante da emissão de luz branca de banda larga é a significativa supressão da emissão para pressões próximas da atmosférica para inúmeros materiais, tais como, óxidos ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,<sup>18</sup>  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ :  $\text{Yb}^{3+}$ ),<sup>116</sup> espuma de grafeno,<sup>201</sup> cerâmica de grafeno,<sup>10</sup> e vários outros materiais.<sup>180</sup>

A Figura 32 mostra a emissão de banda larga sob vácuo que é substituída pela emissão cooperativa entre os íons  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  na pressão ambiente. Os trabalhos publicados na literatura reportam que a emissão de luz branca anti-Stokes de banda larga aumenta significativamente perante a redução da pressão.<sup>14,15,20,22,22,202,203</sup> Este aumento substancial na intensidade de emissão em baixas pressões se deve ao fato de que certos mecanismos de dissipação de calor, como convecção e condução, serem fortemente limitados no vácuo. Aumentar a pressão, por exemplo, para 100000 Pa, diminui a emissão, que pode ser restaurada à sua intensidade original diminuindo a pressão.<sup>16,202</sup> A relação entre a pressão e a intensidade de emissão, evidenciada na Figura 32, sugere que a referida emissão está associada a emissão térmica.

As pesquisas reportadas na literatura demonstram que, embora fosse fácil obter a emissão de luz branca sob baixa pressão, a emissão de luz branca observada na pressão atmosférica geralmente ocorre apenas com o significativo aumento da densidade de potência de excitação<sup>20,18,195</sup> ou através do ancoramento de partículas metálicas.<sup>16</sup> Como discutido anteriormente, o limiar da densidade de potência para promover a emissão de luz branca é uma

função do material da pressão circundante. Perante diminuição da pressão é acompanhada a diminuição do limiar da potência necessária para emissão de luz branca.<sup>188,195,197</sup> Com base nas interdependências pressão-temperatura é possível converter o termômetro luminescente em um sensor remoto de vácuo,<sup>24,23</sup> além de outras aplicações como discutido na seção 3.8.

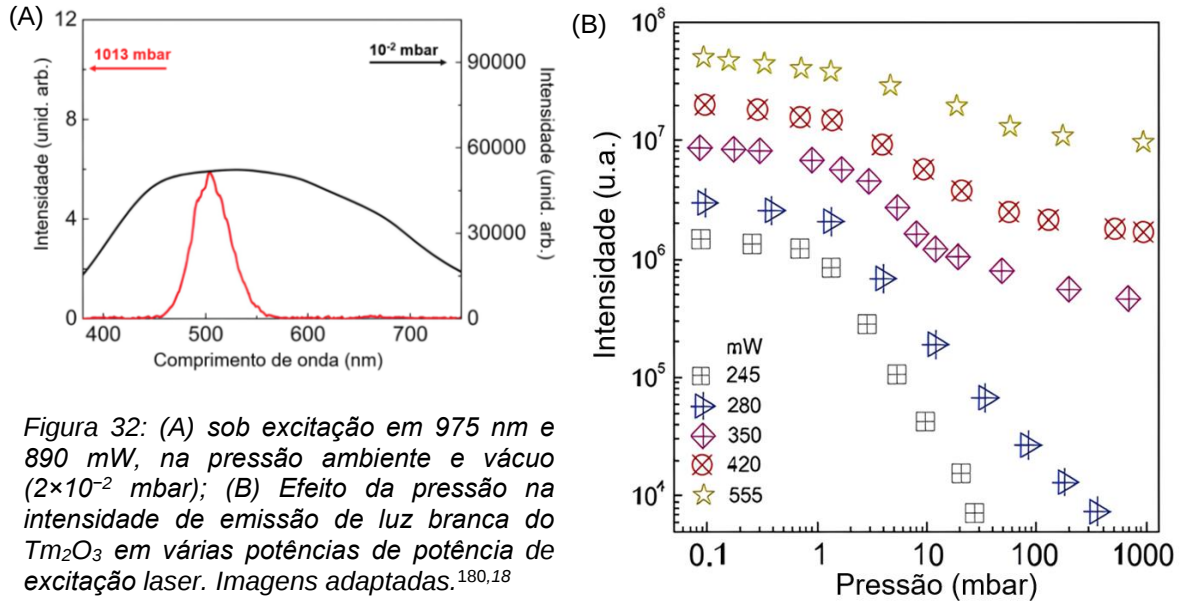


Figura 32: (A) sob excitação em 975 nm e 890 mW, na pressão ambiente e vácuo ( $2 \times 10^{-2}$  mbar); (B) Efeito da pressão na intensidade de emissão de luz branca do  $Tm_2O_3$  em várias potências de potência de excitação laser. Imagens adaptadas.<sup>180,18</sup>

### 3.7 Cinética da conversão ascendente de energia caracterizada por espectro contínuo

A caracterização do tempo necessário para início da emissão de luz branca após o início da excitação no IR (nomeado por  $T_{subida}$ ), bem como, o tempo necessário para o relaxamento da emissão a partir do desligamento da fonte de radiação ( $T_{descida}$ ), é muito difícil devido a escala temporal dos fenômenos (ms, ns) *versus* o tempo de integração dos espectrômetros de uso comum. Ainda, existem parâmetros dinâmicos sensíveis à variação de condições experimentais como a temperatura e a pressão, ou a dimensão dos cristais, como abordado pelo Di Bartolo e colaboradores.<sup>195</sup> Estes fatores associados a falta de padronização para o procedimento de aquisição dos dados, como por exemplo, a exclusão do tempo de estabilização do laser, ou a utilização de um mesmo spot amostral em diferentes ciclos de medidas, implicam em grande discrepância de dados, como por exemplo, são reportados na literatura tempos de subida de 0,5 s para  $Y_2O_3: 10\% Nd^{3+}$ , 1 s para  $Yb_{0.95}Er_{0.05}PO_4$ <sup>190</sup> ou até 28 s para  $Yb_2O_3$ .<sup>181</sup>

Na Figura 33 estão dispostos os espectros de emissão de banda larga, bem como, o estudo do impacto da densidade de potência de excitação nos tempos de subida para emissão da luz branca após a incidência da excitação e tempo de descida, que corresponde o tempo que a emissão termina após desligar a fonte de excitação. As curvas foram analisadas usando um modelo de decaimento exponencial. O tempo de acúmulo observado diminuiu linearmente com a potência de excitação de 0,08 s em 0,3 W para 0,04 s em 0,7 W, enquanto o tempo de decaimento aumentou de 550  $\mu s$  em 0,25 W para 890  $\mu s$  em 0,7 W.<sup>201</sup> Destacamos que os tempos de decaimento foram muito mais curtos do que os tempos de subida, o que seria esperado considerando a emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo como tendo natureza térmica.

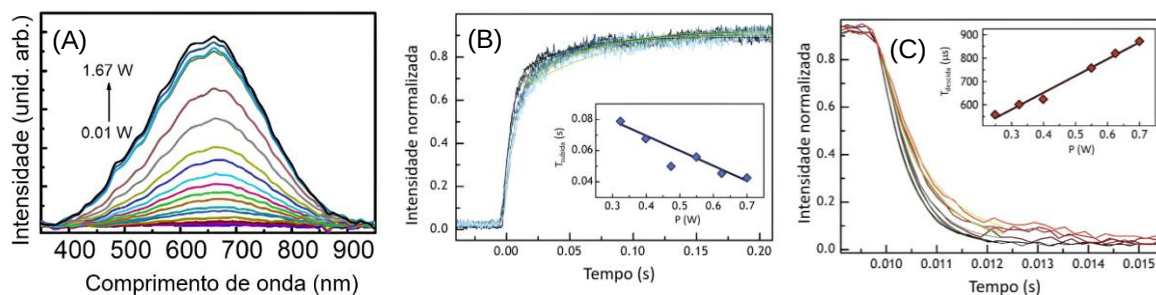


Figura 33: (A) Dependência da intensidade de emissão da espuma de grafeno sob excitação em 975 nm. (B) Tempo de subida e (C) Tempo de descida. Inserções relacionando o tempo analisado com a potência de excitação. Imagens adaptadas.<sup>201</sup>

### 3.8 Aplicações da emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo sob excitação no infravermelho próximo

Dentre as aplicações promissoras para emissão de luz branca sob excitação no NIR, estão a termometria de luminescência, para detecção de temperatura em uma ampla faixa, abrangendo quase dois mil graus Celsius, considerando o sistema químico ítria co-dopado com íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ .<sup>128</sup> Outra potencial aplicação seria a detecção de pressão a partir da interdependências pressão-temperatura, induzida nas amostras de  $\text{YVO}_4$ : 20%  $\text{Yb}^{3+}$ , 2%  $\text{Er}^{3+}$ .<sup>23</sup> Devido a banda larga na região IR (1100–1700 nm), com a FWHM de 500 nm, sob excitação em 980 nm, os  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (em que  $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Pr}, \text{Nd}$  e  $\text{Sm}$ ) se mostraram candidatos em potencial ao desenvolvimento de dispositivos de ganho amplo com guia de ondas integrado, como sugerido por Xu et al.<sup>13</sup> A emissão de luz branca é muito interessante para iluminação em estado sólido,<sup>204</sup> pois, a referida emissão ainda é a luz mais confortável para os olhos humanos por se parecer com a luz do sol,<sup>14,204</sup> além do aumento da eficiência de painéis solares.<sup>26</sup>

A Figura 34 demonstra a aplicação para uma célula solar de silício amorfo e acionando um LED. Foi demonstrado que a emissão de luz branca era acompanhada por fotocondutividade muito eficiente, emissão de campo e emissão de fotoelétrons.<sup>10,15,25</sup> Estas propriedades podem ser exploradas na elaboração de diversos dispositivos optoeletrônicos. Para tal, é importante entender a natureza desta emissão para que possam ser desenvolvidos materiais, processos, e aplicações de alto desempenho.

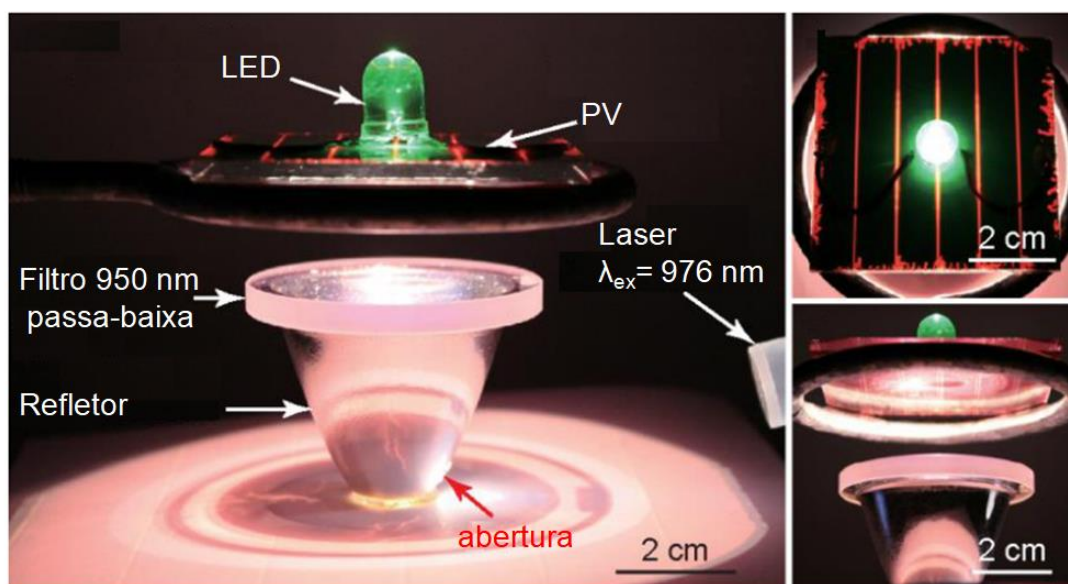


Figura 34: Demonstração para aplicação da energia elétrica gerada a partir da emissão de luz branca sobre uma célula solar de silício amorfo (representada, na imagem, por PV) para acionar um diodo emissor de luz (LED). (A) Fotografia da configuração vista de lado. A amostra de  $\text{ZrO}_2$  dopado com  $\text{Yb}^{3+}$  28% em mol foi usada para a conversão ascendente da luz laser em 976 nm. Empregou-se um painel solar constituído por seis células solares amorfas Si conectadas em série. Foi utilizado um LED com emissão máxima em 530 nm. (B) vista superior. (C) Vista inferior. Imagem adaptada.<sup>26</sup>

## CAPÍTULO 4 – CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA CARACTERIZADA POR ESPECTRO DISCRETO NOS SISTEMAS 89% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (Gd<sub>0,89</sub>Yb<sub>0,10</sub>Er<sub>0,01</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 4.1 Revisão sobre a Conversão ascendente de energia caracterizada por espectro discreto em sistemas Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>

Vários trabalhos reportam a emissão por conversão ascendente de energia, caracterizada por espectro discreto, típico para as transições 4f, observada nos sistemas Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> sob excitação no NIR.<sup>1,142,144</sup> O interesse neste material deve-se a várias características, no que concerne ao óxido de gadolínio apresenta a baixa energia dos fônons (~600 cm<sup>-1</sup>)<sup>1,205</sup> que induz o aumento da possibilidade de transições radiativas e resultam em alto rendimento quântico do processo UC,<sup>144</sup> alto ponto de fusão (2698 K) que implica na elevada estabilidade térmica (que se traduz em maior usabilidade em aplicações relacionadas a faixas de alta temperatura),<sup>128</sup> e similaridade estrutural com outros óxidos de TRs, o que simplifica a dopagem/co-dopagem com alta concentração.<sup>139</sup> Além da dopagem, a co-dopagem é uma estratégia muito utilizada para o desenvolvimento de emissores UC pois aumenta a abrangência do espectro de emissão. Esta estratégia pode ser usada, especialmente, no ajuste de espectros luminescentes com UC.<sup>54</sup> Os íons Yb<sup>3+</sup> são amplamente utilizados como sensibilizadores no grupo de íons TRs, com o intuito de aumentar a intensidade de emissão do ativador através do mecanismo de transferência de energia.<sup>11</sup> O óxido de íterbio é um material de largo *bandgap* (~ 5 eV)<sup>206</sup> com elevado ponto de fusão (~3000 K) e baixa energia de fônon (~600 cm<sup>-1</sup>). O Yb<sup>3+</sup>, no Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, possui apenas dois níveis de energia (inferior: <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> e superior: <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>) com separação de energia de aproximadamente 10 200 cm<sup>-1</sup>, que pode absorver fótons NIR em 980 nm.<sup>11</sup> Os íons érbio (Er<sup>3+</sup>) são caracterizados por uma baixa seção de choque de absorção (10<sup>-21</sup> cm<sup>2</sup>, em 975 nm),<sup>70,207</sup> portanto, a co-dopagem com Yb<sup>3+</sup> é comumente usada para fins de conversão de energia, porque estes oferecem a vantagem de uma maior seção de choque de absorção (10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>, em 980 nm)<sup>208</sup> quando comparada aos demais lantanídeos.

Selecionamos o Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> (que corresponde a um exemplo bem conhecido de um emissor anti-Stokes) para estudo da emissão UC em função de diferentes parâmetros, como grau de compactação das amostras, densidade de potência, comprimento de onda de excitação, ciclos de exposição a excitação laser, pressão e temperatura a qual o sistema está condicionado.

### 4.2 Objetivo e metodologia de análise

Este capítulo tem o objetivo de abordar emissão UC modulada pela densidade de potência de excitação e caracterizada por espectro discreto nas amostras (Gd<sub>0,89</sub>Yb<sub>0,10</sub>Er<sub>0,01</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (identificada como **1**), em que os íons ativador (Er<sup>3+</sup>) e sensibilizador (Yb<sup>3+</sup>) estão dentro da mesma partícula, bem como para uma mistura mecânica simples dos seguintes óxidos comerciais Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**), em que os íons Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> estão em partículas diferentes. Além disso, o desempenho termométrico de **1** foi investigado com base no conceito de termômetro primário de luminescência envolvendo as transições <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> e <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> típicas para o Er<sup>3+</sup>.<sup>31,32</sup>

### 4.3 Procedimento Experimental para Síntese

Foram analisados dois grupos de amostras: óxido sintetizado (Gd<sub>0,89</sub>Yb<sub>0,10</sub>Er<sub>0,01</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**1**) e misturas de óxidos comerciais 89% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**).

Todas as nanopartículas foram sintetizadas pela adaptação do método de co-precipitação, descrito anteriormente<sup>144</sup> e ilustrado na Figura 35. Os reagentes de partida foram dissolvidos em 1 mL de água deionizada sob agitação vigorosa por 15 min. O precursor foi aquecido a 500 °C por 1 hora a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. Após resfriamento à temperatura ambiente, o precursor foi calcinado em 1000 °C por 24 horas com taxas de aquecimento e resfriamento de 1,6 °C min<sup>-1</sup>, produzindo a amostra sintetizada (Gd<sub>0,89</sub>Yb<sub>0,10</sub>Er<sub>0,01</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**1**). Na etapa de calcinação é importante salientar que foi utilizado um forno com exaustão e sem gás de arraste. Os parâmetros utilizados na etapa de síntese foram otimizados para obtenção das amostras com o menor tamanho médio de partículas e estreita distribuição de tamanho. Os reagentes Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99,9%), Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (99,9%), Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (99,9%) e NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH (glicina, >99%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e Alfa Aesar, respectivamente, e utilizados como recebidos. As pastilhas foram preparadas com 200 mg de amostra em pó comprimido a 8 kton por 1 min. A mistura mecânica 89% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparada a partir dos óxidos comerciais Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adquiridos da Sigma-Aldrich (com pureza >99,99%) calculados em porcentagem molar, misturados/macerados em almofariz manualmente, produzindo a amostra **2**.

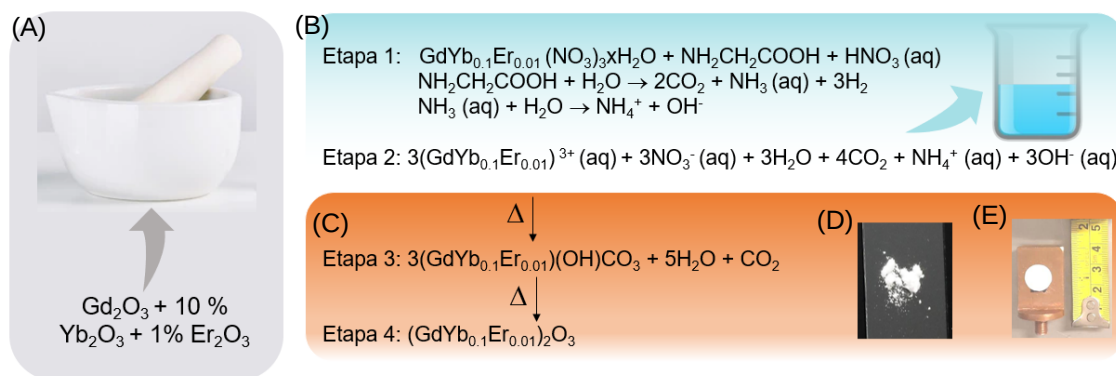


Figura 35: (A) Esquema de preparação para a mistura mecânica dos óxidos comerciais. Procedimento de síntese para os óxidos sintetizados. (B) Etapa de dissolução dos reagentes de partida. (C) Calcinação. Fotografia das amostras de forma (D) não compactada (pó) e (E) compactada (pastilha).

## 4.4 Procedimento experimental para caracterização

### 4.4.1 Procedimento experimental para análise estrutural

Os padrões de difração de raios X (DRX) das amostras de pó sintetizadas foram coletados em um Panalytical (Almelo, Holanda). Modelo: X'Pert PRO3. Para aquisição dos difratogramas perante aquecimento foi utilizada a câmara Anton Paar HTK 16N. O elemento de aquecimento é Platinum Anton Paar cat. No. 71600. Difrátômetro de raios X opera em 45 kV e 40 mA, com radiação CuK $\alpha$  igual a 1,5406 Å, na faixa de 2 $\theta$  de 5°–89° com passo de 0,01° e tempo de aquisição de 40 s por passo, no modo de varredura por reflexão. Para análise em altas temperaturas, as amostras foram inseridas dentro de uma câmara térmica (Anton Paar HTK 16N) com aquecedor de platina.

### 4.4.2 Procedimento experimental para análise morfológica

A morfologia das amostras foi analisada em um Jeol JEM-2200FS e EDS marca Oxford, modelo INCA Energy TEM 250 (XFlash 6T) com área ativa de detecção igual a 60 mm<sup>2</sup>. As amostras foram preparadas 0.3 mM em etanol P.A. Sigma-Aldrich com 99,8 % de pureza.

#### 4.4.3 Procedimento experimental para análise fotofísica

Os espectros de reflectância difusa UV-Vis-NIR foram obtidos em espectrofotômetro CARY 5 UV-Vis, utilizando as amostras em forma de pastilha e compactadas em um porta-amostras de quartzo que foi montado em uma esfera integradora, e os dados foram coletados entre 200 e 2 500 nm com largura de banda espectral de 1 nm, e registrada em condições ambientais usando um espectrofotômetro Lambda 950 UV-Vis-NIR (PerkinElmer) com uma esfera integradora Spectralon de 150 mm de diâmetro.

Os espectros de fotoluminescência foram registrados usando um espectrofluorímetro Fluorolog-3 Horiba Scientific (Model FL3-2T), com um monocromador de emissão única TRIAX 320 (equipado com uma grade de 1200 sulcos/mm queimado a 500 nm) acoplado a um fotomultiplicador R928 Hamamatsu, usando o modo de aquisição de face lateral. Os espectros foram corrigidos para detecção e resposta espectral óptica do espectrofluorímetro. Para excitação em 980 nm, focalizada com uma lente óptica (C230TM-B, Thorlabs) com distância focal de 7,5 cm, foram utilizados os lasers: 1) CrystaLaser LC, Modelo DL980-3W0-TO, com feixe aproximadamente gaussiano (modo TEM<sub>00</sub>, de acordo com o fabricante); 2) BrixX 980 1000 HD, Omicron. Para excitação em 808 nm foi utilizado o laser CrystaLaser LC, Modelo DL808 3WOT, focado com lente óptica (C230TM-B, Thorlabs) com distância focal de 7,5 cm, teve variação da potência através inserção de filtros de densidade neutra, entre o laser feixe e a amostra, nomeadamente NE02B-B, NE05B-B e NE10B-B, Thorlabs. A montagem experimental para aquisição dos espectros, considerando os lasers CrystaLaser LC e BrixX 980 1000 HD, é mostrada na Figura 36, enquanto a montagem experimental para aquisição da PL para o CrystaLaser LC Modelo DL808 é mostrada na Figura 74 disposta no Apêndice C.

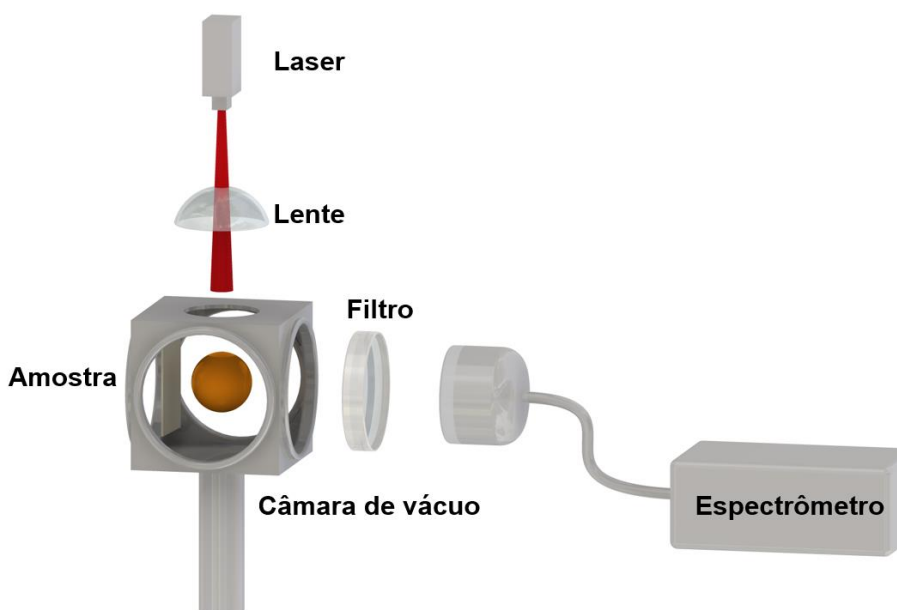


Figura 36: Ilustração para montagem experimental utilizada na aquisição dos espectros. Lasers utilizados: CrystaLaser980, CrystaLaser808, BrixX980. Lente confocal com distância focal de 7,5 cm. Filtros utilizados: FESH850, FESH750, FELH1000. Espectrômetros utilizados: MAYA2000 e OceanFX, Fluorolog-3 Horiba Scientific (Modelo FL3-2T). Imagem de autoria própria.

Procedimento utilizado para as análises em baixa pressão: as amostras foram inseridas dentro de um criostato refrigerado em hélio líquido acoplado a um sistema de vácuo formado por

uma bomba rotativa ( $7 \times 10^{-5}$  bar) e uma bomba turbomolecular ( $2 \times 10^{-5}$  bar). As medidas foram realizadas na temperatura ambiente. Procedimento utilizado para as análises com aumento de temperatura: as amostras foram dispostas em uma placa de cobre ( $1,0 \times 0,5$  cm<sup>2</sup>) fixa ao suporte por uma pasta termocondutora (WLP 500, Fischer Elektronik) e acoplada a um controlador de temperatura (modelo IES-RD31). A temperatura foi medida com um termopar Barnant 100 (modelo 600–2820) com precisão de temperatura de 0,1 K, de acordo com o fabricante. O Apêndice D apresenta os perfis de transmitância dos filtros utilizados na caracterização fotofísica, assim como os dados referentes a caracterização dos lasers utilizados.

A análise temporal foi realizada usando o Ocean Optics Spectrometer com resposta de 200–1100 nm, resolução óptica 2,39 pixels (FWHM), taxa de varredura (máxima) 4500 scans por segundo e tempos de integração de 10  $\mu$ s–10 segundos onde os espectros podem ser capturados até 4500 espectros por segundo. Com o intuito de determinar o tempo necessário para início da emissão de luz branca, caracterizada por espectro contínuo, tal qual o tempo de decaimento (após o desligamento da fonte de excitação) foi desenvolvida a metodologia descrita a seguir.

- (1) Definição o laser (980 nm ou 808 nm) e da densidade de potência a ser utilizada. Recomenda-se a densidade de potência suficiente para emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo. Aguardou-se 30 minutos para estabilização do laser (com o *shutter* fechado).
- (2) Definir parâmetros para aquisição espectral (Nome dos arquivos, tempo de estado estacionário que corresponde ao tempo que o laser estará ligado, tempo de integração a ser utilizado).
- (3) Início da medição.
- (4) Abertura do *shutter* do laser em  $t = 15$  s.
- (5) Fechamento do *shutter* do laser em  $t = 75$  s.
- (6) Fim da medição em  $t = 105$  s.
- (7) Análise dos dados e verificação da curva transiente.
- (8) Otimização os parâmetros, caso necessário. Especialmente considerando o tempo de integração. Verificar se este é pequeno o suficiente para detecção das diferentes etapas envolvidas no processo, mas não grande o suficiente para suprimir a detecção das diferentes etapas (que podem ocorrer nas escalas de  $\mu$ s-s).
- (9) Repetiu-se os passos 3-7 por 5 vezes para a amostra (Gd<sub>0,89</sub>Yb<sub>0,10</sub>Er<sub>0,01</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e 10 vezes para as demais amostras reportadas nesta tese pois estas apresentaram um espectro com maior razão sinal/ruído.

## 4.5 Procedimento para tratamento de dados

### 4.5.1 Tratamento de dados para análise estrutural

Os dados obtidos foram tratados levando em consideração o fator de alargamento instrumental medido com um padrão LaB<sub>6</sub> (NIST 660a). Os dados de referência foram retirados do banco de dados do International Center for Diffraction Data (ICDD). As características estruturais como parâmetros de rede foram investigadas usando o refinamento de Rietveld com o software High Score Plus/Match!. Considerando os dados provenientes da análise de difração de raios-X foi efetuada a quantificação de fases através do programa Match!.<sup>209</sup> Os 3 picos de maiores intensidades, em cada difratograma, foi ajustado às seguintes funções PseudoVoigt 1-3 e o Gaussiano. O ajuste Gaussiano foi o ajuste utilizado para efetuar o cálculo do tamanho médio do cristalito ( $D_p$ ) devido a melhor adequação do ajuste aos dados reais. O tamanho do cristalito foi calculado pela equação de Scherrer, disposta na Equação 42, e o respectivo erro Equação 43. Na determinação da largura a meia altura do pico foi subtraída a largura intrínseca do equipamento obtida a partir do padrão LaB<sub>6</sub>.

$$D_p = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad \text{Equação 42}$$

$$\delta D = |D_p| * \left[ \frac{\delta \beta}{\beta} + \sqrt{(\tan \theta * \delta \theta)^2} \right] \quad \text{Equação 43}$$

em que K é a constante de forma e varia de 0,68 a 2,08. K = 0,94 para cristalitos esféricos com simetria cúbica,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X ( $\kappa_\alpha$  para o cobre) = 1,54178 Å,  $\beta$  é a largura a meia altura (do Inglês *Full Width at Half Maximum*, FWHM) do pico no padrão de raios-X.  $\theta$  corresponde a posição do pico que é igual a metade de  $2\theta$  (convertido em radianos),  $\delta$  indica a incerteza associada a grandezas:  $\delta \beta$  é determinado a partir do ajuste gaussiano,  $\delta \theta$  é o passo utilizado na medida.

#### 4.5.2 Tratamento de dados para análise morfológica

Para análise da espectroscopia de fotoluminescência, os espectros que são, normalmente, registrados em unidades de comprimento de onda, foram convertidos pelo fator Jacobiano para uma melhor percepção dos mesmos.<sup>157,158</sup>

O processamento de imagens obtidas por STEM e SEM foi efetuada pelo programa *ImageJ* através do modelo *Feret*.<sup>210</sup> A distribuição do tamanho de partículas foi caulada através do ajuste LogNormal (disponível no software Origin), disposta na Equação 44

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}wx} e^{-[\ln(x/x_c)]^2 / (2w^2)} \quad \text{Equação 44}$$

em que  $y_0$  é o deslocamento,  $x_c$  o centro,  $w$  é o logaritmo do desvio-padrão,  $A$  é a área relativa ao pico com limites inferiores:  $x_c > 0$ ,  $w > 0$ , e sem limites superiores.

#### 4.5.3 Tratamento de dados para análise fotofísica

Os espectros adquiridos em fótons por segundo *versus* comprimento de onda foram convertidos para intensidade *versus* energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) pela transformação Jacobiana, como discutido no Capítulo 3. O erro associado a intensidade integrada das emissões foi determinado a partir do ajuste gaussiano dos picos/bandas de emissão.

O tratamento de dados para análise temporal foi elaborado segundo o roteiro definido como se segue:

1) Intensidade corrigida pela subtração da linha de base do espectro obtido através da Equação 45.

$$\text{Intensidade corrigida} = \frac{(\text{Intensidade} - \min(\text{Intensidade}))}{(\max(\text{Intensidade}) - \min(\text{Intensidade}))} \quad \text{Equação 45}$$

2) Determinação da intensidade integrada ao longo do espectro (300 a 760 nm).

3) Determinação de  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  e  $\tau_4$ , para cada medida, como descrito:

$\tau_1$  = tempo necessário para aumentar a temperatura de absorção de energia das partículas pela fonte de excitação laser;

$\tau_2$  = tempo necessário para intensidade integrada corresponder a metade da intensidade integrada associada ao estado estacionário;

$\tau_3$  = tempo em que o laser está ligado, nomeado estado estacionário;

$\tau_4$  = tempo associado a relaxação da intensidade de emissão após a fonte de laser ser desligada. Chamado por tempo de “descida”.

