



**Universidade Federal de Sergipe**

---

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

**Departamento de Física**

WILLIAM ALVES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO  $\text{LiBaPO}_4:\text{Er}$ ,  
 $\text{Yb}$  PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ÓPTICOS LUMINESCENTES**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende**

**COORIENTADOR: Mr. Matheus Silveira Campos de Oliveira**

**Trabalho de Conclusão de Curso**

São Cristóvão/SE

2025



**Universidade Federal de Sergipe**

---

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

**Departamento de Física**

WILLIAM ALVES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO  $\text{LiBaPO}_4:\text{Er}$ ,  
 $\text{Yb}$  PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ÓPTICOS LUMINESCENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Física.

**Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende**

**Coorientador: Mr. Matheus Silveira Campos de Oliveira**

**Trabalho de Conclusão de Curso**

São Cristóvão/SE

2025

## AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus, por ter me sustentado com força, sabedoria e discernimento ao longo de toda essa caminhada. Nos momentos de maior dúvida, exaustão ou insegurança, foi a fé que me guiou e me deu serenidade para seguir. A Ele, minha gratidão por cada conquista e aprendizado que este trabalho representa.

Aos meus pais, Alexandre Alves Santos e Maria Jaidelma Alves de Oliveira por serem meu alicerce em todas as fases da vida. Obrigado por todo amor, paciência, sacrifício e apoio incondicional, que permitiram que eu seguisse essa trajetória acadêmica com coragem e dignidade. Ao meu irmão, José Wallas Alves de Oliveira por seu total apoio e paciência. Aos meus avós por estarem sempre na torcida e esperando pacientemente esse momento. À minha família como um todo, pelo incentivo silencioso e constante, e por acreditarem em mim mesmo quando eu duvidei.

Agradeço profundamente à minha companheira, pela presença incansável, pelo amor nos momentos bons e pela força nos difíceis. Sua confiança em mim me deu fôlego nos dias em que o caminho parecia mais longo, e seu carinho tornou esse processo muito mais leve. Obrigado por caminhar ao meu lado, mesmo nos momentos de ausência provocados pelos estudos. Às amigas que construí ao longo do curso e da vida Bruno, Daniel, Beatriz, Jadson, Pirôpo, José Paulo, Stéfanny, Otávio, Sabrina, Daniela, Ariosvaldo, Lucas, Cleverton, Eliketely, Luan e Quito Falcão. Sei que não terei como citar todos, mas se você tem memórias comigo meu sincero obrigado. Os risos partilhados, os desabafos no meio da rotina e o apoio mútuo foram essenciais para que essa jornada fosse possível e, mais do que isso, significativa. Levo comigo não só conhecimento, mas pessoas incríveis.

Expresso minha gratidão à Universidade Federal de Sergipe (UFS) e ao curso de Licenciatura em Física, por me proporcionarem formação de qualidade, com desafios que exigiram o meu melhor. Agradeço a todos os professores e professoras que passaram pela minha formação, cujas aulas, conselhos e exigências foram fundamentais para o meu crescimento intelectual e pessoal.

Aos grupos de pesquisa GNF e LaFiMA, meu agradecimento especial pelas trocas de conhecimento, pelas experiências partilhadas e pelo ambiente de trabalho colaborativo e respeitoso. Em particular, agradeço à Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende, pela orientação, escuta e contribuições valiosas ao longo desse processo. Agradecer ao Mr. Matheus Silveira Campos de Oliveira, vai um agradecimento sincero e profundo. Sua orientação

paciente, técnica e sempre generosa foi indispensável para a realização deste trabalho. Muito obrigado por tudo!

Por fim, agradeço às instituições que tornaram esta pesquisa possível, direta ou indiretamente, incluindo o CNPq, a CAPES, FAPITEC e todos os setores da UFS que colaboraram com a estrutura e apoio à pesquisa.

Este trabalho é o resultado de muitos encontros, aprendizados, dúvidas e superações. A todos que fizeram parte disso: meu **muito obrigado**.

## RESUMO

O presente trabalho evidencia a produção e caracterização do fosfato de lítio e bário ( $\text{LiBaPO}_4$ ) dopado com diferentes concentrações de érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) e fixando a concentração de itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) em 1% mol. As amostras foram sintetizadas por meio da rota sol-gel modificada, utilizando PVA como agente quelante, com um processo de calcinação a 1000 °C durante duas horas. A caracterização estrutural das amostras foi realizada por difratometria de raios X e os resultados foram comparados com os padrões de referência ICSD N° 036801 e ICSD N° 198235. As análises confirmaram a formação da fase cristalina monoclinica do  $\text{LiBaPO}_4$ , pertencente ao grupo espacial  $C_{1c1}$  (N° 9), com a presença de uma fase secundária observada apenas quando a concentração dos dopantes foi aumentada. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado pela equação de Scherrer, variando seu tamanho de 26 a 28 nm. As propriedades luminescentes das amostras foram investigadas por espectroscopia de fotoluminescência (FL) sob excitação de um laser de 980 nm, com variação de temperatura entre 225 e 420 K. A codopagem com érbio e itérbio promoveu o fenômeno de conversão ascendente. Nesse contexto, as emissões características do érbio foram analisadas, correspondendo às transições ( $^4\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ), ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) e ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ). Para aprofundar essa análise, foi utilizada a técnica de razão de intensidades luminescente (RIL), permitindo investigar os níveis de energia termicamente acoplados (TCELS). Com base nos resultados obtidos pela técnica RIL, foram calculadas as sensibilidades térmicas de cada amostra. A sensibilidade relativa tem como valor máximo 2,45%  $\text{K}^{-1}$  a 225 K e a sensibilidade absoluta atingiu o valor máximo de 0,044  $\text{K}^{-1}$  a 420 K. Portanto, foi observado a formação do material, assim como suas sensibilidades relativas, mostrando ser um bom material sensibilizador térmico.

**Palavras-chave:** Sensor óptico luminescente; Rota sol-gel modificado; sensibilidade térmica,  $\text{LiBaPO}_4$ .

## ABSTRACT

The present work highlights the synthesis and characterization of lithium barium phosphate ( $\text{LiBaPO}_4$ ) doped with different concentrations of erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ), while fixing the concentration of ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) at 1 mol%. The samples were synthesized by a modified sol-gel route, using PVA as a chelating agent, with a calcination process at 1000 °C for two hours. Structural characterization of the samples was performed by X-ray diffraction, and the results were compared with the reference patterns ICSD No. 036801 and ICSD No. 198235. The analyses confirmed the formation of the monoclinic crystalline phase of  $\text{LiBaPO}_4$ , belonging to the space group  $C_{1c1}$  (N° 9), with the presence of a secondary phase observed only when the dopant concentrations were increased. The average crystallite size was calculated using the Scherrer equation, ranging from 26 to 28 nm. The luminescent properties of the samples were investigated by photoluminescence (PL) spectroscopy under excitation from a 980 nm laser, with a temperature variation between 225 and 420 K. Codoping with erbium and ytterbium promoted the upconversion phenomenon. In this context, the characteristic emissions of erbium were analyzed, corresponding to the transitions ( $^4\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ), ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ), and ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ). To deepen this analysis, the luminescence intensity ratio (LIR) technique was used, allowing the investigation of thermally coupled energy levels (TCELs). Based on the results obtained by the LIR technique, the thermal sensitivities of each sample were calculated. The relative sensitivity reached a maximum value of 2.45%  $\text{K}^{-1}$  at 225 K, and the absolute sensitivity reached a maximum value of 0.044  $\text{K}^{-1}$  at 420 K. Therefore, the formation of the material was confirmed, as well as its relative sensitivities, demonstrating its potential as an effective thermal sensing material.

**Keywords:** Luminescent optical sensor; Sol-gel route modified; Thermal sensitivity;  $\text{LiBaPO}_4$ .

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1: Íons terras raras, número atômico e suas configurações eletrônicas no estado neutro e na valência 3+..... | 18 |
| Tabela 2: Descrição dos percussores para a obtenção do LiBaPO <sub>4</sub> .....                                    | 26 |
| Tabela 3: Parâmetros de ajuste.....   | 40 |
| Tabela 4: Comparação das sensibilidades relativas à temperatura ambiente.....                                       | 42 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Publicações por ano referente ao uso do $\text{LiBaPO}_4$ como matriz hospedeira. ....   | 14 |
| Figura 2: Célula unitária da fase monoclinica do $\text{LiBaPO}_4$ de acordo com o ICSD N° 036801 [8].....   | 16 |
| Figura 3: Sítios Ba1(a), Li1(b) e P1(c) da fase monoclinica do $\text{LiBaPO}_4$ do cartão ICSD N° 036801 [8].....   | 16 |
| Figura 4: Esquema de difração de raios X, de acordo com a Lei de Bragg.....  | 21 |
| Figura 5: Processo de obtenção do $\text{LiBaPO}_4$ via método sol-gel modificado.....   | 27 |
| Figura 6: Difratorômetro Rigaku DMAX Ultima+.....  | 28 |
| Figura 7: Imagem do Espectrofluorômetro Fluorolog-3 (Horiba FL3-22-iHR320).....  | 29 |
| Figura 8: Padrões de difração de raios X do $\text{LiBa}_{(0,99-x)}\text{PO}_4: \text{Er}_x, \text{Yb}_{0,01}$ em que $x = 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol e padrões de referência ICSD N° 036801[8] e ICSD N° 419435[43].....  | 31 |
| Figura 9: (a) Dependência dos espectros de emissão na concentração de Er após excitação de 980 nm (potência óptica = 170 mW); (b) Razão da emissão vermelho/verde (666 nm/549 nm) dependendo da concentração de Er.....  | 32 |
| Figura 10: Espectros de emissão sob diferentes temperaturas das amostras $\text{LiBa}_{(0,99-x)}\text{PO}_4: \text{Er}^{3+}_x, \text{Yb}^{3+}_{0,01}$ em que $x = 0,01$ (a), $0,03$ (b) e $0,05$ (c) sob excitação a laser de 980 nm.....                                | 34 |
| Figura 11: Diagrama de níveis de energia para os íons $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ , destacando um possível mecanismo de conversão ascendente via transferência de energia entre os íons.....   | 37 |
| Figura 12: Diagramas de cromaticidade CIE dos fósforos $\text{LiBa}_{(0,99-x)}\text{PO}_4: \text{Er}_x, \text{Yb}_{0,01}$ em que $x = 0,01$ (a), $0,03$ (b) e $0,05$ (c) em diferentes temperaturas. (d) Diagramas de cromaticidade CIE para a temperatura de 300 K..... | 38 |
| Figura 13: Razão de intensidade luminescente (RIL1(a) e RIL2(b)) em função da temperatura absoluta para as amostras $\text{LiBa}_{(0,99-x)}\text{PO}_4: \text{Er}_x, \text{Yb}_{0,01}$ em que $x = 0,01, 0,03$ e $0,05$ .....  | 39 |
| Figura 14: Sensibilidade térmica absoluta, calculada pela Eq. 8 (a-b), e sensibilidade térmica relativa, calculada pela Eq. 9 (c-d).....   | 41 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                     |   |
|---------------------|---|
| UC                  | Conversão Ascendente ( <i>Upconversion</i> )  |
| DC                  | Conversão Descendente ( <i>Downconversion</i> )                                     |
| LEDs                | Diodos Emissores de Luz   |
| LiBaPO <sub>4</sub> | Fosfato de Lítio e Bário  |
| RIL                 | Razão de Intensidade Luminescente   |
| TECLs               | Níveis de Energia Termicamente Acoplados ( <i>Thermally Coupled Energy Levels</i> ) |
| CAE                 | Conversão Ascendente de Energia   |
| TE                  | Transferência de Energia  |
| TR <sup>3+</sup>    | Íons Terras Raras   |
| Er                  | Érbio   |
| Yb                  | Itérbio   |
| Er <sup>3+</sup>    | Íons Érbio Trivalente   |
| Yb <sup>3+</sup>    | Íons Itérbio Trivalente   |
| PVA                 | Álcool Polivinílico   |
| Ln <sup>3+</sup>    | Íons Lantanídeos Trivalentes  |
| CIF                 | <i>Crystallographic Information File</i>  |
| ICSD                | <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>   |
| UV                  | Ultravioleta  |
| DRX                 | Difratometria de Raios X  |
| FWHM                | <i>Full Width at Half Maximum</i>   |
| FL                  | Fotoluminescência   |
| CIE                 | <i>Comissão Internacional de Iluminação</i>   |
| K                   | Kelvin  |
| RC                  | Relaxação Cruzada   |

## SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                               | <b>10</b> |
| 1.1      | Objetivos.....                                       | 12        |
| 1.1.1    | Objetivo geral.....                                  | 12        |
| 1.1.2    | Objetivos específicos.....                           | 12        |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>                    | <b>14</b> |
| 2.1      | Fosfato de Lítio e Bário (LiBaPO <sub>4</sub> )..... | 14        |
| 2.2      | Íons terras raras.....                               | 16        |
| 2.2.1    | Érbio (Er).....                                      | 18        |
| 2.2.2    | Itérbio (Yb).....                                    | 19        |
| 2.3      | Difração de raios X.....                             | 20        |
| 2.4      | Fotoluminescência (FL).....                          | 22        |
| 2.4.1    | Conversão ascendente de energia (CAE).....           | 22        |
| 2.4.2    | Razão de intensidade luminescente (RIL).....         | 24        |
| 2.5      | Síntese via sol-gel modificado.....                  | 24        |
| <b>3</b> | <b>METODOLOGIA.....</b>                              | <b>26</b> |
| 3.1      | Síntese das amostras.....                            | 26        |
| 3.2      | Difração de raios X.....                             | 28        |
| 3.3      | Espectroscopia de fotoluminescência.....             | 28        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                   | <b>30</b> |
| 4.1      | Caracterização estrutural.....                       | 30        |
| 4.2      | Caracterização óptica.....                           | 31        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES.....</b>                               | <b>43</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>               | <b>44</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a busca por materiais luminescentes com potencial de conversão ascendente (do inglês up-conversion - UC) quando dopados com íons de terras raras tem crescido significativamente devido ao interesse pelas suas inúmeras aplicações em dispositivos como LEDs, amplificadores de fibra óptica, células solares, lasers e sensores de temperatura [1-4].

A temperatura é uma grandeza física fundamental, e diversos métodos foram desenvolvidos para conseguir verificá-la, incluindo técnicas baseadas na expansão de líquidos ou metais e termômetros termoeletrônicos e infravermelhos [4-6]. No entanto, os métodos tradicionais apresentam limitações, como a necessidade de contato físico e a redução da precisão na presença de campos eletromagnéticos intensos.

Em contraste, os termômetros ópticos sem contato oferecem vantagens significativas em relação aos sistemas convencionais de medição por contato. Esses dispositivos são particularmente adequados para medições em ambientes hostis, como aqueles com fortes campos eletromagnéticos, alta pressão ou substâncias corrosivas. Além disso, os termômetros ópticos garantem alta precisão, elevada sensibilidade e uma ampla faixa de operação [5,6].

Materiais à base de fosfato apresentam grande estabilidade química, térmica e hidrolítica, baixa energia de fônons e ampla janela transparente, possibilitando ajustes finos em suas propriedades físicas, essas características os tornam promissores para aplicações ópticas [4,7,8]. Quando dopado com íons de terras raras, como cério, európio e térbio, exibem excelentes propriedades luminescentes, sendo utilizado em dispositivos como LEDs de luz branca, amplificadores de fibra óptica e células solares [7-9].

O fosfato de Lítio e Bário ( $\text{LiBaPO}_4$ ) apresenta essas características. Além disso, esse material pode apresentar diferentes estruturas, sendo elas monoclinica, tetragonal, hexagonal e ortorrômbica, associadas aos grupos espaciais  $C_{1c1}$  (Nº 9),  $P31c$  (Nº 159),  $P6_3$  (Nº 173) e  $Pnma$  (Nº 62), respectivamente [8]. A formação dessas estruturas depende das condições de síntese, especialmente da temperatura de calcinação [7,8].

