



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

FRANCISCA JUSCIELE RIBEIRO TAVARES

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DOPANTE E DA TEMPERATURA DE
CALCINAÇÃO NA TERMOMETRIA LUMINESCENTE DO VANADATO DE ÍTRIO
(YVO₄) DOPADO COM ÍONS TERRAS RARAS (Er³⁺, Nd³⁺)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÃO CRISTÓVÃO - SE

2021

FRANCISCA JUSCIELE RIBEIRO TAVARES

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DOPANTE E DA TEMPERATURA DE
CALCINAÇÃO NA TERMOMETRIA LUMINESCENTE DO VANADATO DE ÍTRIO
(YVO₄) DOPADO COM ÍONS TERRAS RARAS (Er³⁺, Nd³⁺)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física, PPGFI,
da Universidade Federal de Sergipe, UFS,
como requisito parcial para obtenção do título
de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos
Santos Rezende

SÃO CRISTÓVÃO - SE

2021

Dedico este trabalho com todo carinho à
minha família, amigos e orientador, por terem
acreditado na minha capacidade.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Orientador Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende, pela paciência, confiança e atenção por ter me ajudado nesta fase da minha vida acadêmica, uma vez que dificuldades foram visíveis. Pois, além de ter realizado um trabalho complexo em plena pandemia, também fazia mais de sete anos de formada. Como ele mesmo havia dito: “Vai ser complicado, mas não impossível. Basta você se dedicar”. E foi o que fiz. Muito obrigada por confiar.

Deixo registrado o meu reconhecimento à minha família (João, Jucelina, Jucélia e Juciara), pois mesmo com toda dificuldade financeira, distanciamento geográfico me apoiaram, dando forças para não desistir e vencer esse desafio.

E um agradecimento especial, ao André Laia e ao Ariosvaldo, tive muita sorte de ter conhecido vocês e de ter trabalhado com os mesmos. Intelectuais que me ajudaram muito ao longo de boa parte da minha pesquisa. Aprendi muito com os dois. Ao professor Dr. Marcio Alencar, por ter contribuído com a disponibilidade do Laboratório de óptica da NUPEG na UFS, campus São Cristóvão e por ter contribuído diretamente com o processo de medição dos materiais com ideias que foram de importância significativa para as devidas análises.

Aos meus amigos Nilson, Ricardo e Emanuel por seus incentivos e contribuições intelectuais. A todos os meus colegas pelas trocas de conhecimento ao longo das disciplinas. E amigos, por me motivarem a não desistir diante de toda a dificuldade passada.

A Coordenação e a Secretaria do Curso, demais Órgãos e Profissionais da Universidade Federal de Sergipe, por toda a cooperação.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo apoio financeiro, um recurso fundamental aos pesquisadores.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram diretamente ou indiretamente para a minha realização profissional.

“O que fortalece é não dispersar! Quem resiste
e insiste no front quer ver novo horizonte se
levantar! ”

(Fernando Anitelli)

RESUMO

Nesta dissertação, foram investigados os efeitos da concentração dos dopantes e da temperatura de calcinação no vanadato de ítrio (YVO_4) dopado com Er^{3+} e Nd^{3+} . Para produzir as amostras foi utilizado o método sol-gel modificado. A caracterização estrutural foi feita através técnica de difração de raios X (DRX) e a caracterização óptica por medidas fotoluminescentes. Os resultados de DRX mostraram que o método utilizado foi bastante eficiente para a obtenção dos compostos desejados com fase única. Os materiais produzidos foram avaliados como termômetros luminescentes dentro das janelas biológicas I e II. Para a termometria luminescente, os espectros de emissão foram coletados em diferentes temperaturas, enquanto as amostras eram excitadas com laser CW, em 660 nm. As razões de intensidade de luminescência (LIR) entre as razões: 802/830, 802/1002 do $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$, 809/914 do $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ e 809/914, 809/1002 do $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ foram exploradas. Além disto, sensibilidades relativas também foram investigadas. Foram identificadas emissões das transições do neodímio em $\sim 810 \text{ nm}$ ($^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), $\sim 914 \text{ nm}$ ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), e $\sim 1065 \text{ nm}$ ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) e as do érbio $\sim 820 \text{ nm}$ ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e $\sim 975 \text{ nm}$ ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e novos esquemas LIR para níveis não acoplados termicamente foram avaliados. A influência da variação da temperatura de calcinação e a concentração de neodímio e de érbio na matriz hospedeira para o sensoriamento de temperatura foi investigada. Além disto, verificou-se que a sensibilidade relativa (S_r) de pares de níveis não acoplados termicamente pode estar associada a prováveis migrações de íons ou ao processo de relaxação cruzada, provocando assim uma S_r baixa no $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$. Em todos os casos com o $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$, foram obtidas boas sensibilidades e o material co-dopado com 0.5% Er^{3+} , 1% Nd^{3+} foi o que obteve melhor sensibilidade com o valor correspondente a $2.1\% \text{ K}^{-1}$. Os resultados obtidos indicam que os materiais investigados, bem como as metodologias propostas, são promissores para sensoriamento térmico e o aquecimento óptico de tecidos profundos.