$\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  e  $\tau_4$  foram representados pela média das medidas feitas. Foram obtidos no mínimo 10 espectros para cada tempo de integração, entretanto, como os resultados são semelhantes, e para facilitar a apresentação dos dados, apenas três medidas são mostradas na relação tempo *versus* intensidade integrada ao longo do espectro de emissão (300 a 750 nm).

#### 4.6 Resultados e discussão dos sistemas

#### 4.6.1 Análise estrutural

Os padrões de DRX de **1** e **2** mostrados na Figura 37 revelam a presença das fases cúbicas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (indicado pelo PDF Card 04-016-1843) e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (PDF Card 04-004-4374). Nenhum pico de difração associado à fase  $\text{Er}_2\text{O}_3$  pode ser discernido no padrão de **2** porque a concentração está abaixo do limite de detecção experimental da técnica. O tamanho médio do cristalito foi estimado pela equação de Scherrer (Equação 42), cuja incerteza associado a esta grandeza é determinado pela Equação 43, em  $63,00 \pm 3$  nm e  $156 \pm 3$  nm para **1** e **2**, respectivamente.

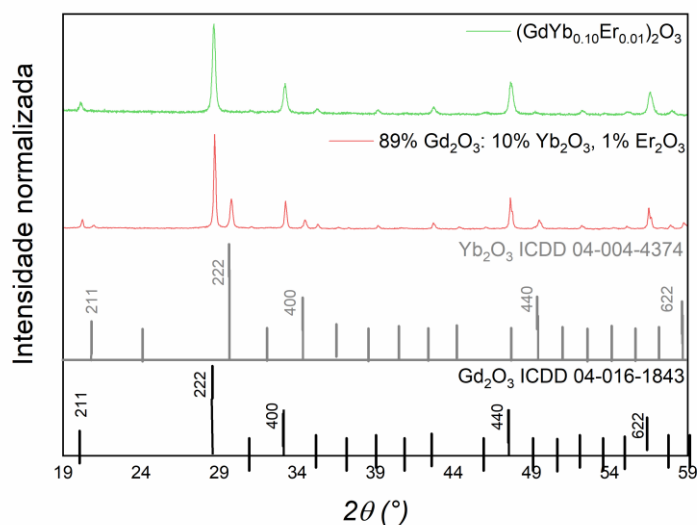


Figura 37: Padrões de difração de raios X de **1** (linha verde) e **2** (linha vermelha). Os padrões de reflexão referentes as estruturas cúbicas  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (PDF Card 04-016-1843) e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (PDF Card 04-004-4374) são também representadas.

Sob diferentes condições de pressão e temperatura (condições ambientais, 1273 K e  $10^{-5}$  bar), os padrões permanecem aproximadamente idênticos, indicando que nenhuma transição de fase ocorre nas amostras perante os ciclos de aquecimento e diminuição da pressão a qual o sistema está condicionado (Figura 38).

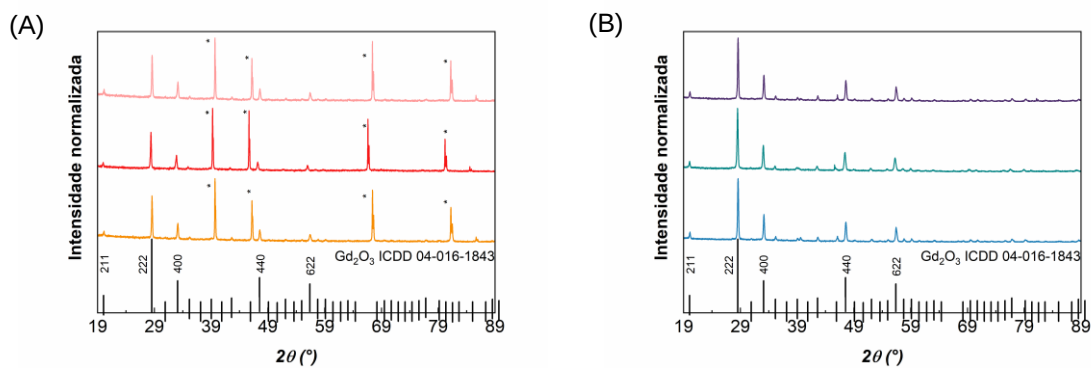


Figura 38: Padrões de DRX de **1** sob (A) ciclo de aquecimento e (B) ciclos de aquecimento/vácuo. Em (A) as linhas em laranja, violeta e rosa correspondem à temperatura ambiente, 1273 K, e a temperatura ambiente após o ciclo de aquecimento. Em (B), as linhas em azul, ciano escuro e violeta correspondem às condições ambientais, 1273 K no vácuo a  $10^{-5}$  bar e, condições ambientais após o ciclo de aquecimento/pressão. As reflexões do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cúbico também são representadas. Os asteriscos mostrados nos padrões indicam os planos de difração do filamento de platina usado no porta-amostra para aquecer a amostra.

#### 4.6.2 Análise morfológica

O espalhamento de luz dinâmico (do Inglês *dynamic light scattering*, DLS), por vezes chamado de espalhamento de luz quase-elástico (QELS), é uma técnica não invasiva e bem estabelecida para medir o tamanho e a distribuição do tamanho de moléculas e partículas em escala nanométrica. Esta técnica seria ideal para caracterização do tamanho e distribuição de partículas, entretanto, foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Transmissão. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram que ambas as amostras (as nanopartículas e a mistura mecânica) exibem morfologias de nanoesferas aglomeradas semelhantes e distribuição de tamanho relativamente uniforme. As imagens representativas do microscópio eletrônico de transmissão de varredura (STEM) de **1** e **2** são mostradas na Figura 39 e Figura 40, respectivamente. Em **1** o tamanho médio dos aglomerados é  $\sim 3$  vezes menor, como esperado devido à natureza nanométrica do sistema. Como pode ser visto na Figura 40, a mistura mecânica **2** é mais densa e forma mais aglomerados quando comparada com a amostra **1** ( $\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01}\text{O}_3$ ). A análise EDS relata picos atribuídos a íons Gd, Yb e Er e picos de Cu e Al associado ao porta-amostra.

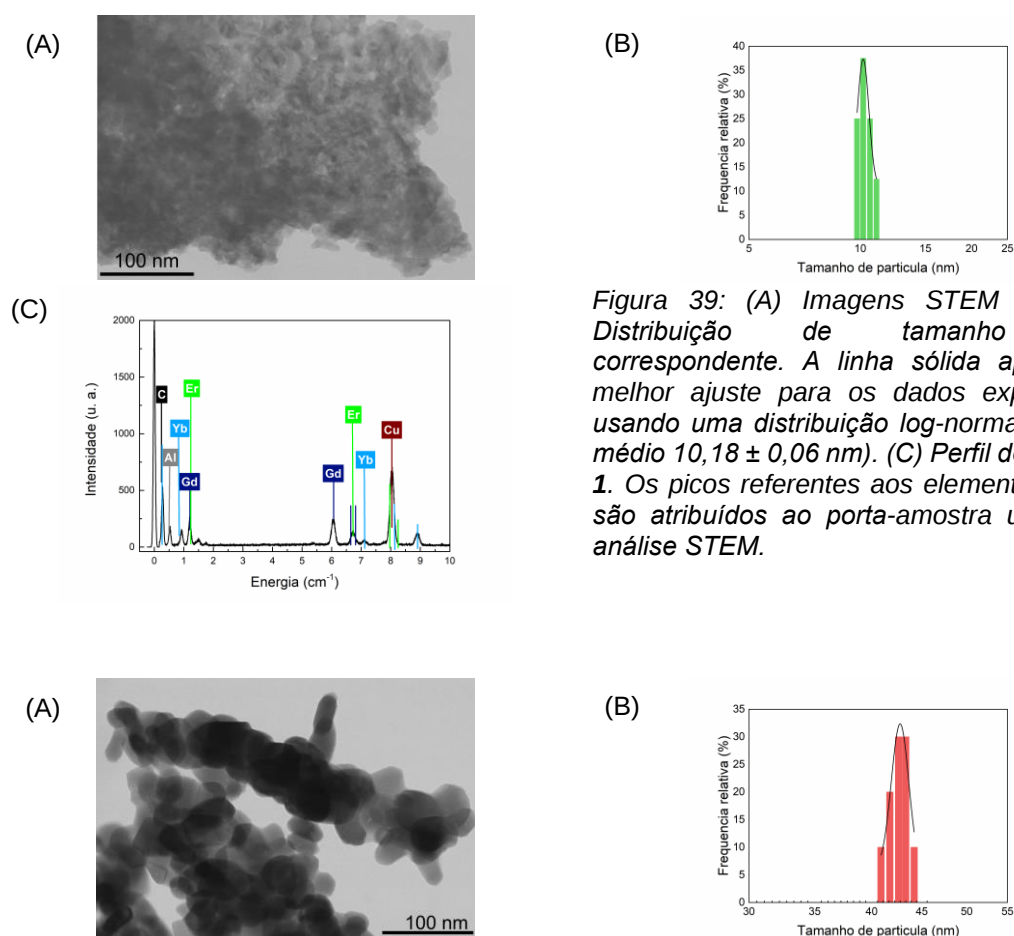
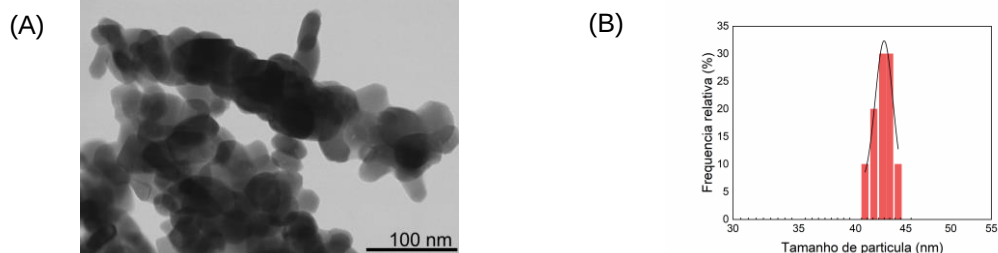


Figura 39: (A) Imagens STEM de **1**. (B) Distribuição de tamanho médio correspondente. A linha sólida apresenta o melhor ajuste para os dados experimentais usando uma distribuição log-normal (tamanho médio  $10,18 \pm 0,06$  nm). (C) Perfil de EDS para **1**. Os picos referentes aos elementos Cu e Al são atribuídos ao porta-amostra utilizado na análise STEM.



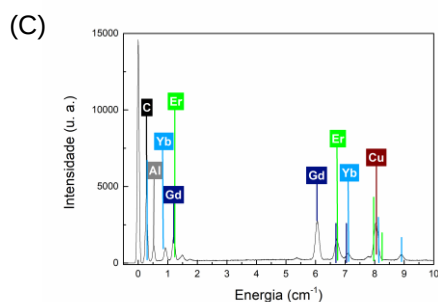


Figura 40: (A) Imagens STEM de **2**. (B) Distribuição de tamanho médio correspondente. A linha sólida apresenta o melhor ajuste para os dados experimentais usando uma distribuição log-normal. (tamanho médio  $42,8 \pm 0,2$  nm). (C) Perfil de EDS para **2**. Os picos referentes aos elementos Cu e Al são atribuídos ao porta-amostra utilizado na análise STEM.

Como pode ser visto na Figura 41, pela análise de EDS, e as distribuições elementares das duas amostras, mostram, apesar da agregação, uma uniformidade microestrutural e homogeneidade química para as amostras **1** e **2**.

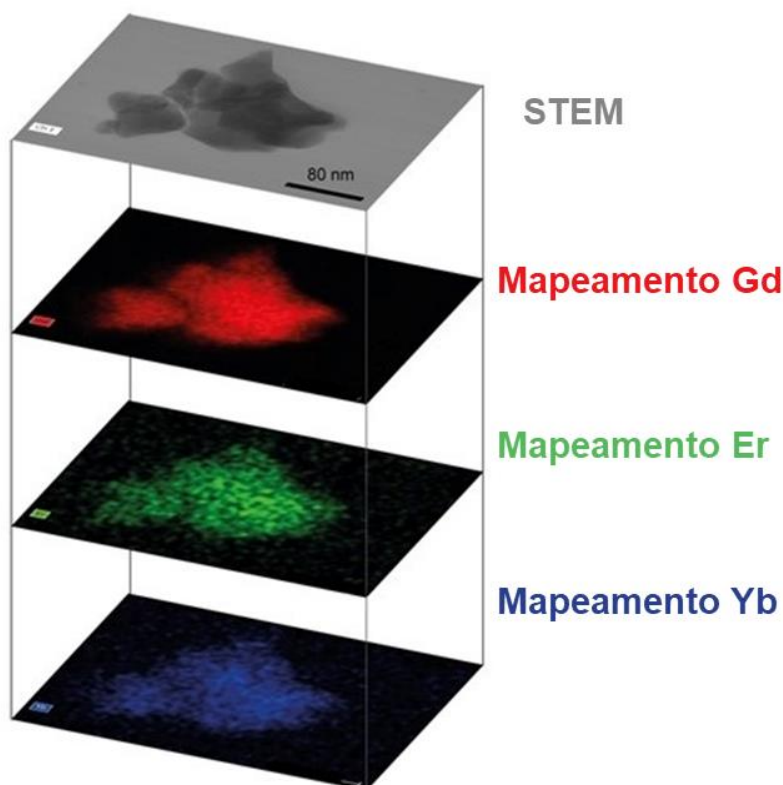


Figura 41: Imagem STEM ilustrativa de **2** e as distribuições elementares Gd, Er e Yb correspondentes.

#### 4.6.3 Análise fotofísica para conversão ascendente de energia caracterizada por espectro discreto

O espectro de refletância difusa da amostra sintetizada apresenta os picos de absorção para as transições f-f para o  $\text{Er}^{3+}$  e para o  $\text{Yb}^{3+}$  (também identificados nos espectros para as amostras  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  e  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$  discutidas no Apêndice A). Na Figura 42 é observado pico em 980 nm, atribuído às transições do estado fundamental  $^2\text{F}_{7/2}$  do íon  $\text{Yb}^{3+}$  para o nível excitado  $^2\text{F}_{5/2}$ , como já amplamente discutido na literatura.<sup>181,211</sup> Observa-se o pico em 808 nm, além dos

picos atribuídos às transições do íon  $\text{Er}^{3+}$  a partir do nível fundamental  $^4I_{15/2}$  para os níveis excitados ( $^2H_{9/2}$ ,  $^4F_{5/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^2I_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  e  $^4I_{15/2}$ ). Os picos em  $\sim 808$  nm e  $\sim 980$  nm sugerem que óxidos sintetizados sejam excitados no NIR permitindo assim, a partir do efeito de aquecimento do laser, o aumento da temperatura na superfície das nanopartículas. As bandas identificadas em  $\sim 1970$  e  $2220$  nm correspondem aos picos de absorção de água, que pode ser proveniente da umidade do ar ou remanescente do processo de calcinação.<sup>188</sup> Na Figura 42 está disposta a comparação entre a refletância difusa e o espectro de irradiância solar, que através da área assinalada, sugere que  $(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  seja um potencial concentrador de luz solar, assim como discutido por Wang e colaboradores.<sup>212</sup>

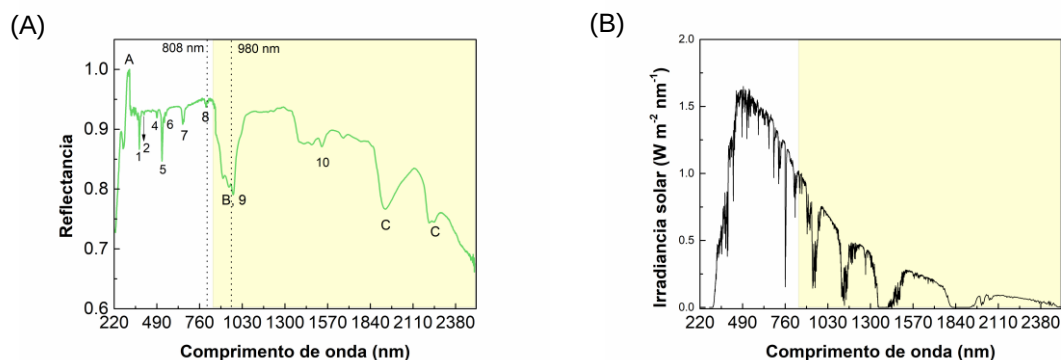


Figura 42: Comparação entre os espectros de refletância difusa de  $(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  e o espectro de irradiação solar. Na linha verde: transições de absorção  $\text{Er}^{3+}$  a partir do nível fundamental ( $^4I_{15/2}$ ), para níveis excitados do  $\text{Er}^{3+}$  ( $2=^2H_{9/2}$ ,  $3=^4F_{5/2}$ ,  $4=^4F_{7/2}$ ,  $5=^2I_{11/2}$ ,  $6=^4S_{3/2}$ ,  $7=^4F_{9/2}$ ,  $8=^4I_{9/2}$ ,  $9=^4I_{11/2}$  e  $10=^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ ). (a) Representa as bandas de transferência de carga ( $\text{O}^{2-}-\text{Er}^{3+}$ ), b: Apresenta transições de absorção do  $\text{Yb}^{3+}$  a partir do nível fundamental ( $^2F_{7/2}$ ) para o nível excitado ( $^2F_{5/2}$ ) e c: bandas referentes a absorção de água. (B) Espectro de irradiação solar na linha preta: Espectro de irradiação espectral da luz solar global AM1.5. As regiões sombreadas indicam, aproximadamente, a parte infravermelha da luz solar.

A Figura 43 mostra os espectros de emissão por conversão ascendente de energia de **1** e **2** em função da densidade de potência,  $D_P$ . Em ambos os espectros são observadas as emissões UC típicas do  $\text{Er}^{3+}$  em posições semelhantes, nomeadamente,  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $I_H$ , 510–542 nm),  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $I_S$ , 543–573 nm) e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $I_F$ , 626–714 nm) e o mesmo comportamento de emissão em função do aumento da potência do laser. Dado que a seção de choque de absorção de  $\text{Yb}^{3+}$  (ca.  $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que a de  $\text{Er}^{3+}$  (ca.  $10^{-21} \text{ cm}^2$ ) sob excitação no NIR, a conversão ascendente de transferência de energia (ETU) a sensibilização de íons  $\text{Er}^{3+}$  por  $\text{Yb}^{3+}$  é o mecanismo provável para as emissões discretas de UC, como discutido na seção 4.6.4.

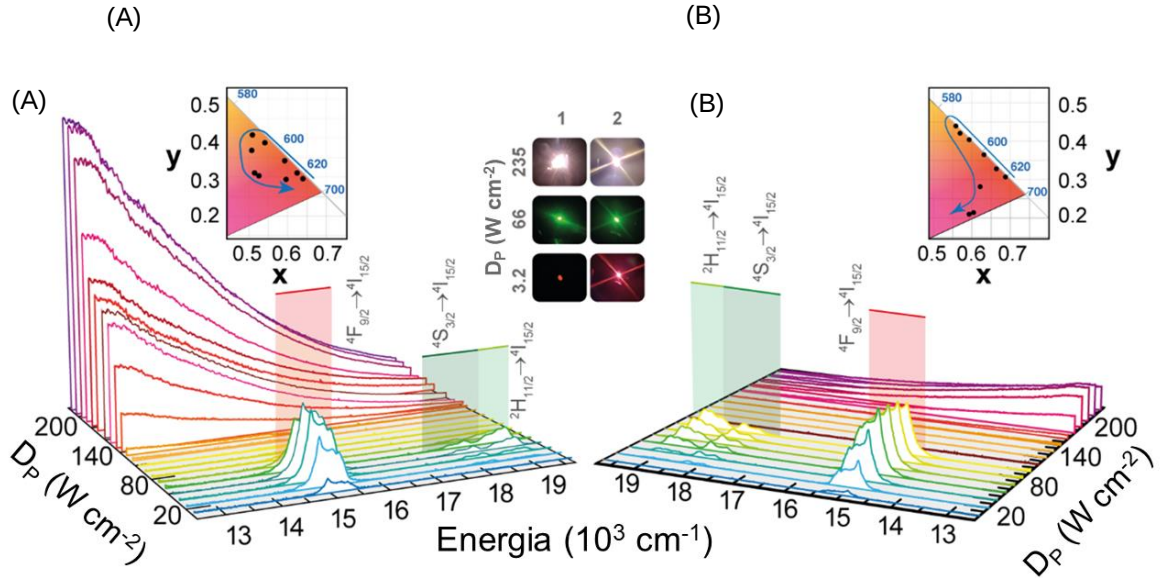


Figura 43: Espectros de emissão em função da densidade de potência,  $D_P$ , para (A) 1 e (B) 2, ambas as amostras foram analisadas sem compactação (pó). Espectros normalizados pela transição  $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ . Análise realizada utilizando um filtro de corte em 850 nm. As inserções mostram fotografias das amostras em valores de  $D_P$  selecionados, juntamente com os diagramas de cromaticidade CIE-1935 com as coordenadas de cores para aumentar os valores de  $D_P$  entre 3 e  $235 \text{ W cm}^{-2}$ .

#### 4.6.4 Estudo dos mecanismos de transferência de energia

No estudo dos mecanismos de transferência de energia analisamos a conhecida relação entre a emissão UC integrada e a  $D_P$ :  $I_{UC} \propto D_P^n$ , em que o expoente  $n$  pode ser interpretado como o número de fótons envolvidos no processo *upconversion*.<sup>115,213</sup> No entanto, os valores de  $n$  obtidos como a inclinação do ajuste linear do gráfico log-log das intensidades integradas:  $I_H$ ,  $I_S$  e  $I_F$ . As inclinações obtidas são menores que 2 e a maioria está próxima de 1 (vide Figura 44). Esse comportamento incomum é, provavelmente devido ao efeito de aquecimento da região proporcionado pelo laser utilizado na excitação, conforme indicado pelo aumento da razão  $I_H/I_S$  (o chamado parâmetro termométrico,  $\Delta$ ) em função da densidade de potência de excitação (conforme discutido na seção 4.6.5).

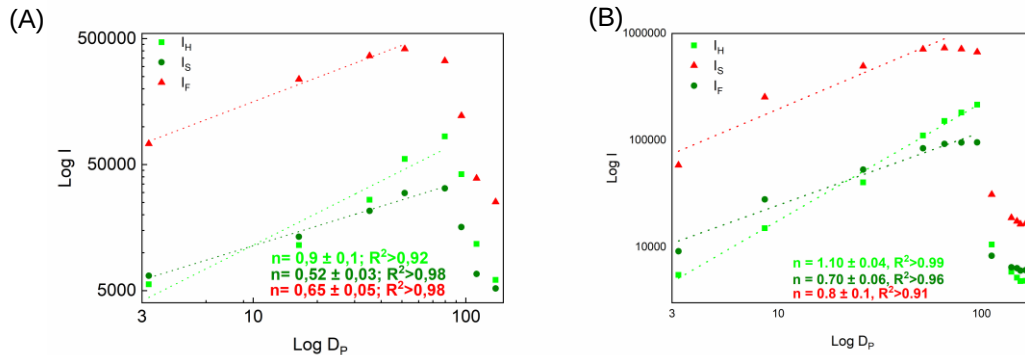


Figura 44: Gráficos de log-log das intensidades integradas de transições  $Er^{3+}$  em função da densidade de potência,  $D_P$ , são apresentados em (a) 1 e (b) 2. As linhas apresentam o melhor ajuste linear efetuado.

Devido a dependência das taxas de decaimento não radiativo e retro-transferência com a temperatura (como discutido no Capítulo 2) o aumento de  $D_P$  afeta de maneira desigual essas taxas e as populações de níveis termicamente acoplados, portanto, a interpretação do expoente  $n$  como sendo o número de os fótons envolvidos no processo de UC não são mais válidos. Esse raciocínio é mais provável do que invocar a competição de diferentes processos (por exemplo, relaxamento cruzado entre estados excitados, processo avalanche de fótons, transferência de energia entre três íons) ou possíveis oscilações da fonte de excitação.<sup>115</sup> As diferenças nas inclinações obtidas para as amostras não compactadas (pós) de 1 e 2 provavelmente se devem à dinâmica das vias ETU envolvendo íons dentro da mesma partícula, para 1, em contraste com íons em partículas diferentes, para 2. Porque as vias ETU se tornam menos eficientes à medida que as distâncias entre os íons aumentam, espera-se que a ETU em 1 seja mais eficiente do que em 2, causando assim uma menor dependência da intensidade integrada em  $D_P$ .

Observa-se que, para 1 as inclinações  $n$  na amostra compactada (pastilhas) são maiores do que nas amostras não compactadas (vide Tabela 2) que sugere que as condutividades térmicas mais altas nas pastilhas impedem o aumento da temperatura, de modo que as taxas de transição se tornam quase constantes com a densidade de potência de excitação, e as inclinações  $n$  tendem a ser o número de fótons envolvidos no processo de conversão ascendente de energia. Por outro lado, quando 1 (compactada) é estudada em atmosferas de baixa pressão, a condutividade térmica diminui e a temperatura aumenta drasticamente com  $D_P$ , de modo que as inclinações  $n$  não estão mais relacionadas ao número de fótons e se tornam menores que as inclinações observadas para os espectros obtidos a pressão atmosférica.

Tabela 2: Valores das inclinações ( $n$ ) resultantes do melhor ajuste (em um gráfico log-log) para  $\log(I_{UC}) \propto n \times \log(D_P)$ , em que  $I_{UC}$  é a intensidade integrada da transição correspondente e  $D_P$  a densidade de potência do laser ( $W\ cm^{-2}$ ), para 1 e 2. São indicados os valores de pressão ( $p$ , bar) e temperatura ( $T$ , K) em que os espectros de emissão foram registrados.

| Amostra    | $^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | $p$ (bar)          | $T$ (K) |
|------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|---------|
| 1 pó       | $0.9 \pm 0.1$                       | $0.5 \pm 0.1$                      | $0.7 \pm 0.1$                      | atmosférica        | 297     |
| 2          | $1.1 \pm 0.1$                       | $0.8 \pm 0.1$                      | $0.8 \pm 0.1$                      |                    |         |
| 1 pastilha | $1.5 \pm 0.3$                       | $1.9 \pm 0.2$                      | $1.7 \pm 0.3$                      |                    |         |
|            | $1.6 \pm 0.1$                       | $0.9 \pm 0.1$                      | $0.7 \pm 0.1$                      |                    | 314     |
|            | $1.2 \pm 0.2$                       | $0.5 \pm 0.1$                      | $0.3 \pm 0.1$                      | $7 \times 10^{-5}$ | 309     |
|            | $1.4 \pm 0.2$                       | $0.7 \pm 0.1$                      | $0.5 \pm 0.1$                      | $2 \times 10^{-5}$ | 306     |

O aumento de temperatura dentro da região de excitação com  $D_P$ , pode explicar também a diminuição das intensidades de emissão integrada por conversão ascendente acima de um determinado valor de  $D_P$ , o chamado regime de saturação de absorção já anteriormente discutido na literatura.<sup>144</sup> O limiar para densidade de potência de excitação para o qual o regime de saturação das intensidades integradas  $I_H$ ,  $I_S$ , e  $I_F$  é observado em 2 (140; 112 e 65,0  $W\ cm^{-2}$ , respectivamente) é maior em comparação com os de 1 (79,1; 79,1 e 51,4  $W\ cm^{-2}$ , respectivamente). Estes dados são consistentes com a emissão via ETU em 2 (os íons sensibilizadores-ativadores estão em diferentes partículas) sendo menos eficientes do que em 1 (íons dentro da mesma partícula), então a primeira exigiria um  $D_P$  maior para atingir o regime de saturação. As taxas de transferência de energia entre

os pares  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  localizados na mesma partícula podem ser calculadas por modelos quantitativos,<sup>214,215</sup> no entanto, considerando o sistema com os íons localizados em diferentes partículas, este ainda é um problema desafiador, então os resultados de emissões de UC relatados aqui para **2** (mistura mecânica) são bastante relevantes para o desenvolvimento de modelos quantitativos. As inserções na Figura 43 exibem o diagrama de cromaticidade 1931 CIE da emissão por conversão ascendente com o aumento de  $D_P$ , em que as coordenadas x,y foram calculadas com base nos espectros de emissão. A modulação da cor de emissão UC pela intensidade de excitação é uma característica intrigante devido à sua simplicidade em comparação com outras estratégias de modulação (por exemplo, a co-dopagem).<sup>1,140,216,217</sup>

Um exemplo deste tipo de modulação de cor (azul, verde e vermelho) por  $D_P$  foi obtido pelas emissões UC de fósforos  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ :  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .<sup>218</sup> No entanto, explicações e detalhes dessas dependências distintas não foram fornecidos. A modulação da cor da emissão UC por  $D_P$  também foi observada em microbastões de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  revestidos por nanopartículas de prata.<sup>145</sup> Neste trabalho, foi estudado o efeito de aquecimento proporcionado pelas nanopartículas de prata que absorvem energia do feixe de excitação laser, e leva às mudanças na emissão UC de vermelho para verde consoante o aumento da intensidade de excitação. Através da termometria de luminescência, Tuxun e colaboradores<sup>145</sup> mostram que a temperatura local variou de 418 a 1458 K com o aumento da  $D_P$ , que foi responsável pela modulação da cor.

Com base no exemplo anteriormente discutido,<sup>145</sup> e no aumento do parâmetro termométrico  $\Delta$  com  $D_P$ , a modulação de cor das emissões UC observadas para **1** e **2** foi atribuída ao aumento da temperatura local na região de excitação, que afetou principalmente as taxas de transição não radiativas dentro de cada íon lantanídeo e entre dois íons ( $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ ). Uma possível explicação poderia ser o aumento da taxa de transferência de ET assistida por fônons  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  com o aumento da temperatura, o que aumenta a população dos níveis emissores verdes ( $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ ), modulando assim a mudança de cor do vermelho para verde. Entretanto, uma explicação detalhada e definitiva para essa mudança de cor requer um modelo baseado nas equações de taxas que emprega taxas de transição dependentes da temperatura, o que ainda não está disponível na literatura. Obter informações sobre a dependência do aumento de temperatura local com a densidade de potência de excitação é relevante para determinar valores de temperatura confiáveis que podem ser alcançados com  $\Delta$  envolvendo os níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ , termicamente acoplados, cujas populações são descritas pela distribuição de Boltzmann.<sup>219</sup>

#### 4.6.5 Análise do desempenho termométrico para $(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$

O desempenho termométrico de **1** como termômetro primário é então baseado nesses dois níveis termicamente acoplados ( $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ ) com temperatura, T, sendo determinado como apresentado pela Equação 23,<sup>112</sup> em que  $\Delta E$  é diferença de energia entre os baricentros dos níveis termicamente acoplados,  $\Delta_0$  é o valor do parâmetro termométrico na temperatura de referência ( $T_0$ ), e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Para o cálculo de  $\Delta E$  foi utilizada a deconvolução do espectro através de gaussianas devido a distribuição do íon emissor na rede de forma não homogênea, portanto, o íon sofre perturbação do campo cristalino a depender do ambiente químico onde o íon está disposto. A emissão de luminescência, conseqüentemente, é alargada não homogeneamente e é necessariamente bem ajustada pela função gaussiana. O parâmetro termométrico ( $\Delta$ ) aumenta consoante o aumento da densidade de potência (como mostrado na Figura 45B), indicando que o laser induz o aumento da temperatura local, e influi na dinâmica populacional do nível  $^2\text{H}_{11/2}$ , que é favorecida em detrimento da população correspondente ao nível  $^4\text{S}_{3/2}$  (localizado em nível de energia mais baixo) de acordo com a distribuição de Boltzmann. Esses níveis são acoplados termicamente com uma diferença de energia de  $795 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ , que foi calculada pela Equação 32 com incerteza determinada pela Equação 33, e o resultado está de acordo com os valores relatados na literatura para amostras  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  ( $700 \text{ cm}^{-1} \leq \Delta E \leq 856 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>16,160,216,220,221</sup>

O valor de  $\Delta_0$  é determinado extrapolando o valor de  $\Delta$  para o limite de baixa potência em  $T_0$ .<sup>222</sup> No limite da densidade de potência nula (geralmente extrapolada usando uma função linear como mostrado na Figura 45), o aquecimento devido à irradiação é zero e, portanto, a temperatura no material luminescente corresponde a  $T_0$ .