A medição de temperatura óptica baseada na razão de intensidade luminescente (RIL) em materiais dopados com íons de terras raras ( $\text{TR}^{3+}$ ) tem se destacado como uma abordagem eficaz para termometria sem contato. Essa técnica permite imageamento em larga escala, alta resolução espacial e resposta rápida às variações térmicas [5,6,10,11]. O princípio da RIL baseia-se na distribuição de Boltzmann dos elétrons entre dois níveis de energia termicamente acoplados (TCELS – *Thermally Coupled Energy Levels*), sendo a energia de separação entre os

níveis de energia de 200 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Essa separação energética é essencial para minimizar a sobreposição das bandas de emissão, garantindo maior precisão na medição [5,10].

A conversão ascendente de energia (CAE) tem sido explorada como uma abordagem promissora para sensores de temperatura ópticos sem contato, pois permite a conversão de fótons de baixa energia em fótons de energia mais elevada, por meio de processos multifônicos ou de transferência de energia (TE) entre íons. A técnica RIL se beneficia nessa propriedade, oferecendo vantagens como alta sensibilidade, excelente precisão e facilidade de operação, além de ser independente da intensidade absoluta dos picos do espectro e da potência da fonte de excitação. Comparada aos métodos tradicionais como dilatação de líquidos e metais, a RIL apresenta menor tempo de resposta, maior sensibilidade às variações rápidas de temperatura e menor suscetibilidade a interferências ambientais [1,4,12].

Os íons de terras raras ( $\text{TR}^{3+}$ ) são reconhecidos como centros luminescentes ideais devido à sua blindagem da camada  $4f$ . Dentre os diversos íons estudados para termometria óptica, o  $\text{Er}^{3+}$  destaca-se por suas emissões eficientes na região do visível, especialmente quando associado ao  $\text{Yb}^{3+}$ . Este último atua como sensibilizador, absorvendo energia na faixa do infravermelho próximo e transferindo-a para o  $\text{Er}^{3+}$ , aprimorando a luminescência resultante [10,11].

Embora as transições  $4f-4f$  dos íons  $\text{Er}^{3+}$  sejam formalmente proibidas pela regra de seleção de Laporte, que restringe transições dipolares elétricas entre estados de mesma paridade, a estrutura cristalina de baixa simetria do  $\text{LiBaPO}_4$  desempenha um papel crucial em relaxar essa restrição. A distorção da rede cristalina quebra parcialmente o centro de inversão, permitindo uma mistura de estados de paridade oposta e, conseqüentemente, intensificando as transições intrabanda  $4f-4f$ . Além disso, a matriz de fosfato apresenta baixa energia de fônons, o que minimiza significativamente os processos de relaxamento não radiativo por acoplamento vibracional. Tornando o  $\text{LiBaPO}_4$  uma matriz hospedeira particularmente adequada para aplicações em conversão ascendente de energia e termometria óptica. Dessa forma, o  $\text{Er}^{3+}$  é amplamente empregado em termometria óptica baseada na RIL, devido à presença de TCELS e bandas de emissão bem definidas. Quando combinado ao  $\text{Yb}^{3+}$ , que melhora a absorção e transferência de energia, o sistema  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  torna-se altamente promissor para sensores de temperatura sem contato [5,10-12].

O íon  $\text{Er}^{3+}$  apresenta dois pares de níveis termicamente acoplados (TCELS) relevantes para termometria óptica: o primeiro par  ${}^2\text{H}_{11/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$  e o segundo par  ${}^4\text{G}_{11/2}$  e  ${}^2\text{H}_{9/2}$  que está dentro do intervalo ideal de diferença de energia (200-2000  $\text{cm}^{-1}$ ) para aplicações termométricas, mantendo as características essenciais de acoplamento térmico necessárias para medições

precisas de temperatura. Esses níveis energéticos permitem o uso do  $\text{Er}^{3+}$  em termometria óptica em uma ampla faixa de temperaturas, garantindo alta sensibilidade e precisão. Dessa forma, a combinação  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  em matrizes adequadas possibilita medições térmicas altamente eficazes, superando limitações dos métodos convencionais. A técnica RIL aplicada a esses sistemas tem sido amplamente estudada, dada sua capacidade de fornecer medições estáveis, confiáveis e altamente sensíveis, ampliando suas aplicações industriais e científicas [4,6,10-12].

O material foi sintetizado através do método sol-gel modificado, que consiste na adição de um agente quelante à solução precursora juntamente com os demais reagentes, o qual é aquecido, saindo da forma sol até a forma gel. Este processo promove uma melhor homogeneização da mistura e favorece a formação do gel durante a etapa de processamento [13]. Dentre os agentes quelante comumente empregados nesta metodologia destacam-se a glicose [14,15], sacarose [15], goma arábica [15] e o álcool polivinílico (PVA) [7], sendo este último amplamente utilizado devido às suas propriedades quelantes e capacidade de formação de redes poliméricas estáveis. A escolha do PVA neste método deve-se à sua capacidade de produzir materiais com elevada qualidade e baixa concentração de impurezas, além de ser uma opção economicamente viável [7,16]. O uso do PVA no método sol-gel permite o controle do tamanho das partículas e contribui para a distribuição homogênea dos íons metálicos na estrutura, garantindo uma solução bem uniformizada [7]. A rota sol-gel modificada é amplamente empregada devido à sua facilidade de manipulação, alta homogeneidade e baixa temperatura de processamento [7,14,15].

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

Estudar o  $\text{LiBaPO}_4$  codopado com íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Er}$  e  $\text{Yb}$ ), as propriedades luminescentes desse composto submetido a excitação com radiação a laser no infravermelho próximo e raios X.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- i. Produzir nanopartículas de  $\text{LiBaPO}_4$  codopado com Lantanídeos ( $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ) via rota sol-gel, usando álcool polivinílico PVA como agente quelante;
- ii. Verificar a influência da incorporação dos dopantes nas propriedades estruturais do  $\text{LiBaPO}_4$  e estimar o tamanho médio do cristalito.

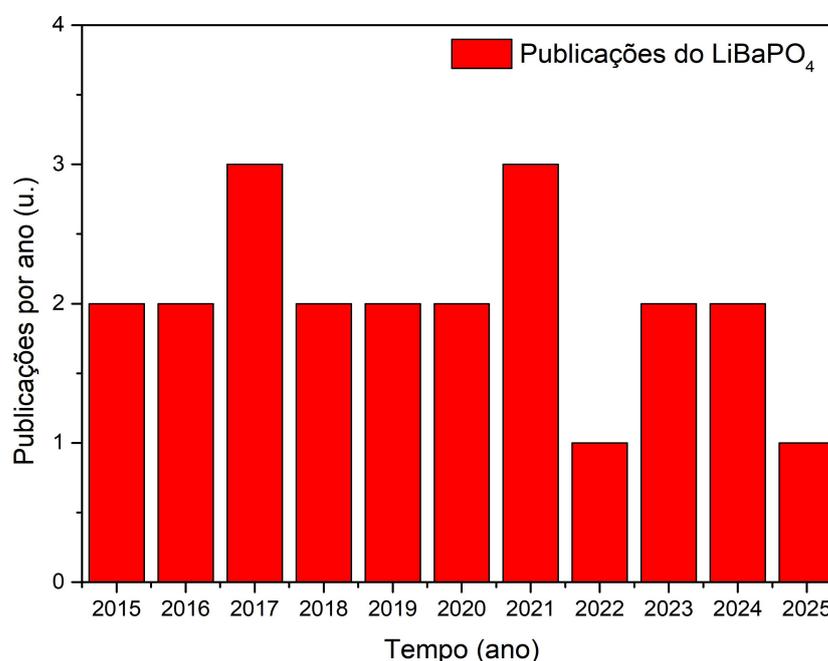
- iii. Estudar as propriedades luminescentes das amostras com diferentes concentrações dos dopantes quando excitados por laser monocromático com comprimento de onda de 980 nm.
- iv. Analisar o comportamento luminescente do  $\text{LiBaPO}_4:\text{Er, Yb}$  com a variação da temperatura.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Fosfato de Lítio e Bário (LiBaPO<sub>4</sub>)

Observa-se na Figura 1 que o fosfato de lítio e bário LiBaPO<sub>4</sub> tem uma média de duas publicações anuais nos últimos dez anos, de acordo com a *Web of Science*. O que leva a concluir que o LiBaPO<sub>4</sub> é um composto que vem sendo estudado até o presente momento como matriz hospedeira, mesmo com a baixa quantidade de publicações.

Figura 1: Publicações por ano referente ao uso do LiBaPO<sub>4</sub> como matriz hospedeira.



O fosfato de lítio e bário (LiBaPO<sub>4</sub>) é um ortofosfato pertencente à família ABPO<sub>4</sub>, em que A representa metais alcalinos (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) e B metais alcalino-terrosos (Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>). Esta composição apresenta notável relevância científica devido às suas excepcionais propriedades luminescentes, atribuídas a elevada estabilidade térmica e química, baixa solubilidade em água, e uma ampla janela de transparência óptica que se estende desde a região do ultravioleta até o infravermelho próximo ( $\approx 250\text{-}1500$  nm) [7,8,16]. Essas características permitem que o material atue como matriz hospedeira eficiente para íons lantanídeos, facilitando tanto a excitação quanto a emissão de luz sem perdas significativas por absorção da própria matriz. Diversos compostos com essa fórmula foram utilizados para serem matriz hospedeira como LiSrPO<sub>4</sub> [16], NaMgPO<sub>4</sub> [17].

A Figura 2 mostra o CIF do LiBaPO<sub>4</sub> do cartão ICSD N° 036801, observa-se um modelo da estrutura LiBaPO<sub>4</sub> com célula unitária com fase monoclinica pertencente ao grupo espacial

não centrossimétrico  $C_{1c1}$  (Nº 9) [8]. O ICSD nº 036801 tem parâmetros de rede  $a = 5.20556$ ,  $b = 8.74474$  e  $c = 8.63602$  e ângulos  $\alpha = 90.0000$ ,  $\beta = 90.1618$  e  $\gamma = 90.0000$  e o volume da célula unitária é  $V = 393.121219 \text{ \AA}^3$ . É possível observar na Figura 2 que tanto o fósforo quanto o lítio formam unidades tetraédricas com quatro átomos de oxigênio, constituindo os grupos  $[\text{PO}_4]^{3-}$  e  $[\text{LiO}_4]^{7-}$ , respectivamente. O  $\text{Ba}^{2+}$  liga-se com nove oxigênios em que compartilham vértices com os tetraedros  $[\text{PO}_4]^{3-}$  e  $[\text{LiO}_4]^{7-}$ , o sítio Ba1 apresenta distâncias de ligação Ba-O variáveis entre 2,69 e 3,11 Å em que defini assim a estrutura cristalina do material. Especificamente, os íons  $\text{Ba}^{2+}$  ocupam as cavidades da rede tetraédrica, conforme ilustrado na Figura 2, enquanto os tetraedros  $[\text{LiO}_4]$  e  $[\text{PO}_4]$  mostram variações nas distâncias de ligação com o oxigênio, variando de 1,47 a 2,55 Å, o que contribui para a estabilização geral da estrutura. [8].

Um estudo feito por Kim et. al. (2018) mostra que existem diferentes estruturas de fosfato, sendo elas monoclinica, tetragonal, hexagonal e ortorrômbica, cujas variações são obtidas com diferentes temperaturas na calcinação e métodos de resfriamento[8]. Entretanto, técnicas como o resfriamento lento podem possibilitar a obtenção de fases específicas, como a monoclinica e a tetragonal, mesmo em temperaturas relativamente baixas sendo as variações estruturais determinadas pelas distâncias interatômicas e pelos ângulos de ligação com o  $\text{Ba}^{2+}$ . A fase tetragonal pertence ao grupo espacial  $P31_c$ . Os parâmetros de rede obtidos para esta estrutura são  $a = b = 5,12721$  e  $c = 8,66668$  os ângulos  $\alpha$  e  $\beta$  são iguais a  $90,0000$  e o  $\gamma = 120,0000$  com o volume da célula unitária  $V = 197,308402 \text{ \AA}^3$ . As outras estruturas não foram estudadas aprofundadamente por causa da sua instabilidade e difícil formação, o que dificulta a obtenção das outras estruturas é a etapa do resfriamento do material para temperatura ambiente na calcinação, que faz com que o material se reorganise para a estrutura monoclinica ou tetragonal, de acordo com Kim et. al. (2018) [8].

Figura 2: Célula unitária da fase monoclinica do  $\text{LiBaPO}_4$  de acordo com o ICSD N° 036801 [8].

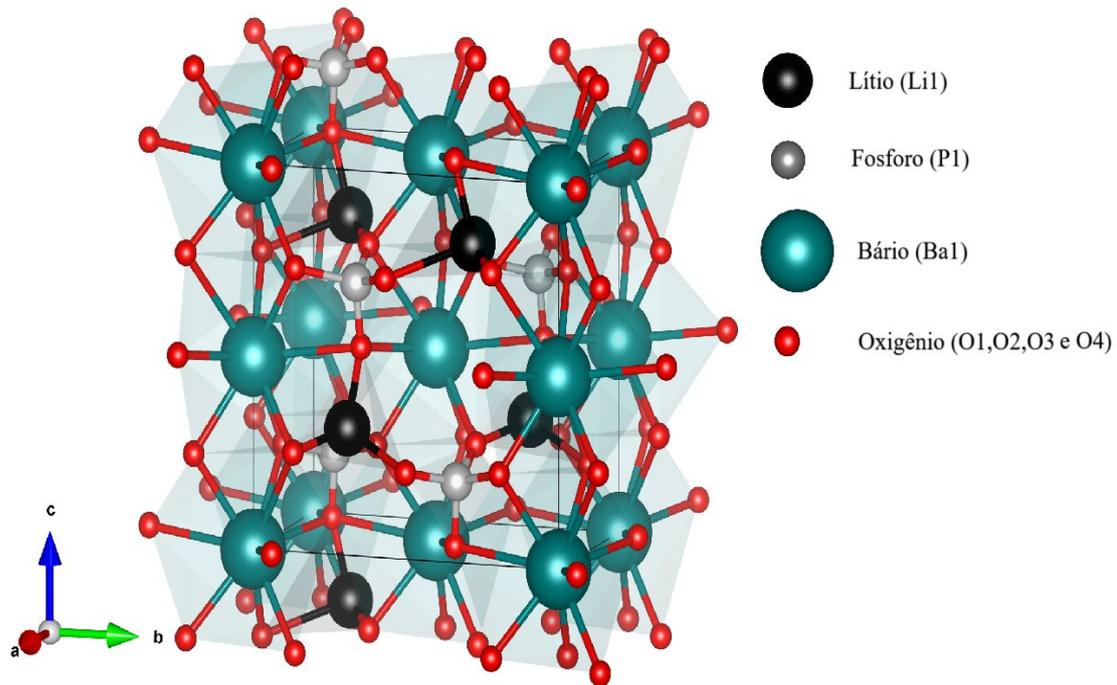
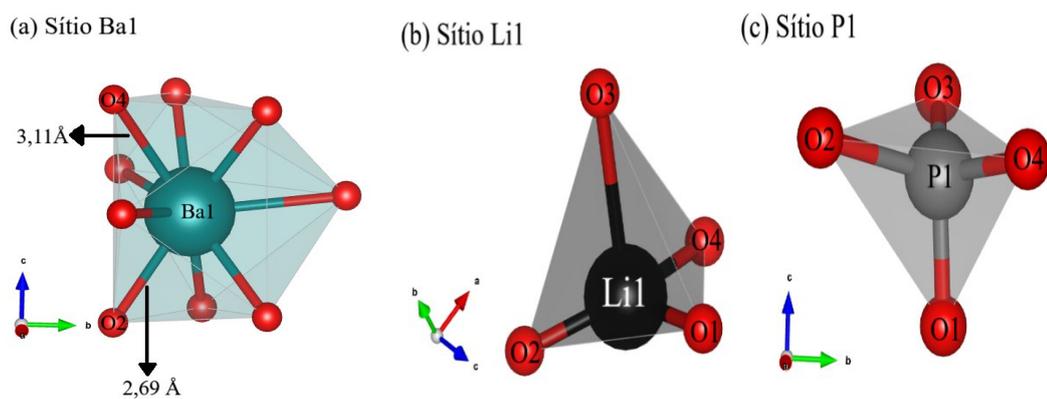


Figura 3: Sítios Ba1(a), Li1(b) e P1(c) da fase monoclinica do  $\text{LiBaPO}_4$  do cartão ICSD N° 036801 [8].