Palavras-chaves: YVO_4 . Termometria Luminescente. Janelas Biológicas. Neodímio. Érbio.

ABSTRACT

In this dissertation, the effects of dopants concentration and calcination temperature on yttrium vanadate (YVO_4) doped with Er^{3+} and Nd^{3+} were investigated. To produce the samples, the modified sol-gel method was used. Structural characterization was performed using X-ray diffraction technique (XRD) and optical characterization by photoluminescence measurements. The XRD results showed that the method used was quite efficient to obtain the desired compounds with a single phase. The materials produced were evaluated as luminescent thermometers inside biological windows I and II. For luminescent thermometry, the emission spectra were collected at different temperatures, while the samples were excited with a CW laser at 660 nm. Luminescence intensity ratios (LIR) between the ratios: 802/830, 802/1002 of $\text{YVO}_4: \text{Er}^{3+}$, 809/914 of $\text{YVO}_4: \text{Nd}^{3+}$ and 809/914, 809/1002 of $\text{YVO}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ were explored. In addition, relative sensitivity was also investigated. Emissions from the transitions of neodymium at $\sim 810 \text{ nm}$ ($^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), $\sim 914 \text{ nm}$ ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), and $\sim 1065 \text{ nm}$ ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) and from erbium at $\sim 820 \text{ nm}$ ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) and $\sim 975 \text{ nm}$ ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) and new LIR schemes for thermally uncoupled levels were evaluated. The influence of calcination temperature variation and the concentration of neodymium and erbium in the host matrix for temperature sensing was investigated. Furthermore, it was found that the relative sensitivity (S_r) of pairs of thermally uncoupled levels may be associated with probable ion migrations or the cross-relaxation process, thus causing a low S_r in $\text{YVO}_4: \text{Er}^{3+}$. In all cases with $\text{YVO}_4: \text{Nd}^{3+}$, good sensitivities were obtained and the material co-doped with 0.5% Er^{3+} , 1% Nd^{3+} was the one that obtained the best sensitivity with the value corresponding to $2.1\% \text{ K}^{-1}$. The obtained results indicate that the investigated materials, as well as the proposed methodologies, are promising for thermal sensing and optical heating of deep tissues.