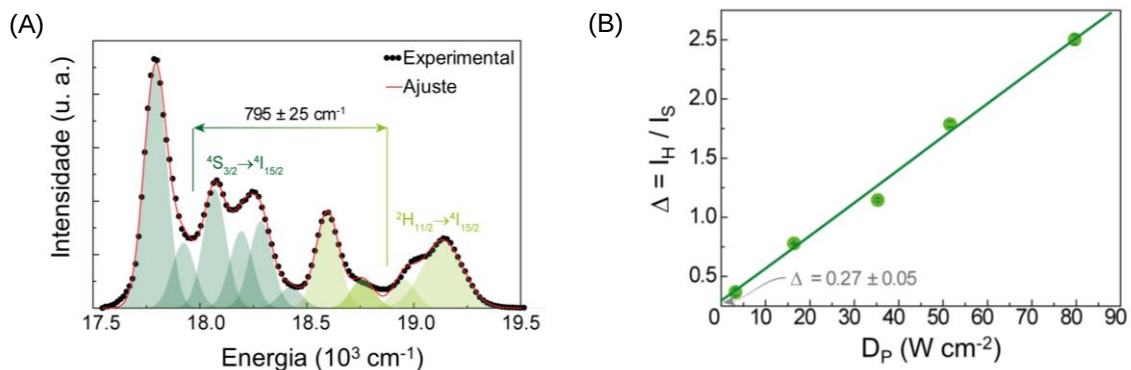
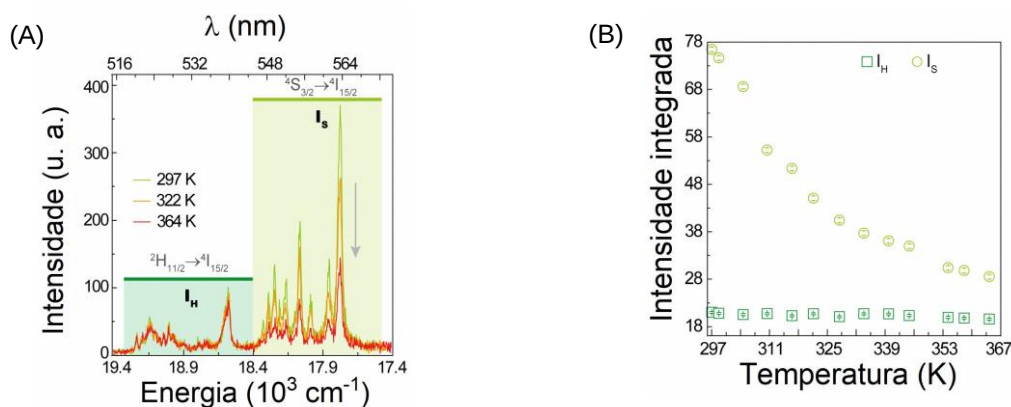


Figura 45: Deconvolução gaussiana do espectro de emissão de **1** medido a 297 K e  $16,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Os pontos pretos e a linha vermelha representam os dados experimentais e o ajuste completo do espectro, respectivamente. As áreas sombreadas correspondem às funções gaussianas atribuídas às transições  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (verde claro) e  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (verde escuro). (b) Dependência do parâmetro termométrico ( $\Delta$ ) com a densidade de potência do laser de excitação para **1** (analisada como pastilha sob condições ambientais). A barra de erro representa a incerteza em  $\Delta$ . A linha representa o ajuste aos dados experimentais usando uma linha reta ( $R^2 > 0,995$ ). No limite do menor valor de  $D_P$ , a temperatura da amostra ( $T_0 = 297,1 \text{ K}$ ) corresponde à temperatura ambiente, ou seja, à ausência de aquecimento induzido pelo laser.

A Figura 46A apresenta a dependência da temperatura na faixa de 297-364 K do espectro de emissão de **1**. As dependências das áreas integradas das transições  $I_H$  e  $I_S$ , e do parâmetro termométrico correspondente,  $\Delta$ , com a temperatura estão apresentadas na Figura 46B e C, respectivamente. Os valores experimentais das temperaturas de referência foram obtidos diretamente através de um termopar em contato com a amostra. Substituindo os valores de  $T_0$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta$ , e  $\Delta_0$  na Equação 23, a temperatura prevista, a linha sólida na Figura 46C, está em excelente concordância com a referência indicando que **1** pode funcionar como um termômetro primário luminescente (Figura 46D).



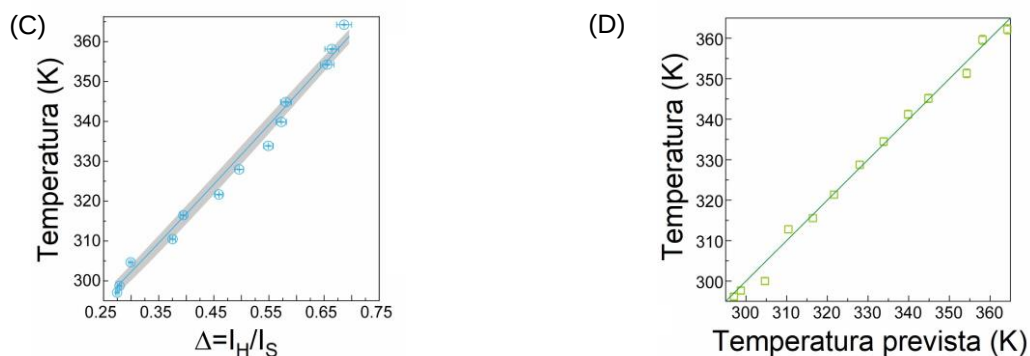


Figura 46: (A) Espectros de emissão para **1** (pastilha) sob excitação em 980 nm e  $16,4 \text{ W cm}^{-2}$  em temperaturas selecionadas. Dependência das intensidades integradas de emissão  $I_H$  e  $I_S$  (B) e do parâmetro termométrico  $\Delta = I_H/I_S$  (C) com a temperatura. A incerteza de temperatura (sombreada em cinza) é dada pela Equação 27, enquanto a linha representa a temperatura prevista usando a Equação 23. (D) A temperatura de referência (y) versus a temperatura prevista (Equação 23, x). A linha cheia representa a reta  $y = x$ .

O desempenho do termômetro é estimado pela sensibilidade térmica relativa,  $S_r$ , (Equação 25, incerteza determinada pela Equação 26) e incerteza de temperatura,  $\delta T$ , (Equação 27), mostradas na Figura 47. Esses parâmetros (correspondentes a figuras-de-mérito) permitem a comparação entre termômetros de diferentes naturezas e aplicados em diferentes ambientes químicos. Os valores de  $S_r$  e  $\delta T$  calculados são  $1,3\text{-}0,9 \text{ \% K}^{-1}$  e  $0,03\text{-}0,08 \text{ K}$ , respectivamente, para o intervalo de 299 a 363 K.

Como pode ser verificado na Figura 47, e na Figura 48, o valor máximo de  $S_r$  relatado neste trabalho é superior à maioria dos outros relatos de  $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  discutidos na literatura, principalmente na região fisiológica. A incerteza para a temperatura calculada para **1** corresponde aos valores mais baixos relatados até agora para amostras de  $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  (vide Tabela 3).

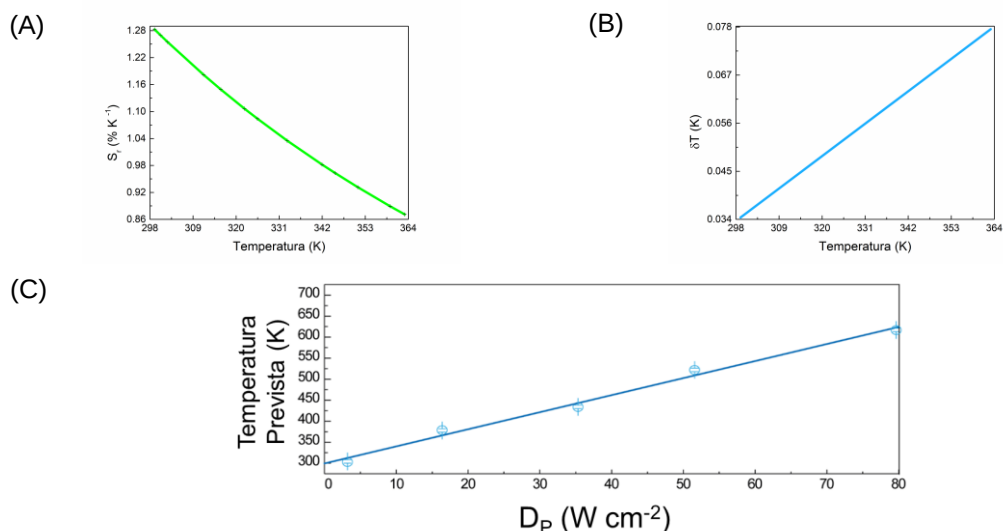


Figura 47: Dependência da sensibilidade térmica relativa,  $S_r$ , (A) e da incerteza de temperatura estimada,  $\delta T$ , (B) com a temperatura e da temperatura prevista com a densidade de potência,  $D_P$ , (C) para **1** (pastilha). Em (C) a linha é o melhor ajuste linear aos dados ( $R^2 > 0,985$ ).

As medidas de temperatura pelo termômetro luminescente apresentam uma dependência linear com a densidade de potência de potência,  $T = \alpha D_P + \beta$ , com  $\alpha = 4.1 \pm 0.2 \text{ K/(W cm}^{-2})$  e  $\beta =$

299±10 K, como pode ser visto na Figura 47. Isso é consistente, por exemplo, com o comportamento linear da temperatura com a densidade de potência inferida a partir do aumento do parâmetro termométrico para nanocristais de NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>, 2%Er<sup>3+</sup> (NCs).<sup>223</sup> Para NaYF<sub>4</sub>: 20%Yb<sup>3+</sup>, 2%Er<sup>3+</sup> não modificado, e NCs modificados com ácido tioglicólico, as inclinações são 0,116 e 0,175 K/(W cm<sup>-2</sup>), respectivamente,<sup>223</sup> que são muito menores do que a inclinação encontradas para **1**, provavelmente devido às diferenças nas condutividades térmicas e coeficientes de absorção.

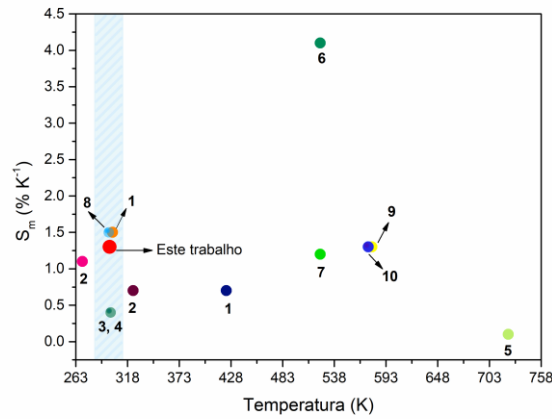


Figura 48: Valores da sensibilidade térmica relativa máxima,  $S_m$ , e a respectiva temperatura, para sistemas Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> disponíveis na literatura e apresentados na Tabela 3. A área azul representa a faixa de temperatura fisiológica.

Tabela 3: Comparação dos parâmetros de detecção de temperatura, faixa operacional ( $\Delta T$ ), potência do laser ( $P$ ) ou densidade de potência do laser ( $P_D$ ), sensibilidade relativa máxima ( $S_m$ ), temperatura máxima correspondente ( $T_m$ ) e incerteza de temperatura ( $\delta T$ ), de  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  amostras sob excitação em 980 nm. O desempenho termométrico foi determinado pela metodologia da razão de intensidade de fluorescência (FIR).

| Termômetro                                                                    | $\Delta T$<br>(K) | $P$<br>( $10^{-3}$ W) | $P_D$<br>(W cm $^{-2}$ ) | $S_m$<br>(% K $^{-1}$ ) | $T_m$<br>(K) | $\delta T$<br>(K) | Ref.               |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|-------------------|--------------------|
| $Gd_2O_3:(10\%)Yb^{3+}/(1\%)Er^{3+}$ (1)                                      | 299–363           |                       | 16                       | 1,3                     | 299          | 0,1               | Este trabalho<br>1 |
| $Gd_2O_3:(3\%)Yb^{3+}/(2\%)Er^{3+}$ -<br>AuNPs-1,25%                          | 301–615           |                       | 32–600                   | 1,5                     | 302          | 1,0               |                    |
| $Gd_2O_3:(3\%)Yb^{3+}/(2\%)Er^{3+}$ -<br>AuNPs-2,50%                          | 423–1050          |                       | 95–455                   | 0,7                     | 423          | 2,0               | 1                  |
| $Gd_2O_3:(2\%)Yb^{3+}/(1\%)Er^{3+}$                                           | 270–357           |                       | 42–488                   | 1,1                     | 270          |                   | 2                  |
| $Gd_2O_3:(10\%)Yb^{3+}/(1\%)Er^{3+}$                                          | 324–612           |                       | 42–488                   | 0,7                     | 324          |                   | 2                  |
| $(100-x-y)Gd_2O_3:x\%Yb_2O_3+y\%$<br>$Er_2O_3$ ,<br>x: 0,0-0,6% e y: 0,0-3,5% | 300–900           | 0-28                  |                          | 0,4                     | 300          |                   | 3                  |
| $(100-x-y)Gd_2O_3+xYb_2O_3+yEr_2O_3$ , x: 0,0-0,6<br>% e y: 0,0-3,5 %         | 300–900           | 2–6                   |                          | 0,4                     | 300          |                   | 4                  |
| $Gd_2O_3:(5\%)Yb^{3+}/(2\%)Er^{3+}$                                           | 298–723           |                       | 1–4                      | 0,1                     | 723          |                   | 5                  |
| $Gd_2O_3:(1\%)Yb^{3+}/(1\%)Er^{3+}$                                           | 303–523           | 165;358*              |                          | 4,1                     | 523          |                   | 6                  |
| $Gd_2O_3:(4\%)Yb^{3+}/(1\%)Er^{3+}$                                           | 300–523           |                       | 0,8                      | 1,2                     | 523          | 2,7               | 7                  |
| $Gd_2O_3:(6\%)Yb^{3+}/(1\%)Er^{3+}$                                           | 324–612           |                       | 0,8                      | 1,2                     | 523          | 3,3               | 7                  |
| $Gd_2O_3:(10\%)Yb^{3+}/(1\%)Er^{3+}$                                          | 298–578           | 10                    |                          | 1,5                     | 298          |                   | 8                  |
| $Gd_2O_3:(10\%)Yb^{3+}/(1\%)Er^{3+}$                                          | 298–578           |                       | 2,8                      | 1,3                     | 578          |                   | 9                  |
| $Gd_2O_3:(7.0\%)Yb^{3+}/(3.5\%)Er^{3+}$                                       | 300–575           | 3,0-7,0               |                          | 1,3                     | 574          |                   | 10                 |

\*Comprimento de onda de co-excitação em 980 nm e 1550 nm.

#### 4.7 Conclusões e Perspectivas para conversão ascendente de energia caracterizada por espectro discreto nos sistemas 89% $Gd_2O_3$ : 10% $Yb_2O_3$ , 1% $Er_2O_3$ e $(Gd_{0,89}Yb_{0,10}Er_{0,01})_2O_3$

Neste capítulo foi discutida a emissão UC discreta de uma mistura mecânica de óxidos comerciais (89%  $Gd_2O_3$ , 10%  $Yb_2O_3$  e 1%  $Er_2O_3$ ), indicada por **2**, em comparação com uma amostra sintetizada com mesma estequiometria ( $Gd_{0,89}Yb_{0,10}Er_{0,01})_2O_3$ , indicada por **1**. Ambos os materiais **1** e **2** apresentaram modulação de cor da emissão UC com a densidade de potência da fonte de excitação, o que é atribuído aos efeitos de aquecimento proporcionado pela excitação laser que influencia as populações envolvendo os níveis excitados  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$  do  $Er^{3+}$ .

Até onde temos conhecimento, esta é a primeira vez que se discute a influência da compactação na emissão UC, bem como, a transferência de energia entre os íons ( $Yb^{3+}$  para  $Er^{3+}$ ) situados em diferentes partículas (observada em **2**).

Foi demonstrado que a amostra **1** é um termômetro primário luminescente sob excitação de laser de onda contínua em 980 nm, com faixa de atuação de 299 a 363 K, sensibilidade térmica relativa dentro de 1,28-0,87% K $^{-1}$  e a incerteza na determinação da temperatura de 0,03-0,08 K. O valor máximo de  $S_r$  reportado neste trabalho é superior à maioria dos outros relatos de  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  discutidos na literatura, principalmente na região fisiológica. A incerteza para a temperatura

calculada para **1** corresponde aos valores mais baixos relatados até agora para os sensores de temperatura baseados em  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ .

## CAPÍTULO 5 – CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA CARACTERIZADA POR ESPECTRO CONTÍNUO NOS SISTEMAS 89% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (Gd<sub>0,89</sub>Yb<sub>0,10</sub>Er<sub>0,01</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 5.1 Revisão sobre a conversão ascendente caracterizada por espectro contínuo em sistemas Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>

Neste Capítulo será discutida a emissão de luz branca, em sistemas Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, caracterizada por espectro contínuo das regiões espectrais do visível para o infravermelho que é uma característica relevante deste processo UC, em contraste com as emissões por conversão ascendente de energia caracterizadas por espectro discreto comumente observadas em materiais com íons lantanídeos.<sup>139, 222, 224</sup> O sistema Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> foi selecionado por vários motivos, dentre eles: i) é um nanomaterial bem caracterizado e reproduzível, que seria adequado no estudo de transferência de energia e de calor em nanoescala, ii) a conversão ascendente caracterizada por emissões discretas sob excitação de laser no NIR, observada na matriz hospedeira Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-dopada com íons Yb<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> já foi bem explorada na literatura<sup>139, 224</sup> e iii) existem apenas dois trabalhos que discutem a emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo do Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-dopado com o par Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>.<sup>16,144</sup> Os espectros discutidos nos trabalhos estão ilustrados na Figura 49, em que vemos a comparação entre o espectro discreto (com as emissões típicas do Er<sup>3+</sup>) identificadas para as menores densidade de potência de excitação *versus* a emissão de luz branca caracterizada pelo espectro contínuo. No estudo reportado por Billir *et. al.*,<sup>144</sup> a emissão de luz branca compete com a emissão de espectro discreto. Entretanto, como discutido no Capítulo 3, a origem da referida emissão, como também a relação desta com diversos parâmetros como por exemplo densidade de potência, comprimento de onda de excitação, tempo de exposição, pressão e umidade, ainda está sobre debate.

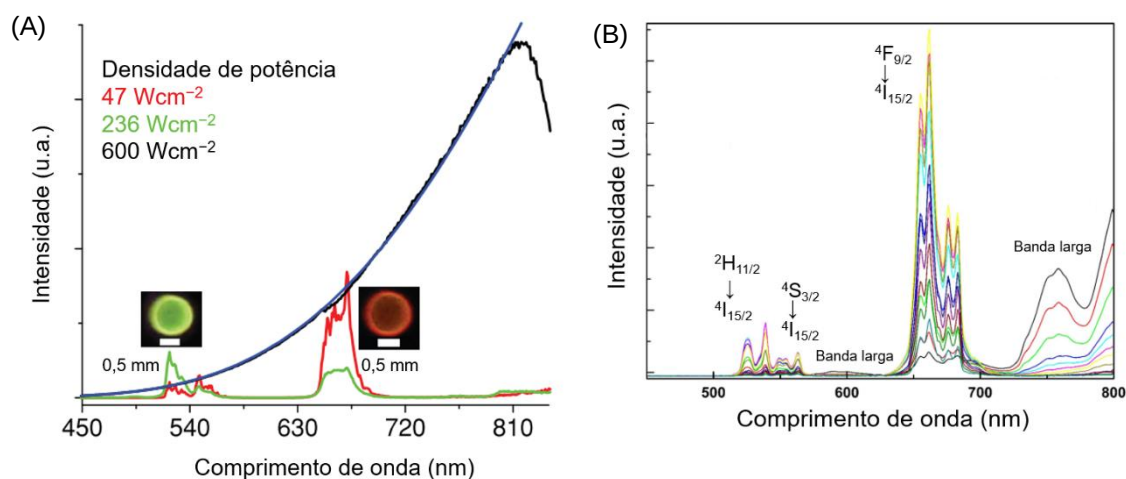


Figura 49: (A) Espectros de emissão para o Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>-12,5% com nanopartículas de ouro sob excitação laser em 980 nm na pressão ambiente. Imagem adaptada.<sup>16</sup> (B) Emissão do Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> sob excitação laser em 972 nm na pressão ambiente. Imagem adaptada.<sup>144</sup>

A emissão de luz branca com espectro contínuo atraiu muita atenção devido a aplicações em termometria de luminescência,<sup>23</sup> detecção de pressão,<sup>23,24</sup> iluminação no estado sólido com alto desempenho e baixo custo energético,<sup>8,25</sup> aumento da eficiência de painéis solares<sup>26</sup> e em dispositivos optoeletrônicos.<sup>10,13</sup> Portanto, é importante entender a natureza dessa emissão para que materiais, processos, e possíveis aplicações de alto desempenho, possam ser desenvolvidos.

## 5.2 Objetivo e Metodologia de análise para 89% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (Gd<sub>0,89</sub>Yb<sub>0,10</sub>Er<sub>0,01</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Selecionamos o Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> como emissor contínuo de luz branca para investigar a dependência da emissão anti-Stokes em função da composição e compactação das amostras, densidade de potência, comprimento de onda de excitação, tempo de exposição, pressão, temperatura e ciclos de excitação laser e exposição da amostra perante a uma atmosfera saturada de umidade. Até a presente data, tanto quanto sabemos, não existem estudos sistemáticos que descrevam a mudança de emissão UC discreta para contínua, tal como, a análise do impacto dos parâmetros experimentais supracitados na emissão de luz branca contínua anti-Stokes. Assim como no Capítulo 4, foram estudadas as amostras (Gd<sub>0,89</sub>Yb<sub>0,10</sub>Er<sub>0,01</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (identificada como **1**) em que os íons ativador (Er<sup>3+</sup>) e sensibilizador (Yb<sup>3+</sup>) estão dentro da mesma partícula, bem como para uma mistura mecânica dos seguintes óxidos comerciais Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**2**), em que os íons Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> estão dispostos em partículas diferentes. No Apêndice B estão discutidas o estudo fotofísico para 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 4% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que também apresentaram emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo.

## 5.3 Análise fotofísica para conversão ascendente caracterizada por espectro contínuo

### 5.3.1 Emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo por conversão ascendente de energia em função da densidade de potência de excitação

Na Figura 43 estão dispostos os espectros de emissão obtidos por excitação em 980 nm, para **1** e **2** na forma não compactada, em que vemos a modulação da cor com o aumento da densidade de potência de excitação, e emissão no VIS que se estende ao NIR. O espectro de emissão não está completo devido às limitações na detecção do equipamento em 860 nm, e o efeito “de corte” proporcionado pelo filtro em 850 nm (vide espectro de transmitância do filtro utilizado na análise disposto na Figura 69). Com base nos resultados da modulação de cor de emissão UC e no aumento de temperatura medido pelo termômetro luminescente, propõe-se que a radiação de excitação absorvida seja convertida em calor que cause um aumento significativo de temperatura na região de excitação que leva à emissão de radiação térmica ou de corpo negro. A intensidade de excitação deve ser alta o suficiente para equilibrar a dissipação de calor, para que a energia interna possa aumentar, fazendo com que a temperatura aumente. Quando o calor não pode ser dissipado rápido o suficiente, especialmente na interface da amostra com a atmosfera, a temperatura na região de excitação continua subindo até atingir o ponto Draper (ca. 800 K), em que a emissão térmica de sólidos usuais se torna visível (aproximadamente identificado como avermelhado) ao olho humano. À medida que a densidade de potência de excitação aumenta, aumenta também a temperatura local, o que causa uma intensificação significativa da emissão por conversão ascendente, da mesma forma que, um aumento da fração de luz emitida na região do visível. Este processo culmina em uma emissão de luz branca altamente brilhante, com um espectro contínuo, sob excitação na região NIR, como mostrado na Figura 43 os espectros de emissão de **1** e **2**.

A dependência da intensidade integrada da emissão de luz branca,  $I_{LB}$ , com  $D_P$  também é investigada via  $\log(I_{LB})$  versus  $\log(D_P)$ , em que as inclinações referentes ao ajuste linear são geralmente maiores que 4, então elas também devem ter uma interpretação diferente daquela das emissões discretas de UC (discutidas no Capítulo 4). Para **1** e **2**, essas inclinações são de 4 a 7 (Figura 50), que concordam com o comportamento de óxidos de terras raras reportados na literatura.<sup>11, 13, 15, 16, 184</sup> A emissão contínua de luz branca foi analisada para ciclos repetidos de irradiação de laser com **1** e **2** mostrando notável estabilidade sob ciclos de excitação repetidos, vide

Figura 50. Observa-se que os ciclos de excitação foram realizados em diferentes pontos da amostra e suas semelhanças indicam a homogeneidade dos materiais para emissão de luz branca UC.

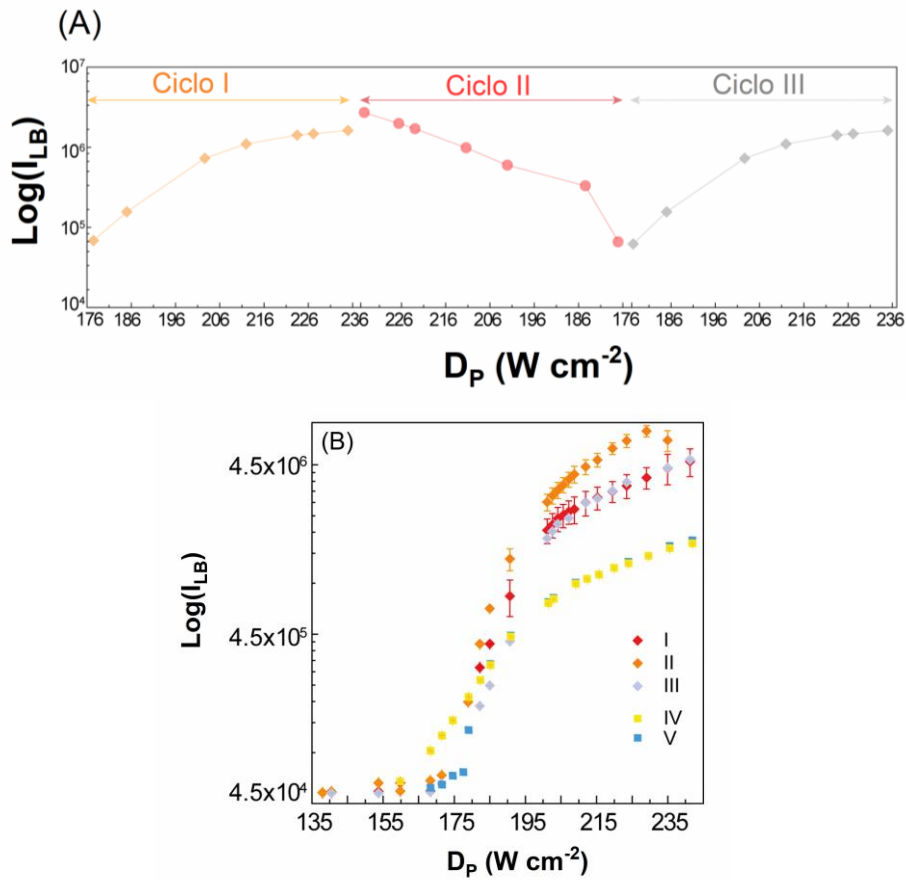


Figura 50: (A) Dependência da intensidade integrada da emissão de luz branca ( $I_{LB}$ ) com a densidade de potência de excitação ( $D_P$ ) para 2 (analisada sem compactação) registrada em três ciclos de irradiação. Nos ciclos 1 (direto) e 2 (reverso), o pó foi irradiado no mesmo ponto, enquanto no ciclo 3 a medição foi realizada em vários pontos da amostra, um ponto para cada valor de  $D_P$ . (B) Dependência de  $I_{LB}$  com  $D_P$  para 1 registrada em diferentes ciclos de irradiação antes (I, II e III) e após (IV, V) expor a amostra à atmosfera saturada de água.

O efeito da umidade na emissão de luz branca foi analisado expondo as amostras a uma atmosfera saturada de água. Como mostrado na Figura 50, a umidade diminuiu significativamente as intensidades das emissões de luz branca UC para 1, enquanto suprimiu a emissão observada em 2, o que é consistente com o aumento da condutividade térmica das amostras após exposição ao ar saturado com água, bem como a presença de osciladores de alta energia O-H que afetam as transições não radiativas. Destaca-se o efeito de histerese para os diferentes ciclos de excitação que ocorre devido a saturação da excitação térmica dos centros ópticos perante irradiação laser, que corrobora com a proposição do mecanismo responsável pela emissão de luz branca corresponder a radiação do corpo negro.

### 5.3.2 Emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo por conversão ascendente de energia em função do comprimento de onda do laser utilizado na excitação

A descrição para o comportamento fotofísico depende de várias propriedades ou características dos materiais como o coeficiente de absorção no intervalo de comprimento de onda

de excitação. Os espectros de emissão sob excitação em 980 nm e em 808 nm, vide Figura 51, foram obtidos em diferentes circunstâncias (intervalo de dias entre as medições, diferentes fendas e diferentes tempos de aquisição) e não podem ser comparados diretamente. No entanto, pode-se inferir que a excitação em 980 nm leva a uma emissão de luz branca mais “brilhante” em comparação com a excitação em 808 nm com aproximadamente a mesma densidade de potência de excitação, além das razões sinal-ruído serem muito maiores para os espectros excitados em 980 nm do que em 808 nm, para o qual foram empregadas fendas maiores e tempos de aquisição mais longos. Essas observações são explicadas pela maior concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  (10%) e sua maior seção de choque de absorção em 980 nm em comparação com a menor concentração de  $\text{Er}^{3+}$  (1%) e sua menor seção de choque em 808 nm na amostra  $(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ .

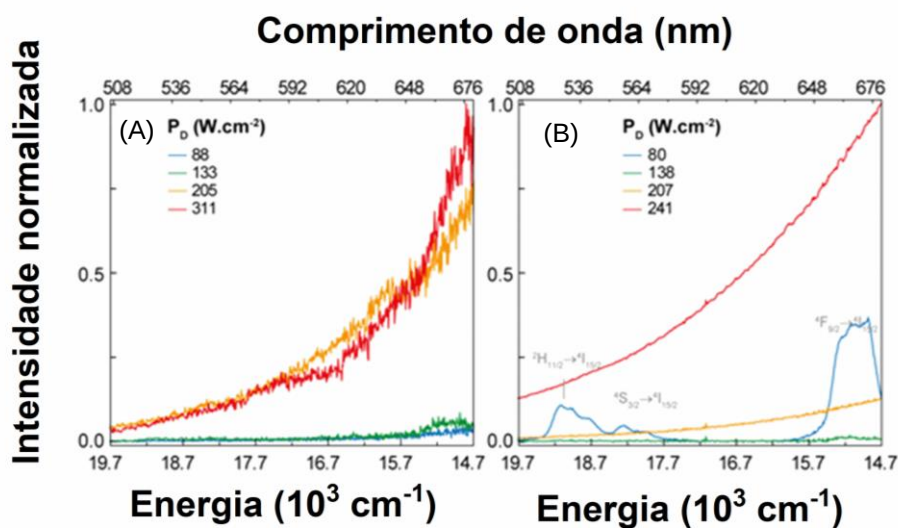


Figura 51: Espectros de emissão por upconversion de  $(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  na forma compactada e em condições ambientais, sob excitação laser em (A) 808 nm e (B) 980 nm.