## 2.2 Íons terras raras

Os elementos terras raras (TE) são um grupo de compostos que se destacam devido ao seu estado de oxidação [13]. O termo “terra rara” foi inicialmente utilizado para a descrição de óxidos desconhecidos, esses elementos pertencem ao grupo III-B da tabela periódica, que compreende os elementos químicos com números atômicos 21, 39 e do 57 ao 71. Assim, o grupo de terras raras é formado pelos elementos 21 – escândio (Sc), 39 – ítrio (Y), 57 – lantânio

(La), 58 – cério (Ce), 59 – praseodímio (Pr), 60 – neodímio (Nd), 61 – promécio (Pm), 62 – samário (Sm), 63 – európio (Eu), 64 – gadolínio (Gd), 65 – térbio (Tb), 66 – disprósio (Dy), 67 – hólmio (Ho), 68 – érbio (Er), 69 – túlio (Tm), 70 – itérbio (Yb) e 71 – lutécio (Lu) 39 – ítrio (Y) [18-21].

Ao observar o nome dado a esse grupo de materiais, e analisar sua abundância, concluiu-se que o termo usado não era condizente. A denominação "terras raras" não reflete uma real escassez desses elementos na crosta terrestre, mas sim os desafios envolvidos em seu processamento e obtenção na forma pura. A dificuldade reside principalmente na complexidade de separação desses elementos, que frequentemente ocorrem misturados em minérios, nos custosos processos de refino necessários para isolá-los individualmente e na similaridade química entre os diferentes lantanídeos, que dificulta sua purificação. Esses fatores combinados tornam a produção de terras raras puras um processo tecnicamente desafiador e economicamente dispendioso, por isso são considerados "raros" apesar de sua relativa abundância natural. Dentre os terras raras, o Cério é o mais abundante na crosta terrestre [18-21].

O primeiro elemento terra rara a ser obtido por *Johan Gadolin*, um químico finlandês que estudava alguns materiais em uma aldeia na Suécia, encontrou um material pesado de cor escura que continha o óxido de ítrio. Esse material, em 1800, ganhou o nome de gadolínio em sua homenagem [19,20].

Após essa descoberta, diversos outros materiais foram descobertos e nos anos 1839-1843 houve a separação dos TE e a classificação de acordo com suas características pelo sueco *W. Hisinger* chegando hoje aos 17 elementos citados anteriormente [19,20]. Os lantanídeos apresentam configuração eletrônica  $[Xe]4f^{n+x}5d^{1-x}6s^2$ , em que 'x' assume o valor 0 ou 1, o qual representa a flexibilidade a ocupação dos subníveis devido à energia muito próxima entre 4f e 5d, ou seja, define se o elétron está no subnível 5d ou foi "desviado" para o 4f, e  $n = Z - 57$ , em que Z é o número atômico. Os outros elementos que compõe os TE tem configuração eletrônica  $[Ar]3d^14s^2$  para o Sc e  $[Kr]4d^15s^2$  para o Y [18,19].

É possível observar que os íons  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  e  $La^{3+}$  não possuem elétrons na camada 4f, tornando-os semelhantes aos gases nobres Argônio (Ar), Criptônio (Kr) e Xenônio (Xe), respectivamente. Isso não permite o processo de excitação e emissão luminescente. Em contrapartida, os outros elementos mostrados na Tabela 1 têm essa camada semipreenchida na valência 3+ possibilitando esse processo luminescente [17-20]. Além da trivalência dos materiais, processo em que se perde três elétrons, alguns elementos apresentam outras valências, como o  $Eu^{2+}$  e  $Nd^{2+}$  com perda de dois elétrons e  $Ce^{4+}$  e  $Tb^{4+}$  com perda de quatro

elétrons [7,18]. A Tabela 1 mostra os elementos químicos com seus símbolos, os números atômicos e suas configurações eletrônicas tanto no estado neutro quanto na valência 3+.

Tabela 1: Íons terras raras, número atômico e suas configurações eletrônicas no estado neutro e na valência 3+.

| Elemento [Símbolo] | Nº atômico (Z) | Configuração Eletrônica                              | Configuração Eletrônica (3+) |
|--------------------|----------------|--|------------------------------|
| Escândio [Sc]      | 21             | [Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>                  | [Ar]4f <sup>0</sup>          |
| Ítrio [Y]          | 39             | [Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>                  | [Kr]4f <sup>0</sup>          |
| Lantânio [La]      | 57             | [Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe]4f <sup>0</sup>          |
| Cério [Ce]         | 58             | [Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>  | [Xe]4f <sup>1</sup>          |
| Praseodímio [Pr]   | 59             | [Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe]4f <sup>2</sup>          |
| Neodímio [Nd]      | 60             | [Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe]4f <sup>3</sup>          |
| Promécio [Pm]      | 61             | [Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe]4f <sup>4</sup>          |
| Samário [Sm]       | 62             | [Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe]4f <sup>5</sup>          |
| Európio [Eu]       | 63             | [Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe]4f <sup>6</sup>          |
| Gadolínio [Gd]     | 64             | [Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>  | [Xe]4f <sup>7</sup>          |
| Térbio [Tb]        | 65             | [Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe]4f <sup>8</sup>          |
| Disprósio [Dy]     | 66             | [Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>                 | [Xe]4f <sup>9</sup>          |
| Hólmio [Ho]        | 67             | [Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>                 | [Xe]4f <sup>10</sup>         |
| Érbio [Er]         | 68             | [Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>                 | [Xe]4f <sup>11</sup>         |
| Túlio [Tm]         | 69             | [Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>                 | [Xe]4f <sup>12</sup>         |
| Itérbio [Yb]       | 70             | [Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>                 | [Xe]4f <sup>13</sup>         |
| Lutécio [Lu]       | 71             | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> | [Xe]4f <sup>14</sup>         |

### 2.2.1 Érbio (Er)

Pertencente à série dos lantanídeos (Ln), o elemento érbio (Er), de número atômico 68, destaca-se por sua relevância em aplicações tecnológicas, especialmente em amplificadores ópticos, quando se encontra no estado trivalente. Nessa forma, o íon Er<sup>3+</sup> apresenta uma configuração eletrônica resultante da perda de dois elétrons da camada 6s<sup>2</sup> e um elétron do subnível 4f<sup>12</sup>, originando a configuração [Xe]4f<sup>11</sup>. Essa remoção de elétrons, necessária para alcançar estados eletrônicos excitados ou metaestáveis, é favorecida pela efetiva blindagem eletrônica dos orbitais 4f, característica comum aos elementos de terras raras. Como resultado,

o érbio, assim como os demais lantanídeos, manifesta-se predominantemente no estado de oxidação +3, conferindo-lhe estabilidade química e propriedades ópticas específicas utilizadas em dispositivos fotônicos. [20].

Com a necessidade de produzir novos materiais transmissores de dados e amplificadores ópticos o érbio torna-se um bom candidato por conta das suas emissões, na região do verde, do vermelho e do infravermelho. Ele é bastante conhecido por sua conversão ascendente quando excitado no infravermelho próximo, que assim, emite fótons no UV-vis. De acordo com a *Web of Science*, mais de 3500 artigos foram publicados utilizando o  $\text{Er}^{3+}$  por causa das suas transições e aplicações, mostrando ser um material com muitas aplicações e bastante promissor [1-6,20,22].

Esse terra rara oferece uma grande possibilidade para aplicações na área da tecnologia devido a sua transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  essa transição é bastante usada em telecomunicações, e a transição  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  com aplicação em aparelhos médicos, por conta da banda de absorção das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  [20,22]. Além das emissões no infravermelho, existem as transições ( ${}^4\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ), ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) e ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) que são bastante estudadas por causa das suas aplicações biomédicas, termometria por fluorescência, lasers, tratamento de câncer, aquecedores ópticos, dentre outros em que se utiliza da conversão ascendente [1-6,10].

### 2.2.2 Itérbio (Yb)

O itérbio (Yb), elemento de número atômico 70, integra a série dos lantanídeos e apresenta, em seu estado fundamental, a configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$ . Quando ionizado ao estado trivalente ( $\text{Yb}^{3+}$ ), com a remoção de dois elétrons da camada 6s e um do subnível 4f, sua configuração eletrônica passa a ser  $[\text{Xe}]4f^{13}$ . Este íon trivalente é particularmente relevante em aplicações ópticas e fotônicas devido às suas propriedades luminescentes. Tais propriedades decorrem da existência de um único nível excitado 4f, o que resulta em transições eletrônicas bem definidas e de alta eficiência, fundamentais para dispositivos como lasers de estado sólido e amplificadores ópticos em telecomunicações [19-20,22,23].

A transição eletrônica que parte do estado fundamental para o estado excitado  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ , é a transição responsável pela luminescência do próprio  $\text{Yb}^{3+}$  e sensibilização de outros terras raras como exemplo do  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ . Essa sensibilização nos outros terras raras acontece devido à transição ressonante entre esses íons, ou seja, transições que têm aproximadamente o mesmo comprimento de onda de excitação. geralmente as transições f-f dos íons terras raras com conversão ascendente apresentam essa propriedade [1-6,10,23,24].

Nesse contexto, o íon  $\text{Yb}^{3+}$  é amplamente empregado como sensibilizador em materiais luminescentes, atuando no aumento da eficiência óptica dos sistemas nos quais é incorporado. Sua principal contribuição reside na capacidade de reduzir perdas por processos de relaxação cruzada, nos quais a energia dos estados excitados decai sem emissão de radiação (processos não radiativos). Com isso, o  $\text{Yb}^{3+}$  favorece mecanismos de transferência de energia mais eficientes, promovendo a intensificação da luminescência e melhorando o desempenho de materiais utilizados em tecnologias fotônicas. [1-6,10].

### 2.3 Difração de raios X

A técnica de difratometria de raios X (DRX) é bastante importante para a caracterização da estrutura cristalina dos materiais, sendo aplicada em uma gama de áreas como a química, física, engenharia dos materiais e na medicina [18]. O estudo da difração de raios X em cristais teve início com o físico alemão Max von Laue, laureado com o Prêmio Nobel de Física em 1914, cuja pesquisa pioneira demonstrou que cristais podiam atuar como redes de difração para raios X. Sua descoberta forneceu evidências experimentais decisivas para a natureza ondulatória da radiação eletromagnética, estabelecendo um marco na compreensão da estrutura da matéria em nível atômico. Posteriormente, esse trabalho foi aprofundado por William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg, que analisaram os padrões de difração obtidos ao variar o ângulo de incidência do feixe de raios X sobre cristais. Eles observaram que, em determinados ângulos, ocorriam picos de intensidade, o que indicava a interferência construtiva das ondas refletidas por planos atômicos sucessivos no interior do cristal. Com base nessas observações, formularam a Lei de Bragg [24-26]. A Lei de Bragg é dada pela equação (1).

$$n * \lambda = 2 * d * \sin \theta \quad (1)$$

Em que:

n: número de planos cristalinos (é um número inteiro);

$\lambda$ : comprimento de onda incidente;

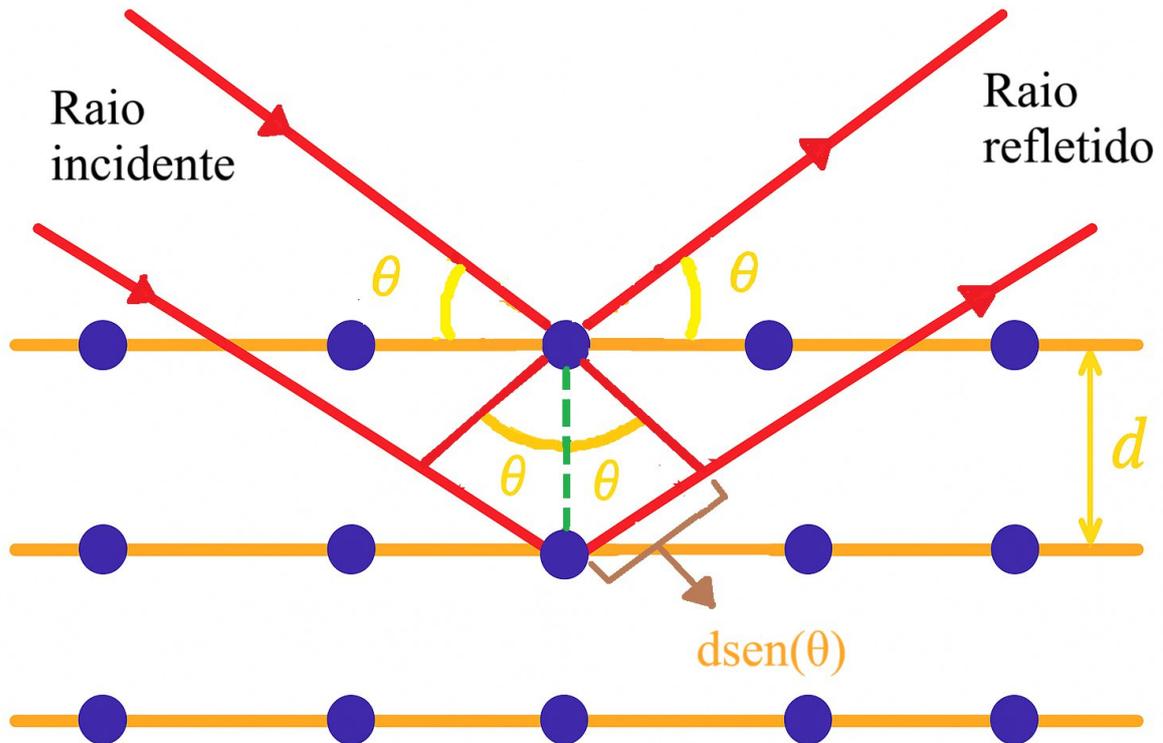
d: distância interplanar;

$\theta$ : ângulo de incidência.

Com o espectro de raios X há a possibilidade de obter a estrutura cristalina, assim como, calcular o tamanho médio dos cristalitos, essa técnica traz a identidade dos materiais. Ou seja,

sua composição e como ele está organizado em uma rede, serve como uma impressão digital [27,28]. A Figura 4 mostra o esquema de difração de raios X, baseada na Lei de Bragg.

Figura 4: Esquema de difração de raios X, de acordo com a Lei de Bragg.



Fonte: o autor

Para a identificação do tamanho do cristalito utilizamos a equação de Scherrer com a largura a meia altura dos picos de difração (FWHM), que está expressa na equação (2) [18].

$$L\alpha = \frac{K \times \gamma}{\beta \times \cos(\alpha)} \quad (2)$$

Sendo

$K$ : fator de correção (entre 0.89 e 1.39);

$\gamma$ : comprimento de onda do Raios X;

$\beta$ : largura a meia altura dos picos de difração;

$\alpha$ : ângulo de Bragg do pico.

O parâmetro  $\beta$  (largura a meia altura) é obtido através de uma correção, mostrado na equação (3) [18].

$$\beta = \sqrt{B^2 - B_0^2} \quad (3)$$

$B$ : valor experimental;

$B_0$ : valor instrumental (é calculado a partir de um composto padrão).

Com isso é possível conseguir uma aproximação do tamanho do cristalito dos compostos estudados e assim verificar se está de acordo com o desejado.

## 2.4 Fotoluminescência (FL)

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica amplamente utilizada para a investigação das propriedades ópticas e eletrônicas de materiais luminescentes. Baseia-se no fenômeno de fotoluminescência, que ocorre quando um material absorve radiação eletromagnética e, em seguida, reemite parte dessa energia na forma de luz. Esse processo envolve as etapas de excitação, relaxação, termalização e recombinação [18,19,29-32].