Keywords: YVO_4 . Luminescent Thermometry. Biological Windows. Neodymium. Erbium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Espectro eletromagnético.....	15
Figura 2 - Célula unitária do YVO_4	17
Figura 3 - Diagrama de níveis de energia do neodímio e do érbio para excitação em 660nm.....	21
Figura 4 - Processo de Transferência de Energia entre Sensibilizador e Aceitador: a) TE radiativa ressonante, b) TE não radiativa ressonante, c) TE por relaxação cruzada	24
Figura 5 - Processo de Transferência de Energia não ressonante: a) liberação de um fônon para rede, b) absorção de um fônon da rede	24
Figura 6 - Absorção de estado excitado: a) Absorção sequencial de dois fótons, b) Absorção simultânea de dois fótons.....	26
Figura 7 - Conversão ascendente por transferência de energia	27
Figura 8 - Conversão ascendente por relaxação cruzada.....	27
Figura 9 - Esquema ilustrativo da reflexão dos raios-X nos planos cristalinos.....	30
Figura 10- DRX do $\text{Y}_{1-x-q}\text{VO}_4:\text{Er}_x,\text{Nd}_q$ com temperature de calcinação de 1100°C.....	36
Figura 11- DRX do $\text{Y}_{1-x-q}\text{VO}_4:\text{Er}_x,\text{Nd}_q$ com temperature de calcinação de 1000°C.....	37
Figura 12 – Espectros de emissão dos cristais de: a) $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ e b) $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ e c) $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+},\text{Nd}^{3+}$, em diferentes temperatura e sob excitação de 660 nm.....	39
Figura 13 – Espectros de emissão dos cristais de YVO_4 : Puro; $\text{YVO}_4: 1\%\text{Er}^{3+}$; $\text{YVO}_4: 1\%\text{Nd}^{3+}$ e $\text{YVO}_4: 1\%\text{Er}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}$, com diferentes temperaturas de calcinação a) 1100°C, b) 1000°C e c) 900°C e sob excitação de 660nm.....	41
Figura 14 – Espectros de emissão dos cristais de YVO_4 co-dopado com $\text{Er}^{3+},\text{Nd}^{3+}$, nas figuras a), b) e c) variando a concentração dos dopantes, com temperatura de calcinação de 1100°C e sob excitação de 66nm.....	43
Figura 15 – Espectros de emissão dos cristais de a) $\text{YVO}_4: 1\%\text{Er}^{3+}$, temperatura de calcinação de 900°C, 1000°C e 1100°C, b) $\text{YVO}_4: 1\%\text{Nd}^{3+}$, temperatura de calcinação de 900°C, 1000°C e 1100°C e $\text{YVO}_4: 1\%\text{Er}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}$; temperatura de calcinação de 900°C, 1000°C e 1100°C e sob excitação de 660nm.....	45
Figura 16 – LIR das amostras de YVO_4 dopadas com Er^{3+} dopada com Nd^{3+} e as demais co-dopadas $\text{Er}^{3+},\text{Nd}^{3+}$, variando a temperatura de calcinação em 900°C, 1000°C e 1100°C com excitação em 660 nm para os níveis de energia desacoplados termicamente	49
Figura 17 – LIR das amostras de YVO_4 dopadas com Er^{3+} dopada com Nd^{3+} e as demais co-dopadas $\text{Er}^{3+},\text{Nd}^{3+}$, variando a temperatura de calcinação em 900°C, 1000°C e 1100°C com	

excitação em 660 nm para os níveis de energia acoplados termicamente	53
Figura 18 – Sensibilidade relativa das LIR analisadas das amostras de YVO ₄ dopadas com Er ³⁺ de a) a c), dopada com Nd ³⁺ de d) a f) e as demais co-dopadas Er ³⁺ ,Nd ³⁺ , variando a temperatura de calcinação em 900°C, 1000°C e 1100°C com excitação em 660 nm.....	57
Figura 19 – Reprodutibilidade das amostras de YVO ₄ dopadas com dopada com 1%Nd ³⁺ de a) a c) e as demais co-dopadas 1%Er ³⁺ ,1%Nd ³⁺ , variando a temperatura de calcinação em 900°C, 1000°C e 1100°C com excitação em 660 nm.....	62
Figura 20 – Intensidade de luminescência em função da potência de excitação para as amostras de YVO ₄ dopadas com 1% Nd ³⁺ ; 1% Er ³⁺ e co-dopadas com 1%Er ³⁺ ,1%Nd ³⁺ , respectivamente, medida em comprimentos de onda de excitação de 660 nm e temperatura de calcinação de 1100°C.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Configuração eletrônica dos íons Terras Raras (TR)	18
Tabela 2 - Detalhamento dos reagentes empregados no processo químico de produção das amostras de YVO ₄ dopadas e co-dopadas.....	28
Tabela 3 - Relação das amostras estudadas	35
Tabela 4 - Resumo dos parâmetros de ajuste e sensibilidade relativa.....	58
Tabela 5- Comparação do desempenho de diferentes dopantes na matriz de YVO ₄	60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Motivação.....	11
1.2	Objetivos	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	Luminescência.....	14
2.2	Vanadato de Ítrio (YVO ₄)	15
2.3	Terras Raras	17
2.3.1	Íons de Érbio e Neodímio.....	18
2.4	Transição Eletrônica.....	22
2.4.1	Transição radiativa	22
2.4.2	Transição não radiativa	22
2.5	Conversão Ascendente de Frequência (CAF) ou Upconversion.....	25
2.5.1	Absorção de Estado Excitado (ESA - Excited State Absorption)	25
2.5.2	Conversão Ascendente por Transferência de Energia (TE)	26
2.5.3	Conversão Ascendente por Relaxação Cruzada	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1	Síntese dos materiais	28
3.2	Caracterização estrutural e óptica.....	29
3.2.1	Difração de Raios X (DRX)	29
3.2.2	Termometria Luminescente.....	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1	Síntese	35
4.2	Difração de Raio-X (DRX)	35
4.3	Termometria luminescente	37
4.4	Influência da temperatura de calcinação e da concentração de dopante nos espectros luminescentes do YVO ₄	40
4.5	Razão de Intensidade Luminescente (LIR), Sensibilidade relativa (Sr), Reprodutibilidade e Intensidade de luminescência em função da potência de excitação para as amostras de YVO ₄	466
5	CONCLUSÕES	644
6	REFERÊNCIAS.....	666