### 5.3.3 Emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo por conversão ascendente de energia em função da pressão

Os efeitos da condutividade térmica podem ser verificados pela comparação entre o comportamento fotofísico da amostra com e sem compactação, o que pode explicar o limiar de  $D_P$  mais baixo (para observar a emissão de luz branca) para 1 pó ( $140 \text{ W cm}^{-2}$ , Figura 52) em comparação com 1 em pastilha ( $200 \text{ W cm}^{-2}$ , Figura 52). Devido à grande diferença na condutividade térmica da amostra compactada e da atmosfera ao seu redor, a emissão térmica UC é provavelmente um fenômeno de superfície, restrito à região de excitação. Assim, a eficiência desse processo deve depender da natureza da atmosfera e de sua pressão, o que explica o aumento significativo da emissão de luz branca brilhante em baixas pressões, como discutido anteriormente por Debasu, et al.,<sup>16</sup> Tabanlı, et al.,<sup>20</sup> Strek, et al.,<sup>201</sup> Cinkaya, et al.<sup>225</sup> e Bilir, et al.<sup>226</sup>

A Figura 52 mostra que a intensidade integrada da emissão UC aumenta, por exemplo, 100 vezes quando a pressão é reduzida de 1 bar para  $2 \times 10^{-2}$  mbar, o que pode ser explicado, simplesmente, pela diminuição da condutividade térmica do ambiente e não através da modificação das fases cristalinas no  $(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  em função da pressão como proposto anteriormente.<sup>226, 227</sup> Os efeitos da pressão, portanto a condutividade térmica, são significativos na densidade de potência da fonte de excitação, por exemplo,  $D_P$  diminui de 190 (1 bar) para 165 (sob  $7 \times 10^{-2}$  mbar) e para  $150 \text{ W cm}^{-2}$  no vácuo ( $2 \times 10^{-2}$  mbar) para produzir a mesma emissão UC de luz branca.

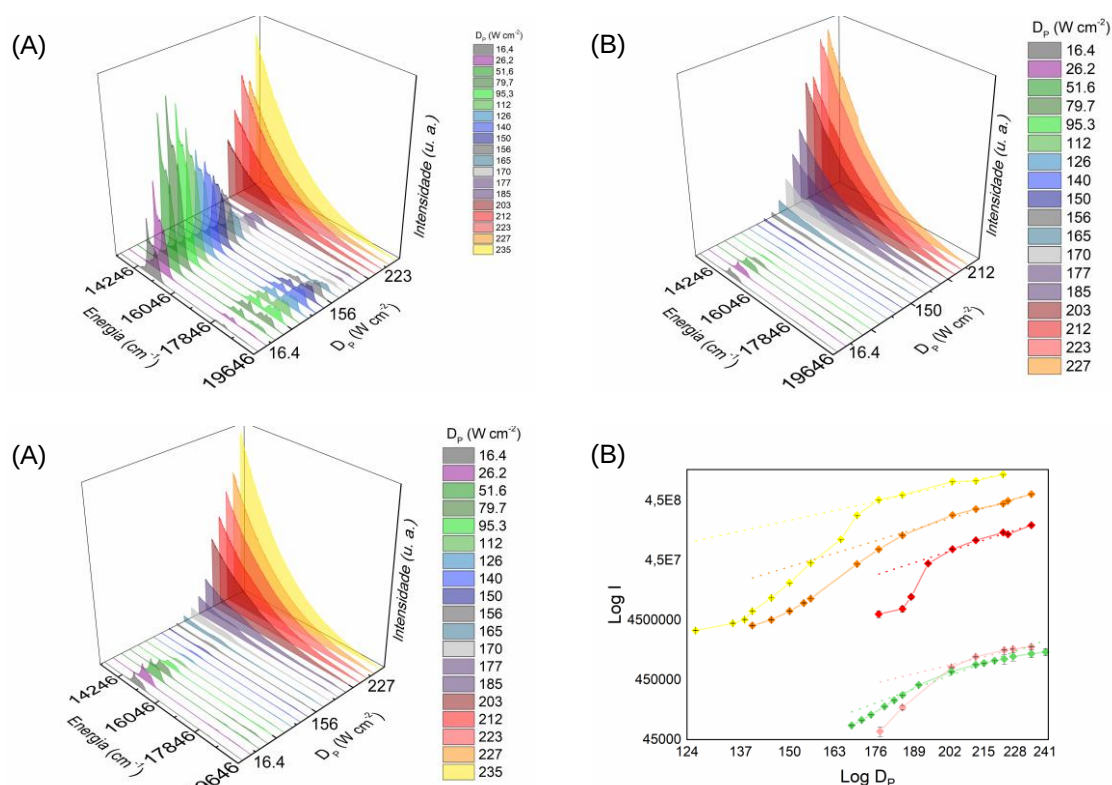


Figura 52: Espectros de emissão de **1** em pastilhas obtidos em função da densidade de potência,  $D_P$  (A) atmosfera ambiente, (B)  $7 \times 10^{-5}$  bar e (C)  $2 \times 10^{-5}$  bar. (D) Gráfico log-log da intensidade integrada de emissão,  $I_{LB}$ , e  $D_P$  de **1** e **2** em pó e na pressão ambiente (pontos verdes e rosa, respectivamente), e de **1** em pastilhas na pressão ambiente (vermelho),  $2 \times 10^{-5}$  bar (laranja) e  $7 \times 10^{-5}$  bar (amarelo). As linhas são os melhores ajustes lineares para os dados do regime de saturação ( $R^2 > 0,955$  e vide a Tabela 4 para os valores das inclinações).

Tabela 4: Inclinações da dependência da intensidade integrada de emissão de luz branca,  $I_{LB}$ , com a densidade de potência,  $D_P$ , (em gráfico log-log) de **1** e **2** em pó e pastilhas em diferentes pressões e temperatura ambiente. Ajuste apresentado na Figura 52.

| Amostra  |          | Coefficiente angular | $R^2$ | $p$ (bar)           |
|----------|----------|----------------------|-------|---------------------|
| <b>1</b> | pó       | $3,9 \pm 0,2$        | 0,986 | pressão atmosférica |
| <b>2</b> |          | $3,8 \pm 0,5$        | 0,955 |                     |
| <b>1</b> | pastilha | $6,1 \pm 0,6$        | 0,966 |                     |
|          |          | $7,2 \pm 0,5$        | 0,974 | $7 \times 10^{-5}$  |
|          |          | $4,2 \pm 0,4$        | 0,970 | $2 \times 10^{-5}$  |

#### 5.3.4 Ajuste do espectro de emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo por conversão ascendente de energia à curva de distribuição de Planck

A emissão de banda larga se estende da faixa espectral do visível ao infravermelho e é bem descrita pela distribuição de Planck da radiação de corpo negro.<sup>17, 26, 184</sup>

As temperaturas associadas aos espectros de emissão de **1** e **2** (Figura 43) em diferentes densidades de potência de excitação,  $D_P$ , foram estimadas ajustando o espectro de emissão através da Equação 46, em que  $L_{bb}$  é a radiância espectral proporcional à intensidade da radiação,  $\lambda$  o

comprimento de onda (m),  $h$  a constante de Planck (em J Hz<sup>-1</sup>),  $k_B$  é a constante de Boltzmann (J K<sup>-1</sup>) e  $c$  a velocidade da luz (m s<sup>-1</sup>). A intensidade da emissão foi medida como contagem de fótons por segundo em uma área não especificada do detector,  $I_{\text{observada}}$ , portanto  $L_{\text{bb}} \propto I_{\text{observada}}$ . Como a constante de proporcionalidade dessa relação é desconhecida, as grandezas  $A$  e  $B(T)$  foram inicialmente tratados como parâmetros ajustáveis para cada valor de  $D_P$ . Em seguida, uma média dos valores ajustados de  $A$  foi empregada em um ajuste final, mantendo  $A$  constante (indicado para cada amostra), e considerando  $B(T)$  o único parâmetro ajustável a partir do qual a temperatura foi determinado. Prévio ao ajuste dos espectros de emissão, os trechos do espectro em que eram identificadas as linhas típicas do Er<sup>3+</sup> referente as transições <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (510–542 nm), <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (543–573 nm) e <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (626–714 nm) foram retirados.

$$L_{\text{bb}}(\lambda, T) = A\lambda^{-5}(e^{B(T)/\lambda} - 1)^{-1}, \quad A = 2\pi hc^2, \quad B(T) = hc/(k_B T) \quad \text{Equação 46}$$

A Figura 53 apresenta os ajustes dos espectros de emissão para **1** e **2** (não compactadas) adquiridos perante aumento da densidade de potência, sob condições ambiente. Os parâmetros de ajuste para o espectro de emissão a curva de distribuição de Planck estão dispostos nas Tabelas 5 a 9.

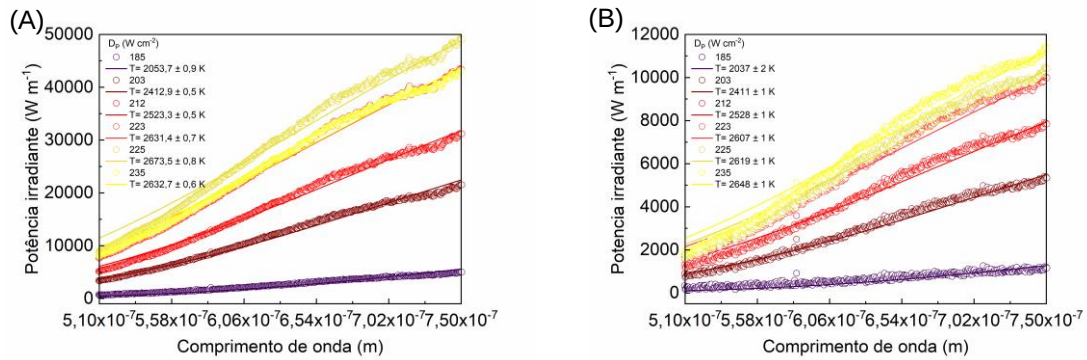


Figura 53: Ajuste dos espectros de emissão adquiridos em diferentes valores de densidade de potência,  $D_P$ , para amostras sem compactação na pressão atmosférica (A) **1** (B) **2**, utilizando a lei de Planck (Equação 37).

Tabela 5: Ajustando os resultados dos espectros de emissão de conversão ascendente contínua à expressão  $A/[\lambda^5(e^{B/\lambda} - 1)]$  com  $A = 3,72 \times 10^{-24}$  e  $T = 0,014388/B$  para **2** (analisada sem compactação) sob excitação em 980 nm na pressão atmosférica. Ajuste apresentado na Figura 53.

| $D_P$ (W cm <sup>-2</sup> ) | $B$ (×10 <sup>-6</sup> mT) | $\Delta B$ (×10 <sup>-9</sup> mT) | $R^2$ | $T$ (K) |
|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-------|---------|
| <b>185</b>                  | 7,06                       | 5,47                              | 0,822 | 2037±2  |
| <b>203</b>                  | 5,97                       | 1,39                              | 0,989 | 2411±1  |
| <b>212</b>                  | 5,69                       | 1,41                              | 0,988 | 2528±1  |
| <b>223</b>                  | 5,52                       | 1,61                              | 0,984 | 2607±1  |
| <b>225</b>                  | 5,49                       | 1,66                              | 0,983 | 2619±1  |
| <b>235</b>                  | 5,43                       | 1,72                              | 0,982 | 2648±1  |

Tabela 6: Idem à Tabela 5 para **1** (analisada sem compactação) na pressão atmosférica e  $A = 1,51 \times 10^{-23}$ . Ajuste apresentado na Figura 53.

| $D_P$ (W cm <sup>-2</sup> ) | $B$ ( $\times 10^{-6}$ mT) | $\Delta B$ ( $\times 10^{-9}$ mT) | $R^2$ | $T$ (K)          |
|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-------|------------------|
| <b>185</b>                  | 6,48                       | 1,17                              | 0,951 | 2053,7 $\pm$ 0,9 |
| <b>203</b>                  | 7,01                       | 3,21                              | 0,990 | 2412,9 $\pm$ 0,5 |
| <b>212</b>                  | 5,96                       | 1,30                              | 0,991 | 2523,3 $\pm$ 0,5 |
| <b>223</b>                  | 5,70                       | 1,23                              | 0,987 | 2631,4 $\pm$ 0,7 |
| <b>225</b>                  | 5,47                       | 1,42                              | 0,985 | 2673,5 $\pm$ 0,8 |
| <b>235</b>                  | 5,38                       | 1,53                              | 0,990 | 2632,7 $\pm$ 0,6 |

Para os espectros de emissão de **1** (Figura 53), as temperaturas estimadas aumentaram sistematicamente de 1818 a 2105 K à medida que a  $D_P$  aumentou de 194 para 235 W cm<sup>-2</sup>. Considerando o ajuste linear para a relação da temperatura com a  $D_P$ , observa-se uma inclinação de  $6,0 \pm 0,8$  K/(W cm<sup>-2</sup>) para **1** em pastilha à pressão ambiente. Este comportamento observado é consistente com a observação discutida na literatura para nanobastões (Gd<sub>0.89</sub>Yb<sub>0.10</sub>Er<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au.<sup>16</sup> As temperaturas estimadas no regime de estado estacionário da emissão de luz branca são consistentes com as disponíveis na literatura<sup>26,184</sup> (por exemplo, 1910 K para Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>)<sup>17</sup> e estão abaixo do ponto de fusão de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~ 3000 K)<sup>18</sup> ou Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~2698 K).<sup>128</sup> A Figura 54 apresenta os ajustes feitos para os espectros de **1** obtidos perante diferentes pressões, em que é observada a mesma tendência do aumento da temperatura consoante o aumento da  $D_P$ , como mostrado pela relação linear em Figura 54D.

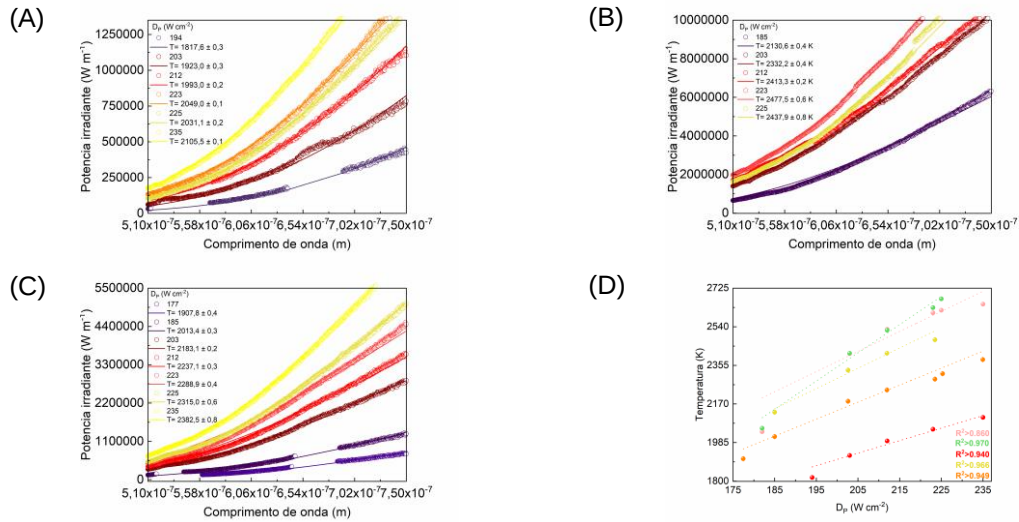


Figura 54: Ajuste dos espectros de emissão adquiridos em diferentes valores de densidade de potência,  $D_P$ , para **1** analisado na forma compactada (pastilha) (a) na pressão atmosférica, (b)  $7 \times 10^{-5}$  bar e (c)  $2 \times 10^{-5}$  bar utilizando a lei de Planck (Equação 37). (D) Dependência das temperaturas ajustadas com  $D_P$  para **1** e **2** em pó e em pastilha analisada sob diferentes valores de pressão. Amostras **1** e **2** em pó e à pressão ambiente correspondem aos pontos verdes e rosa, respectivamente. **1** em pastilha à pressão ambiente (vermelho),  $2 \times 10^{-5}$  bar (laranja) e  $7 \times 10^{-5}$  bar (amarelo). As linhas são os melhores ajustes lineares aos dados ( $R^2 > 0,860$ ).

Tabela 7: Idem à Tabela 5 para **1** (pastilha) na pressão atmosférica e  $A = 4,20 \times 10^{-21}$ . Ajuste apresentado na Figura 54.

| $D_P$ (W cm <sup>-2</sup> ) | $B$ ( $\times 10^{-6}$ mT) | $\Delta B$ ( $\times 10^{-10}$ mT) | $R^2$ | $T$ (K)          |
|-----------------------------|----------------------------|------------------------------------|-------|------------------|
| <b>194</b>                  | 7,92                       | 14,0                               | 0,994 | 1817,6 $\pm$ 0,3 |
| <b>203</b>                  | 7,48                       | 13,5                               | 0,989 | 1923,0 $\pm$ 0,3 |
| <b>212</b>                  | 7,22                       | 5,91                               | 0,998 | 1993,0 $\pm$ 0,2 |
| <b>223</b>                  | 7,02                       | 4,18                               | 0,999 | 2049,0 $\pm$ 0,1 |
| <b>225</b>                  | 7,08                       | 6,63                               | 0,998 | 2031,1 $\pm$ 0,2 |
| <b>235</b>                  | 6,83                       | 3,93                               | 0,999 | 2105,5 $\pm$ 0,1 |

Tabela 8: Idem à Tabela 5 para **1** (pastilha) a  $7 \times 10^{-5}$  bar e  $A = 7,08 \times 10^{-21}$ . Ajuste apresentado na Figura 54.

| $D_P$ (W cm <sup>-2</sup> ) | $B$ ( $\times 10^{-6}$ mT) | $\Delta B$ ( $\times 10^{-9}$ mT) | $R^2$ | $T$ (K)          |
|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-------|------------------|
| <b>185</b>                  | 6,75                       | 1,41                              | 0,999 | 2130,6 $\pm$ 0,4 |
| <b>203</b>                  | 6,17                       | 1,13                              | 0,688 | 2332,2 $\pm$ 0,4 |
| <b>212</b>                  | 5,96                       | 0,48                              | 0,998 | 2413,3 $\pm$ 0,2 |
| <b>223</b>                  | 5,81                       | 1,35                              | 0,985 | 2477,5 $\pm$ 0,6 |
| <b>225</b>                  | 5,90                       | 1,98                              | 0,978 | 2437,9 $\pm$ 0,8 |

Tabela 9: Idem à Tabela 5 para **1** (pastilha) a  $2 \times 10^{-5}$  bar e  $A = 4,42 \times 10^{-21}$ . Ajuste apresentado na Figura 54.

| $D_P$ (W cm <sup>-2</sup> ) | $B$ ( $\times 10^{-6}$ mT) | $\Delta B$ ( $\times 10^{-9}$ mT) | $R^2$ | $T$ (K)          |
|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-------|------------------|
| <b>177</b>                  | 7,54                       | 1,57                              | 0,989 | 1907,8 $\pm$ 0,4 |
| <b>185</b>                  | 7,15                       | 8,98                              | 0,997 | 2013,4 $\pm$ 0,3 |
| <b>203</b>                  | 6,59                       | 0,566                             | 0,998 | 2183,1 $\pm$ 0,2 |
| <b>212</b>                  | 6,43                       | 0,902                             | 0,995 | 2237,1 $\pm$ 0,3 |
| <b>223</b>                  | 6,29                       | 1,18                              | 0,990 | 2288,9 $\pm$ 0,4 |
| <b>225</b>                  | 6,22                       | 1,68                              | 0,981 | 2315,0 $\pm$ 0,6 |
| <b>235</b>                  | 6,04                       | 2,01                              | 0,973 | 2382,5 $\pm$ 0,8 |

Vale ressaltar que a temperatura dentro da região de excitação tem a mesma dependência linear com  $D_P$  tanto para emissão UC discreta, com linhas típicas do Er<sup>3+</sup>, quanto para regimes de emissão de luz branca contínua, embora com inclinações diferentes, 4 e 6 K/(W cm<sup>-2</sup>), respectivamente. A Tabela 10 apresenta a inclinação na relação linear entre a temperatura associada a emissão de luz branca com a densidade de potência de excitação. O comportamento observado sugere que o processo de aquecimento pela fonte de excitação é o mesmo em ambos os regimes, porém, diferentes perdas de calor nesses regimes são indicadas pelas distintas

inclinações. Este é outro resultado relevante para o desenvolvimento de modelos quantitativos para descrever a emissão de luz branca por aquecimento a laser.

*Tabela 10: Inclinação para relação linear entre a temperatura calculada (através da Equação 46) com a densidade de potência de excitação laser ( $D_p$ ) para as amostras 1 e 2 em pó e pastilhas perante diferentes pressões apresentada na Figura 54D.*

| Amostra |          | Inclinação | $R^2$ | $p$ (bar)          |
|---------|----------|------------|-------|--------------------|
| 1       | pó       | $10 \pm 1$ | 0,860 | pressão ambiente   |
| 2       |          | $13 \pm 1$ | 0,971 |                    |
| 1       | pastilha | $6 \pm 1$  | 0,940 | $7 \times 10^{-5}$ |
|         |          | $9 \pm 1$  | 0,966 |                    |
|         |          | $8 \pm 1$  | 0,949 |                    |

### 5.3.5 Cinética para emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo por conversão ascendente de energia

Para  $(\text{Gd}_{0.89}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.01})_2\text{O}_3$  as emissões por conversão ascendente são caracterizadas como um espectro discreto ou como um espectro contínuo descrito como emissão térmica. Além desses espectros distintos, estes processos UC têm diferentes dependências da intensidade de emissão integrada em relação à densidade de potência de excitação. Devido à natureza distinta desses processos anti-Stokes, espera-se que outros comportamentos também sejam diferentes, particularmente, a cinética que envolve a referida emissão, como tempo de subida e tempo de vida. A dinâmica e a cinética das emissões discretas de UC foram investigadas em diferentes sistemas e condições. Por exemplo, os valores tempo de vida típicos de  $\text{Er}^{3+}$  associados a um processo de avalanche de fótons variam de 51 a 231  $\mu\text{s}$ ,<sup>228</sup> enquanto os tempos de subida dos níveis do  $\text{Er}^{3+}$  (nomeadamente  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$ ) nos nanocristais de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 10% $\text{Yb}^{3+}$ , 1%  $\text{Er}^{3+}$  são 99 e 104  $\mu\text{s}$ , respectivamente.<sup>1</sup> Por outro lado, os tempos de vida das emissões UC no vermelho (656 nm) e verde (540 nm) para o  $\text{NaYF}_4$ : 20%  $\text{Yb}^{3+}$ , 2%  $\text{Er}^{3+}$  são 443 e 194  $\mu\text{s}$ , respectivamente, que aumentam para 495 e 210  $\mu\text{s}$  após a inserção de 30%  $\text{Gd}^{3+}$ .<sup>229</sup> Outros sistemas  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , com emissão por conversão ascendente foram investigados sob excitação a laser em 980 nm, mostrando tempos de vida de emissão típicos dentro de 10-425  $\mu\text{s}$ ,<sup>230,231</sup> para a transição  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e de 30 a 180  $\mu\text{s}$ ,<sup>231, 232</sup> para a transição  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ .

O procedimento experimental usado para estudar a dinâmica do processo de geração de luz branca foi descrito seção 4.4.2. No referido procedimento, dois aspectos devem ser enfatizados, existe um *shutter* entre a fonte laser e a amostra, de modo que o laser é inicialmente estabilizado, na densidade de potência fixa, e a excitação só é iniciada quando o *shutter* é aberto, caracterizando assim inequivocamente o tempo inicial. Outro aspecto digno de nota, os espectros foram adquiridos durante com tempo de integração mínimo (0,1 ms) para termos uma boa relação sinal/ruído. O comportamento temporal da emissão de luz branca pode ser caracterizado por quatro etapas relevantes: 1) o período de aquecimento da amostra até a emissão de luz branca  $\tau_1$ , que é definido como o intervalo de tempo entre a abertura do *shutter* e a transição entre a espectro UC discreto para o espectro contínuo; 2) o tempo relativo ao aumento intensidade integrada emissão de luz branca por UC é a metade da referida intensidade de emissão no estado estacionário, denotado como tempo de subida,  $\tau_2$ , 3) o intervalo de tempo para o qual a emissão UC permanece constante, perante excitação laser, denotado como o regime de regime estacionário,  $\tau_3$ , que é controlado pelo operador e quantifica a estabilidade da emissão; e 4) o decaimento da emissão UC após o fechamento do *shutter* (ou desligamento da fonte de excitação), caracterizado por um decaimento

da emissão  $\tau_4$ , definido como o tempo necessário para que a intensidade diminua pela metade de seu valor no estado estacionário. Análise temporal é apresentada na Figura 55.

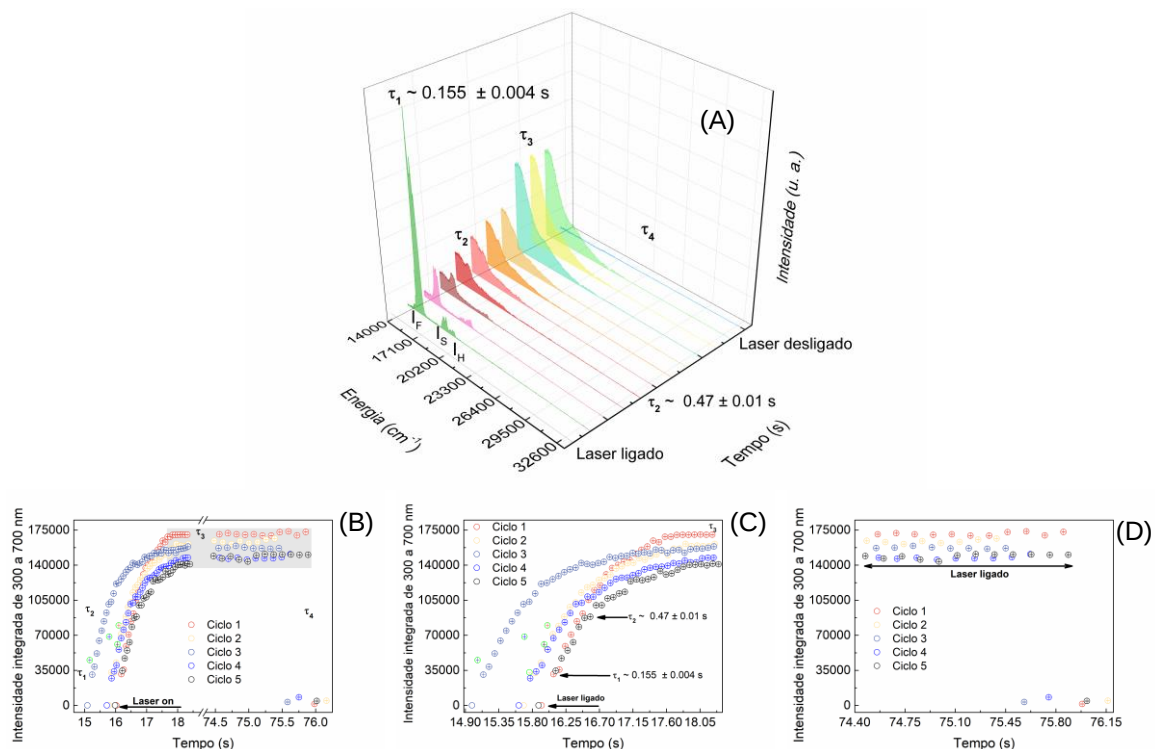


Figura 55: (A) Espectros de emissão de 1 sob excitação em 980 nm e 102 W cm<sup>-2</sup>, nas condições ambientais, em função do tempo de excitação ( $\tau$ ). (B) Intensidade integrada dos espectros de emissão de 300 a 750 nm (ver texto para o significado de  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ , e  $\tau_4$ ). (C) Tempo de subida para emissão. (D) Tempo de descida.

Percebeu-se no aquecimento inicial da amostra pela fonte de excitação uma emissão verde de curta duração ( $\tau_1 \sim 0,155 \pm 0,004$  s) devido à emissão discreta de UC, para emissão de luz branca o tempo de subida foi maior ( $\tau_2 \sim 0,47 \pm 0,01$  s) conforme pode ser observado na Figura 55. O valor médio em 5 execuções do tempo de subida  $\tau_2$  é de 0,5 s, que corresponde a cem a mil vezes mais longo do que o tempo de subida típico das emissões discretas de ETU e das emissões pelo mecanismo de avalanche de fótons (de 51 a 231  $\mu$ s)<sup>228</sup> Este resultado corrobora a suposição da natureza da emissão contínua de luz branca UC como emissão térmica ou do tipo corpo negro, que envolve processos de transferência de calor não quantizados, em comparação com as emissões discretas UC que são baseadas em transições entre níveis discretos obedecendo a regras específicas de seleção. O tempo de subida das emissões de UC de luz branca representa um equilíbrio entre a energia absorvida do feixe de radiação e as perdas de energia, como condução de calor, aumento de energia interna e irradiação térmica. Assim, altas intensidades de excitação são necessárias para alcançar emissões de luz branca brilhante, que devido aos vários caminhos efetivos para perdas de energia exigiriam tempos mais longos do que aqueles envolvidos em transições (não radiativas, radiativas, transferência de energia) entre estados quânticos discretos. Existem relatos na literatura de tempos de subida muito mais longos relacionados à emissão de luz branca UC,<sup>20,181,233</sup> que devem ser interpretados com cuidado porque o tempo necessário para estabilização e foco da fonte de excitação na superfície emissora devem ser subtraídos da determinação do tempo de subida. Quanto ao comportamento temporal do decaimento da intensidade da emissão de luz branca,  $\tau_4$ , foi menor que o tempo de aquisição espectral, o que dá

um limite inferior a  $\tau_4$  de uma fração de  $\mu\text{s}$ ,  $\tau_4 \lesssim 1 \mu\text{s}$ . Isso pode ser racionalizado considerando que, após o desligamento da fonte de excitação, o ponto aquecido esfria rapidamente devido a caminhos eficientes de perda de energia (condução de calor, liberação de energia interna devido à queda de temperatura e irradiação térmica), que não são limitados por regras de seleção, assim como os decaimentos usuais de níveis quânticos excitados para estados discretos de mais baixa energia.

## 5.4 Estimativa para a condutividade térmica

Como discutido anteriormente, foi observada uma relação entre a pressão a qual o sistema foi condicionado e a intensidade integrada para emissão de luz branca, bem como, a relação entre a temperatura e o tempo necessário para a emissão de luz branca, caracterizado por espectro contínuo. Desta forma, um tópico importante em ambos os cenários é a condutividade térmica, que foi avaliada apenas de forma teórica. Para implementação dos dados observados neste trabalho no modelo quantitativo para descrição da emissão de luz branca seria interessante efetuar a análise experimental da condutividade térmica para os diferentes sistemas analisados na forma compactada e sem compactação.