Na etapa de excitação, os elétrons do material absorvem fótons com energia superior à diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, chamada de band gap, promovendo-os do estado fundamental para níveis eletrônicos excitados na banda de condução. Em seguida, ocorre o processo de relaxação não radiativa, no qual o excesso de energia é dissipado por meio da interação dos elétrons excitados com a rede cristalina, resultando na emissão de fônons. No processo de termalização, os elétrons se redistribuem termicamente entre subníveis próximos (termicamente acoplados), atingindo uma população de equilíbrio segundo a distribuição de Boltzmann. A etapa final do processo de fotoluminescência é a recombinação, na qual os elétrons previamente excitados retornam ao seu estado fundamental na banda de valência. Esse retorno é acompanhado pela liberação do excesso de energia na forma de fótons, caracterizando a emissão luminescente observada [19,30,32].

Na emissão fotoluminescente, é possível observar a relação entre o comprimento de onda e a cor perceptível pelo olho humano. Essa relação pode ser representada no diagrama cromático da Comissão Internacional de Iluminação (CIE), que estabelece o espectro visível com base na percepção das cores pelo olho humano. Esse diagrama permite correlacionar as propriedades espectrais da emissão com a cor resultante [29].

### 2.4.1 Conversão ascendente de energia (CAE)

De forma simplificada, a fotoluminescência está relacionada aos processos de absorção e emissão de fótons com comprimentos de onda específicos. No entanto, diferentes mecanismos podem estar envolvidos na geração da luminescência, entre os quais se destacam a conversão descendente (DC - *downconversion*) e a conversão ascendente (UC - *upconversion*). A conversão descendente segue o princípio da lei de Stokes, segundo a qual o fóton emitido possui menor energia (maior comprimento de onda) do que o fóton absorvido. Nesse processo, um

único fóton de alta energia é absorvido, promovendo o elétron a um estado excitado superior. Parte dessa energia é dissipada por processos não radiativos, como relaxações internas, e a energia remanescente é reemitida sob a forma de um fóton de menor energia [33].

Já no processo de conversão ascendente (*upconversion*) as etapas são diferentes obedecendo ao fenômeno anti-Stokes. Em 1966, o pesquisador François Auzel realizou experimentos com amostras contendo os íons trivalentes de érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) e itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ), irradiando-as com um feixe de luz na região do infravermelho próximo. Durante os testes, foi observada a emissão de radiação em comprimentos de onda situados na região do visível, um resultado que não poderia ser explicado por mecanismos de conversão descendente. Esse comportamento foi então atribuído ao fenômeno de conversão ascendente (*upconversion*), no qual ocorre a absorção sequencial de dois ou mais fótons de baixa energia, resultando na emissão de um fóton de energia superior à dos fótons incidentes. Esse processo depende fortemente da presença de níveis metastáveis intermediários e de mecanismos eficientes de transferência de energia entre os íons sensibilizadores (como  $\text{Yb}^{3+}$ ) e emissores (como  $\text{Er}^{3+}$ ). Então, Auzel sugeriu que havia transferências de energia entre os íons terra raras e esse fenômeno de transferência sequencial de energia ficou conhecido como efeito APTE [33,34].

Existem diferentes mecanismos de transferência de energia entre íons dopantes incorporados em uma matriz hospedeira, os quais são fundamentais para a eficiência dos processos de luminescência. Dentre os principais, destaca-se a transferência radiativa por ressonância, na qual o fóton emitido por um íon doador é absorvido por um íon aceptor. Esse processo ocorre de forma eficiente quando a diferença de energia entre os estados eletrônicos envolvidos em ambos os íons é aproximadamente igual [34].

Outro mecanismo importante é a transferência de energia não radiativa por ressonância, na qual a energia é transferida diretamente de um íon para o outro sem a emissão real de um fóton. Esse processo é mediado por interações do tipo Coulomb, como as forças de Van der Waals, dependendo da distância entre os íons e da sobreposição dos orbitais eletrônicos. Além desses, há também a transferência de energia não radiativa assistida por fônons, na qual a energia excedente entre os níveis de energia dos íons é compensada pela emissão ou absorção de fônons da rede cristalina. Também pode ocorrer o relaxamento cruzado, no qual dois íons interagem a partir do decaimento do elétron de um estado excitado de um dos íons transferindo energia ao outro íon, que promove um elétron a um estado excitado, desde que os níveis envolvidos sejam energeticamente similares. Esses mecanismos de transferência de energia são cruciais para a emissões em comprimentos de onda menores (fótons de maior energia) [34].

### 2.4.2 Razão de intensidade luminescente (RIL)

A técnica RIL é um método óptico não invasivo e sem contato para medição de temperatura, baseado na razão entre intensidades de emissão de dois níveis de energia termicamente acoplados (TECLs) de íons, como os de terras raras. Quando um material dopado com  $TR^{3+}$  é excitado por uma fonte energética, ele emite fótons a partir de níveis eletrônicos excitados. Se esses níveis são termicamente acoplados, suas populações obedecem à distribuição de Boltzmann, apresentada na equação 4 [1-6]:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1}{A_2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (4)$$

Em que:

$I_1, I_2$ : Intensidades das transições dos dois níveis.

$A_1, A_2$ : Constantes (probabilidades de transição, eficiência de coleta etc.),

$\Delta E$ : Diferença de energia entre os dois níveis,

$k$ : Constante de Boltzmann,

$T$ : Temperatura absoluta.

Para a aplicação eficaz dessa técnica, é fundamental que os dois níveis de energia termicamente acoplados (TECLs) apresentem uma diferença energética ( $\Delta E$ ) na faixa de 200-2000  $\text{cm}^{-1}$ . Essa faixa específica permite uma sensibilidade térmica otimizada ao mesmo tempo que evita a sobreposição significativa das bandas de emissão, garantindo uma distinção clara entre os sinais luminescentes. Além disso, o material deve exibir alta estabilidade térmica para manter suas propriedades ópticas sob variações de temperatura e possuir intensidade luminescente suficiente para permitir detecção confiável, sendo esses fatores determinantes para a precisão e aplicabilidade do método na termometria óptica [4,11].

### 2.5 Síntese via sol-gel modificado

A síntese via sol-gel foi inicialmente desenvolvida no ano de 1845 com o químico francês *Jacques-Joseph Ebelmen*, que produziu o primeiro alcóxido metálico, o tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ), com álcool, que tinha uma forma esponjosa e transparente em temperatura ambiente [35-37]. Dessa forma, o método utilizado para a preparação desse composto ficou

conhecido como processo sol-gel, denominação que se origina das duas etapas fundamentais envolvidas na síntese: a formação de um *sol* e a sua posterior transição para um *gel*. O *sol* é uma suspensão coloidal estável composta por partículas ou moléculas dispersas em um líquido, enquanto o *gel* é uma estrutura resultante da polimerização ou agregação dessas partículas, formando uma rede que aprisiona o líquido em seu interior. A versatilidade desse processo permite a obtenção de materiais com alta pureza, homogeneidade e controle de composição em nível molecular a partir de temperatura de síntese relativamente baixa. Por essas características, a técnica sol-gel tem sido amplamente utilizada na síntese de filmes finos, cerâmicas, vidros, pós, dentre outros tipos de materiais orgânicos e inorgânicos [18,19,36-41].

A rota sol-gel modificada utiliza-se de um agente quelante em conjunto com outros reagentes. Já foram utilizados diversos agentes como a glicose, sacarose, álcool polivinílico (PVA), dentre outros [18]. Foi escolhido o álcool polivinílico devido à sua alta qualidade e baixo grau de impurezas. O PVA servi para distribuir íons metálicos nas estruturas além de auxiliar na homogeneização. Ao final do processo com o material seco sob pressão ambiente e temperatura relativamente baixa, obtém-se uma estrutura esponjosa chamada de xerogel [36-41].

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Síntese das amostras

O processo de síntese dos compostos de  $\text{LiBaPO}_4$  codopado com diferentes concentrações de Er e fixando em 1% mol a concentração do Yb foi feito através do método sol-gel modificado, utilizando como agente quelante o PVA. Os precursores utilizados foram nitrato de bário, nitrato de lítio, fosfato de amônio dibásico, nitrato de érbio pentahidratado, nitrato de itérbio pentahidratado e álcool polivinílico, como descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Descrição dos percussores para a obtenção do  $\text{LiBaPO}_4$ .

| Precursor/Marca   | Nível de pureza (%) | M.M. (g/mol) |
|---|---------------------|--------------|
| $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{Neon}$                                    | 99,0                | 261,34       |
| $\text{LiNO}_3/\text{Sigma-Aldrich}$                                      | 98,0                | 68,95        |
| $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{Sigma-Aldrich}$                        | 99,0                | 132,06       |
| $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{Sigma-Aldrich}$ | 99,9                | 443,35       |
| $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{Sigma-Aldrich}$ | 99,9                | 449,13       |
| $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n/\text{Proquímios}$                      | -                   | -            |

Inicialmente, uma quantidade adequada de PVA foi dissolvida em água destilada sob agitação magnética constante a 200 rpm, mantendo a solução a 100 °C durante 2 horas, garantindo uma dissolução completa, formando uma solução homogênea.

Em seguida, as massas correspondentes a 0,005 mol de cada reagente foram calculadas com base em suas massas molares e, posteriormente, pesadas com precisão utilizando balança analítica. Os precursores foram dissolvidos em 20 mL de água destilada, sob agitação magnética a 400 rpm e temperatura de 150 °C, assegurando uma boa dissolução e homogeneização [7].

Após a dissolução completa dos reagentes, 10 mL da solução de PVA previamente preparada foram adicionados gradualmente à mistura, permitindo uma interação controlada entre o agente quelante e os reagentes. A agitação e a temperatura foram mantidas durante esse processo. Após aproximadamente 2 horas de reação sob essas condições, observou-se a formação de um gel característico, indicando a conclusão bem-sucedida da etapa sol-gel [7].

O gel obtido foi então cuidadosamente transferido para cadinhos de alumina, os quais foram calcinados a 1000 °C por 2 horas, em forno convencional. Essa etapa tem por objetivo eliminar os materiais orgânicos e promover a cristalização da fase desejada. Após o

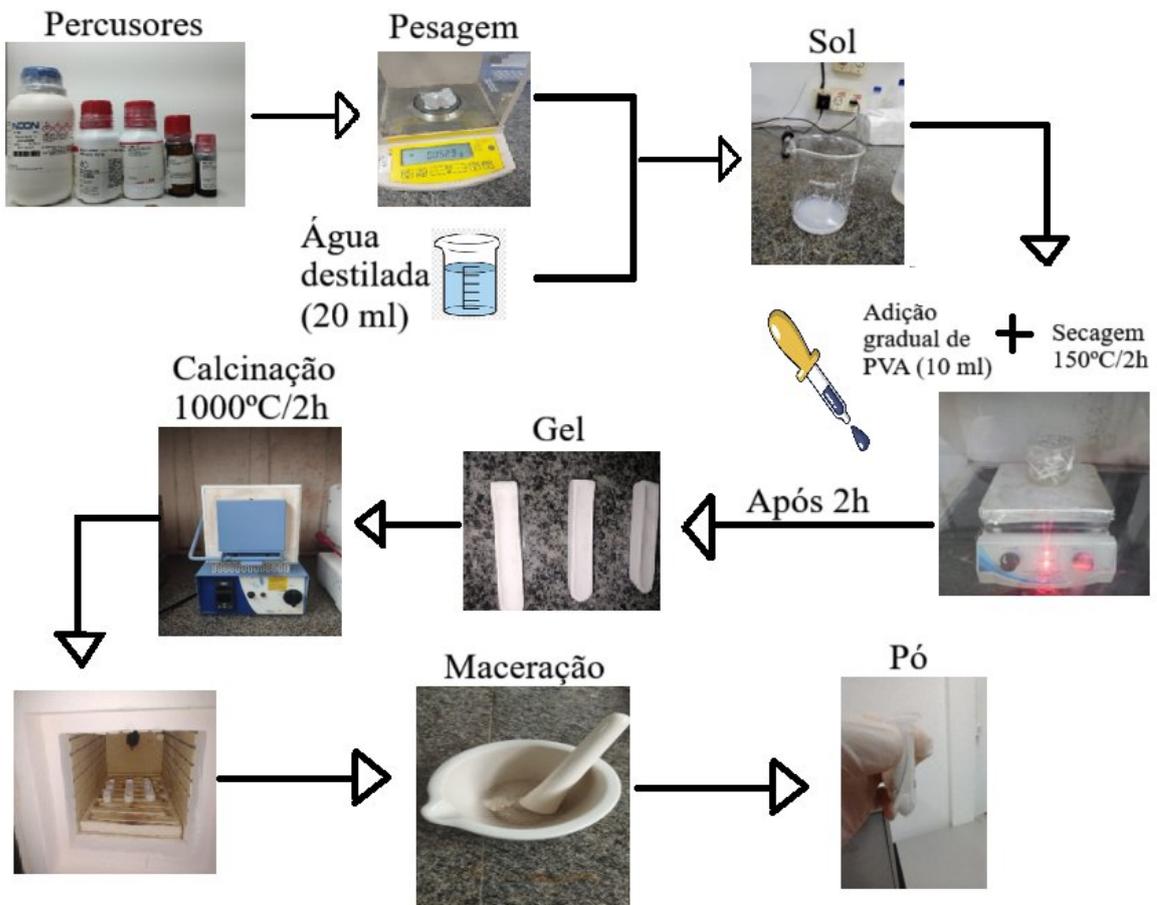
resfriamento dos cadinhos à temperatura ambiente, o material sólido resultante foi macerado em almofariz, obtendo-se, assim, um pó fino e homogêneo, pronto para caracterizações estruturais e ópticas [7]. Esse processo de síntese do  $\text{LiBaPO}_4$  é mostrado na Figura 5. Foram sintetizadas três amostras com diferentes concentrações de Er e concentração fixa de Yb em 1%:  $\text{LiBa}_{0,98}\text{PO}_4: \text{Er}_{0,01}; \text{Yb}_{0,01}$ ,  $\text{LiBa}_{0,96}\text{PO}_4: \text{Er}_{0,03}; \text{Yb}_{0,01}$  e  $\text{LiBa}_{0,94}\text{PO}_4: \text{Er}_{0,05}; \text{Yb}_{0,01}$ .

Para a realização dos cálculos da massa dos precursores foi usada a equação 5:

$$m_{\text{elemento}} = N_{\text{mols}} * M_{\text{precursor}} * P \quad (5)$$

Em que  $m_{\text{elemento}}$  é a massa do precursor, em gramas;  $N_{\text{mols}}$  é o número de mols, fixo em 0,005mol em todos os cálculos;  $M_{\text{precursor}}$  é a massa molar do precursor, em gramas/mol;  $P$  é a porcentagem do elemento, em decimal.

Figura 5: Processo de obtenção do  $\text{LiBaPO}_4$  via método sol-gel modificado.



fonte: o autor

### 3.2 Difração de raios X

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para verificar a formação de fases dos pós obtidos. Os dados foram coletados em um intervalo  $2\theta$  de  $15^\circ$  a  $80^\circ$ , com uma velocidade de varredura de  $0,02^\circ/s$ , utilizando um Difratômetro de raios X Rigaku DMAX Ultima+ com radiação  $K\alpha$  Cu ( $\lambda = 1,544 \text{ \AA}$ ) a 40 kV e 30 mA, à temperatura ambiente, localizado no Laboratório Multiusuário (MultiLab) do departamento de física na Universidade Federal de Sergipe Campus Prof. José Aloísio de Campos.