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Nos últimos anos vários materiais dopados com elementos terras raras vêm sendo estudados devido às suas propriedades luminescentes. Isso acontece devido ao amplo conjunto de aplicações tecnológicas que eles oferecem, sendo alguns conhecidos no nosso dia a dia, como os que estão presentes em lâmpadas luminescentes, em tubos de televisão, eles também podem ser aplicados em equipamentos da medicina, indústrias, dispositivos científicos [1], em lasers, lâmpadas fluorescentes[2], dentre outros.

Sensores térmicos luminescentes estão ganhando atenção como sensores remotos de temperatura em tempo real devido à sua rápida resposta, alta resolução espacial, alta sensibilidade e baixa perturbação da temperatura da amostra durante as medições [3]. Além da possibilidade de sua aplicação no diagnóstico e tratamento de várias doenças, incluindo o câncer [4], ele pode ser aplicado como sensores óticos, em equipamentos odontológicos, amplificadores óticos, monitores multicoloridos e dispositivos de iluminação, corantes orgânicos, polímeros, pontos quânticos, nanoestruturas de carbono e micro/nanomateriais inorgânicos dopados com lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), concentradores luminescentes em painéis solares [5]. A razão de intensidade luminescente (LIR) é obtida calculando-se a razão entre as intensidades de emissões de luz associadas às transições eletrônicas de dois estados excitados, que podem ser acoplados termicamente ou não acoplados termicamente. As sondas baseadas nessa metodologia LIR tendem a exibir uma alta sensibilidade à temperatura em uma faixa de operação estreita, apresentar baixa toxicidade nos organismos vivos [3–5]. Grande número de fósforos dopados com terras raras foi demonstrado com sucesso como eficientes termômetros especialmente na faixa de temperatura biológica. A maioria dos termômetros de fluorescência de conversão ascendente e descendente dopados com Nd^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} ou Eu^{3+} baseados na razão de intensidade de luminescência, alguns outros artigos científicos são dedicados aos termômetros com base em outros parâmetros de luminescência dependentes da temperatura [3].

Esse trabalho estuda como a emissão na matriz hospedeira de YVO_4 dopado e co-dopado com TR^{3+} ($\text{TR}^{3+} = \text{Nd}$ e Er). YVO_4 é um hospedeiro bem conhecido para terras raras devido à forte absorção, alta transparência na faixa do visível, por ser um bom sensor de

temperatura, exibir excelentes propriedades ópticas, em especial para sistemas de conversão ascendente, por sua não higroscopicidade e por ter um sítio Y^{3+} de baixa simetria que pode ser substituído por lantanídeos sem distorcer a estrutura. O YVO_4 altamente cristalino é, portanto, considerado um hospedeiro ideal [3,5–7] .

O presente trabalho é composto por uma introdução (Capítulo 1), na qual relata um pouco do que motivou a realização dessa pesquisa e os objetivos desejados ao longo da mesma. No tópico 2, relata-se o estudo sobre a luminescência, os elementos terras raras (érbio e neodímio), o vanadato de ítrio, as transições eletrônicas que vão desde as transferências de energia até as conversões ascendentes relatados nas literaturas. Também são descritas; os materiais utilizados para a produção do YVO_4 , a rota de síntese, que se mostrou bem eficaz no que foi proposto e por ser uma rota menos complexa que muitas estudadas, e a metodologia no tópico 3. O tópico 4 resume os resultados e discussões, explorando as vantagens e desvantagens obtidas com as medidas fotoluminescentes, apresentando os espectros de emissão dos materiais dopados e co-dopados do YVO_4 : Er^{3+} , Nd^{3+} produzido com diferentes temperaturas de calcinação. E por fim, no tópico 5 a conclusão acompanhada do tópico 6 representada pelas referências bibliográficas.