A condutividade térmica efetiva,  $\langle k \rangle$ , de um material poroso pode ser aproximada pela equação empírica descrita por Kaviany,<sup>234</sup> vide Equação 47, em que  $\langle \varepsilon \rangle$  é a porosidade efetiva,  $k_s$  é a condutividade térmica do sólido e  $k_f$  é a condutividade térmica do fluido. Considerando o ar, o ajuste para um grande conjunto de dados variados foram obtidos os seguintes valores:  $A = 0,280 - 0,757 \log(\langle \varepsilon \rangle)$  e  $B = -0,057$ .<sup>235</sup> Podemos reescrever a Equação 47 como a Equação 48, em que  $\langle k \rangle$  diminui com o aumento da porosidade  $\langle \varepsilon \rangle$  para um dado material.

$$\frac{\langle k \rangle}{k_f} = \left( \frac{k_s}{k_f} \right)^{A+B \log(k_s/k_f)} \quad \text{Equação 47}$$

$$\frac{\langle k \rangle}{k_f} = \left( \frac{k_s}{k_f} \right)^{0,28-0,757 \log(\langle \varepsilon \rangle) - 0,057 \log(k_s/k_f)} \quad \text{Equação 48}$$

Para o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , a condutividade térmica na temperatura ambiente foi determinada como sendo  $1,72$  a  $3,15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , dependendo do tempo e da temperatura de sinterização,<sup>236</sup> como  $4,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para cerâmica  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  monoclinica,<sup>237</sup> e como  $3,2 \pm 0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para o óxido sinterizado em  $1500^\circ\text{C}$ .<sup>238</sup>

Considerando a temperatura ambiente,  $k_s \cong 2,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  e  $k_f \cong 0,026 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para o ar, a condutividade térmica efetiva pode ser escrita como mostra a Equação 49.

$$\langle k \rangle = 0,026 \times 100^{(0,166-0,757 \log(\langle \varepsilon \rangle))} \quad \text{Equação 49}$$

Para a porosidade efetiva do material,  $\langle \varepsilon \rangle$ , igual a  $0,4$  a condutividade térmica efetiva corresponde a  $\langle k \rangle = 0,22 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , enquanto para  $\langle \varepsilon \rangle = 0,8$  temos que  $\langle k \rangle = 0,078 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Esses valores da porosidade efetiva representam nanopós de mesma constituição compactados em forma de pastilhas e não compactados.<sup>17,239</sup>

A condutividade térmica dos gases,  $k_p$ , em pressões muito baixas (para número de Knudsen maior que  $1$ ), pode ser aproximada como descrito por Wu et al.,<sup>240</sup> e mostrado na Equação 50, em que  $k_0$  corresponde à condutividade térmica do gás na pressão e temperatura ambiente,  $C$  é uma constante, que para o ar é igual a  $7,6 \times 10^{-5} \text{ N m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $p$  (em Pa) é a pressão,  $d$  (em m) é a distância entre as placas (ou a distância entre as duas regiões que definem o gradiente de temperatura), e  $\bar{T}$  (em K) a temperatura média entre as regiões responsáveis pelo gradiente de temperatura.

$$\frac{k_p}{k_0} = \frac{1}{1 + C\bar{T}/pd}$$

Equação 50

Considerando a temperatura inicial (300 K) e a temperatura típica para emissão de luz branca brilhante (1700 K), temos uma temperatura média de  $\bar{T} \cong 1000$  K, e  $d = 0,76$  mm, então a expressão pode ser simplificada, vide Equação 51. Temos a aquisição dos espectros em baixa pressão, e.g.  $2 \times 10^{-5}$  bar, que implica em  $\frac{k_p}{k_0} \cong 0,0196$ , enquanto na pressão ambiente, temos  $\frac{k_p}{k_0} \cong 0,98$ . Desta forma, observa-se que a condutividade térmica do ar aumenta ~50 vezes com o aumento da pressão de  $\mu\text{bar}$  até bar.

$$\frac{k_p}{k_0} \cong \frac{1}{1 + 100/p}$$

Equação 51

## 5.5 Conclusões e Perspectivas para o estudo da emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo por conversão ascendente de energia nos sistemas 89% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (Gd<sub>0,89</sub>Yb<sub>0,10</sub>Er<sub>0,01</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O presente estudo fornece um passo adiante na compreensão do mecanismo que promove a emissão de luz branca caracterizada por uma banda larga contínua, sob excitação NIR, numa mistura mecânica de óxidos comerciais, **2**, em comparação com uma amostra sintetizada com a mesma estequiometria, **1**, e descreve a relação entre esta emissão e vários fatores (por exemplo, compactação da amostra, comprimento de onda de excitação, densidade de potência, temperatura e pressão). Os resultados apresentados indicam a natureza térmica desta emissão que apresenta repetibilidade, homogeneidade e estabilidade ao longo de diferentes ciclos de excitação laser. A partir do ajuste dos espectros de emissão de luz branca, caracterizada por espectro contínuo, a curva de distribuição de Planck, estimou-se a temperatura da superfície emissora em função da densidade de potência de excitação. Uma vez conhecida a constante de proporcionalidade entre a intensidade observada,  $I_{\text{observada}}$ , e a radiância espectral de corpo negro,  $L_{\text{bb}}$ , então a leitura da intensidade pode ser convertida em um parâmetro termométrico luminescente ( $\Delta = I_{\text{observada}}$ ), o que torna **1** um termômetro primário com maior faixa de atuação (299-3100 K) já reportada para um sistema Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>. O estudo da dependência linear da temperatura,  $T$ , determinada através da emissão com a densidade de potência de excitação,  $D_P$ , sugere que o processo de aquecimento pela fonte de excitação é o mesmo para as condições de espectro discreto e de espectro contínuo, porém, diferentes perdas de calor nesses regimes são indicadas pelas distintas inclinações para o ajuste da equação  $T = \alpha D_P + \beta$ . Este resultado é relevante para o desenvolvimento de modelos quantitativos para descrever a emissão de luz branca por aquecimento a laser. É importante mencionar o desenvolvimento de uma metodologia detalhada para o estudo da dinâmica temporal que envolve a emissão de luz branca, caracterizada por banda larga, de forma inequívoca, pois, os dados reportados na literatura para tempos de subida (10 vezes mais longos) podem não estar a considerar corretamente o tempo necessário para estabilização e foco da fonte de excitação na superfície emissora.

## CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

### 6.1 Considerações finais

Nesta seção estão resumidos os principais resultados apresentados e discutidos ao longo dos diferentes capítulos desta tese. Os principais objetivos foram alcançados, nomeadamente:

- Estudo das propriedades fotofísica de uma mistura mecânica de óxidos comerciais 89%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 10%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e 1%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , em comparação com a amostra sintetizada  $(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ . As amostras apresentaram, sob excitação NIR, modulação de cor da emissão UC com a variação da densidade de potência da fonte de excitação. Demonstrou-se que a amostra sintetizada se comporta como um termômetro luminescente primário sob excitação de laser de onda contínua em 980 nm com faixa de atuação de 299 a 363 K, sensibilidade térmica relativa entre 1,28 e 0,87%  $\text{K}^{-1}$ , e a incerteza na determinação da temperatura de 0,03 a 0,08 K.
- Descreveu-se o mecanismo que promove a emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo, observada sob excitação NIR, como radiação térmica ou radiação do corpo negro.
- Caracterizou-se a emissão de espectro contínuo em diferentes condições de excitação como comprimento de onda do laser, densidade de potência, ciclos e tempo de excitação. As características espectrais e temporais, como os ajustes da emissão na região do visível à curva de Planck, e análise temporal mediante diferentes densidades de potência (que mostram os padrões de subida e descida que são consistentes com os tempos de aquecimento e resfriamento).
- Analisou-se a emissão de luz branca caracterizada por banda larga, em função da temperatura, umidade e pressão. Em que foi importante observar o papel da condutividade térmica, e dos canais dissipadores de energia como a convecção, o que corroborou com a explanação para a natureza da emissão como emissão térmica.

Neste trabalho foi demonstrado que  $(\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ , **1**, é um termômetro luminescente sob excitação de laser em 980 nm com ampla faixa de atuação (300-3100 K). De 299 a 363 K, **1** corresponde a um termômetro primário, enquanto para as temperaturas > 1817 K, **1** comporta-se como um termômetro secundário. A modulação da emissão observada para os óxidos puros ( $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) e co-dopados **1** e **2**, sob a densidade de potência de excitação laser, pode fornecer uma grande oportunidade para desenvolver iluminação de estado sólido eficiente, barata e ecológica. Prevemos a aplicação de **1**, e possivelmente do material mais simples **2**, como sensor de temperatura com alcance inédito acoplado à detecção de vácuo.

### 6.2 Perspectivas

É sabido que os elementos de terras raras são cruciais na transição para uma economia verde, devido ao seu papel essencial em uma grande variedade de tecnologias como por exemplo, iluminação em estado sólido, baterias recarregáveis, dosimetria termoluminescente, ou ainda como concentradores solares (LSCs).<sup>26,205,241,242</sup> A partir dos resultados obtidos nesta tese, temos as seguintes perspectivas:

- Testar as amostras **1** e **2** como fósforos para iluminação no estado sólido considerando excitação no NIR.
- Investigar o desempenho de **1** e **2** como LSCs. Sugere-se ainda efetuar medidas de fotocondutividade com metodologias estabelecidas na literatura.<sup>21, 25, 201</sup>

- Implementação dos dados relativos ao estudo da dependência da densidade de potência de excitação com a temperatura, calculada pelo espectro de emissão, no tratamento teórico das equações de taxa que descrevem a emissão de luz branca por aquecimento a laser.
- Inserção dos dados referentes ao estudo fotofísico para emissão discreta de **2**, em que os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  estão dispostos em partículas diferentes, no desenvolvimento de modelos quantitativos que podem descrever as taxas de transferência de energia entre os íons ativador e sensibilizador dispostos em partículas diferentes.

## APÊNDICES

### APÊNDICE A - CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA POR ESPECTRO DISCRETO E ESPECTRO CONTÍNUO EM ÓXIDOS CO-DOPADOS

#### A.1 Revisão sobre Conversão ascendente de energia por espectro discreto X espectro contínuo nos sistemas $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}$ e $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Yb}^{3+}$

Vários trabalhos reportam o comportamento fotofísico dos sistemas  $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}$  por diferentes processos DC, DS e UC, cujo o objeto de estudo são, principalmente, as linhas típicas de emissão do  $\text{Er}^{3+}$ .<sup>244,245,246, 247</sup> enquanto não foi encontrado nenhum trabalho reportando a emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo por conversão ascendente de energia. Para o sistema  $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Yb}^{3+}$  a fotoluminescência é estudada, a partir da concentração de 4% para o dopante, pois são observadas linhas típicas de emissão, em ~489 nm, atribuída a emissão cooperativa dos íons  $\text{Yb}^{3+}$ .<sup>205,242,248</sup> Entretanto, para o  $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Yb}^{3+}$  não são reportados estudos para a emissão caracterizada por espectro contínuo no visível ao infravermelho.

#### A.2 Objetivo e Metodologia de análise de 99% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 1% $\text{Er}_2\text{O}_3$ , $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ , 99% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 1% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , e $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$

A análise das amostras reportadas neste apêndice são suporte para as conclusões acerca os mecanismos de transferência de energia propostos, no Capítulo 4, para as amostras  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  (em que os íons ativador ( $\text{Er}^{3+}$ ) e sensibilizador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) estão dentro da mesma partícula) e para mistura mecânica: 89%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 10%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (2), em que os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  estão dispostos em partículas diferentes.

#### A.3 Procedimento Experimental de Síntese de 99% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 1% $\text{Er}_2\text{O}_3$ , $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ , 99% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 1% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , e $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$

Foram analisados dois grupos de amostras: 1) mistura de óxidos comerciais e 2) óxidos sintetizados, preparados consoante procedimento descrito no Capítulo 4. As amostras comerciais são indicadas por 99%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 1%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 99%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 1%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , enquanto as amostras sintetizadas são indicadas por  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  e  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$ . Os óxidos sintetizados foram analisados na forma não-compactada (pó) e compactada (pastilha).

#### A.4 Resultados e Discussão para 99% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 1% $\text{Er}_2\text{O}_3$ , $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ , 99% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 1% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , e $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$

##### A.4.1 Análise estrutural para $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ e $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$

A Figura 56 apresenta a análise DRX, em que vemos a identificação para fase cúbica do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (indicado pelo PDF Card-01-086-2477). As espécies dopantes estão em concentração abaixo do limite de detecção do equipamento (~1%). O tamanho médio dos cristalitos, determinado através da Equação de Scherrer aplicada aos planos de reflexão 222, 400 e 440.

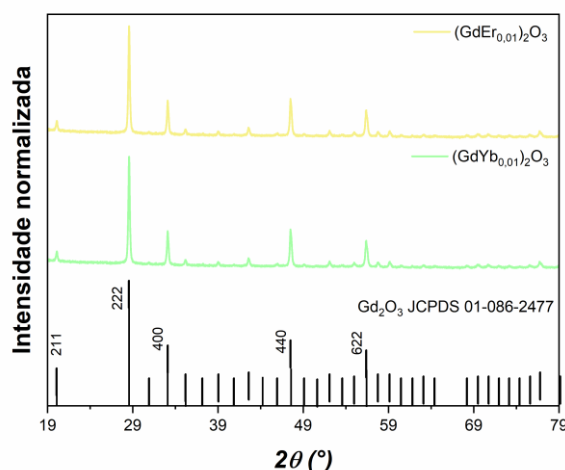


Figura 56: Padrão de difração de raios-X para os óxidos sintetizados  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  e  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$  em comparação com PDF Card-01-086-2477 (fase cúbica para o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ). Tamanho médio do cristalito calculado a partir dos ajustes para os picos referentes aos planos 211, 222 e 400.

#### A.4.2 Análise morfológica para de $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ e $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$

A microscopia eletrônica de transmissão de varredura mostra que os óxidos sintetizados exibem morfologias de nanoesferas aglomeradas que apresentam morfologia, compactação e distribuição de tamanho relativamente uniforme, conforme mostrado na Figura 57 para o  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  e Figura 58 para o  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$ .

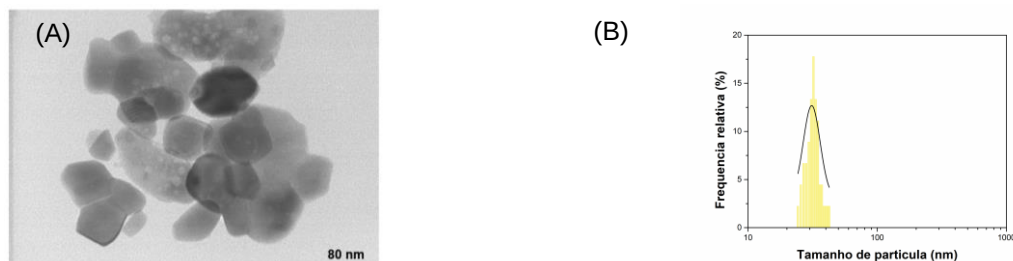


Figura 57: (A) Imagem representativa para TEM, considerando a magnificação de 400k, para o óxido sintetizado  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$  (B) Curvas de distribuição de tamanho médio, em que a linha sólida corresponde ao melhor ajuste para dados experimentais usando uma distribuição log-normal.

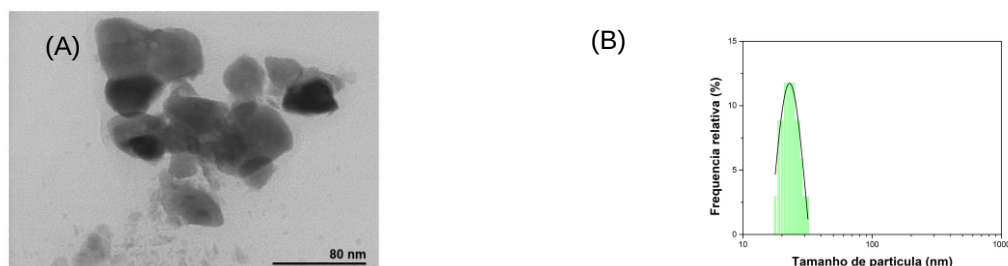
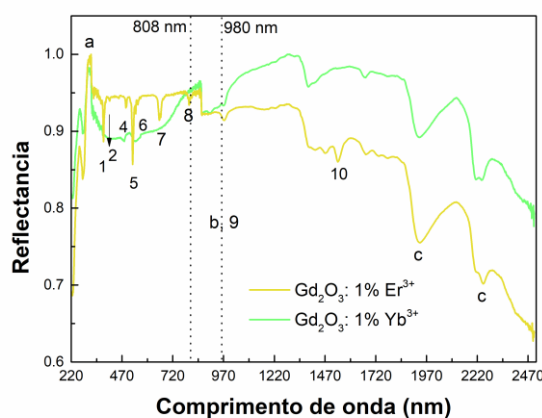


Figura 58: (A) Imagem representativa para TEM, considerando a magnificação de 400k, para o óxido sintetizado  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$ . (B) Curvas de distribuição de tamanho médio, em que a linha sólida corresponde ao melhor ajuste para dados experimentais usando uma distribuição log-normal.

**A.4.3 Análise fotofísica para 99%  $Gd_2O_3$ : 1%  $Er_2O_3$ ,  $(Gd_{0,99}Er_{0,01})_2O_3$ , 99%  $Gd_2O_3$ : 1%  $Yb_2O_3$ , e  $(Gd_{0,99}Yb_{0,01})_2O_3$**



**Figura 59:** Espectro de reflectância difusa de óxidos sintetizados  $Er_2O_3$ , e  $Yb_2O_3$ , analisados em forma de pastilhas. 2-10 correspondem aos picos de absorção do  $Er^{3+}$  a partir do nível fundamental ( $^4I_{15/2}$ ) para os níveis excitados do íon  $Er^{3+}$  (2:  $^2H_{9/2}$ , 3:  $^4F_{5/2}$ , 4:  $^4F_{7/2}$ , 5:  $^2I_{11/2}$ , 6:  $^4S_{3/2}$ , 7:  $^4F_{9/2}$ , 8:  $^4I_{9/2}$ , 9:  $^4I_{11/2}$ , e 10:  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ ). (a) Representa a banda de transferência de carga ( $O^{2-}-Er^{3+}$ ), b: para transições de absorção do  $Yb^{3+}$  a partir do nível fundamental ( $^2F_{7/2}$ ) para o nível excitado de  $^2F_{5/2}$ , e c: Picos referentes a absorção de água.

A Figura 59 apresenta o espectro de emissão da mistura mecânica entre os óxidos 99%  $Gd_2O_3$  e 1%  $Er_2O_3$ , perante excitação em 980 nm, em que vemos os picos atribuídos às transições dos níveis excitados  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  para o nível fundamental ( $^4I_{15/2}$ ) no  $Er^{3+}$ . Este comportamento também foi observado para a amostra sintetizada  $(Gd_{0,99}Er_{0,01})_2O_3$  sob excitação em 980 e 808 nm. Este comportamento está de acordo com o que foi reportado para sistemas  $Gd_2O_3: Er^{3+}$ .<sup>245,247</sup> A análise da relação  $I \propto D_p$ , para cada amostra analisada, auxiliou na elucidação do mecanismo de transferência de energia para mistura mecânica: 89%  $Gd_2O_3$ , 10%  $Yb_2O_3$ , 1%  $Er_2O_3$  (2), em que os íons  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  estão dispostos em partículas diferentes, como discutido no Capítulo 4.

Para densidade de potência superior a  $235 \text{ W cm}^{-2}$ , que corresponde a densidade de potência máxima para o laser utilizado na excitação, observa-se a formação de uma banda larga para a mistura mecânica 99%  $Gd_2O_3$ : 1%  $Er_2O_3$ , o que não foi observado para amostra sintetizada  $(Gd_{0,99}Er_{0,01})_2O_3$ . Isto pode ser atribuído a maior condutividade térmica deste sistema que não permite a acumulação de energia suficiente para proporcionar a emissão de luz branca de espectro contínuo. A fotografia mostra a imagem da superfície emissora que se assemelha ao Ponto de Draper (discutido no Capítulo 3).

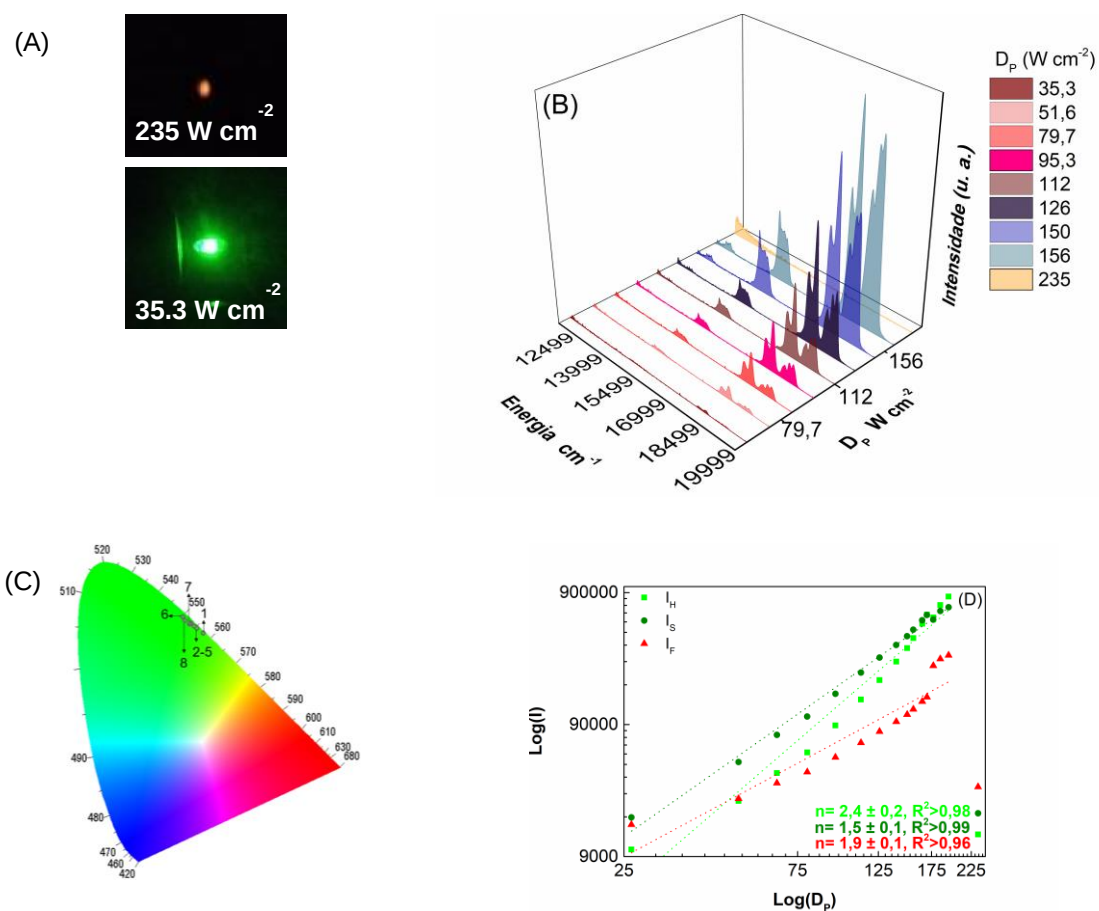


Figura 60: Caracterização fotoluminescente da mistura mecânica dos óxidos comerciais 99%  $Gd_2O_3$ : 1%  $Er_2O_3$ , sob excitação em 980 nm, analisado sem compactação (em forma de pó) na pressão ambiente, em função da densidade de potência ( $D_P$ ). (A) Fotografias obtidas para duas densidades de potência de excitação. (B) Espectros de emissão com o aumento da densidade de potência de excitação,  $D_P$ . Destaque para o limiar de  $D_P$  para o surgimento da emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo em 235  $W\ cm^{-2}$ . (C) Diagrama CIE para as densidades de potência: 1= 26,2; 2= 51,6; 3= 79,7; 4= 95,3; 5= 112; 6= 126; 7= 150 e 8= 156  $W\ cm^{-2}$ . (D) Relação log-log entre as intensidades integradas  $I_H$ ,  $I_S$  e  $I_F$  com  $D_P$ .

Tabela 11: Tabela para as coordenadas do diagrama CIE dos espectros de emissão para 99%  $Gd_2O_3$ : 1%  $Er_2O_3$ , com o aumento da densidade de potência de excitação ( $D_P$ ,  $W\ cm^{-2}$ ) sob excitação em 980 nm, na temperatura e pressão ambiente. Espectros apresentados na Figura 60.

| $D_P\ (W\ cm^{-2})$ | x    | y    | z    | Nº do ponto correspondente no diagrama CIE |
|---------------------|------|------|------|--------------------------------------------|
| 26,2                | 0,35 | 0,64 | 0,01 | 1                                          |
| 51,6                | 0,33 | 0,65 | 0,02 | 2                                          |
| 79,7                | 0,33 | 0,65 | 0,02 | 3                                          |
| 95,3                | 0,32 | 0,66 | 0,02 | 4                                          |
| 112                 | 0,29 | 0,68 | 0,03 | 5                                          |
| 126                 | 0,31 | 0,66 | 0,03 | 6                                          |
| 150                 | 0,30 | 0,67 | 0,03 | 7                                          |
| 156                 | 0,30 | 0,67 | 0,03 | 8                                          |

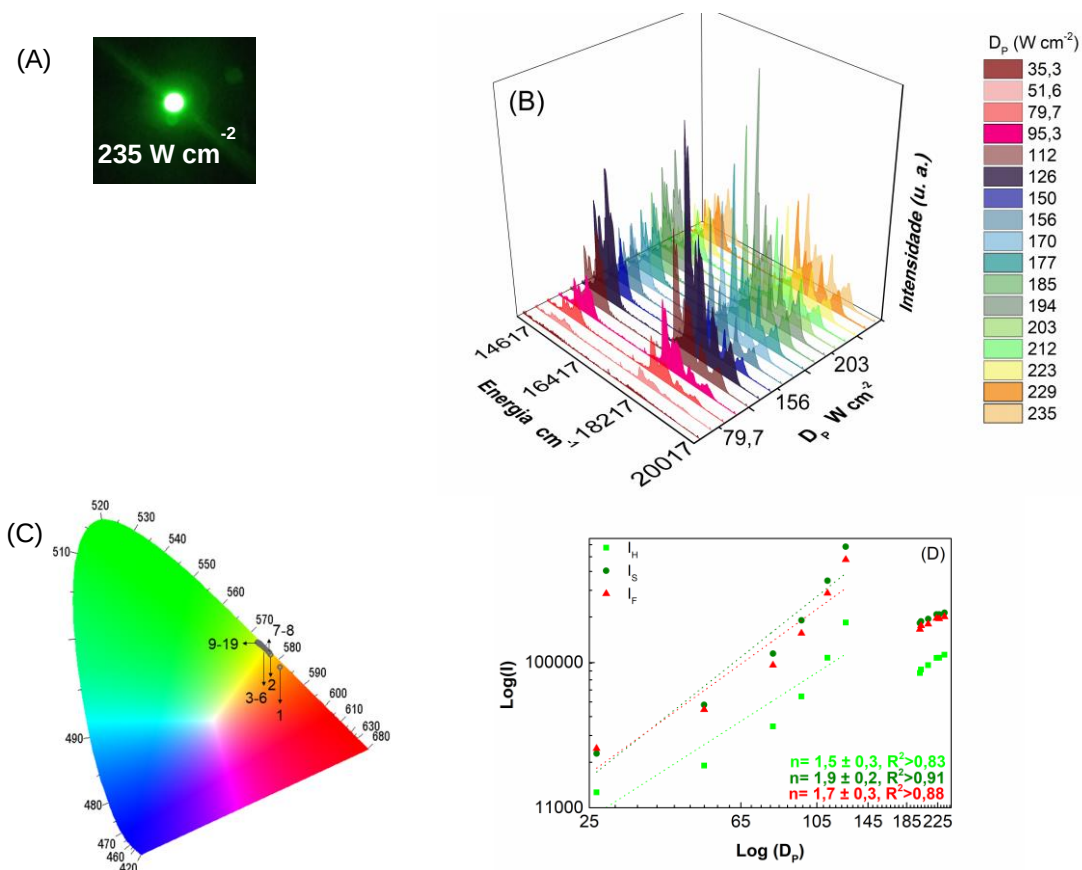


Figura 61: Caracterização fotoluminescente da amostra sintetizada  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ , sob excitação em 980 nm, analisado sem compactação (em forma de pó) na pressão ambiente, em função da densidade de potência ( $D_P$ ). (A) Fotografia obtida para uma densidade de potência de excitação. (B) Espectros de emissão com o aumento da densidade de potência de excitação,  $D_P$ . (C) Diagrama CIE para as densidades de potência: 1= 26,2; 2= 51,6; 3= 79,7; 4= 95,3  $\text{W cm}^{-2}$ . (D) Relação log-log entre as intensidades integradas  $I_H$ ,  $I_S$  e  $I_F$  com  $D_P$ .

Tabela 12: Tabela para as coordenadas do diagrama CIE dos espectros de emissão do  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ , não compactado, com o aumento da densidade de potência de excitação ( $D_P$ ,  $\text{W cm}^{-2}$ ) sob excitação em 980 nm, na temperatura e pressão ambiente. Espectros apresentados na Figura 61.

| $D_P (\text{W cm}^{-2})$ | x    | y    | z    | Nº do ponto correspondente no diagrama CIE |
|--------------------------|------|------|------|--------------------------------------------|
| 26,2                     | 0,52 | 0,47 | 0,02 | 1                                          |
| 51,6                     | 0,49 | 0,49 | 0,02 | 2                                          |
| 79,7                     | 0,48 | 0,51 | 0,01 | 3                                          |
| 95,3                     | 0,48 | 0,51 | 0,01 | 4                                          |
| 112                      | 0,47 | 0,52 | 0,01 | 5                                          |
| 126                      | 0,47 | 0,52 | 0,01 | 6                                          |
| 140                      | 0,49 | 0,50 | 0,01 | 7                                          |
| 150                      | 0,49 | 0,50 | 0,01 | 8                                          |

|     |      |      |      |    |
|-----|------|------|------|----|
| 156 | 0,48 | 0,51 | 0,01 | 9  |
| 165 | 0,48 | 0,51 | 0,01 | 10 |
| 170 | 0,47 | 0,52 | 0,01 | 11 |
| 177 | 0,47 | 0,52 | 0,01 | 12 |
| 185 | 0,47 | 0,52 | 0,01 | 13 |
| 195 | 0,46 | 0,52 | 0,01 | 14 |
| 203 | 0,47 | 0,52 | 0,01 | 15 |
| 212 | 0,46 | 0,52 | 0,01 | 16 |
| 223 | 0,46 | 0,46 | 0,08 | 17 |
| 227 | 0,46 | 0,53 | 0,01 | 18 |
| 235 | 0,46 | 0,53 | 0,01 | 19 |

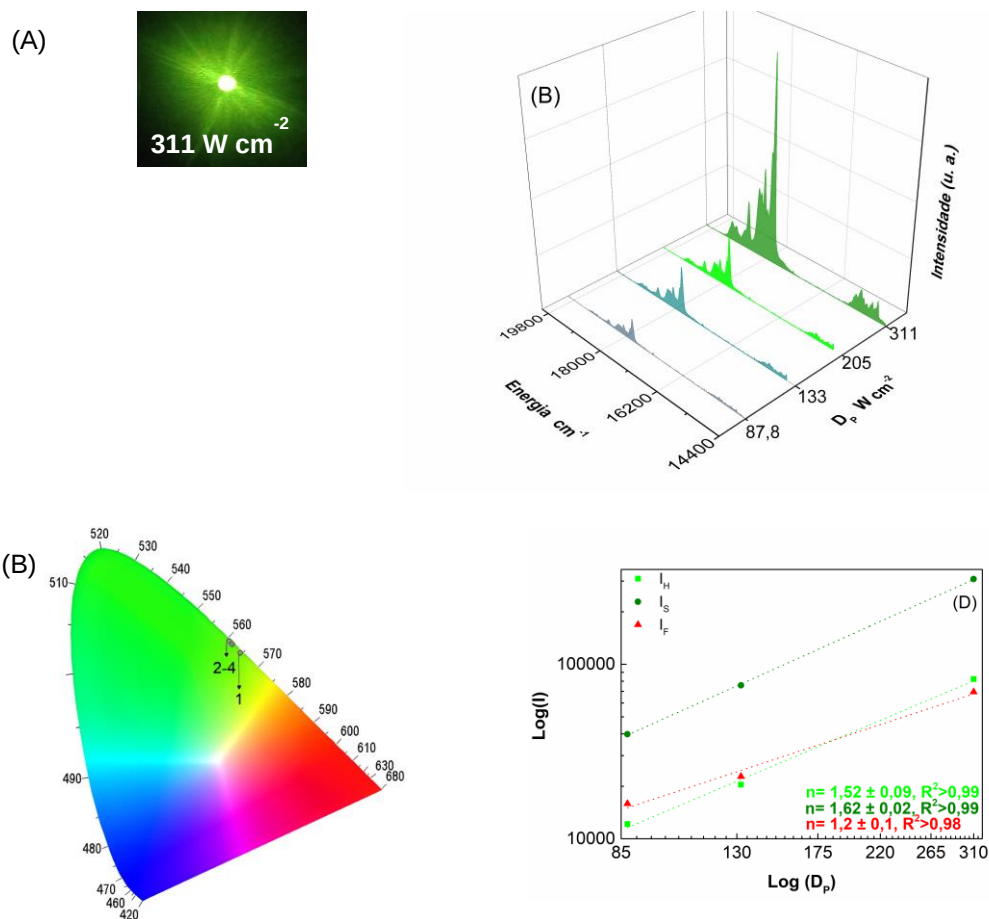


Figura 62: Caracterização fotoluminescente da amostra sintetizada  $(Gd_{0,99}Er_{0,01})_2O_3$ , sob excitação em 808 nm, analisado sem compactação (em forma de pó) na pressão ambiente, em função da densidade de potência ( $D_p$ ). (A) Fotografia obtida para uma densidade de potência de excitação. (B) Espectros de emissão com o aumento da densidade de potência de excitação,  $D_p$ . (C) Diagrama CIE para as densidades de potência: 1= 26,2; 2= 51,6; 3= 79,7; 4= 95,3 W cm<sup>-2</sup>. (D) Relação log-log entre as intensidades integradas  $I_H$ ,  $I_S$  e  $I_F$  com  $D_p$ .