Figura 6: Difratômetro Rigaku DMAX Ultima+



Fonte: o autor

### 3.3 Espectroscopia de fotoluminescência

As medições de fotoluminescência foram realizadas com um espectrofluorômetro Fluorolog-3 (Horiba FL3-22-iHR320), equipado com grades duplas (1200 g/mm, blaze de 330 nm) no monocromador de excitação e grades duplas (1200 g/mm, blaze de 500 nm) no monocromador de emissão localizado no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada (LMEOA) na Universidade Estadual de Campinas – SP (UNICAMP)

Os espectros de emissão foram obtidos utilizando um laser de 980 nm (Crystalaser DL980-1W-T0) com densidades de potência variáveis, com a potência fixada em 170 mW, correspondendo a  $51,5 \text{ W/cm}^2$ . Os espectros de emissão foram corrigidos com base no sistema

óptico do monocromador de emissão e na resposta do fotomultiplicador (Hamamatsu R928P). As fendas de emissão foram mantidas em aproximadamente 1,8 mm para todos os espectros, com incrementos de 0,5 nm e um tempo de integração de 0,1 segundos. O controle de temperatura durante as medições foi realizado utilizando um sistema THMS600 Linkam com nitrogênio líquido, proporcionando uma precisão de 0,01°C. O sinal de emissão foi conduzido por uma fibra óptica para a coleta precisa dos dados.

Figura 7: Imagem do Espectrofluorômetro Fluorolog-3 (Horiba FL3-22-iHR320)



Fonte: Cbisurplus [42]

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

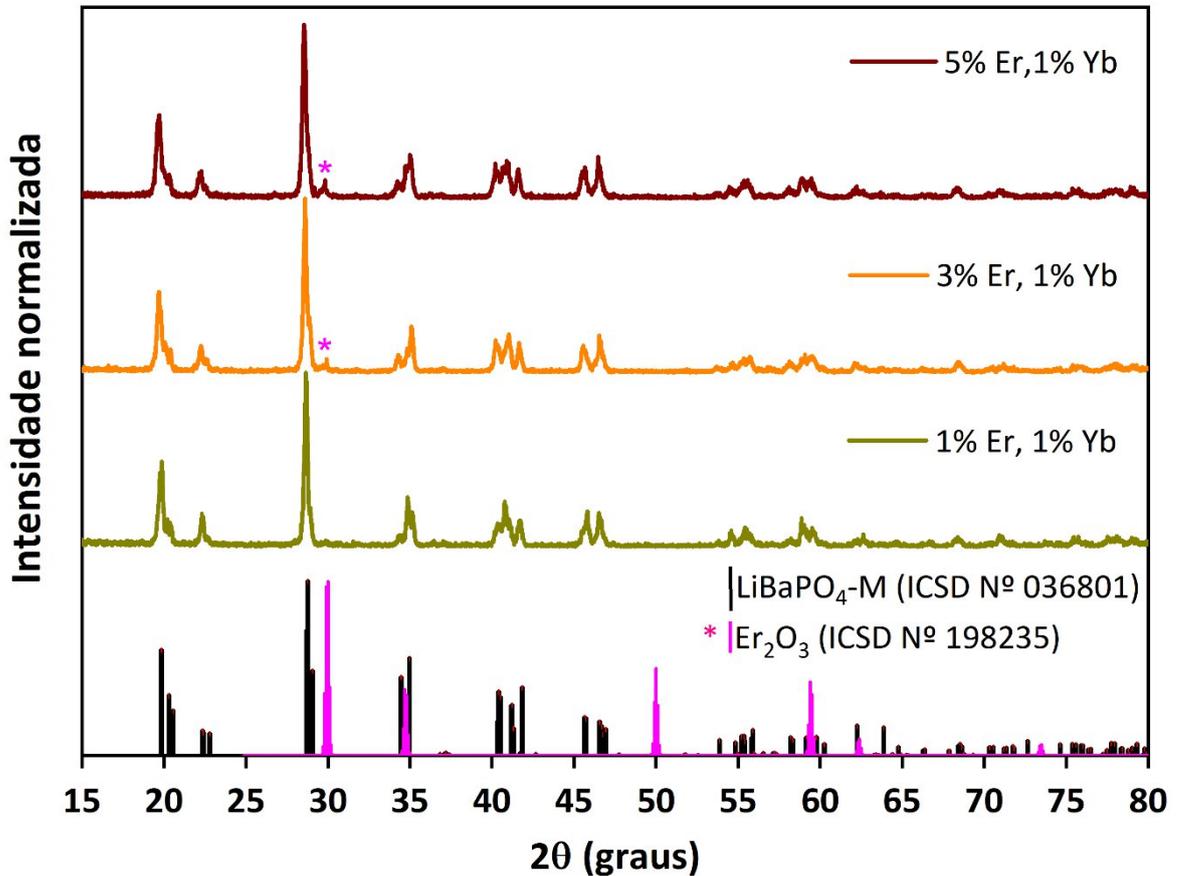
### 4.1 Caracterização estrutural

A Figura 8 mostra os padrões de difração de raios X das amostras de  $\text{LiBaPO}_4$  codopadas com Er e Yb juntamente com a referência do  $\text{LiBaPO}_4$  do banco de dados ICSD cartão N° 036801[8], com estrutura monoclinica, e a do óxido de érbio do ICSD cartão N° 198235 [43]. Nos padrões das amostras com 3% e 5% de Er, foi observado um pico, em  $29,9^\circ$ , referente a uma fase secundária, que foi identificada como  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

Apesar da significativa diferença nos raios iônicos do  $\text{Er}^{3+}$  (1,062 Å) e  $\text{Yb}^{3+}$  (1,042 Å) em comparação com o do  $\text{Ba}^{2+}$  (1,57 Å) e das diferentes valências, a incorporação de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  ocorre, de forma preferencial, nos sítios de  $\text{Ba}^{2+}$  devido ao número de coordenação do  $\text{Ba}^{2+}$ , nessa matriz, estar dentro dos possíveis números de coordenação dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Isso permite a acomodação estrutural com menor distorção da rede cristalina. Além disso, os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  não apresentam estabilidade com número de coordenação inferior a seis, o que torna pouco provável sua inserção nos sítios ocupados por  $\text{Li}^+$  ou  $\text{P}^{5+}$  que apresentam número de coordenação igual a quatro (tetraedro) nessa matriz [44,45]. Com a diferença entre os raios iônicos, há uma distorção da rede cristalina, além de diversos defeitos criados, como o antisítio  $\text{Li}_{\text{Ba}}$ , para compensar a carga. Esses defeitos podem ocasionar a saturação da matriz hospedeira gerando uma segunda fase na estrutura [7,44,45].

A partir dos padrões de difração de raios X, foi estimado o tamanho médio dos cristalitos por meio da equação de Scherrer (Eq. 2), obtendo tamanhos de 26, 27 e 28 nm para as amostras dopadas com 1%, 3% e 5% de Er, respectivamente. Esses resultados sugerem que a concentração de Er não influencia significativamente no tamanho médio do cristalito. Ressalta-se, contudo, que os valores obtidos pela equação de Scherrer são estimativas aproximadas, uma vez que a fórmula considera apenas o alargamento dos picos de difração devido ao tamanho dos cristalitos [7,18].

Figura 8: Padrões de difração de raios X do  $\text{LiBa}_{(0,99-x)}\text{PO}_4:\text{Er}_x, \text{Yb}_{0,01}$  em que  $x = 0,01, 0,03$  e  $0,05$  mol e padrões de referência ICSD N° 036801[8] e ICSD N° 198235 [43].



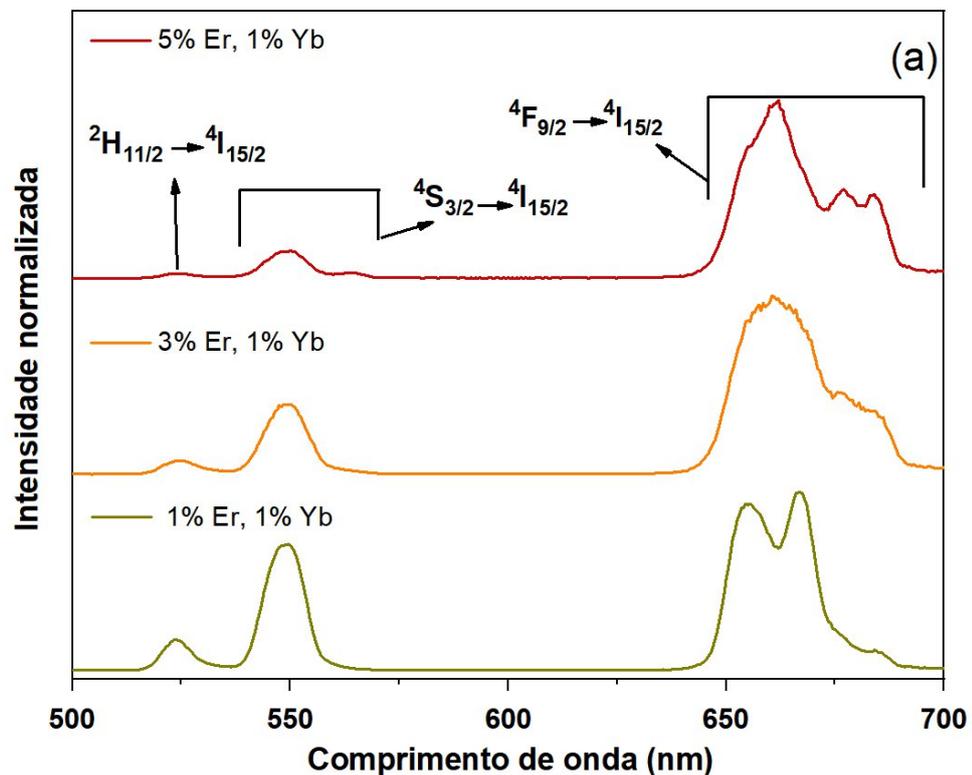
## 4.2 Caracterização óptica

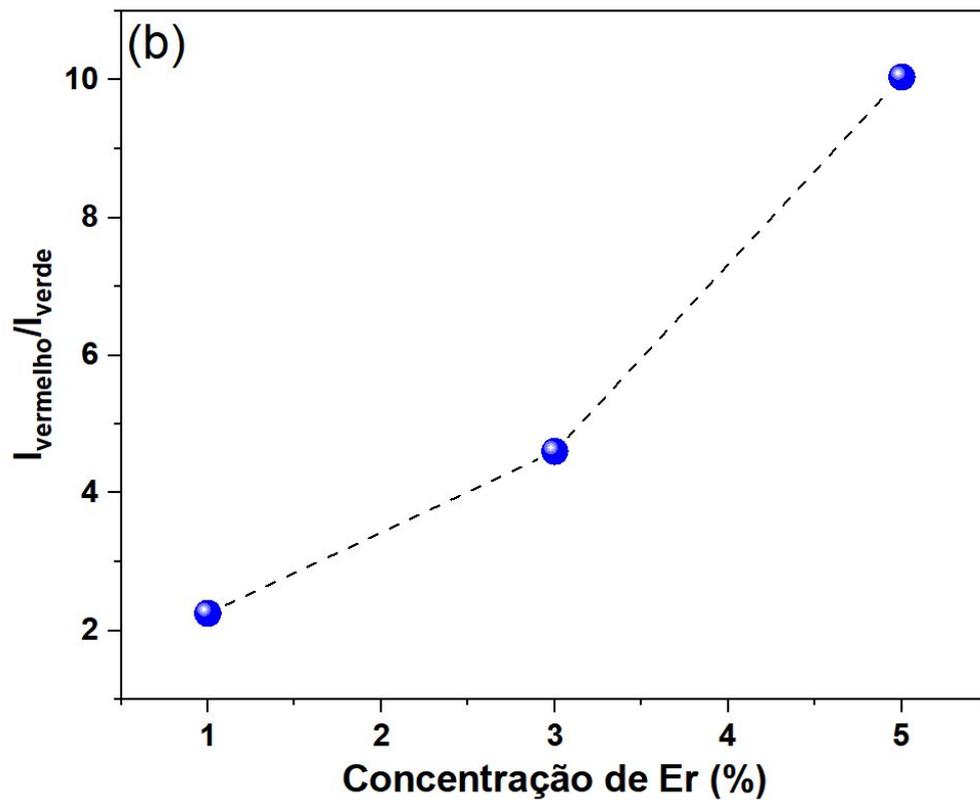
Na Figura 9(a) é apresentado o espectro de emissão fotoluminescente do  $\text{LiBa}_{(0,99-x)}\text{PO}_4:\text{Er}_x, \text{Yb}_{0,01}$  em que  $x = 0,01, 0,03$  e  $0,05$  mol sob excitação de laser monocromático de 980 nm analisado em um intervalo de 500 – 700 nm. O espectro apresenta três bandas de emissão na região do visível, características dos níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$  que se atribuem aos processos de transição  $4f-4f$  localizados em 517-533 nm ( ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ), 538-575 nm ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) e 645-691 nm ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) [46].

A Figura 9(b) mostra a evolução da razão de intensidades entre as emissões na região do vermelho e do verde ( $I_{\text{vermelho}}/I_{\text{verde}}$ ) em função da concentração de Er, evidenciando um aumento progressivo dessa razão à medida que se eleva a quantidade de dopante. Esse comportamento sugere que a transição  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  torna-se progressivamente mais favorecida em relação às transições na região do verde, o que pode ser atribuído a alterações no ambiente local dos íons  $\text{Er}^{3+}$  na matriz. De acordo com a teoria de Judd–Ofelt, a transição na região do

vermelho ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) depende fortemente dos parâmetros fenomenológicos  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$ , os quais estão associados à covalência das ligações e à simetria do campo cristalino [47]. O aumento da razão  $I_{\text{vermelho}}/I_{\text{verde}}$  pode indicar redução da simetria local ou menor sobreposição de orbitais eletrônicos, o que favorece os canais de transição associados ao nível  ${}^4F_{9/2}$  [1,47]. Além disso, em sistemas com múltiplos íons ativadores, o aumento da concentração de Er pode facilitar mecanismos de acoplamento energético eficientes, como a transferência de energia entre  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ , promovendo a população do nível energético referente à emissão na região do vermelho [1,34,47].