1.2 Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é preparar e realizar caracterização estrutural e óptica do YVO_4 dopado e co-dopado com íons de terras raras (tais como Er^{3+} e Nd^{3+}) para aplicação da termometria luminescente e sua possível utilização como sensor térmico. Propondo um modelo físico que explique, baseado no conjunto de ideias presente na literatura, os fenômenos ocorridos desde o processo de síntese até as propriedades estudadas nos materiais.

Os objetivos específicos são:

- Sintetizar o vanadato de ítrio dopado e co-dopado com érbio e neodímio variando as concentrações dos dopantes, através da rota sol-gel, e variando a temperatura de calcinação.
- Caracterizar o material produzido quanto sua estrutura por meio da técnica DRX para verificar a formação de fase do vanadato de ítrio.

- Caracterizar todas as amostras quanto a termometria luminescente para avaliar a razão de intensidade luminescente.
- Calcular a sensibilidade relativa e a intensidade de luminescência em função da potência, além de mostrar que é possível realizar a reprodutibilidade das amostras sem que haja significativas variações.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Luminescência

Luminescência é um fenômeno de emissão de radiação eletromagnética por um material, estimulado por alguma forma de energia. Esse fenômeno ocorre quando um material é submetido a algum tipo de estímulo energético, fazendo com que alguns de seus elétrons, presentes em níveis de energia mais estáveis (em geral no estado fundamental), ganhem energia suficiente e venham ser promovidos para níveis mais altos, um estado excitado. Quando esses elétrons retornam ao seu estado fundamental ocorre o processo de emissão de radiação eletromagnética com energia correspondente a diferença entre os níveis excitado e fundamental. Esse processo é conhecido como luminescência [1]. Esse fenômeno não está condicionado unicamente pelo aumento da temperatura de algum material, pois tais fenômenos de emissão de radiação ocorrem por mecanismos diferentes da emissão de luz por corpos a altas temperaturas, processos conhecidos como incandescência. É comum restringir o termo “luz” apenas as emissões na faixa visível do espectro eletromagnético (400-700 nm), embora exista emissão de luz em outros comprimentos de onda, como mostra a figura 1. De maneira geral, os fenômenos de luminescência são classificados de acordo com o tipo de excitação que levou à formação do estado excitado [8]. Vários tipos de energias de excitação podem levar à emissão de luz, tais como: Fotoluminescência, Quimiluminescência, Bioluminescência, Cristaloluminescência, Eletroluminescência, Catodoluminescência, Termoluminescência, Triboluminescência, Radioluminescência [8,9], dentre outras. A fotoluminescência excitação e sua dependência com a temperatura são os fenômenos que serão estudados nesse trabalho.