Tabela 13: Tabela para as coordenadas do diagrama CIE dos espectros de emissão do  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01})_2\text{O}_3$ , não compactado, com o aumento da densidade de potência de excitação ( $D_P$ ,  $\text{W cm}^{-2}$ ) sob excitação em 808 nm na temperatura e pressão ambiente. Espectros apresentados na Figura 62.

| $D_P (\text{W cm}^{-2})$ | x    | y    | z    | Nº do ponto correspondente no diagrama CIE |
|--------------------------|------|------|------|--------------------------------------------|
| 87,8                     | 0,40 | 0,59 | 0,01 | 1                                          |
| 132,7                    | 0,38 | 0,61 | 0,01 | 2                                          |
| 205                      | 0,38 | 0,61 | 0,01 | 3                                          |
| 310                      | 0,38 | 0,61 | 0,01 | 4                                          |

A mistura mecânica de óxidos comerciais 99%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 1%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e a amostra sintetizada  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$  não apresentaram emissão no visível sob excitação laser em 980 nm, como exemplificado pelo espectro disposto na Figura 63. Considerando o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :  $\text{Yb}^{3+}$  a fotoluminescência é estudada a partir da concentração de 4% para o dopante, pois são observadas linhas típicas de emissão dos íons  $\text{Yb}^{3+}$ .<sup>205, 242, 248</sup> Com o intuito de estudar o papel do  $\text{Yb}^{3+}$ , como dopante, a amostra sintetizada  $(\text{Gd}_{0,96}\text{Yb}_{0,04})_2\text{O}_3$  e a mistura mecânica 96%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 4%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  foram preparadas.

A Figura 63 mostra a emissão para o  $(\text{Gd}_{0,96}\text{Yb}_{0,04})_2\text{O}_3$  obtida sob excitação em 980 nm, em função da densidade de potência, onde vemos picos em 489, 522, 563 e 660 nm, que está de acordo com o que foi observado para outros sistemas  $(\text{Gd}_{0,96}\text{Yb}_{0,04})_2\text{O}_3$ .<sup>205,242,248</sup> Como discutido no Capítulo 2, o esquema de níveis de energia do íon  $\text{Yb}^{3+}$  não apresenta níveis de energia na região do visível, cujo estado fundamental corresponde a  $^2F_{7/2}$  e o estado excitado a  $^2F_{5/2}$ , com diferença de energia em torno de  $10.000 \text{ cm}^{-1}$ . Os mecanismos prováveis para as emissões visíveis observadas podem ser explicados usando diferentes fenômenos como transição de conversão ascendente cooperativa (para emissão em ~489 nm), transição de transferência de carga ou presença de outras impurezas de terras raras (nomeadamente, em 522, 563 e 660 nm), e discutido anteriormente.<sup>248</sup> O estudo da relação  $I \propto D_P$  para estas transições mostram inclinações muito inferior ao esperado para os processos UC para 1 ou 2 fótons.

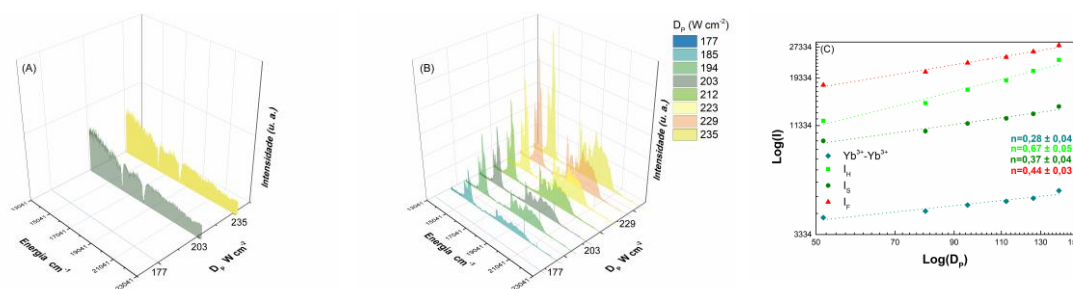


Figura 63: Perfil de emissão obtido sob excitação em 980 nm em função da densidade de potência,  $D_P$ , para as amostras não compactadas (A)  $(\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01})_2\text{O}_3$ , (B) 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 4% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . (C) Relação log-log entre as intensidades observadas em (B) e  $D_P$ . Inserção com fotografia da amostra sob excitação em 980 nm e  $165 \text{ W cm}^{-2}$ .

A emissão da mistura mecânica 96%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 4%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , sob excitação em 980 nm, corresponde a uma banda compreendida entre 645 e 686 nm, que é encoberta pela banda larga (muito mais intensa que esta primeira banda) que surge com o aumento da densidade de potência para  $184 \text{ W cm}^{-2}$ . Como descrito na Figura 64, as temperaturas estimadas para a emissão da mistura mecânica 96%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 4%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  estão compreendidas entre 1232-1409 K. A Figura 64 apresenta os dados referentes ao ajuste do espectro a curva de distribuição de Planck. Como a emissão de luz branca caracterizada por banda larga sob excitação no NIR não é reportada para os sistemas  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :  $\text{Yb}^{3+}$ , não existem dados disponíveis para efeito de comparação. Observamos uma relação linear entre a temperatura estimada pelo espectro de emissão,  $T$ , com a densidade de

potência aplicada para excitação,  $D_P$ , que pode ser utilizado no estudo teórico para equações de taxa que envolvem a referida emissão de luz branca,  $T = \alpha D_P + \beta$ , temos  $\alpha = 11 \pm 1 \text{ K/(W cm}^{-2}\text{)}$  e  $\beta = 198 \pm 24 \text{ K}$ .

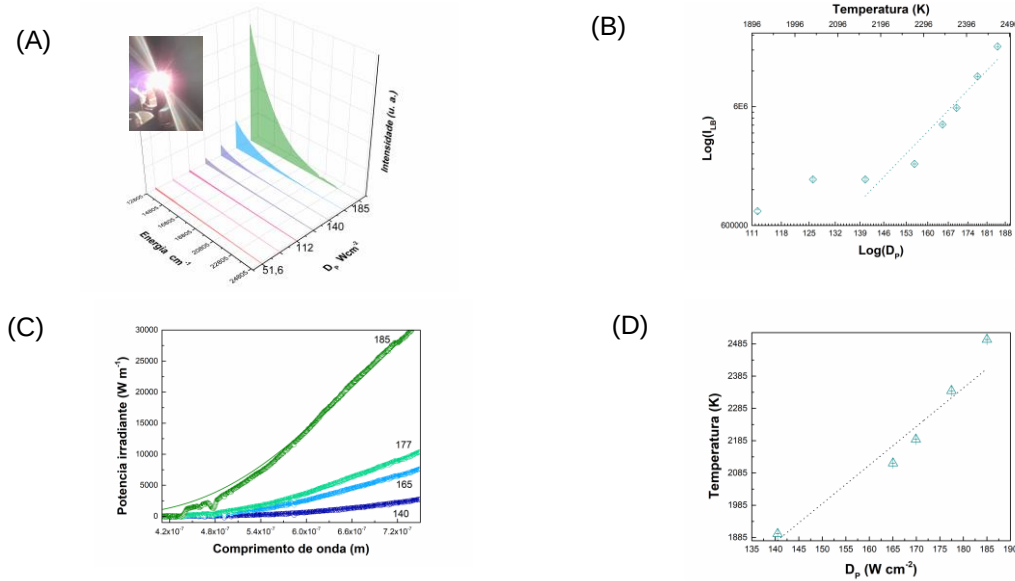


Figura 64: (A) Espectros de emissão para 96%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 4%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , obtidos sob excitação em 980 nm não compactado e na pressão ambiente, em função da densidade de potência ( $D_P$ ). Fotografia da amostra sob 185  $\text{W cm}^{-2}$ . (B) Log-log para intensidade integrada da emissão de luz branca ( $I_{LB}$ ) versus  $D_P$ . Linha pontilhada representa o ajuste linear para relação, com coeficiente angular igual a  $9 \pm 1$  e  $R^2 > 0,91$ . (C) Ajuste de Planck para o perfil de emissão obtido para a amostra 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 4% $\text{Yb}_2\text{O}_3$  em função da  $D_P$ . Valores obtidos pelo ajuste da curva de Planck para temperatura (em K). (D) Relação entre  $T$  e  $D_P$ .

Tabela 14: Idem à Tabela 5 para 96%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 4%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , sob excitação em 980 nm, não compactado na pressão ambiente, e  $A = 1,65 \times 10^{-23}$  (Ajuste mostrado na Figura 64).

| $D_P$ ( $\text{W cm}^{-2}$ ) | $B$ ( $\times 10^{-6}$ mT) | $\Delta B$ ( $\times 10^{-9}$ mT) | $R^2$ | $T$ (K)          |
|------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-------|------------------|
| 140                          | 7,59                       | 98,5                              | 0,997 | $1896,6 \pm 0,2$ |
| 165                          | 6,80                       | 1,05                              | 0,996 | $2115,3 \pm 0,3$ |
| 169                          | 6,57                       | 92,5                              | 0,997 | $2189,0 \pm 0,3$ |
| 177                          | 6,15                       | 81,5                              | 0,997 | $2339,6 \pm 0,3$ |
| 185                          | 5,76                       | 1,14                              | 0,994 | $2498,5 \pm 0,5$ |

#### A.5 Conclusões e Perspectivas para a conversão ascendente de energia em 99% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 1% $\text{Er}_2\text{O}_3$ , ( $\text{Gd}_{0,99}\text{Er}_{0,01}$ ) $_2\text{O}_3$ , 99% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 1% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , e ( $\text{Gd}_{0,99}\text{Yb}_{0,01}$ ) $_2\text{O}_3$

As análises das amostras reportadas neste apêndice oferecem base para as conclusões acerca dos mecanismos de transferência de energia propostos, no Capítulo 4, para as amostras ( $\text{Gd}_{0,89}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,01}$ ) $_2\text{O}_3$  (e que os íons ativador ( $\text{Er}^{3+}$ ) e sensibilizador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) estão dentro da mesma partícula) e para mistura mecânica: 89%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 10%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (2), em que os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  estão dispostos em partículas diferentes. É importante destacar que é a primeira vez que a emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo é reportada para o sistema 96%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 4%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . A partir dos dados analisados, atribuímos a referida emissão como emissão térmica.

## APÊNDICE B – ESTUDO DAS MISTURAS MECÂNICAS 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### B.1 Revisão sobre Conversão ascendente de energia por espectro discreto X espectro contínuo para as misturas mecânicas 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para o nosso conhecimento, não foi reportado na literatura um estudo fotofísico para mistura mecânica de óxidos comerciais cujo objetivo, além da análise UC caracterizada por espectro discreto, é a análise do espectro de emissão de luz branca de banda larga do visível ao infravermelho, sob excitação NIR.

### B.2 Obtenção das misturas mecânicas 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

As misturas mecânicas foram preparadas a partir dos óxidos comerciais, calculados em porcentagem molar, misturados/macerados em almofariz manualmente, como descrito no Capítulo 4.

### B.3 Resultados e Discussão para as misturas mecânicas: 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### B.3.1 Análise estrutural para as misturas mecânicas 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A composição de fases, estrutura cristalina, e a pureza das misturas mecânicas foram analisadas por DRX, em que se identificou a fase cúbica, típica ao Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ia-3). A partir da análise dos padrões (Figura 65) foram determinadas e quantificadas as fases presentes nas misturas mecânicas e apresentadas na Tabela 15. Como as quantidades dos óxidos Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram ~ 1% em mol, nas respectivas amostras, a concentração destes deve estar abaixo do limite de detecção da análise de DRX e não foram quantificados pelo refinamento realizado.

Tabela 16: Amostras e quantificação de fases correspondente determinada pelo DRX e descritas no Apêndice B.

| Amostra                                                                                                  | Quantificação de fases<br>(Código ICDD)                                                                        | Tamanho médio do<br>cristalito atribuído a<br>fase Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nm) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 96%Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3%Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1%Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 66% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 04-010-3292)<br>34% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 04-014-9540) | 136 ± 2                                                                                |
| 96% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3%Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1%Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 75% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 04-012-8039)<br>25% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 04-003-4990) | 156 ± 2                                                                                |

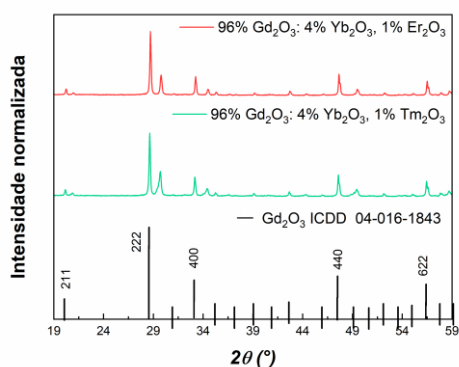
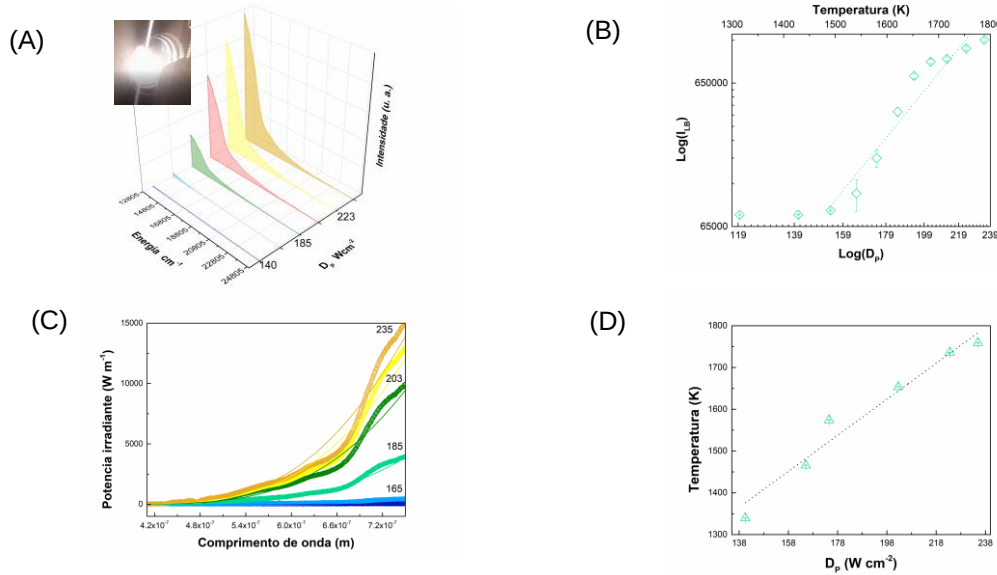


Figura 65: Difratograma de raios-X das amostras obtidas através da mistura mecânica de óxidos comerciais. Amostras e cartas utilizadas na análise de fases: 96%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 4%Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 04-016-1843; Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 04-005-4313), 96%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3%Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 04-010-3292; Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 04-001-2438) é mostrada em vermelho, e 96%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3%Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 04-010-3292; Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 04-005-4313; Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 04-015-0574).

**B.3.2 Análise fotofísica para as misturas mecânicas: 96%  $Gd_2O_3$ : 3%  $Yb_2O_3$ , 1%  $Tm_2O_3$  e 96%  $Gd_2O_3$ : 3%  $Yb_2O_3$ , 1%  $Er_2O_3$**

O espectro para mistura mecânica 96%  $Gd_2O_3$ : 3%  $Yb_2O_3$ , 1%  $Tm_2O_3$ , obtido perante excitação com laser de onda contínua em 980 nm, apresenta as transições típicas para o  $Tm^{3+}$  na região visível (nomeadamente  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  e  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ ) como reportado por *Gai et. al.*<sup>59</sup> Perante o aumento da densidade de potência de excitação ( $D_P > 159 \text{ W cm}^{-2}$ ) é observada a formação da banda larga que escapa do range de detecção para o *setup* utilizado para aquisição dos espectros. Observa-se que as intensidades das bandas de emissão de UC aumentam monotonicamente assim como observado por *Bilir et al.*<sup>144</sup>, vide Figura 66. O estudo da dependência entre a emissão de luz branca integrada em função da densidade de potência de excitação não faz sentido em termos de número de fótons devido a dependência supralinear para a relação  $I \propto P^n$ , com  $n$  acima de 6, assim como reportado em vários trabalhos na literatura.<sup>116,184,195</sup> Como observado na Figura 66 as temperaturas associadas a emissão da mistura mecânica 96%  $Gd_2O_3$ : 3%  $Yb_2O_3$ , 1%  $Tm_2O_3$  estão compreendidas de 1339 a 1759 K. Como a emissão de luz branca, perante excitação no NIR, não é reportada para o sistema  $Gd_2O_3$ :  $Yb_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$  não existem dados para efeito de comparação. No estudo da relação entre a temperatura e a densidade de potência de excitação ( $T = \alpha D_P + \beta$ ) temos  $\alpha = 4,3 \pm 0,4 \text{ K/(W cm}^{-2}\text{)}$  e  $\beta = 770 \pm 89 \text{ K}$ .



**Figura 66:** (A) Perfil de emissão sob excitação em 980 nm, para a amostra 96%  $Gd_2O_3$ : 3%  $Yb_2O_3$ , 1%  $Tm_2O_3$  obtido em função da densidade de potência de excitação ( $D_P$ ) nas condições ambientes. Inserção: fotografia da amostra perante excitação em 980 nm e  $165 \text{ W cm}^{-2}$ . (B) Log-log para a intensidade integrada para emissão caracterizada por espectro contínuo versus a  $D_P$ . Linha pontilhada representa o ajuste linear para relação, com coeficiente angular igual a  $7,1 \pm 0,7$  e  $R^2 > 0,92$ . (C) Ajuste de Planck para o perfil de emissão para a amostra 96%  $Gd_2O_3$ : 3%  $Yb_2O_3$ , 1%  $Tm_2O_3$  obtido perante diferentes  $D_P$ . Valores obtidos pelo ajuste da curva de Planck para temperatura (em K). (D) Relação entre a temperatura determinada pela curva de Planck versus a  $D_P$ .

**Tabela 17:** Idem à Tabela 5 para 96%  $Gd_2O_3$ : 3%  $Yb_2O_3$ , 1%  $Tm_2O_3$ , sob excitação em 980 nm, não compactado na pressão ambiente, e  $A = 1,80 \times 10^{-22}$  (ajuste mostrado na Figura 66).

| $D_P \text{ (W cm}^{-2}\text{)}$ | $B \text{ (}\times 10^{-6} \text{ mT)}$ | $\Delta B \text{ (}\times 10^{-9} \text{ mT)}$ | $R^2$ | $T \text{ (K)}$  |
|----------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|-------|------------------|
| 140                              | 10,7                                    | 6,11                                           | 0,895 | $1339,6 \pm 0,8$ |
| 165                              | 9,81                                    | 2,89                                           | 0,979 | $1465,9 \pm 0,4$ |

|     |      |      |       |                  |
|-----|------|------|-------|------------------|
| 174 | 9,14 | 3,02 | 0,976 | $1573,9 \pm 0,5$ |
| 185 | 8,47 | 2,60 | 0,982 | $1698,5 \pm 0,5$ |
| 203 | 8,70 | 4,55 | 0,982 | $1653,2 \pm 0,9$ |
| 223 | 8,29 | 2,79 | 0,980 | $1736,2 \pm 0,6$ |
| 235 | 8,18 | 2,95 | 0,977 | $1758,9 \pm 0,6$ |

No estudo do perfil de emissão da mistura mecânica 96%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3%Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (vide Figura 67) observamos que a intensidade de emissão vermelha ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) é maior, em relação a intensidade de emissão verde ( $^2H_{11/2}, ^4S_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ), para as potências de excitação baixas (<13,8 W cm<sup>-2</sup>). Mediante o efeito de aquecimento do laser na dinâmica de populações, observa-se a migração da emissão do vermelho para o verde (como discutido no Capítulo 2).

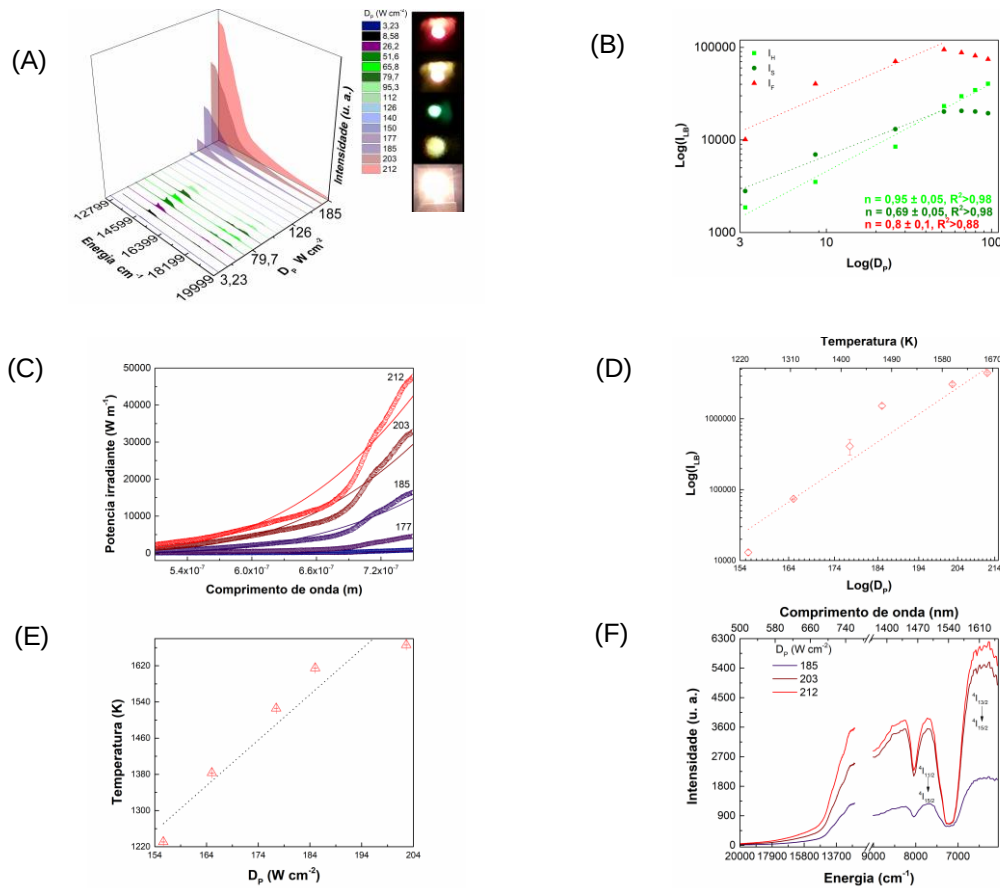


Figura 67: (A) Perfil de emissão sob excitação em 980 nm e condições ambientes, para a amostra 96%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3%Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em função da densidade de potência (D<sub>p</sub>). Fotografias da amostra perante o aumento da D<sub>p</sub> (5,7; 13,8; 47,7; 110; 173 W cm<sup>-2</sup>). (B) Relação log-log entre as intensidades integradas para as transições I<sub>H</sub>, I<sub>S</sub> e I<sub>F</sub> e a D<sub>p</sub>. As linhas tracejadas mostram a regressão linear com os referentes ajustes. (C) Ajuste do espectro de emissão de luz branca a curva de Planck. (D) Relação entre a intensidade integrada da emissão de luz branca (300 a 750 nm) com a D<sub>p</sub>. Linha pontilhada representa o ajuste linear para relação, com coeficiente angular igual a 16 ± 1 e R<sup>2</sup> > 0,98. (E) Relação entre a temperatura determinada pela curva de Planck versus a D<sub>p</sub>. (F) Perfil de emissão para 96% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido perante excitação em 980 nm a temperatura e pressão ambiente. As transições correspondentes ao Er<sup>3+</sup> no NIR foram assinadas, destaca-se o efeito de auto-absorção para o Er<sup>3+</sup>. A comparação entre a

intensidade de emissão no visível e no NIR não é possível porque dois detectores distintos foram usados.

A relação  $I \propto D_p^n$  foi estudada através das áreas integradas referentes as transições do  $\text{Er}^{3+}$ :  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $\text{I}_H$ ; 513,8-539,9 nm);  $^4\text{S}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $\text{I}_S$ ; 540,8-575,5 nm); e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $\text{I}_F$ ; 634,4-699,6 nm). A inclinação do gráfico log-log revela um número de fótons em torno de 1,5 para  $\text{I}_H$  e  $\text{I}_S$ . Esses resultados mostram que o processo de dois fótons é responsável pela conversão de ascendente de energia para emissão do verde e do vermelho. É bem estabelecido na literatura que o valor de  $n$  deve ser igual, ou próximo, de 2 para o processo de dois fótons, e que, nos casos da emissão pelo  $\text{Er}^{3+}$ , em que os valores de  $n$  que eram muito menores que o número de fótons correspondente para as transições  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{11/2}$ , e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  são atribuídos, principalmente, à competição entre processos de decaimento linear e de conversão ascendente de energia pelo decaimento dos estados excitados intermediários, como descrito por Pollnau *et al.*<sup>115</sup> e observada em outros sistemas  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .<sup>140,224</sup> Assim como discutido no Capítulo 4 para a mistura mecânica 89% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 10% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Er}_2\text{O}_3$  observamos na mistura mecânica 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 3% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Er}_2\text{O}_3$  a transferência de energia entre íons dispostos em partículas diferentes. No estudo da relação  $I \propto D_p^n$  para a emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo é observado que a inclinação  $n$  no gráfico log-log é, muito frequentemente, maior que 4.<sup>13,195</sup> No estudo do ajuste linear entre a temperatura e a densidade de potência, os coeficientes angular e linear são, respectivamente,  $\alpha = 10 \pm 1 \text{ K}/(\text{W cm}^{-2})$  e  $\beta = 295 \pm 10 \text{ K}$ .

Tabela 18: Idem à Tabela 5 para 96%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 3%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , sob excitação em 980 nm, não compactado na pressão ambiente, e  $A = 1,01 \times 10^{-21}$  (ajuste mostrado na Figura 67).

| $D_p \text{ (W cm}^{-2}\text{)}$ | $B \text{ (}\times 10^{-6} \text{ mT)}$ | $\Delta B \text{ (}\times 10^{-9} \text{ mT)}$ | $R^2$ | $T \text{ (K)}$  |
|----------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|-------|------------------|
| 165                              | 11,7                                    | 4,23                                           | 0,964 | $1230,6 \pm 0,4$ |
| 177                              | 10,4                                    | 3,27                                           | 0,978 | $1383,3 \pm 0,4$ |
| 185                              | 9,43                                    | 3,11                                           | 0,978 | $1525,8 \pm 0,5$ |
| 203                              | 8,91                                    | 3,25                                           | 0,975 | $1614,7 \pm 0,6$ |
| 212                              | 8,64                                    | 3,49                                           | 0,971 | $1666,1 \pm 0,7$ |

O espectro da radiação do corpo negro consiste no espectro de banda larga com o máximo dependente da temperatura do corpo e com cauda longa no infravermelho próximo na faixa de 1000–3000 nm,<sup>176</sup> entretanto, o espectro observado no NIR apresenta transições correspondentes aos íons  $\text{Er}^{3+}$  atribuídos segundo trabalhos reportados na literatura.<sup>147,249,250</sup> A comparação entre a intensidade de emissão em ambas as faixas espectrais não é possível porque foram utilizados dois detectores distintos. O espectro no NIR reporta máximo localizado em torno de 1508 nm, no qual a banda é atribuída à transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ . Sob excitação a 980 nm, os íons  $\text{Er}^{3+}$  são excitados desde o estado fundamental ( $^4\text{I}_{15/2}$ ) até o segundo estado excitado  $^4\text{I}_{11/2}$ , via ressonância de fótons, como mostrado pelo pico em ~1288 nm (ver espectro mostrado da Figura 67). A transição  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  anteriormente discutida<sup>17,176</sup> atribuída ao  $\text{Yb}^{3+}$  pode estar encoberta pelo efeito do filtro FE1000 em ~10 000  $\text{cm}^{-1}$  (vide espectro de transmitância para o filtro no Apêndice C).

### B.3.3 Conclusões e perspectivas sobre o estudo fotofísico as misturas mecânicas: 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 3% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Er}_2\text{O}_3$ , e 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 3% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Tm}_2\text{O}_3$

Nesta seção discutimos a emissão de luz branca caracterizada por espectro contínuo em misturas mecânicas em que a fase majoritária corresponde ao óxido de gadolínio co-dopado com íons lantanídeos (itérbio, érbio e túlio). Os trabalhos reportados na literatura destacam que, embora fosse fácil obter a emissão de luz branca sob baixa pressão, a emissão observada à pressão atmosférica geralmente ocorre apenas perante um significativo aumento da densidade de potência de excitação ou através do ancoramento de partículas metálicas, como discutido no Capítulo 3. Destaca-se que esta é a primeira vez que se relata a emissão de luz branca de banda larga, para

os sistemas com composição  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , bem como, a discussão de emissão UC em misturas mecânicas de óxidos comerciais. A partir do ajuste do espectro de emissão a curva de Planck, tal como a dependência da densidade de excitação com a temperatura das amostras, evidencia-se a natureza térmica da referida emissão de luz branca de espectro contínuo, para além dos espectros discretos típicos para o  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  observados nas amostras 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 3% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e 96% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 3% $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Er}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

## APÊNDICE C – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA

### C.1 Caracterização dos filtros utilizados para a caracterização fotofísica

Na Figura 68 estão dispostos os perfis de transmitância dos filtros utilizados na caracterização fotofísica de todas as amostras analisadas neste trabalho. O filtro FESH0750 foi utilizado quando a fonte de excitação foi o Crystalaser808, enquanto os filtros FESH0850 e FELH1000 foram utilizados quando a fonte de excitação foram os lasers Crystalaser980 e BrixX980.