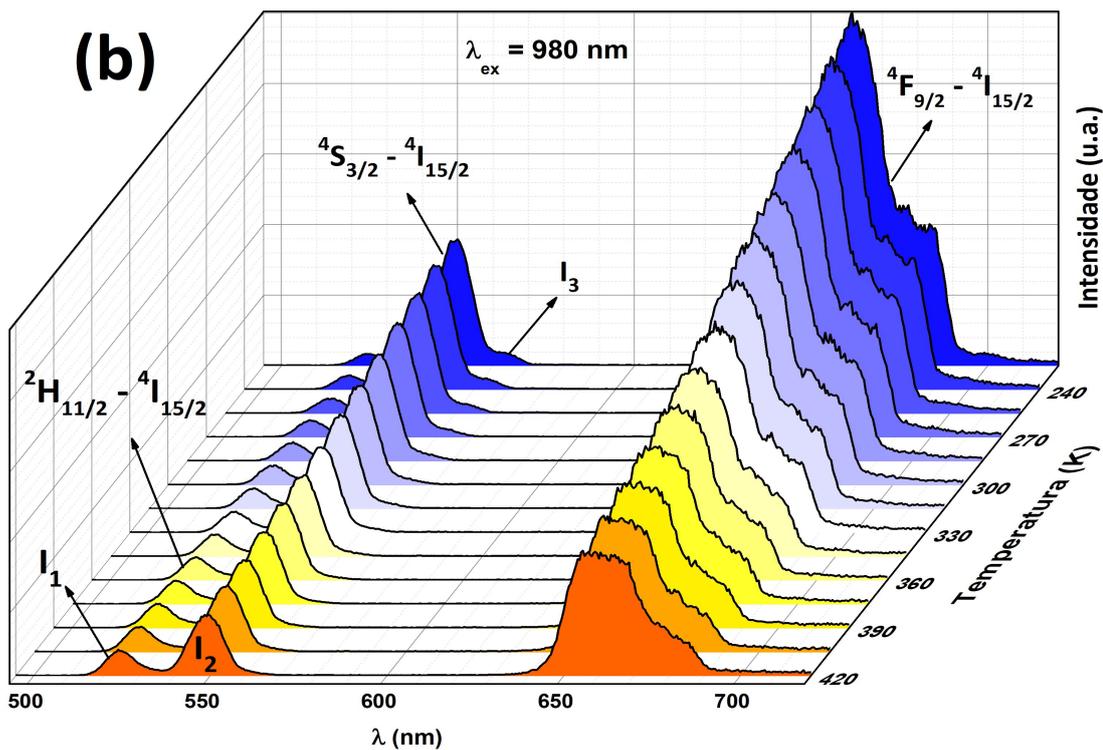
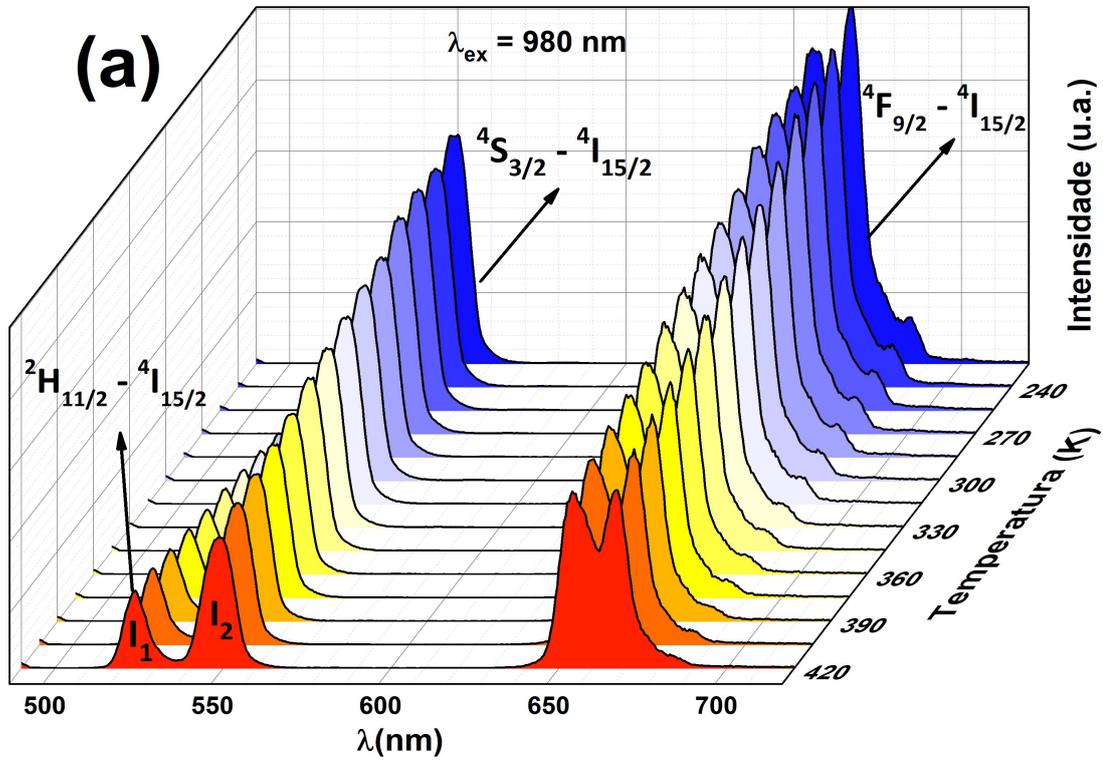
Figura 9: (a) Dependência dos espectros de emissão na concentração de Er após excitação de 980 nm (potência óptica = 170 mW); (b) Razão da emissão vermelho/verde (666 nm/549 nm) dependendo da concentração de Er.

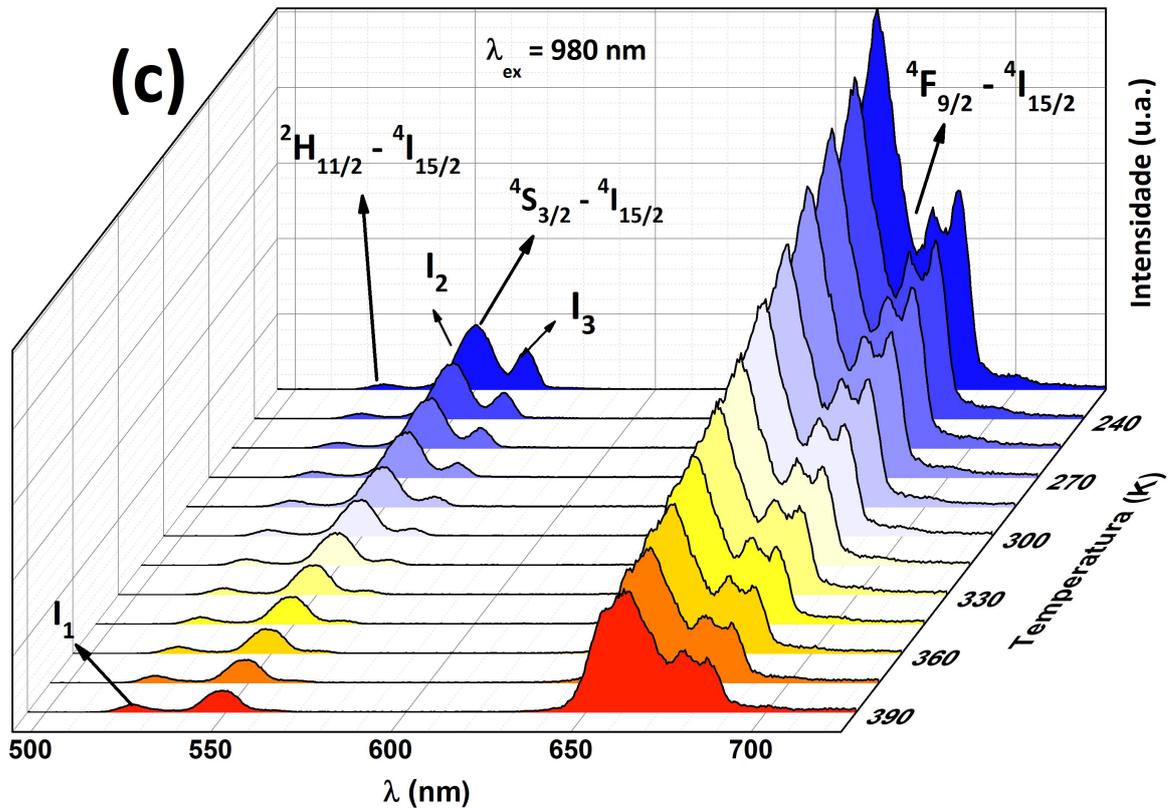




Na Figura 10, são apresentados os espectros de emissão do  $\text{LiBa}_{(0,99-x)}\text{PO}_4:\text{Er}_x,\text{Yb}_{0,01}$ , com  $x = 0,01$  (a),  $0,03$  (b) e  $0,05$  (c), sob excitação de laser monocromático de  $980\text{ nm}$ , sob diferentes temperaturas. A temperatura foi variada num passo de  $15\text{ K}$  para todas as amostras, num intervalo de  $225\text{ K}$  a  $420\text{ K}$  para as amostras com  $1\%$  e  $3\%$  de Er e num intervalo de  $225\text{ K}$  a  $390\text{ K}$  para a amostra com  $5\%$ . Foram observadas três bandas de emissão características do  $\text{Er}^{3+}$ . Foi notado que com o aumento da temperatura as bandas referentes às transições  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  diminuem sua intensidade, porém, para a banda referente à  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  há um aumento na sua intensidade. Isso acontece por causa dos níveis de energia termicamente acoplados (TECLs), os quais níveis de energias distintos obedecem a distribuição de Boltzmann, ou seja, com o aumento da temperatura do sistema, os íons do nível de energia maior aumentarão sua população enquanto os estados de energia menor diminuirão. Os níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  obedecem a lei de distribuição de Boltzmann e pode ser descrita pela equação (4) [46,48]. As transições  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  foram divididas em  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$ , para análise de RIL.

Figura 10: Espectros de emissão sob diferentes temperaturas das amostras  $\text{LiBa}_{(0,99-x)}\text{PO}_4$ :  $\text{Er}^{3+}_x, \text{Yb}^{3+}_{0,01}$  em que  $x = 0,01$ (a),  $0,03$ (b) e  $0,05$ (c) sob excitação a laser de 980 nm.



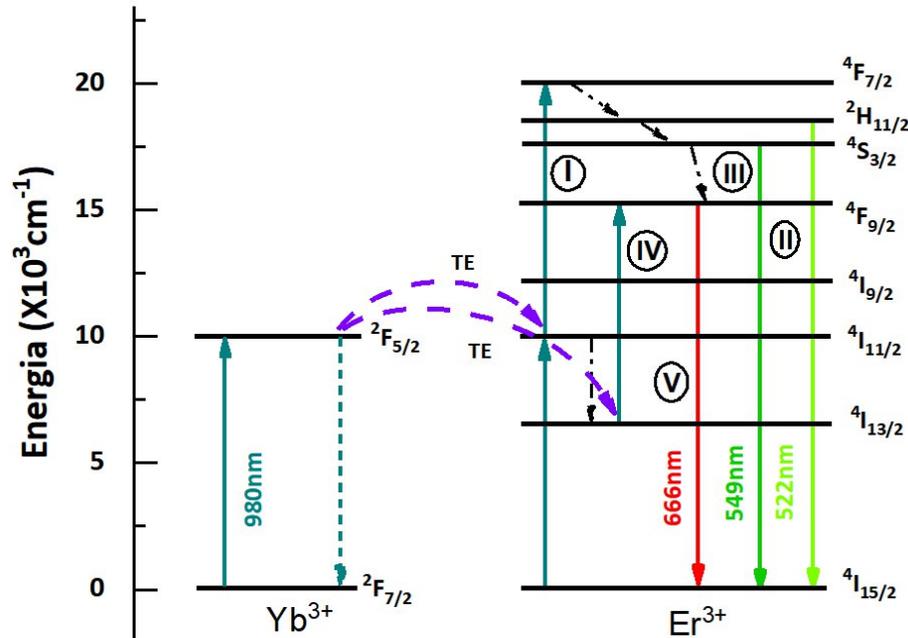


Os resultados dos espectros de emissão apresentados nas Figuras 9(a) e 10 podem ser compreendidos com base no mecanismo de transferência de energia (TE) entre os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , ilustrado na Figura 11. Quando os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  absorvem fótons de 980 nm provenientes da fonte de excitação, os elétrons do nível fundamental  $4I_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  são promovidos ao nível  $4I_{11/2}$ . Parte desses elétrons relaxa não-radiativamente para o nível  $4I_{13/2}$ . Paralelamente, os elétrons do  $\text{Yb}^{3+}$  são excitados do nível  $2F_{7/2}$  para o nível  $2F_{5/2}$ , e então transfere energia para os íons  $\text{Er}^{3+}$ , a primeira transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Er}^{3+}$  promove os elétrons do nível  $4I_{15/2}$  para o nível  $4F_{7/2}$  (Etapa I) [34,46].

A partir daí, os elétrons no nível  $4F_{7/2}$  sofrem relaxação não-radiativa para  $2H_{11/2}$ , que pode relaxar parcialmente para  $4S_{3/2}$  (liberando fônons), ou retorna ao estado fundamental  $4I_{15/2}$ , emitindo um fóton com comprimento de onda em 522 nm (Etapa II). Já os elétrons que permanecem no nível  $4S_{3/2}$  decaem para  $4I_{15/2}$ , emitindo um fóton em 549 nm (Etapa III) ou sofrer relaxação não-radiativa para o nível  $4F_{9/2}$ . As transições  $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  e  $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  são responsáveis pelas emissões verdes. Por fim, outra transferência de energia promovendo os elétrons do  $\text{Er}^{3+}$  de  $4I_{13/2}$  para  $4F_{9/2}$  (Etapa IV) os elétrons que foram promovidos ou relaxados

não-radiativamente ao nível  ${}^4F_{9/2}$  retornam diretamente ao estado fundamental  ${}^4I_{15/2}$ , emitindo um fóton na região do vermelho, com comprimento de onda em 666 nm (Etapa V) [34,46].

Figura 11: Diagrama de níveis de energia para os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , destacando um possível mecanismo de conversão ascendente via transferência de energia entre os íons.



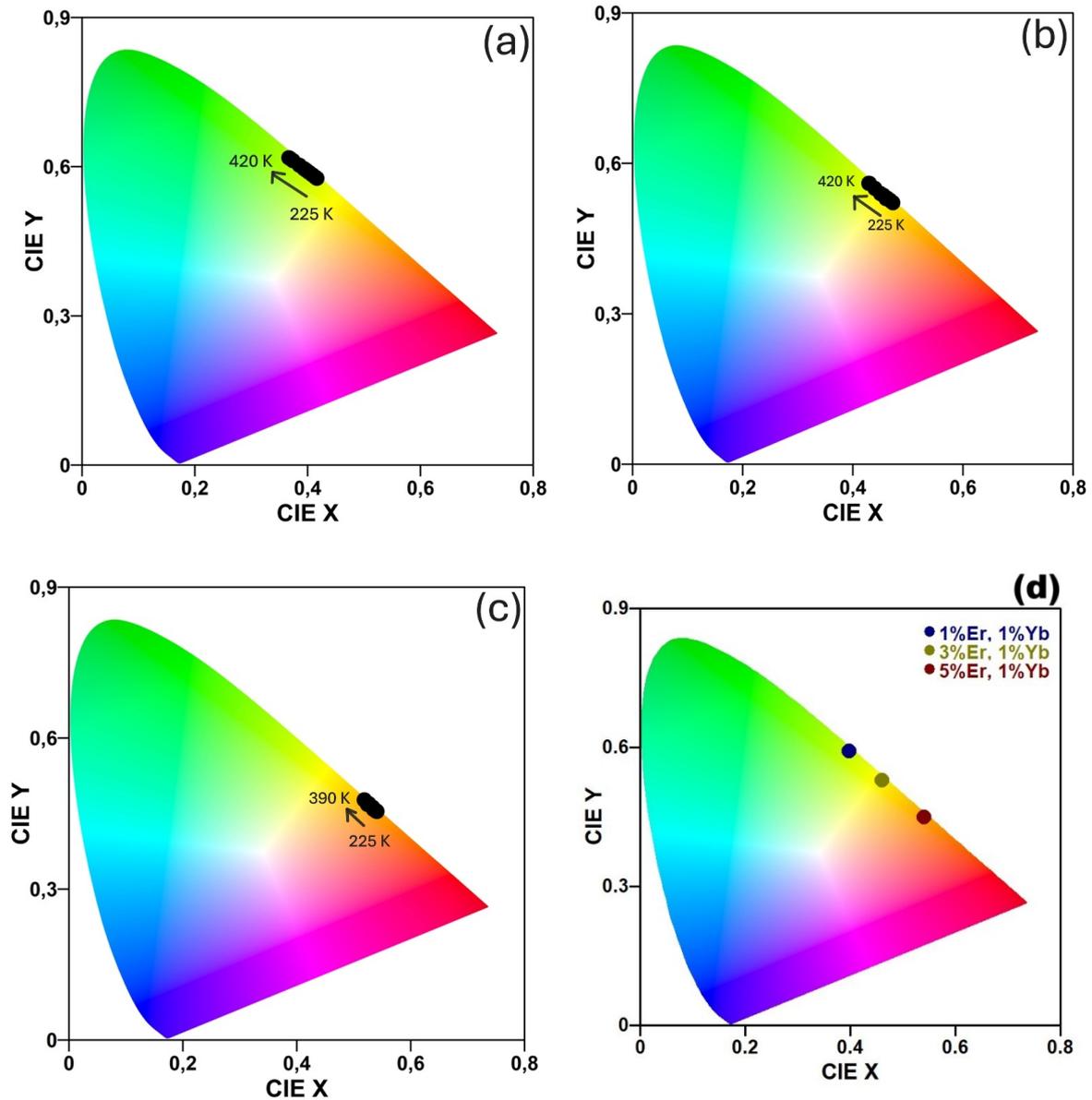
Para fornecer uma representação mais intuitiva da cor luminescente do material obtido e sua relação com a temperatura, as cores emitidas pela conversão ascendente foram quantificadas de acordo com a Comissão Internacional de Iluminação (CIE) 1931, como ilustrado na Figura 12. Observa-se nas Figuras 12 (a), (b) e (c) que, com o aumento da temperatura, há um deslocamento da totalidade em direção a cores referentes a comprimentos de onda menores, que ocorre devido aos níveis termicamente acoplados, fazendo com que a intensidade da transição  ${}^4F_{9/2}$  diminua enquanto a transição  ${}^2H_{11/2}$  aumenta [1,49-52].