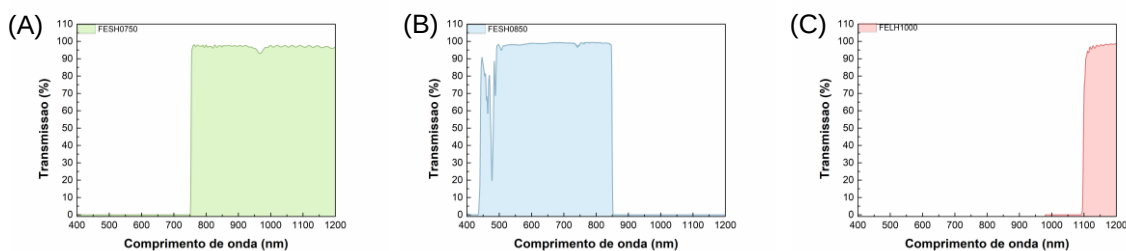


Figura 68: Perfil de transmitância dos filtros (A) FESH0750; (B) FESH0850; (C) FELH1000. Espectros disponibilizados pelo fabricante.<sup>250</sup>

Na Figura 69 estão dispostos o perfil de transmitância dos filtros de densidade neutra utilizados para atenuação da densidade de potência do laser Crystalaser808: NE02B-B, NE05B-B e NE10B-B da Thorlabs.

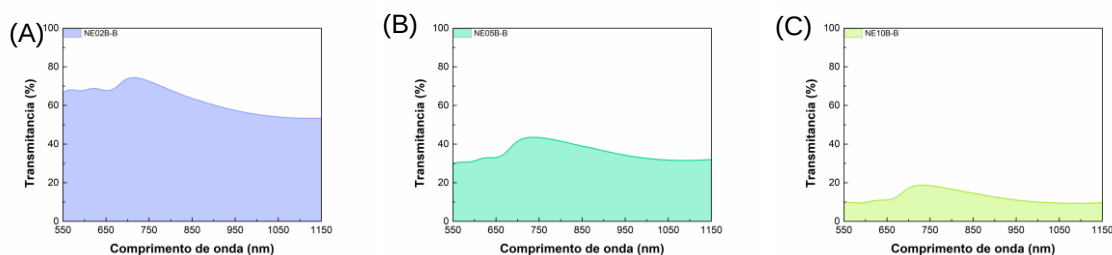


Figura 69: Perfil de transmitância dos filtros (A) NE02B-B; (B) NE05B-B; (C) NE10B-B. Espectros disponibilizados pelo fabricante.<sup>250</sup>

### C.2 Caracterização dos lasers utilizados para a caracterização fotofísica

Procedimento para determinação da densidade de potência: a potência e o perfil de feixe correspondente foram medidos com um medidor de potência (FieldMaxII TOPOP 2 Vis, Coherent) e uma câmera de dispositivo de carga acoplada (CCD, BC106N VIS/M, Thorlabs) acoplada a um filtro de densidade neutra (NE50B-B, Thorlabs). A intensidade do perfil de feixe resultante foi obtida para cada potência do laser pela média da intensidade de dez varreduras sequenciais (consoante o setup mostrado na Figura 36). Os valores de intensidade do perfil do feixe foram calibrados para densidade de potência considerando que a área integrada do perfil do feixe é a potência do laser (em W) medida com o medidor de potência de acordo com a montagem experimental mostrada na Figura 70. Portanto, a densidade de potência média do laser foi calculada considerando os valores acima de 13,5% ( $1/e^2$ , valor de corte para feixes gaussianos).

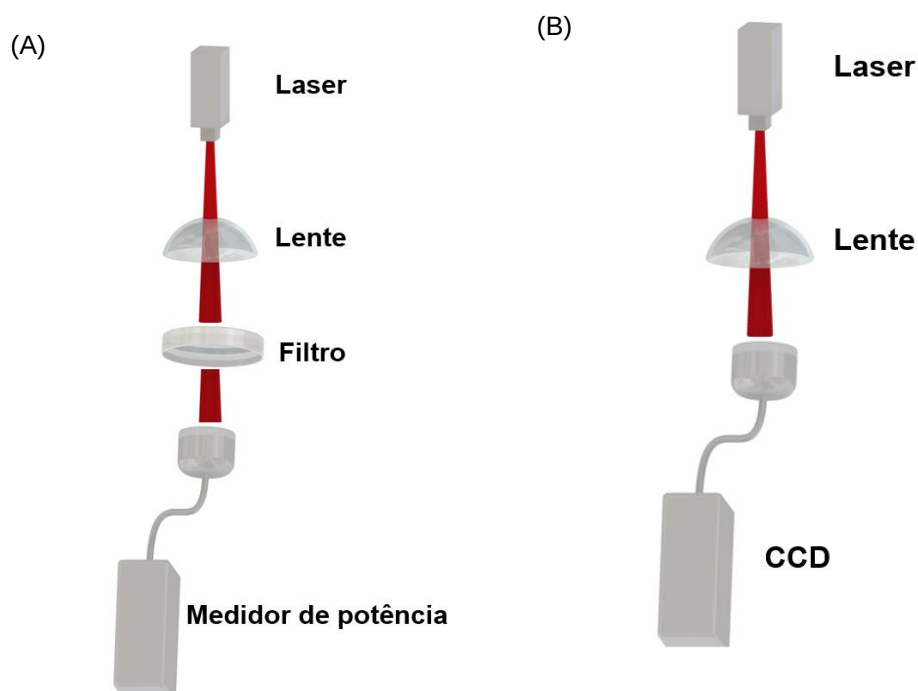
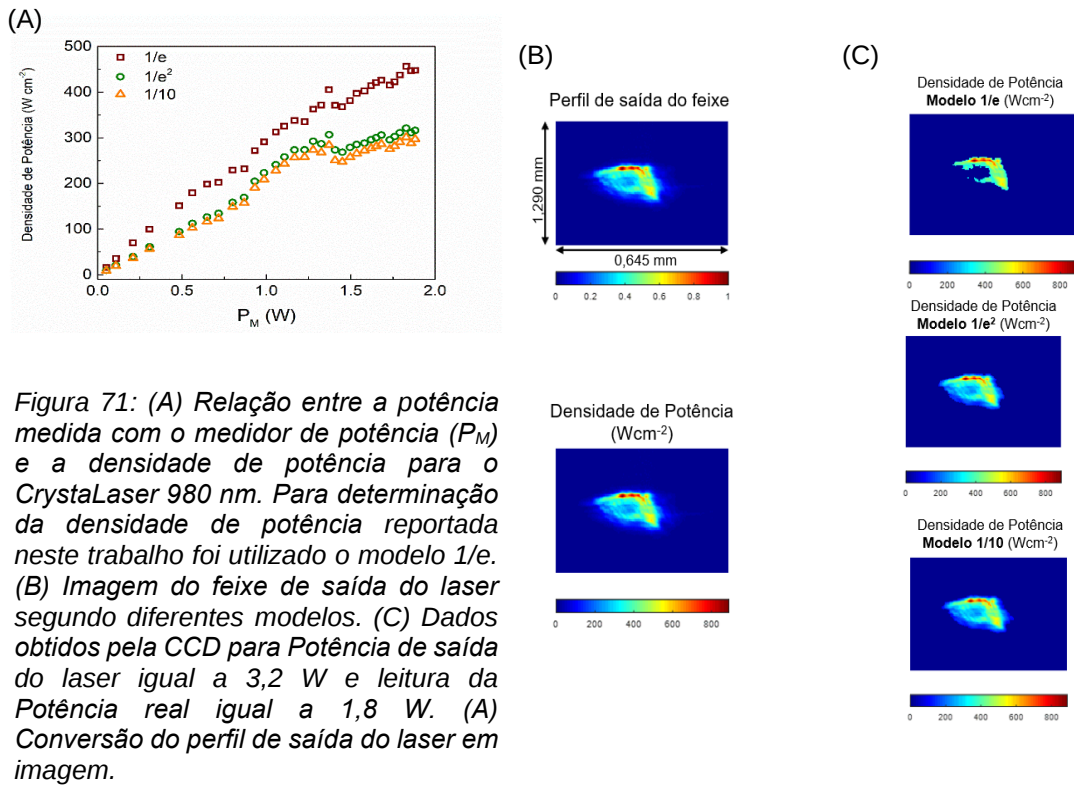


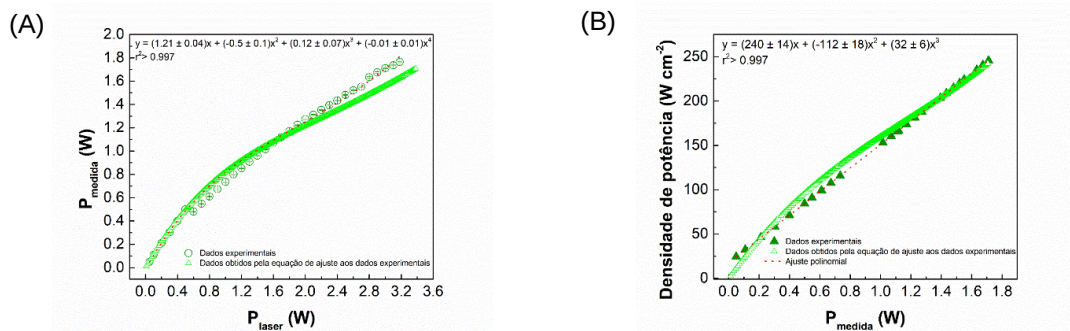
Figura 70: (A) Ilustração do esquema experimental utilizado para medida da potência de saída do laser. Filtro de densidade neutra utilizado: NE50B-B filters, Thorlabs. (B) Ilustração do esquema experimental utilizado para medida da área do spot do CCD: BC106N-VIS/M; Thorlabs. Filtro de densidade neutra utilizado: NE50B-B, Thorlabs.

#### C.2.1 Análise do laser Crystalaser980

O perfil do laser, considerando os modelos  $1/e$ ,  $1/e^2$  e  $1/10$ , apresenta comportamento linear na faixa de potência de 0 a 0,7 W. A densidade de potência não aumenta monotonicamente com o aumento da potência real, a partir de 0,07 W o laser entra em regime de saturação, ou seja, mesmo com o incremento da potência de saída não existe um considerável aumento para densidade de potência. Para leitura da densidade de potência foi utilizado o modelo  $1/e$  devido ao melhor ajuste entre a densidade de potência e a  $P_{medida}$ , como mostrado na Figura 71. Desta forma, como pode ser observado na Figura 71. O perfil do laser é não gaussiano devido à baixa qualidade do mesmo, e ao elevado tempo de utilização. Destaca-se que, devido à ausência do perfil gaussiano do laser é mais relevante discutir os resultados em termos de densidade de potência. A incerteza para a potência do laser é 0,01 W. A partir dos dados do fabricante do CrystaLaser980, o diâmetro do feixe do laser é ( $r$ ): 0,11 cm, então, a área do spot do laser área (considerando a saída como um círculo com raio  $r$ , com  $A = \pi r^2$ ): 0,04 cm<sup>2</sup>. Área do feixe com laser medida com CCD (considerando a potência de saída do laser = 0,05 - 1,00 W) e a área do feixe corresponde a  $0,18 \pm 0,04$  cm<sup>2</sup>. Para o Power meter, a partir dos dados do fabricante, o diâmetro do detector é 0,79 cm. Portanto, a área de detecção corresponde a ( $A = \pi r^2$ ) 0,49 cm<sup>2</sup>. A área do detector é maior que a área do laser, portanto, determinamos a área do feixe do laser pela CCD. A incerteza da potência medida com o Power meter é  $1,79 \times 10^{-4}$  W. A área com a incerteza da medida feita com a CCD (0,04 mm<sup>2</sup>) as densidades de potência apresentam 2 casas decimais.



A relação entre a potência mostrada no laser (indicada por  $P_{\text{laser}}$ ) e a potência medida pelo powermeter (nomeadamente  $P_{\text{medida}}$ ) é descrita por um polinômio de quarto grau, como mostrado na Figura 72. A relação entre a  $P_{\text{medida}}$  e a densidade de potência é descrita por um polinômio de terceiro grau (vide Figura 72).



### C.2.2 Análise do laser BrixX980

A Figura 73(A) mostra o perfil gaussiano do laser BrixX980 obtido pela CCD, e a Figura 73(B) apresenta a relação entre a densidade de potência com potência do laser medida pelo powermeter através da montagem apresentada na Figura 70.

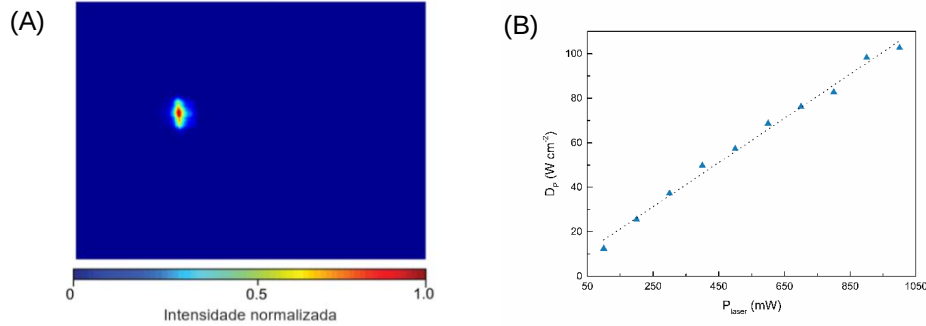


Figura 73: (A) Perfil gaussiano do laser BrixX980 obtido pela CCD. (B) Relação entre a densidade de potência com potência do laser (medida pelo powermeter).

### C.2.3 Análise do laser Crystalaser808

Imagem obtida pela CCD através do setup mostrado na Figura 70. Destaque para o perfil pouco homogêneo. Montagem experimental para aquisição dos espectros com o Crystalaser808 está disposta na Figura 74. Os filtros de densidade neutra, inseridos entre o laser e a lente, e funcionam para atenuar a potência do laser que é fixa ( $2,550 \pm 0,001$  W) e implicam na variação da densidade de potência ( $\text{W cm}^{-2}$ ) como indicado:  $87.8 \pm 0.1$  (ao inserir os filtros NE05B-B+NE02B-B),  $132.7 \pm 0.1$  (NE05B-B),  $205.5 \pm 0.1$  (NE02B-B) e  $310.8 \pm 0.2$  (sem filtro).

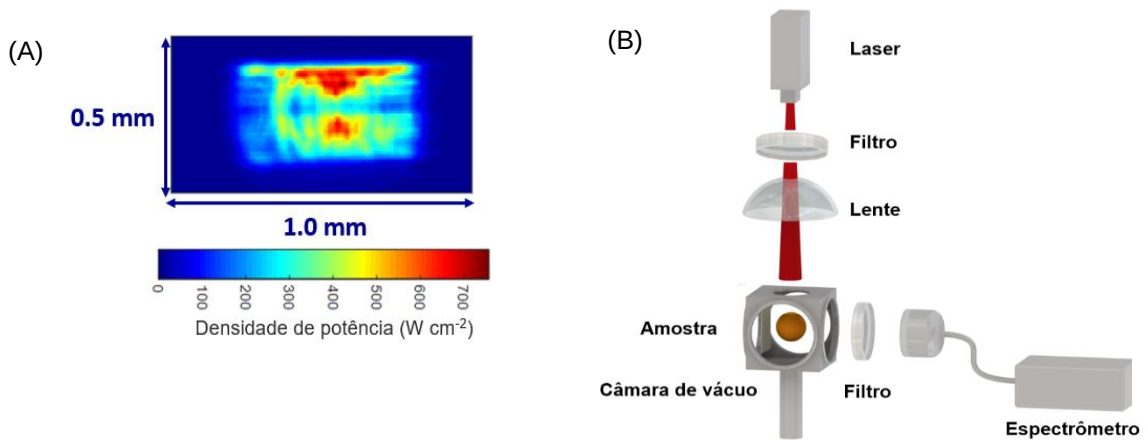


Figura 74: (A) Imagem obtida pela CCD. (B) Setup empregado para aquisição dos espectros com o Crystalaser808 que difere dos demais pela inserção de filtros de densidade neutra para modular a densidade de potência do laser.

## REFERÊNCIAS

1. Zheng, K. *et al.* Bright white upconversion emission from Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Tm<sup>3+</sup>-codoped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 7620–7625 (2010).
2. Jayasimhadri, M. *et al.* Conversion of green emission into white light in Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanophosphors. *Thin Solid Films* **518**, 6210–6213 (2010).
3. Haase, M. & Schäfer, H. Upconverting nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 5808–5829 (2011).
4. Ledemi, Y. *et al.* White light and multicolor emission tuning in triply doped Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> novel fluoro-phosphate transparent glass-ceramics. *J. Mater. Chem. C* **2**, 5046–5056 (2014).
5. Jordanna, T. *et al.* Thermoreversible luminescent ionogels with white light emission: an experimental and theoretical approach †. *J. Mater. Chem. C* **3**, 10934–10942 (2015).
6. Ramos, T. J. S., Berton, G. H., Júnior, S. A. & Cassol, T. M. Photostable soft materials with tunable emission based on sultone functionalized ionic liquid and lanthanides ions. *J. Lumin.* **209**, 208–216 (2019).
7. Woźny, P., Runowski, M. & Lis, S. Emission color tuning and phase transition determination based on high-pressure up-conversion luminescence in YVO<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> nanoparticles. *J. Lumin.* **209**, 321–327 (2019).
8. Rosemann, N. W. *et al.* A highly efficient directional molecular white-light emitter driven by a continuous-wave laser diode. *Science (80-. )*. **352**, 1301–1304 (2016).
9. Ye, H. *et al.* Bright Photon Upconversion on Composite Organic Lanthanide Molecules through Localized Thermal Radiation. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 5695–5699 (2017).
10. Strek, W. *et al.* Laser-induced white-light emission from graphene ceramics—opening a band gap in graphene. *Light Sci. Appl.* **4**, e237–e245 (2015).
11. Soni, A. K., Mathur, S. & Singh, B. P. Host-Sensitized Continuum-Broad-Band White-Light Emitting Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> Phosphor under CW-NIR Light Absorption. *ChemistrySelect* **4**, 3408–3415 (2019).
12. Li, L. *et al.* Near-infrared downconversion luminescence of SrMoO<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> phosphors. *Mater. Res. Bull.* **93**, 144–149 (2017).
13. Xu, S. *et al.* Observation of Ultrabroad Infrared Emission Bands in Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Polycrystals. *Appl. Phys. Express* **5**, 102701–102703 (2012).
14. Cesaria, M., Collins, J. & Di Bartolo, B. On the efficient warm white-light emission from nano-sized Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Lumin.* **169**, 574–580 (2016).
15. Stefanski, M., Lukaszewicz, M., Hreniak, D. & Strek, W. Laser induced white emission generated by infrared excitation from Eu<sup>3+</sup>:Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> nanocrystals. *J. Chem. Phys.* **146**, 104705–104707 (2017).
16. Debasu, M. L. *et al.* All-in-one optical heater-thermometer nanoplatfrom operative from 300 to 2000 K based on Er<sup>3+</sup> emission and blackbody radiation. *Adv. Mater.* **25**, 4868–4874 (2013).
17. Redmond, S., Rand, S. C., Ruan, X. L. & Kaviany, M. Multiple scattering and nonlinear thermal emission of Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders. *J. Appl. Phys.* **95**, 4069–4077 (2004).
18. Wang, J. & Tanner, P. A. Upconversion for White Light Generation by a Single Compound. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 947–949 (2010).
19. Xu, W. *et al.* The up-conversion luminescent properties and silver-modified luminescent enhancement of YVO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> NPs. *Dalt. Trans.* **41**, 13525–13532 (2012).
20. Tabanlı, S., Eryurek, G. & Di Bartolo, B. White light emission from Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powder excited by infrared radiation. *Opt. Mater. (Amst)*. **69**, 207–213 (2017).
21. Strek, W., Marciniak, L., Hreniak, D. & Lukowiak, A. Anti-Stokes bright yellowish emission of NdAlO<sub>3</sub> nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **111**, 024305–7 (2012).
22. Strek, W. *et al.* White emission of lithium ytterbium tetraphosphate nanocrystals. *Opt. Express* **19**, 14083–14092 (2011).
23. Runowski, M., Woźny, P., Lis, S., Lavín, V. & Martín, I. R. Optical Vacuum Sensor Based on Lanthanide Upconversion – Luminescence Thermometry as a Tool for Ultra-low Pressure Sensing. *Adv. Mater. Technol.* **1901091**, 1–8 (2020).
24. Runowski, M., Woźny, P. & Martín, I. R. Optical pressure sensing in vacuum and high-

- pressure ranges using lanthanide-based luminescent thermometer–manometer. *J. Mater. Chem. C* **9**, 4643–4651 (2021).
25. Streck, W., Tomala, R. & Lukaszewicz, M. Laser induced white lighting of tungsten filament. *Opt. Mater. (Amst)*. **78**, 335–338 (2018).
  26. Wang, J. J. J. J. J. J. J. J. J. J. *et al.* Photon energy upconversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16%. *Nat. Commun.* **5**, 1–9 (2014).
  27. S. J. Chalk. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the 'Gold Book')*. (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019). doi:10.1351/goldbook.
  28. Bünzli, J. C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.* **293–294**, 19–47 (2015).
  29. Nunes, L. A. O., Souza, A. S., Carlos, L. D. & Malta, O. L. Neodymium doped fluorindogallate glasses as highly-sensitive luminescent non-contact thermometers. *Opt. Mater. (Amst)*. **63**, 42–45 (2017).
  30. Ramalho, J. F. C. B. C. B. *et al.* Luminescence Thermometry on the Route of the Mobile-Based Internet of Things (IoT): How Smart QR Codes Make It Real. *Adv. Sci.* **6**, 1900950 (2019).
  31. Fu, Z., Wang, K. & Zou, B. Recent advances in organic pressure-responsive luminescent materials. *Chinese Chem. Lett.* **30**, 1883–1894 (2019).
  32. Bastos, A. R. N. *et al.* Green photonics integrated circuit for NGOA coherent receivers. *Opt. Laser Technol.* **115**, 222–228 (2019).
  33. Santos, T. C. F. *et al.* UV-converting blue-emitting polyfluorene-based organic-inorganic hybrids for solid state lighting. *Polymer (Guildf)*. **174**, 109–113 (2019).
  34. Bastos, A. *et al.* Flexible Optical Amplifier for Visible-Light Communications Based on Organic-Inorganic Hybrids. *ACS Omega* **3**, 13772–13781 (2018).
  35. Frias, A. R. *et al.* Sustainable luminescent solar concentrators based on organic-inorganic hybrids modified with chlorophyll. *J. Mater. Chem. A* **6**, 8712–8723 (2018).
  36. Correia, S. F. H., Lima, P. P., André, P. S., Ferreira, M. R. S. & Carlos, L. A. D. High-efficiency luminescent solar concentrators for flexible waveguiding photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **138**, 51–57 (2015).
  37. Bastos, A. R. *et al.* Integrated optical Mach-Zehnder interferometer based on organic-inorganic hybrids for photonics-on-a-chip biosensing applications. *Sensors (Switzerland)* **18**, 1–11 (2018).
  38. Duragkar, A. *et al.* Versatility of thermoluminescence materials and radiation dosimetry – A review. *Luminescence* **34**, 656–665 (2019).
  39. Cardoso, M. A. *et al.* Three-Mode Modulation Electrochromic Device with High Energy Efficiency for Windows of Buildings Located in Continental Climatic Regions. *Adv. Sustain. Syst.* **3**, 1800115 (2019).
  40. Qu, L. *et al.* Flexible Multifunctional Aromatic Polyimide Film: Highly Efficient Photoluminescence, Resistive Switching Characteristic, and Electroluminescence. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 11430–11435 (2018).
  41. Dogan, T. *et al.* Cathodoluminescence and thermoluminescence of ZnB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors prepared via wet-chemical synthesis. *Ceram. Int.* **45**, 4918–4925 (2019).
  42. Ohno, K. Bright Green Phosphor, Y<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub>:Tb, for Projection CRT. *J. Electrochem. Soc.* **134**, 2072 (1987).
  43. Klein, J. S., Sun, C. & Pratz, G. Radioluminescence in biomedicine: physics, applications, and models. *Phys. Med. Biol.* **64**, 04TR01 (2019).
  44. Bünzli, J. C. G. & Wong, K. L. Lanthanide mechanoluminescence. *J. Rare Earths* **36**, 1–41 (2018).
  45. Beguin, E. *et al.* Direct Evidence of Multibubble Sonoluminescence Using Therapeutic Ultrasound and Microbubbles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 19913–19919 (2019).
  46. Boyd, B., Suslov, S. A., Becker, S., Greentree, A. D. & Maksymov, I. S. Beamed UV sonoluminescence by aspherical air bubble collapse near liquid-metal microparticles. *Sci. Rep.* **10**, 1–8 (2020).
  47. Gregor, C. *et al.* Autonomous bioluminescence imaging of single mammalian cells with the bacterial bioluminescence system. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **116**, 26491–26496 (2019).
  48. Milne, B. F., Marques, M. A. L. & Nogueira, F. Fragment molecular orbital investigation of the role of AMP protonation in firefly luciferase pH-sensitivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 14285–14293 (2010).

49. G. Blasse, B. C. Grabmaier - Luminescent Materials (1994, Springer-Verlag Telos).pdf.
50. Ronda, C. & Srivastava, A. Luminescence Science and Display Materials. *Electrochem. Soc. Interface* **15**, 55 (2006).
51. Wang, J. L. *et al.* Room-temperature green to orange color-tunable upconversion luminescence from Yb<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> co-doped CaO. *J. Mater. Chem. C* **4**, 10154–10160 (2016).
52. Pein, B. C. *et al.* Terahertz-Driven Luminescence and Colossal Stark Effect in CdSe-CdS Colloidal Quantum Dots. *Nano Lett.* **17**, 5375–5380 (2017).
53. Souza Ramos, T. J. de, Berton, G. H., Cassol, T. M. & Júnior, S. A. Carboxyl-functionalized ionic liquids: synthesis, characterization and synergy with rare-earth ions. *J. Mater. Chem. C* **6**, 6270–6279 (2018).
54. Fu, J. *et al.* Intense red–green up-conversion emission and their mechanisms of SrO: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>. *J. Lumin.* **181**, 240–245 (2017).
55. Chen, D. *et al.* Bright upconversion white light emission in transparent glass ceramic embedding Tm<sup>3+</sup> Er<sup>3+</sup> Yb<sup>3+</sup>: B-Y F3 nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 10–13 (2007).
56. Petrov, D., Zamoryanskaya, M., Guliaeva, K. & Lovchinov, V. Cathodoluminescence of EuAlO<sub>3</sub> and GdAlO<sub>3</sub> nanopowders. *Optik (Stuttg.)* **127**, 107–109 (2016).
57. Xu, W., Zhang, Z. & Cao, W. Excellent optical thermometry based on short-wavelength upconversion emissions in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped CaWO<sub>4</sub>. *Opt. Lett.* **37**, 4865 (2012).
58. Cheng, F. *et al.* Synthesis and characterization of HA/YVO<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> up-conversion luminescent nano-rods. *Ceram. Int.* **40**, 11329–11334 (2014).
59. Gai, S. *et al.* Monodisperse Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ln (Ln = Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>, and Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>) nanocrystals with tunable size and multicolor luminescent properties. *CrystEngComm* **13**, 5480–5487 (2011).
60. Nichkova, M., Dosev, D., Gee, S. J., Hammock, B. D. & Kennedy, I. M. Microarray immunoassay for phenoxybenzoic acid using polymer encapsulated Eu:Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as fluorescent labels. *Anal. Chem.* **77**, 6864–6873 (2005).
61. Freitas, V. T. *et al.* Eu<sup>3+</sup>-Based Bridged Silsesquioxanes for Transparent Luminescent Solar Concentrators. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 8770–8778 (2015).
62. Klymchenko, A., Duportail, G. & Mely, Y. Fluorescent methods to study biological membranes. *Springer Ser. Fluoresc.* **13**, 51–70 (2013).
63. Robinson, R. D., Spanier, J. E., Zhang, F., Chan, S. W. & Herman, I. P. Visible thermal emission from sub-band-gap laser excited cerium dioxide particles. *J. Appl. Phys.* **92**, 1936–1941 (2002).
64. Zepf, V. Rare Earth Elements: A New Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use. *Springer-Verlag Berlin Heidelb.* 157 (2013) doi:10.1007/978-3-642-35458-8.
65. Dieke, G. H. & Satten, R. A. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. *Am. J. Phys.* **38**, 399–400 (1970).
66. Radenbach, H. N. . Emissão radiativa de nanopartículas de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er/Yb excitadas no infravermelho próximo. (2015).
67. Yadav, R., Singh, S. K., Verma, R. K. & Rai, S. B. Observation of multi-mode: Upconversion, downshifting and quantum-cutting emission in Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor. *Chem. Phys. Lett.* **599**, 122–126 (2014).
68. Carnall, W. T., Fields, P. R. & Rajnak, K. Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Tm<sup>3+</sup>. *J. Chem. Phys.* **49**, 4424–4442 (1968).
69. Wang, Y. *et al.* Remote manipulation of upconversion luminescence. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 6473–6485 (2018).
70. Carlos, L. D., Ferreira, R. A. S., De Zea Bermudez, V. & Ribeiro, S. J. L. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: A bet on the future. *Adv. Mater.* **21**, 509–534 (2009).
71. Wong, K. L., Bünzli, J. C. G. & Tanner, P. A. Quantum yield and brightness. *J. Lumin.* **224**, 117256 (2020).
72. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*. (IUPAC, 2009). doi:10.1351/goldbook.
73. Mark S. Wrighton, David S. Ginley, and D. L. M. the Determination of Absolute Emission Quantum Yields of Powdered. **78**, 2229–2233 (1974).
74. Jager-Veenis, A. B. and A. W. de. Quantum Efficiency Standard for Ultraviolet and Visible Excitation. *J. Electrochem. Soc.* **123**, 396–398 (1976).
75. Zheng, W. *et al.* Visible-to-infrared quantum cutting by phonon-assisted energy transfer in

- YPO 4:Tm 3+, Yb 3+ phosphors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 6974–6980 (2012).
76. Xiong, F. *et al.* Visible quantum cutting in Pr<sup>3+</sup>:PbWO<sub>4</sub> crystal through energy transfer between the host and Pr<sup>3+</sup> ions. *Chem. Phys. Lett.* **429**, 410–414 (2006).
  77. Han, B., Liang, H., Huang, Y., Tao, Y. & Su, Q. Vacuum ultraviolet-visible spectroscopic properties of Tb<sup>3+</sup> in Li(Y, Gd)(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Tunable emission, quantum cutting, and energy transfer. *J. Phys. Chem. C* **114**, 6770–6777 (2010).
  78. Bloembergen, N. Solid state infrared quantum counters. *Phys. Rev. Lett.* **2**, 84–85 (1959).
  79. Wang, H. Q., Batentschuk, M., Osvet, A., Pinna, L. & Brabec, C. J. Rare-earth ion doped up-conversion materials for photovoltaic applications. *Adv. Mater.* **23**, 2675–2680 (2011).
  80. Zhou, J., Liu, Q., Feng, W., Sun, Y. & Li, F. Upconversion luminescent materials: Advances and applications. *Chem. Rev.* **115**, 395–465 (2015).
  81. Auzel, F. E. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer. *Proc. IEEE* **61**, 758–786 (1973).
  82. Auzel, F. History of upconversion discovery and its evolution. *J. Lumin.* **223**, 116900–116920 (2020).
  83. Case, W. E., Koch, M. E. & Kueny, A. W. The photon avalanche in rare-earth crystals. *J. Lumin.* **45**, 351–353 (1990).
  84. Joubert, M.-F., Guy, S., Jacquier, B. & Linarés, C. The photon-avalanche effect: review, model and application. *Opt. Mater. (Amst.)* **4**, 43–49 (1994).
  85. Lenth, W. & Macfarlane, R. M. Excitation mechanisms for upconversion lasers. *J. Lumin.* **45**, 346–350 (1990).
  86. Jia, M. *et al.* An ultrasensitive luminescent nanothermometer in the first biological window based on phonon-assisted thermal enhancing and thermal quenching. *J. Mater. Chem. C* **8**, 15603–15608 (2020).
  87. Güdel, H. U. & Pollnau, M. Near-infrared to visible photon upconversion processes in lanthanide doped chloride, bromide and iodide lattices. *J. Alloys Compd.* **303–304**, 307–315 (2000).
  88. Yersin, H. *Transition Metal and Rare Earth Compounds*. vol. 241 (Springer Berlin Heidelberg, 2004).
  89. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **104**, 139–174 (2004).
  90. Scheps, R. Upconversion laser processes. *Prog. Quantum Electron.* **20**, 271–358 (1996).
  91. Zipfel, W. R. *et al.* Live tissue intrinsic emission microscopy using multiphoton-excited native fluorescence and second harmonic generation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100**, 7075–7080 (2003).
  92. Heer, S., Kömpe, K., Güdel, H. U. & Haase, M. Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals. *Adv. Mater.* **16**, 2102–2105 (2004).
  93. Wawrzynczyk, D., Bednarkiewicz, A., Nyk, M., Strek, W. & Samoc, M. Neodymium(iii) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors. *Nanoscale* **4**, 6959–6961 (2012).
  94. Zhu, Y. *et al.* Broad white light and infrared emission bands in YVO 4:Yb 3+, Ln 3+ (Ln<sup>3+</sup> = Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, or Ho<sup>3+</sup>). *Appl. Phys. Express* **5**, 4–7 (2012).
  95. Renero-Lecuna, C. *et al.* Origin of the high upconversion green luminescence efficiency in β-NaYF<sub>4</sub>:2%Er<sup>3+</sup>,20%Yb<sup>3+</sup>. *Chem. Mater.* **23**, 3442–3448 (2011).
  96. Wang, F. *et al.* Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. *Nat. Mater.* **10**, 968–973 (2011).
  97. Arboleda, C., He, S., Stubelius, A., Johnson, N. J. J. & Almutairi, A. High Nd(III)-Sensitizer Concentrations for 800 nm Wavelength Excitation Using Isotropic Core–Shell Upconversion Nanoparticles. *Chem. Mater.* **31**, 3103–3110 (2019).
  98. Debnath, G. H., Mukherjee, P. & Waldeck, D. H. Optimizing the Key Variables to Generate Host Sensitized Lanthanide Doped Semiconductor Nanoparticle Luminophores. *J. Phys. Chem. C* **124**, 26495–26517 (2020).
  99. Leverenz, H. W. Luminescent solids (phosphors). *Science (80-. )*. **109**, 183–195 (1949).
  100. Auzel, F. Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre. *C. R. Acad. Sci.* **262**, 1016 (1966).
  101. Auzel, F. & Deutschbein, O. Fluorescence anti-Stokes de l'Er 3+ et du Tm 3+ par transfert d'énergie. *Zeitschrift für Naturforsch. A* **24**, 1562–1568 (1969).