Em concentrações elevadas de dopagem com  $\text{Er}^{3+}$ , os íons excitados no nível de energia  ${}^4I_{11/2}$  tendem a sofrer relaxações não radiativas para o nível  ${}^4I_{13/2}$ , devido ao efeito de saturação de absorção no próprio nível  ${}^4I_{11/2}$ . Esse processo favorece, subsequentemente, a população do nível  ${}^4F_{9/2}$ , promovendo uma intensificação relativa da emissão nessa faixa de energia. Como resultado, observa-se um deslocamento da cor emitida em direção ao vermelho-alaranjado [1,49-52].

Esse comportamento é confirmado pelas coordenadas cromáticas CIE, conforme ilustrado na Figura 12(d), obtidas para diferentes concentrações de Er à temperatura ambiente (300 K). Os valores registrados foram: (0,398; 0,592) para 1% de Er, (0,460; 0,532) para 3% e

(0,542; 0,453) para 5%, evidenciando uma tendência de deslocamento para regiões de maior contribuição vermelha no espectro visível com o aumento da concentração dopante [1,49–52].

Figura 12: Diagramas de cromaticidade CIE dos fósforos  $\text{LiBa}_{(0,99-x)}\text{PO}_4: \text{Er}_x, \text{Yb}_{0,01}$  em que  $x = 0,01$ (a),  $0,03$ (b) e  $0,05$ (c) em diferentes temperaturas. (d) Diagramas de cromaticidade CIE para a temperatura de 300 K.



A Figura 13 mostra a razão das intensidades luminescente (RIL), de acordo com a distribuição de Boltzmann nas transições integradas  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ . As RILs são dadas pelas equações (6) e (7) [51].

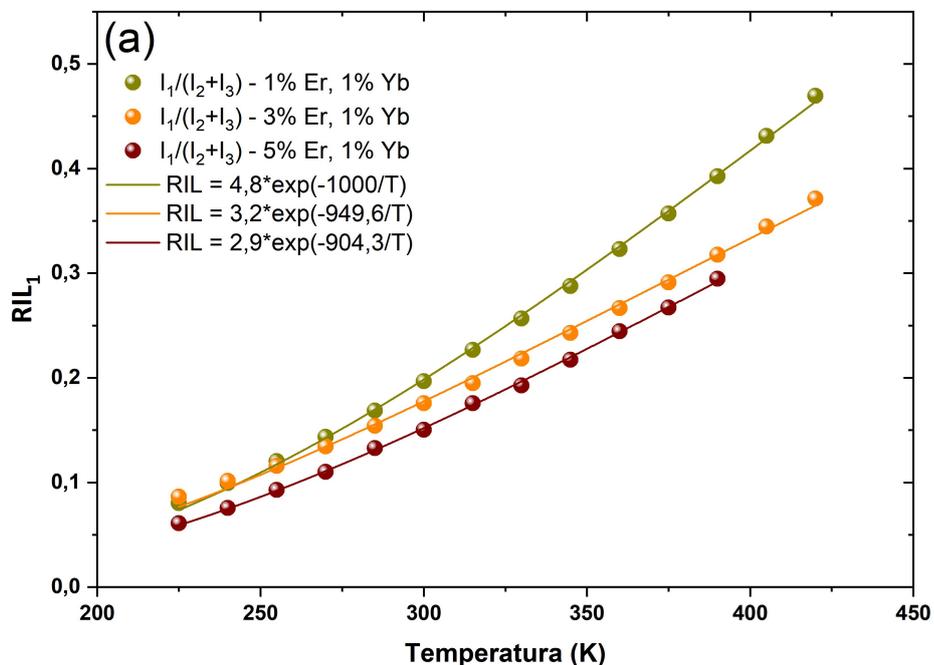
$$RIL1 = \frac{I_1(^4\text{H}_{11/2})}{I_2(^4\text{S}_{3/2}) + I_3(^4\text{S}_{3/2})} = B * \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (6)$$

$$RIL2 = \frac{I_1(^4H_{11/2})}{I_3(^4S_{3/2})} = B * \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (7)$$

Em que B é uma constante contendo a frequência angular dos dois níveis, degenerescência e a seção transversal de emissão,  $\Delta E$  é a diferença entre os níveis de energia das transições  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$ ,  $k = 0,695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Para ser um bom sensor óptico de temperatura, é preciso que a energia de separação ( $\Delta E$ ) entre os níveis esteja entre  $200$  e  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Analisando os gráficos da Figura 13 foi obtida uma  $\Delta E$  que varia de  $628,48$  a  $864,23 \text{ cm}^{-1}$  como mostra a Tabela 3, estando dentro do padrão estabelecido pela literatura [11]. Todos os resultados obtidos mostraram uma boa aderência ao comportamento exponencial típico de sensores de temperatura fundamentados na estatística de Maxwell-Boltzmann.

Figura 13: Razão de intensidade luminescente (RIL1(a) e RIL2(b)) em função da temperatura absoluta para as amostras  $\text{LiBa}_{(0,99-x)}\text{PO}_4: \text{Er}_x, \text{Yb}_{0,01}$  em que  $x = 0,01, 0,03$  e  $0,05$ .



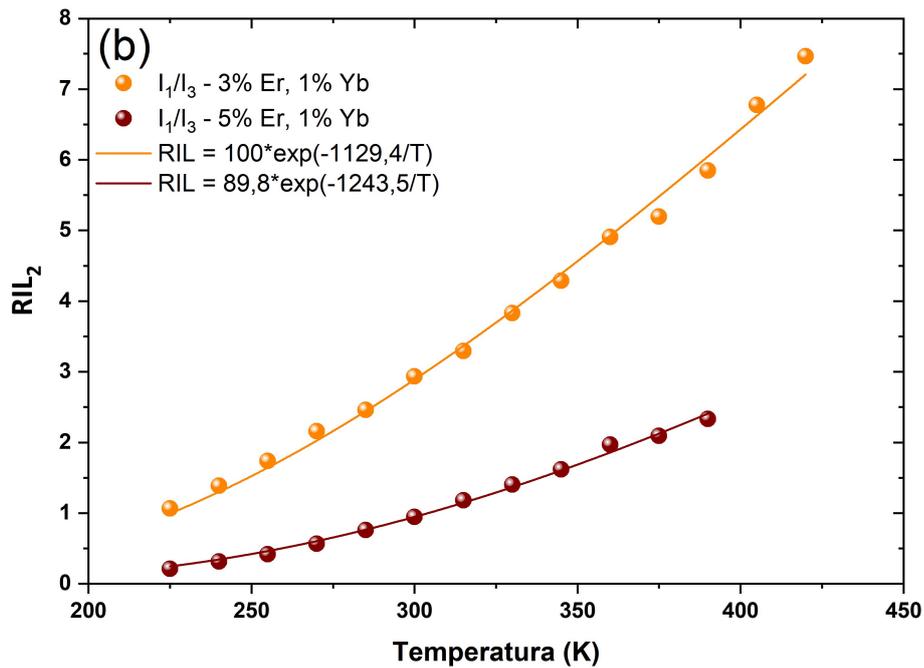


Tabela 3: Parâmetros de ajuste.

| Amostras                               | RIL   | B             | $\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> ) |
|--|---|---------------|--------------------------------|
| 1%Er <sup>3+</sup> ,1%Yb <sup>3+</sup> | RIL <sub>1</sub> (I <sub>1</sub> / I <sub>2</sub> +I <sub>3</sub> ) | 4,83 ± 0,12   | 695,00 ± 18,98                 |
| 3%Er <sup>3+</sup> ,1%Yb <sup>3+</sup> | RIL <sub>1</sub> (I <sub>1</sub> / I <sub>2</sub> +I <sub>3</sub> ) | 3,27 ± 0,09   | 659,97 ± 13,49                 |
| 5%Er <sup>3+</sup> ,1%Yb <sup>3+</sup> | RIL <sub>1</sub> (I <sub>1</sub> / I <sub>2</sub> +I <sub>3</sub> ) | 2,90 ± 0,05   | 628,48 ± 8,47                  |
| 3%Er <sup>3+</sup> ,1%Yb <sup>3+</sup> | RIL <sub>2</sub> (I <sub>1</sub> /I <sub>3</sub> )                  | 100,04 ± 4,91 | 784,93 ± 15,22                 |
| 5%Er <sup>3+</sup> ,1%Yb <sup>3+</sup> | RIL <sub>2</sub> (I <sub>1</sub> /I <sub>3</sub> )                  | 89,82 ± 5,47  | 864,23 ± 19,49                 |

Na figura 14, observa-se os gráficos sobre as sensibilidades, sendo elas, sensibilidade absoluta ( $S_a$ ) em (a) e (b) e sensibilidade relativa ( $S_r$ ) em (c) e (d). A sensibilidade é um parâmetro muito importante para observar a capacidade de detecção óptica com a variação de temperatura. Em que a  $S_r$  descreve variação da intensidade luminescente em relação à temperatura dividida pela própria RIL, enquanto a  $S_a$  representa o quanto a razão das intensidades luminescente varia em relação com a temperatura como mostra as equações (8) e (9) [53,54]. Nas Figuras 14 (a) e (b) verifica-se que a função crescente e obtemos um máximo da  $S_a$  em 4,4 %K<sup>-1</sup> a 420 K. o máximo da sensibilidade relativa mostrado nas figuras é 2,45% K<sup>-1</sup> a 225 K, devido aos efeitos de interação da simetria local do hospedeiro e da maior relaxação cruzada entre íons Er<sup>3+</sup>, o comportamento térmico do LiBaPO<sub>4</sub>:Er, Yb mostrou dependência da concentração [5,6,10,55]. A temperatura de 300 K as sensibilidades relativas têm valores de

1,11; 1,05 e 1,00 %K<sup>-1</sup> para 1% Er, 3% Er e 5% Er, respectivamente, fig. (c) e valores 1,26 e 1,38 %K<sup>-1</sup> para 3% Er e 5%Er, respectivamente. Para analisar se os valores obtidos para a sensibilidade relativa foram bons, comparação entre outros materiais foram feitas como mostra a Tabela 4, mostrando que os valores obtidos no presente trabalho tiveram uma melhora significativa em comparação com outros materiais encontrados na literatura.

$$S_r = \frac{d(RIL)}{dT} \frac{1}{RIL} \quad (8)$$

$$S_a = \frac{d(RIL)}{dT} \quad (9)$$

Figura 14: Sensibilidade térmica absoluta, calculada pela Eq. 8 (a-b), e sensibilidade térmica relativa, calculada pela Eq. 9 (c-d).

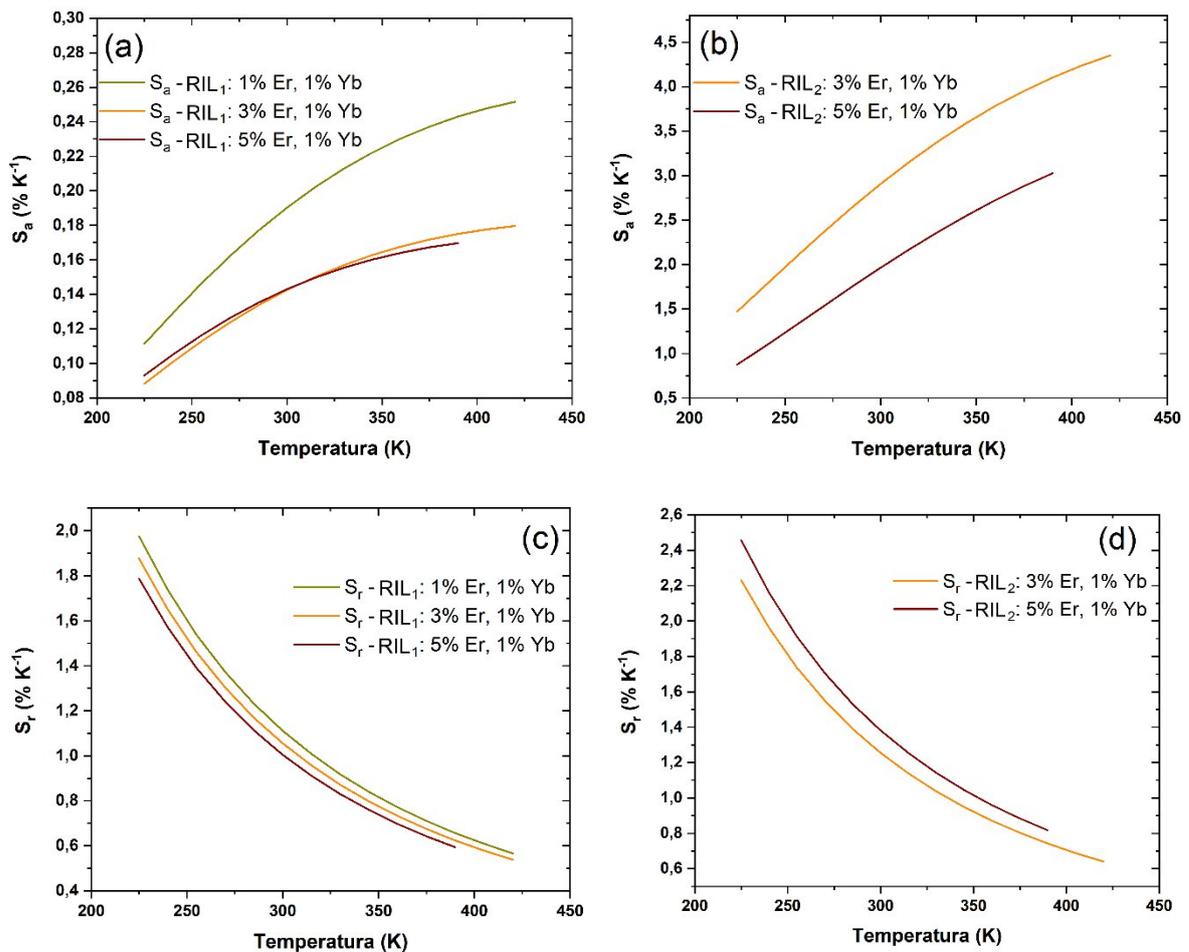


Tabela 4: Comparação das sensibilidades relativas à temperatura ambiente.