102. Snitzer, E. & Woodcock, R. Yb 3+ –Er 3+ GLASS LASER. *Appl. Phys. Lett.* **6**, 45–46 (1965).
103. Gandy, H. W., Ginther, R. J. & Weller, J. F. Laser oscillations in erbium activated silicate glass. *Phys. Lett.* **16**, 266–267 (1965).
104. Van Uitert, L. G. & Johnson, L. F. Energy Transfer Between Rare-Earth Ions. *J. Chem. Phys.* **44**, 3514–3522 (1966).
105. Yusof, N. N., Ghoshal, S. K., Jupri, S. A. & Azlan, M. N. Nd3+ doped magnesium zinc sulfophosphate glass: New candidate for up-conversion solid state laser host. *Opt. Mater. (Amst)*. **109**, 110299 (2020).
106. Rivera, V. A. G., Ledemi, Y., El-Amraoui, M., Messaddeq, Y. & Marega, E. Green-to-red light tuning by up-conversion emission via energy transfer in Er3 +Tm3 +-codoped germanium-tellurite glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **392–393**, 45–50 (2014).
107. Ramalho, J. F. C. B. et al. Luminescent QR codes for smart labelling and sensing. *Opt. Laser Technol.* **101**, 304–311 (2018).
108. Gibart, P., Auzel, F., Guillaume, J.-C. & Zahraman, K. Below Band-Gap IR Response of Substrate-Free GaAs Solar Cells Using Two-Photon Up-Conversion. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 4401–4402 (1996).
109. Zijlmans, H. J. M. A. A. et al. Detection of cell and tissue surface antigens using up-converting phosphors: A new reporter technology. *Anal. Biochem.* **267**, 30–36 (1999).
110. Gulzar, A., Xu, J., Yang, P., He, F. & Xu, L. Upconversion processes: Versatile biological applications and biosafety. *Nanoscale* **9**, 12248–12282 (2017).
111. Silva, R. N. et al. 3D sub-cellular localization of upconverting nanoparticles through hyperspectral microscopy. *Phys. B Condens. Matter* **626**, 413470 (2021).
112. Balabhadra, S., Debasu, M. L., Brites, C. D. S., Ferreira, R. A. S. & Carlos, L. D. Upconverting Nanoparticles Working As Primary Thermometers in Different Media. *J. Phys. Chem. C* **121**, 13962–13968 (2017).
113. Chen, J., Cranton, W. & Fihn, M. Handbook of visual display technology. *Handb. Vis. Disp. Technol.* 1–3564 (2016) doi:10.1007/978-3-319-14346-0.
114. Santos, A. V., Viana, M. M., Medeiros, F. H. A. & Mohallem, N. D. S. O Incrível Mundo dos Materiais Porosos – Características, Propriedades e Aplicações. *Química Nov. na Esc.* **38**, (2016).
115. Pollnau, M., Gamelin, D., Lüthi, S., Güdel, H. & Hehlen, M. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **61**, 3337–3346 (2000).
116. Tabanlı, S. et al. Broadband, white light emission from doped and undoped insulators. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **7**, R3199–R3210 (2018).
117. Singh, S. K., Kumar, K. & Rai, S. B. Er3+/Yb3+ codoped Gd2O3 nano-phosphor for optical thermometry. *Sensors Actuators, A Phys.* **149**, 16–20 (2009).
118. Singh, S. K., Kumar, K. & Rai, S. B. Multifunctional Er3+-Yb3+ codoped Gd2O3 nanocrystalline phosphor synthesized through optimized combustion route. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **94**, 165–173 (2009).
119. Li, W. et al. Phase transformation and fluorescent enhancement of ErF3 at high pressure. *Solid State Commun.* **242**, 30–35 (2016).
120. Lonappan, D. et al. Cubic to hexagonal structural transformation in Gd2O3 at high pressure. *Philos. Mag. Lett.* **88**, 473–479 (2008).
121. Chen, G., Peterson, J. R. & Brister, K. E. An Energy-Dispersive X-Ray Diffraction Study of Monoclinic Eu2O3 under Pressure. *J. Solid State Chem.* **111**, 437–439 (1994).
122. Hoekstra, H. R. Phase Relationships in the Rare Earth Sesquioxides at High Pressure. *Inorg. Chem.* **5**, 754–757 (1966).
123. Guo, Q. et al. Pressure-induced cubic to monoclinic phase transformation in erbium sesquioxide Er2O3. *Inorg. Chem.* **46**, 6164–6169 (2007).
124. Runowski, M. et al. Lifetime nanomanometry-high-pressure luminescence of up-converting lanthanide nanocrystals-SrF2:Yb3+,Er3+. *Nanoscale* **9**, 16030–16037 (2017).
125. Tröster, T. Optical Studies of Non-Metallic Compounds under Pressure. in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* vol. 33 515–589 (2003).
126. Wisser, M. D. et al. Strain-induced modification of optical selection rules in lanthanide-based upconverting nanoparticles. *Nano Lett.* **15**, 1891–1897 (2015).
127. Goderski, S., Runowski, M., Woźny, P., Lavín, V. & Lis, S. Lanthanide Upconverted Luminescence for Simultaneous Contactless Optical Thermometry and Manometry-Sensing

- under Extreme Conditions of Pressure and Temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 40475–40485 (2020).
128. Łukaszewicz, M., Tomala, R. & Lisiecki, R. From upconversion to thermal radiation: spectroscopic properties of a submicron  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ceramic under IR excitation in an extremely broad temperature range. *J. Mater. Chem. C* **8**, 1072–1082 (2020).
  129. Runowski, M., Woźny, P., Stopikowska, N., Guo, Q. & Lis, S. Optical Pressure Sensor Based on the Emission and Excitation Band Width (fwhm) and Luminescence Shift of  $\text{Ce}^{3+}$ -Doped Fluorapatite—High-Pressure Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 4131–4138 (2019).
  130. Mao, H. K., Xu, J. & Bell, P. M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res.* **91**, 4673 (1986).
  131. Zhao, C., Li, H., Wang, Y., Jiang, J. & He, Y.  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$  an optical sensor reflecting non-hydrostatic pressure at high-temperature and/or high pressure in a diamond anvil cell. *High Press. Res.* **37**, 18–27 (2017).
  132. Jing, Q. *et al.* An experimental study on  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$  as a pressure sensor. *J. Appl. Phys.* **113**, 023507 (2013).
  133. Hernandez, C. *et al.* Performance evaluation of  $\text{Ce}^{3+}$  doped flexible PVDF fibers for efficient optical pressure sensors. *Sensors Actuators A Phys.* **298**, 111595 (2019).
  134. Hartmann, M. & Hartmann, M. Minimal length scales for the existence of local temperature. *Contemp. Phys.* **47**, 89 – 102 (2006).
  135. LUCELMA PEREIRA DE CARVALHO. MODELAGEM DA EMISSÃO DE LUZ BRANCA CONTÍNUA POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA EM NANOMATERIAIS. (2021).
  136. Theodore L. Bergman, Adrienne S. Lavine, Frank P. Incropera, D. P. D. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. (2018). doi:978-1-119-35388-1.
  137. Brites, C. D. S., Millán, A. & Carlos, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **49**, 339–427 (2016).
  138. Hao, H., Zhang, X., Wang, Y. & Liang, L. Color modulation and temperature sensing investigation of  $\text{Gd}_2\text{O}_3: 1 \text{ mol}\% \text{Er}^{3+}, 1 \text{ mol}\% \text{Yb}^{3+}$  phosphors under different excitation condition. *J. Lumin.* **215**, 116556 (2019).
  139. Guo, H. *et al.* Visible upconversion in rare earth ion-doped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **108**, 19205–19209 (2004).
  140. Lei, Y. *et al.* Upconversion luminescence, intensity saturation effect, and thermal effect in  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  nanowires. *J. Chem. Phys.* **123**, 174710–174715 (2005).
  141. Tikhomirov, V. K., Driesen, K., Rodriguez, V. D., Gredin, P. & Mortier, M. Optical nanoheater based on the  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  co- doped nanoparticles. *Opt. Express* **17**, 77–80 (2009).
  142. Liu, J. *et al.* Phonon-assisted energy back transfer-induced multicolor upconversion emission of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  nanoparticles under near-infrared excitation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 15412–15418 (2015).
  143. Greis, O. A contribution to the structural chemistry of A-type rare earth sesquioxides. *J. Solid State Chem.* **34**, 39–44 (1980).
  144. Bilir, G. & Erguzel, O. Up-conversion emission properties and unexpected white light emission from  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanophosphors. *Mater. Res. Express* **3**, 106201–106212 (2016).
  145. Tuxun, H. *et al.* Controlling and probing heat generation in an optical heater system. *Nanophotonics* **11**, 979–986 (2022).
  146. Brites, C. D. S. *et al.* Simultaneous Measurement of the Emission Quantum Yield and Local Temperature: The Illustrative Example of  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  Single Crystals. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1555–1561 (2020).
  147. Martins, J. C. *et al.* Primary Luminescent Nanothermometers for Temperature Measurements Reliability Assessment. *Adv. Photonics Res.* **2000169**, 2000169–9 (2021).
  148. Berthou, H. & Jørgensen, C. K. Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence. *Opt. Lett.* **15**, 1100 (1990).
  149. Brites, C. D. S., Balabhadra, S. & Carlos, L. D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. *Adv. Opt. Mater.* **7**, 1801239–30 (2019).
  150. Jaque, D. & Vetrone, F. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale* **4**, 4301–4326 (2012).
  151. Collins, S. F. *et al.* Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: Theoretical analysis and experimental validation. *J. Appl. Phys.* **84**, 4649–4654 (1998).
  152. Dong, B. *et al.* Temperature sensing and in vivo imaging by molybdenum sensitized visible

- upconversion luminescence of rare-earth oxides. *Adv. Mater.* **24**, 1987–1993 (2012).
153. Nexha, A., Carvajal, J. J., Pujol, M. C., Díaz, F. & Aguiló, M. Lanthanide doped luminescence nanothermometers in the biological windows: strategies and applications. *Nanoscale* **13**, 7913–7987 (2021).
  154. Uchiyama, S. & Gota, C. Luminescent molecular thermometers for the ratiometric sensing of intracellular temperature. *Rev. Anal. Chem.* **36**, (2017).
  155. Trejgis, K., Ledwa, K., Maciejewska, K., Li, L. & Marciniak, L. Modulation of thermometric performance of single-band-ratiometric luminescent thermometers based on luminescence of Nd<sup>3+</sup> activated tetrafluorides by size modification. *Sci. Rep.* **12**, 1–14 (2022).
  156. Kolesnikov, I. E., Mamonova, D. V., Kurochkin, M. A., Medvedev, V. A. & Kolesnikov, E. Y. Ratiometric dual-center Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> nanothermometers with enhanced thermometric performances. *J. Alloys Compd.* **922**, 166182 (2022).
  157. Blasse, G., Grabmaier, B. C. & G. Blasse. *Luminescent Materials*. (Springer Berlin Heidelberg, 1994). doi:978-3540580195.
  158. Mooney, J. & Kambhampati, P. Get the basics right: Jacobian conversion of wavelength and energy scales for quantitative analysis of emission spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3316–3318 (2013).
  159. Zheng, W. *et al.* Low Power High Purity Red Upconversion Emission and Multiple Temperature Sensing Behaviors in Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>Codoped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Porous Nanorods. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 9578–9588 (2020).
  160. Zheng, W., Sun, B., Li, Y. & Wang, R. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> Upconversion Nanoparticle-Based Thermometry for Temperature Monitoring. *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 3922–3931 (2021).
  161. Suta, M. & Meijerink, A. A Theoretical Framework for Ratiometric Single Ion Luminescent Thermometers—Thermodynamic and Kinetic Guidelines for Optimized Performance. *Adv. Theory Simulations* **2000176**, 1–32 (2020).
  162. Borges, F. H. *et al.* Primary thermometers based on sol–gel upconverting Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped yttrium tantalates with high upconversion quantum yield and emission color tunability. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **102**, 249–263 (2021).
  163. Maturi, F. E. *et al.* Sustainable Smart Tags with Two-Step Verification for Anticounterfeiting Triggered by the Photothermal Response of Upconverting Nanoparticles. *Adv. Photonics Res.* **3**, 2100227 (2022).
  164. Harvey, E. N. *A history of luminescence from the earliest times until 1900*. (American Philosophical Society, 1957). doi:10.5962/bhl.title.14249.
  165. Bünzli, J. C. G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **50**, 141–176 (2016).
  166. Draper, J. W. On the production of light by heat. *J. Franklin Inst.* **44**, 197–203 (1847).
  167. Swan, J. W. ELECTRIC LIGHT BY INCANDESCENCE. *Van Nostrand's Eng. Mag.* **27**, 503 (1882).
  168. Schulz, C. *et al.* Laser-induced incandescence: Recent trends and current questions. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **83**, 333–354 (2006).
  169. Ivey, H. F. Candoluminescence and radical-excited luminescence. *J. Lumin.* **8**, 271–307 (1974).
  170. Nichols, E. L. & Howes, H. L. On Temperature Crests in Cando-Luminescence\*. *J. Opt. Soc. Am.* **22**, 170 (1932).
  171. Jørgensen, C. K., Bill, H. & Reisfeld, R. Candoluminescence of rare earths. *J. Lumin.* **24–25**, 91–94 (1981).
  172. Kubarev, V. V. Features of the drummond light of calcium oxide. *Opt. Spectrosc. (English Transl. Opt. i Spektrosk.)* **106**, 242–247 (2009).
  173. Kushnirenko, V. I., Markevich, I. V., Bulakh, B. M., Zashivailo, T. V. & Shamis, I. G. Mechanism of light emission excited by Joule heating in ZnO crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 980–982 (2011).
  174. Provenzano, P. L., Jindal, G. R., Sweet, J. R. & White, W. B. Flame-excited luminescence in the oxides Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, and SnO<sub>2</sub>. *J. Lumin.* **92**, 297–305 (2001).
  175. Bilir, G. & Liguori, J. Laser diode induced white light emission of γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powders. *J. Lumin.* **153**, 350–355 (2014).
  176. Marciniak, L., Strek, W., Hreniak, D. & Guyot, Y. Temperature of broadband anti-Stokes white emission in LiYbP<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Er nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 173113 (2014).
  177. Max Planck. *The Theory of Heat Radiation*. (Dover, 1959).

178. McCluney, W. R. Radiometry and Photometry. *Am. J. Phys.* **36**, 977–979 (1968).
179. Serway, R. A. *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*.
180. Wu, J., Zheng, G., Liu, X. & Qiu, J. Near-infrared laser driven white light continuum generation: Materials, photophysical behaviours and applications. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 3461–3483 (2020).
181. Wu, J., Xu, C., Qiu, J. & Liu, X. Conversion of constant-wave near-infrared laser to continuum white light by Yb-doped oxides. *J. Mater. Chem. C* **6**, 7520–7526 (2018).
182. Kaviany, M. *Essentials of Heat Transfer*. vol. 3 (Cambridge University Press, 2011).
183. González, F., Khadka, R., López-Juárez, R., Collins, J. & Di Bartolo, B. Emission of white-light in cubic Y4Zr3O12:Yb3+ induced by a continuous infrared laser. *J. Lumin.* **198**, 320–326 (2018).
184. Silva Filho, C. I. I. et al. Bright Thermal (Blackbody) Emission of Visible Light From LnO<sub>2</sub> (Ln = Pr, Tb), Photoinduced by NIR 980 nm Laser. *Dalt. Trans.* (2018) doi:10.1039/C8DT04649B.
185. Soares, M. R. N., Ferro, M., Costa, F. M. & Monteiro, T. Upconversion luminescence and blackbody radiation in tetragonal YSZ co-doped with Tm3+ and Yb3+. *Nanoscale* **7**, 19958–19969 (2015).
186. Singh, A. K. et al. Light-into-heat conversion in La2O3:Er3+-Yb3+ phosphor: an incandescent emission. *Opt. Lett.* **37**, 776 (2012).
187. Mizuno, K. et al. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **106**, 6044–6047 (2009).
188. Erdem, M. & Sitt, B. Up conversion based white light emission from sol-gel derived α-Y2Si2O7 nanoparticles activated with Yb3+, Er3+ ions. *Opt. Mater. (Amst)*. **46**, 260–264 (2015).
189. Roura, P. et al. Black-body emission from nanostructured materials. *J. Lumin.* **80**, 519–522 (1998).
190. Khrushchalina, S. A. et al. Broadband white radiation in Yb3+- and Er3+-doped nanocrystalline powders of yttrium orthophosphates irradiated by 972-nm laser radiation. *JETP Lett.* **103**, 302–308 (2016).
191. Ricardo Luiz Longo, Oscar Loureiro Malta, L. D. C. Modeling Continous Bright White Emission by Upperconversion. *Prep.* (2020).
192. Zhu, Y. et al. Highly effective upconversion broad-band luminescence and enhancement in Dy2O3/Au and Sm2O3/Au composites. *J. Lumin.* **181**, 352–359 (2017).
193. Miao, C. et al. Super-intense white upconversion emission of Yb2O3 polycrystals and its application on luminescence converter of dye-sensitized solar cells. *Opt. Lett.* **38**, 3340 (2013).
194. Liu, T. et al. Yb2O3/Au upconversion nanocomposites with broad-band excitation for solar cells. *J. Phys. Chem. C* **118**, 3258–3265 (2014).
195. Bilir, G., Ozen, G., Collins, J., Cesaria, M. & Di Bartolo, B. Unconventional Production of Bright White Light Emission by Nd-Doped and Nominally Un-Doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Nano-Powders. *IEEE Photonics J.* **6**, 1–17 (2014).
196. R. L. Longo, O. L. Malta, L. D. C. Bright White Light Emission via Upconversion by Powdered Materials. *Em Prep.* (2022).
197. Bilir, G. et al. Broadband Visible Light Emission From Nominally Undoped and Cr3+ Doped Garnet Nanopowders. *IEEE Photonics J.* **6**, 1–11 (2014).
198. Wu, J. et al. Understanding Near Infrared Laser Driven Continuum White Light Emission by Graphene and Its Mixture with an Oxide Phosphor. *Adv. Opt. Mater.* **7**, 1–8 (2019).
199. Bartolo, B. *Advances in Nonradiative Processes in Solids*. (1991).
200. Yu, D., Ballato, J. & Riman, R. E. Temperature-dependence of multiphonon relaxation of rare-earth ions in solid-state hosts. *J. Phys. Chem. C* **120**, 9958–9964 (2016).
201. Strek, W. et al. Laser induced white lighting of graphene foam. *Sci. Rep.* **7**, 1–9 (2017).
202. Silva Filho, C. I. I. et al. Bright thermal (blackbody) emission of visible light from LnO<sub>2</sub> (Ln = Pr, Tb), photoinduced by a NIR 980 nm laser. *Dalt. Trans.* **48**, 2574–2581 (2019).
203. Bilir, G., Ozen, G. & Bartolo, B. Di. Peculiar Effects Accompanying the Production of White Light by IR Excited Nanoparticles. *Condens. MATTER Spectrosc.* **118**, 131–134 (2015).
204. Cesaria, M. & Bartolo, B. Di. Nanophosphors-based white light sources. *Nanomaterials* **9**, 1–28 (2019).
205. Tamrakar, R. K., Bisen, D. P., Robinson, C. S., Sahu, I. P. & Brahme, N. Ytterbium Doped

- Gadolinium Oxide ( $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ ) Phosphor: Topology, Morphology, and Luminescence Behaviour. *Indian J. Mater. Sci.* **2014**, 1–7 (2014).
206. Pan, T. M. & Huang, W. S. Physical and electrical characteristics of a high-k  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  gate dielectric. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4979–4982 (2009).
  207. Saleem, S. A. *et al.* Erbium-Doped Fluoroborate Glasses for Near Infrared Broadband Amplifiers. *Int. J. Appl. Glas. Sci.* **2**, 215–221 (2011).
  208. Wang, X. *et al.* Dye-sensitized lanthanide-doped upconversion nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4150–4167 (2017).
  209. Crystal Impact GbR. Match! August 18 [crystalimpact.com/match/](http://crystalimpact.com/match/) (2022).
  210. Rasband, W. & Ferreira, T. ImageJ User Guide User Guide ImageJ. 198 (2012).
  211. Marchenko, V. M. *et al.* Luminescence and selective heat radiation of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  upon the resonant and thermal laser excitation. *Laser Phys.* **22**, 177–183 (2012).
  212. Wang, J. *et al.* Photon energy upconversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16%. *Nat. Commun.* **5**, 5669 (2014).
  213. Wright, J. C. Up-conversion and excited state energy transfer in rare-earth doped materials. in *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases* 239–295 (Springer Berlin Heidelberg, 1976). doi:10.1007/BFb0111143.
  214. Qin, X. *et al.* Surface Plasmon-Photon Coupling in Lanthanide-Doped Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 1520–1541 (2021).
  215. N Carneiro Neto, A. *et al.* A Tutorial Review on the Nonradiative Energy Transfer Rates between Lanthanide Ions. *Chinese J. Lumin.* **43**, 1871–1891 (2022).
  216. Pires, A. M., Serra, O. A., Heer, S. & Güdel, H. U. Low-temperature upconversion spectroscopy of nanosized  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}, \text{Yb}$  phosphor. *J. Appl. Phys.* **98**, 063529–063536 (2005).
  217. Tian, G. *et al.* Facile fabrication of rare-earth-doped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  hollow spheres with upconversion luminescence, magnetic resonance, and drug delivery properties. *J. Phys. Chem. C* **115**, 23790–23796 (2011).
  218. Hao, H. *et al.* Tunable emission color of  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  phosphors via different excitation condition. *Dye. Pigment.* **148**, 298–305 (2018).
  219. Wade, S. A., Collins, S. F. & Baxter, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *J. Appl. Phys.* **94**, 4743–4756 (2003).
  220. Singh, S. K., Kumar, K. & Rai, S. B. Diode laser pumped  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  phosphor as optical nano-heater. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **100**, 443–446 (2010).
  221. Tian, Y. *et al.* Size-dependent upconversion luminescence and temperature sensing behavior of spherical  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  phosphor. *RSC Adv.* **5**, 14123–14128 (2015).
  222. Kumar Yadaw, P., Padhi, R. K., Dubey, V., Rao, M. C. & Kumar Swamy, N. Influence of excitation wavelength on the down-conversion photoluminescence characteristics of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  phosphor. *Inorg. Chem. Commun.* **143**, 109736–109741 (2022).
  223. Li, D., Dong, B., Bai, X., Wang, Y. & Song, H. Influence of the TGA modification on upconversion luminescence of hexagonal-phase  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **114**, 8219–8226 (2010).
  224. Pang, T. & Lu, W. hui. The influence of thermal effect induced by  $\text{Yb}^{3+}$  sensitization on color regulation in  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  upconversion phosphors. *Ceram. Int.* **43**, 1061–1065 (2017).
  225. Cinkaya, H., Eryurek, G., Bilir, G., Erdem, M. & Di Bartolo, B. Effect of pressure and temperature on the white light produced by Ytterbium (III) doped and undoped Yttrium Silicate nanopowders excited by a laser diode. *J. Lumin.* **181**, 321–326 (2017).
  226. Bilir, G. & Bartolo, B. Di. Production of bright, wideband white light from  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nano-powders induced by laser diode emission. *Opt. Mater. (Amst)*. **36**, 1357–1360 (2014).
  227. Erdem, M., Eryurek, G. & Di Bartolo, B. White light emission from sol-gel derived  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **639**, 483–487 (2015).
  228. Liu, T. *et al.* Two distinct simultaneous NIR looping behaviours of  $\text{Er}^{3+}$  singly doped  $\text{BiOBr}$ : The underlying nature of the  $\text{Er}^{3+}$  ion photon avalanche emission induced by a layered structure. *J. Alloys Compd.* **779**, 440–449 (2019).
  229. Qin, H. *et al.* Tuning the upconversion photoluminescence lifetimes of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  through lanthanide  $\text{Gd}^{3+}$  doping. *Sci. Rep.* **8**, 12683–8 (2018).
  230. Singh, S. *et al.* Frequency upconversion, paramagnetic behavior and biocompatibility of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  nanorods. *J. Photochem. Photobiol.* **8**, 100081–7 (2021).
  231. Zheng, K., Liu, Z., Liu, Y., Song, W. & Qin, W. Influence of core size on the upconversion

- luminescence properties of spherical Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> particles with core-shell structures. *J. Appl. Phys.* **114**, (2013).
232. Zhao, X., Suo, H., Zhang, Z. & Guo, C. Spectral pure RGB up-conversion emissions in self-assembled Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> 3D hierarchical architectures. *Ceram. Int.* **44**, 2911–2918 (2018).
  233. Bilir, G. & Eryürek, G. The role played by dopant ions for the production of broadband white light emission from metal oxide nano-powders under laser diode excitation. *Ceram. Int.* **42**, 6065–6071 (2016).
  234. Kaviany, M. *Principles of Heat Transfer in Porous Media*. (Springer New York, 1995). doi:10.1007/978-1-4612-4254-3.
  235. Wonchala, E. P. & Wynnnyckyj, J. R. The effective thermal conductivity of solids with complex pores in the transition and knudsen regions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* vol. 62 719–722 at <https://doi.org/10.1002/cjce.5450620519> (1984).
  236. Gao, P.-H. *et al.* Microstructure and Properties of Densified Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bulk. *Materials (Basel)*. **15**, 7793 (2022).
  237. Balabanov, S. *et al.* Thermal Conductivity of Yttria-Gadolinia Solid Solution Optical Ceramics in the Temperature Range 50–300 K. *Inorganics* **10**, 78 (2022).
  238. Qusai Mistarihi, Faris B. Sweidan, and H. J. R. Thermo-physical properties of bulk Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for fuel performance analysis of a lumped burnable absorber fuel design. 1–6 at (2017).
  239. Wang, L. *et al.* Computer simulation of the packing of nanoparticles. *Powder Technol.* **401**, 117317 (2022).
  240. Wu, H., Grabarnik, S., Emadi, A., de Graaf, G. & Wolffenbuttel, R. F. Characterization of thermal cross-talk in a MEMS-based thermopile detector array. *J. Micromechanics Microengineering* **19**, 074022 (2009).
  241. Gupta, I., Singh, S., Bhagwan, S. & Singh, D. Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review. *Ceram. Int.* **47**, 19282–19303 (2021).
  242. Tamrakar, R. K., Bisen, D. P. & Upadhyay, K. Change in thermoluminescence behaviour of cubic Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup> phosphors with successive increase in Yb<sup>3+</sup> ion concentrations. *Radiat. Phys. Chem.* **130**, 321–334 (2017).
  243. Chen, X., Ma, E. & Liu, G. Energy levels and optical spectroscopy of Er<sup>3+</sup> in Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **111**, 10404–10411 (2007).
  244. Xu, L. *et al.* Synthesis and upconversion properties of monoclinic Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> nanocrystals. *Opt. Mater. (Amst)*. **30**, 1284–1288 (2008).
  245. Chen, X. *et al.* Excited-State Dynamics of Er<sup>3+</sup> in Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **111**, 9638–9643 (2007).
  246. Zhou, L. *et al.* Size-tunable synthesis of lanthanide-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and their applications for optical and magnetic resonance imaging. *J. Mater. Chem.* **22**, 966–974 (2012).
  247. Tamrakar, R. K., Bisen, D. P. & Brahme, N. Effect of Yb<sup>3+</sup> concentration on photoluminescence properties of cubic Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor. *Infrared Phys. Technol.* **68**, 92–97 (2015).
  248. Wang, J., Hao, J. H. & Tanner, P. A. Persistent luminescence upconversion for Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under 975 nm excitation in vacuum. *J. Lumin.* **164**, 116–122 (2015).
  249. Rocha, L. A., Ribeiro, S. J. L., Pereira, A. C., Schiavon, M. A. & Ferrari, J. L. Upconversion and infrared emission of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained by sol-gel process. *Process. Appl. Ceram.* **9**, 23–31 (2015).
  250. Thorlabs. FESH0850 Thorlabs. Thorlabs  
<https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=FESH0850>.