| Materiais | Transições | Temperatura | $\lambda_{ex}$ | S <sub>r</sub> (% K <sup>-1</sup> ) | Referência |
|-----------|------------|-------------|----------------|-------------------------------------|------------|
|-----------|------------|-------------|----------------|-------------------------------------|------------|

|  |   | (K)      | (nm) | <sup>1</sup> )(T) |                  |
|--|---|----------|------|-------------------|------------------|
| Sr <sub>9</sub> In(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>                                | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 298-573  | 980  | 1,13 (298K)       | [1]              |
| Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                   | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 298-573  | 980  | 1,10 (298K)       | [2]              |
| La <sub>2</sub> MgGeO <sub>6</sub>   | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 293-473  | 980  | 1,13 (303K)       | [3]              |
| K <sub>3</sub> Y(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                  | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 293-553  | 980  | 1,25 (300K)       | [4]              |
| NaZnPO <sub>4</sub>  | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 303-753  | 980  | 1,35 (303K)       | [5]              |
| NaYF <sub>4</sub>  | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 113-443  | 980  | 2,96 (183K)       | [6]              |
| LaNbO <sub>4</sub>   | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 140-500  | 980  | 0,98 (300K)       | [10]             |
| Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F                                | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 320-556  | 980  | 0,91 (320K)       | [12]             |
| Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 290-1023 | 980  | 1,12 (290K)       | [46]             |
| Ca <sub>3</sub> Bi(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>                                | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 300-473  | 980  | 1,21 (300K)       | [51]             |
| NaLaSiO <sub>4</sub>   | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 298-498  | 980  | 1,34 (298K)       | [53]             |
| LiBa <sub>0,94</sub> PO <sub>4</sub> :Er <sub>0,05</sub> ,<br>Yb <sub>0,01</sub> | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 225-420  | 980  | 1,38 (300K)       | Este<br>trabalho |
| LiBa <sub>0,96</sub> PO <sub>4</sub> :Er <sub>0,03</sub> ,<br>Yb <sub>0,01</sub> | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 225-420  | 980  | 1,26 (300K)       | Este<br>trabalho |
| LiBa <sub>0,98</sub> PO <sub>4</sub> :Er <sub>0,01</sub> ,<br>Yb <sub>0,01</sub> | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 225-420  | 980  | 1,11 (300K)       | Este<br>trabalho |
| LiBa <sub>0,96</sub> PO <sub>4</sub> :Er <sub>0,03</sub> ,<br>Yb <sub>0,01</sub> | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 225-420  | 980  | 1,05 (300K)       | Este<br>trabalho |
| LiBa <sub>0,94</sub> PO <sub>4</sub> :Er <sub>0,05</sub> ,<br>Yb <sub>0,01</sub> | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> | 225-420  | 980  | 1,00 (300K)       | Este<br>trabalho |

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi possível sintetizar com sucesso o composto  $\text{LiBaPO}_4$  dopado com diferentes concentrações de Er (1%, 3% e 5%) e codopado com Yb em concentração fixa de 1% mol, por meio da rota sol-gel modificada, utilizando álcool polivinílico (PVA) como agente quelante. A análise estrutural por difração de raios X confirmou a formação da fase monoclinica do  $\text{LiBaPO}_4$  do banco de dados ICSD cartão N° 036801, compatível com o grupo espacial Cc, e indicou a presença de uma fase secundária ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) do ICSD cartão N° 198235 nas amostras com maiores concentrações de dopante, sugerindo a limitação da matriz em acomodar íons  $\text{Er}^{3+}$  em excesso.

O tamanho médio dos cristalitos, estimado pela equação de Scherrer, apresentou pouca variação entre as amostras (de 26 a 28 nm), indicando que o aumento da concentração de Er não afetou significativamente a cristalinidade do material.

A caracterização óptica revelou a presença de emissões típicas de conversão ascendente do íon  $\text{Er}^{3+}$ , sob excitação a 980 nm, com transições localizadas em torno de 522 nm ( $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ), 549 nm ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) e 666 nm ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ). A análise da razão entre as intensidades das emissões na região do verde e do vermelha ( $I_{\text{vermelho}}/I_{\text{verde}}$ ) demonstrou uma intensificação relativa da transição vermelha com o aumento da concentração de Er, o que foi atribuído a modificações na simetria local e nos parâmetros de campo cristalino da matriz hospedeira, conforme previsto pela teoria de Judd–Ofelt.

A investigação da luminescência em função da temperatura, por meio da técnica de razão de intensidades luminescentes (RIL), permitiu identificar os níveis de energia termicamente acoplados ( $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ ), e quantificar a sensibilidade térmica do sistema. A amostra dopada com 5% de Er apresentou a maior sensibilidade relativa ( $2,45\% \text{ K}^{-1}$  a 225 K), enquanto a amostra com 3% de Er apresentou a maior sensibilidade absoluta ( $0,044 \text{ K}^{-1}$  a 420 K), confirmando o potencial do  $\text{LiBaPO}_4:\text{Er},\text{Yb}$  como sensor óptico luminescente baseado em conversão ascendente.

Dessa forma, os resultados obtidos indicam que o material estudado possui propriedades estruturais e ópticas favoráveis à sua aplicação em dispositivos sensores de temperatura ópticos, apresentando boa resposta térmica, estabilidade estrutural e eficiência luminescente. A combinação das técnicas de síntese, caracterização estrutural e espectroscopia de fotoluminescência demonstrou-se eficaz na compreensão do comportamento do sistema  $\text{LiBaPO}_4:\text{Er},\text{Yb}$ , contribuindo para o avanço na aplicação de materiais luminescentes em termometria sem contato.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHEN, W., GAO, H., CHEN, Qi, GENG, X., MA, B. Upconversion fluorescent  $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  phosphors with applications in temperature measurement and anti-counterfeiting. **Ceramics International**, vol. 50, p. 23256–23263, 2024.
- [2] XIE, T., LEI, R., WANG, J. e et. al. Multi-functionalities of photoluminescence, X-ray excited luminescence and optical temperature sensing in  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 905, P. 164226, 2022
- [3] GUO, J. et al. A multi-mode optical thermometry based on the up-conversion  $\text{La}_2\text{MgGeO}_6: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  phosphor. **Journal of Luminescence**. v. 266, p. 120331, 2024.
- [4] ZHANG, J., ZHANG, Y., JIANG, X. Investigations on upconversion luminescence of  $\text{K}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2: \text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  phosphors for optical temperature sensing. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 748, p. 438-445, 2018.
- [5] CHEN, Y., CHEN, G.H., LIU, X.Y., YANG, T. Enhanced up-conversion luminescence and optical thermometry characteristics of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped transparent phosphate glass-ceramics, **Journal of Luminescence**, vol. 195, p. 314–320, 2018.
- [6] FENG, Z., LIN, L., WANG Z., ZHENG, Z. Highly efficient and wide range low temperature sensing of upconversion luminescence of  $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}$  nanoparticles: Effects of concentration of active or sensitive ions, excitation power and particle size on temperature sensing sensitivity. **Optics Communications**. vol. 491. p. 126942. 2021.
- [7] HORA, D. A., SILVA, A. J. S., NASCIMENTO, P. A. M., SAMPAIO, D. V., MOULTON, B. J.A. , SILVA, R. S., REZENDE, M. V. dos S. Effect of the amounts of  $\text{Li}^+$  additive on the luminescence properties of  $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}$  phosphor. **optical materials**, vol. 89, p. 329-333, 2019.
- [8] KIM, Sung-Chul, KIM, J., LEE, H. E., KANG B. J., ROTERMUND, F., KIM, Seung-Joo. The crystal structure and phase transitions of  $\text{LiBaPO}_4$ . **Solid State Science**, vol. 83, p. 76-81, 2018.
- [9] CHEN, Y., WANG, J., ZHANG, M., ZENG, Q. Light conversion material:  $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$  suitable for solar cell. **RSC Advance** , vol. 7, p. 21221–21225, 2017.
- [10] CHENG, X., DONG, X., PENG, K., ZHANG, H., SU, Y., JIANG, L. Upconversion Luminescence and Optical Temperature-Sensing Properties of  $\text{LaNbO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  Phosphors, **ELECTRONIC MATERIALS**, Vol. 49, No. 1, p. 518-523, 2020.

- [11] CIRIC, A.; GAVRILOVIC, T.; DRAMICANIN, M.D. Luminescence Intensity Ratio Thermometry with Er<sup>3+</sup>: Performance Overview. **Crystals**, v. 11, p. 189, 2021.
- [12] LIU, X. , MEI, B., TAN, G. Investigation of the sensitization effect of Yb<sup>3+</sup> in Yb, Er co-doped Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F transparent ceramics: From single-band red upconversion to temperature sensing behavior, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 44, p. 7855–7866, 2024.
- [13] HENCH, L. L. and WEST, J. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, Vol. 90, N<sup>o</sup>. 1, pag 30-72, 1990.
- [14] TAVARES, F. J.R. et. al. Investigation of X-ray excited optical luminescence properties of Er, Nd-doped YVO<sub>4</sub> phosphors using a hard X-ray beam. **Optical Materials: X**, vol. 21, p. 100294, 2024.
- [15] OLIVEIRA, M. S.C. de et al. Red emission enhancement in YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticle by changing the complexing agent in modified sol-gel route. **Optical Materials**. Vol. 138, pag. 113741, 2023.
- [16] WU, Z.C. et al. Nanosized LiSrPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor with blue-emission synthesized by the sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*. V. 103, p. 415–418, (2007).
- [17] MILADI, L., OUESLATI, A., BEN GZAIEL, M. and GARGOURI, M. Dielectric relaxation and conduction mechanism of NaMgPO<sub>4</sub> compound. **JOURNAL OF ADVANCED DIELECTRICS**. Vol. 12, No. 3, 2150032 (10 pages), (2022)
- [18] NASCIMENTO, Patresio Alexandro Miranda do. Influência das condições de síntese do LiSrPO<sub>4</sub> dopado com íons lantanídeos trivalentes nas propriedades ópticas. Dissertação de Mestrado - Núcleo de Pós-graduação em Física, **UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**, São Cristóvão, SE, 2017.
- [19] SILVA, A. J. S. Efeitos ocasionados pela de ciência e excesso de Lítio nas propriedades estruturais e ópticas do composto LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> dopado com Cério, Európio ou Térbio. Dissertação de mestrado - Núcleo de Pós-graduação em Física, **Universidade Federal de Sergipe**, São Cristóvão-SE, 2017.
- [20] SOUZA, Lucélia Celes. Estudos das propriedades ópticas e estruturais dos vidros borosilicatos dopados com érbio e prata. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-graduação de Física. **Universidade Federal de Juiz de Fora**, Juiz de Fora, 2013.
- [21] BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**. V. 10, ed. 4 , p. 1285-1303, (2019)

- [22] XU, C. et al. ZnS enhancing the infrared emission of Er<sup>3+</sup> doped oxyfluorosulfide glasses with low hydroxyl content. **Journal of Non-Crystalline Solids**. Vol. 566, p. 120906, (2021)
- [23] RIGHINI, G. C and FERRARI, M. Photoluminescence of rare-earth-doped glasses. **RIVISTA DEL NUOVO CIMENTO**. Vol.28, N.12, (2005)
- [24] ALBERS, A. P. F. et al. A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. **Cerâmica**. v. 48, p. 34–37, (2002).
- [25] SANTOS, R. L. P. et al. Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 3, p. 145–150, (2011).
- [26] OTWINOWSKI, Z., MINOR, W. Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode. **Methods in Enzymology**, v. 276, p. 307–326, (1997).
- [27] ESTABLISHED, T. P., X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices. **Phys. Rev.** v. 127, n. 9. 1941.
- [28] ARAUJO, J. C. DE et al. Determinação dos parâmetros microestruturais de amostras de caulinitas usando o método de refinamento do perfil de difração de raios X. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 58, n. 4, p. 299–307, 2005.
- [29] ZHANG, Z. et al. Synthesis and luminescence properties of novel K<sub>2</sub>Sr(PO<sub>4</sub>):Dy<sup>3+</sup> phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 269, p. 32–35, 2015.
- [30] SILVA, Ariosvaldo J. Sousa. Otimização das propriedades luminescentes do LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> dopado com európio. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) – Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, **Universidade Federal de Sergipe**. São Cristóvão, SE, 2022.
- [31] RODRIGUES, A. D. G. e GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 34, n. 4, p. 4309, (2012)
- [32] LAURETO, E. et al. The photoluminescence technique applied to the investigation of structural imperfections in quantum wells of semiconducting. **Ciências Exatas e Tecnológica, Londrina**, v. 26, n. 1, p. 23-38, 2005.
- [33] JOSHI, A. and RASSKAZOV, I. L. Plasmon-enhanced downshifting and downconversion: Fundamentals and applications in photovoltaics. **Reviews in Physics**, v. 12, p. 100096, 2024.
- [34] AUZEL, F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 139–174, 2004.

- [35] DIMITRIEV Y. et al. History of sol-gel science and technology (Review), **Journal of the University of Chemical Technology and metallurgy**, v, 43, p, 181-192, 2008.
- [36] BRINKER C. J., SCHERER G. W. sol-gel Science The physics and chemistry of sol-gel processing, **Academic Press**, London, 1990.
- [37] SEGAL. D., Chemical synthesis of advanced ceramics materials Cambridge: **Cambridge University Press**. 1991
- [38] ZHAO, X. et al. A novel method to improve the morphology of Bi2212 film by PVA-assisted Pechini sol-gel method. **Materials Today Communications**. vol 36, pag. 106740, 2023.
- [39] VASCONCELOS, D. C. L. et al. Influence of process parameters on the morphological evolution and fractal dimension of sol-gel colloidal silica particles. **Materials Science and Engineering A**, v. 334, p. 53–58, 2002.
- [40] ZHANG, J. et al. Synthesis of nanometer  $Y_2O_3:Eu$  phosphor and its luminescence property. **Materials Science and Engineering A**, v. 334, p. 246–249, 2002.
- [41] SAHA, S. K., PATHAK, A. and PRAMANIK, P. “Low-temperature preparation of fine particles of mixed oxide systems,” **J. Mater. Sci. Lett.**, vol. 14, n. 1, p. 35–37, 1995.
- [42] Cbisurplus. Horiba Fluorolog 3 iHR320 Espectrógrafo de Imagem, s.d. disponível em: <Horiba Fluorolog 3 iHR320 Imaging Spectrograph>. Acesso em: 16 de maio de 2025.
- [43] KASHAEV, A A, et al. Electron-diffraction and x-ray diffraction study of rare earth metal oxides in thin films. **Sov. Phys. - Crystallogr. (Engl. Transl.)**, v. 20, no. 1, pp. 114-115, Jul. 1975.
- [44] SANTOS, R. D. S. e REZENDE, M. V. dos S. Eu doping and reduction into barium orthophosphates. **Optical Materials**, v. 58, p. 136-141, (2016).
- [45] SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Cryst. A**.32, p. 751, (1976).
- [46] ZHOU, H. et al. Effects of  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  concentrations on upconversion luminescence and thermal sensing characteristics of  $Sc_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$  phosphors. **Ceramics International**, v. 50, p. 1947–1955, (2024).
- [47] JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.
- [48] QUI, F., ZHAO, H., CAI, W., ZHANG, Z., and CAO, W. A precise Boltzmann distribution law for the fluorescence intensity ration of two thermally coupled levels. **Appl. Phys. Lett.**, v. 108, n. 24, p. 3-6, 2016.

- [49] HUANG, B. and et. al. Effects of  $\text{Er}^{3+}$  concentration on upconversion luminescence and temperature sensing properties in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystal. **Alloys and Compounds**. Vol. 853, p. 156970, 2021.
- [50] GEORGOBIANIA, A. N. and et. Al. A New Multifunctional Phosphor Based on Yttrium Oxysulfide., **Inorganic Materials**, Vol. 43, No. 10, pp. 1073–1079, 2007
- [51] SAHU, M. K., JAYASIMHADRI, M., HARANATH, D. Temperature-dependent photoluminescence and optical thermometry performance in  $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$  phosphors. **Solid State Sciences**, v. 131, p. 106956, (2022)
- [52] BORGES, F.H. et al.  $\text{Yb}^{3+}$  concentration influence on NIR and upconversion emission and temperature sensing properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  particles. **Journal of Luminescence**, v. 273, p. 120642, (2024).
- [53] ZHANG, G. et al. Up-conversion luminescence properties and temperature sensing of  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  doped silicate glass-ceramics. **Ceramics International**, v. 51, p. 2173–2183, (2025).
- [54] WANG, X., CHEN, S., XU, S., CHEN, L. Dual-mode optical thermometers and optical fiber temperature sensor based on  $\text{La}_2\text{MoO}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 280, p. 121096, (2025).
- [55] FENG, Z., LIN, L., WANG, Z., ZHENG, Z. NIR optical temperature sensing with efficiently relative sensitivity based on  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$  nanoparticles, **Journal of Luminescence**. Vol. 221, p. 117005, 2020.