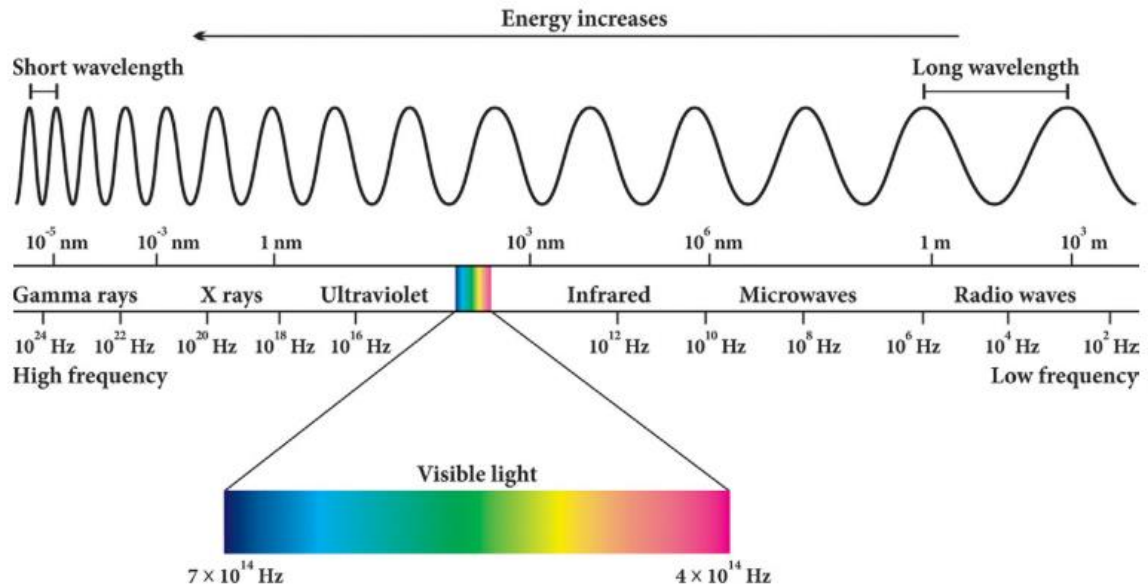


FIGURA 1: Espectro eletromagnético [9].

2.2 Vanadato de Ítrio (YVO₄)

A sua estrutura, o YVO₄ é um cristal tetragonal de zircão com simetria D_{4h} e os parâmetros da célula unitária são $a = b = 7,1183 \text{ \AA}$ e $c = 6,2893 \text{ \AA}$. Existe um sítio de ítrio na célula unitária D_{2d} local, que pode ser substituído por um íon de um dopante [10], mostrada na figura 2.

Os vanadatos à base de ítrio tem um bom desempenho e é considerada uma das matrizes hospedeiras mais promissoras na produção de fósforos de conversão ascendente de frequências devido à energia de fônon moderadamente baixa, com boas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas [11–13]. O vanadato de ítrio obtém bom resultado no desenvolvimento de laser de auto-Raman integrado [14]. Pode ser produzido com diferentes morfologias, tais como nanocristais equiaxiais, nanofusos, nanofios / nanotubos, nanofios, microdoughnuts, micropancakes, e explorados em diversas aplicações, como em tubos de raios catódicos, lâmpadas fluorescentes, cintiladores em sistemas de imagens médicas [15]. Complexas estruturas tridimensionais são produzidas a partir de cristalitos de YVO₄: TR através de rotas de síntese controladas por processamento de solução. O vanadato de ítrio tem um grande desenvolvimento em explorar suas aplicações em vários campos de estudos relacionados a exibição de cores [16,17]. Ele é um excelente hospedeiro para os dopantes terras raras nos quais

estão inclusos Nd, Er, Ho, Tm, Yb[18] e Eu (fósforo vermelho usado na televisão em cores, no tubo de raios catódicos e na lâmpada de mercúrio de alta pressão.) [17,19].

Baseado em pesquisas literárias com resultados espectroscópicos e de simulação teórica (modelo computacional da teoria do funcional de densidade de primeiro princípio (DFT)), nos últimos anos foi sugerido que o YVO_4 dopado com Er^{3+} ou Nd^{3+} são promissores na produção de lasers na faixa de 1,6 μm devido à seção de choque de emissão elevada, um curto tempo de vida e a uma absorção de estado excitado desprezível nos possíveis comprimentos de onda [11,13]. O vanadato de ítrio dopado com érbio é mais eficiente para aplicações de sensoriamento remoto, varredura e alcance, bem como para comunicações [20]. Os lasers de $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ são seguros para os olhos com bombeamento ressonante (em 1528nm e 1538 nm) e pouco estudado com respeito as transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Em alguns trabalhos mostram o uso do Yb^{3+} como co-dopante, sendo usado para alcançar o bombeamento eficiente com laser de diodo em (em 967nm ou 980nm) com transferência de energia subsequente para o Er^{3+} [21,22]. O $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ tem sido utilizado na produção de lasers de estado sólido, modo bloqueado, pulso amplificadores e tecnologia paramétrica óptica [23]. Fósforos de YVO_4 co-dopados com $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ e a composição química ideal de $\text{YVO}_4: \text{Er}^{3+}\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ é um excelente candidato para desenvolvimento de lasers e LEDs baseados em luz branca devido à sua emissão de upconversion branca eficiente do material [24].

Segundo Yu [25] et al., nanofios e nanotubos de $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ preparados por eletrofiação, são excelentes candidatos na produção de sensores ópticos de temperatura, como carregadores de drogas extras contra o câncer e em reparação de tecidos durante a marcação por fluorescência e em terapia fototérmica. Pós secos de $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ são empregados também em impressões digitais latentes com alto contraste e como concentradores de células solares [5].

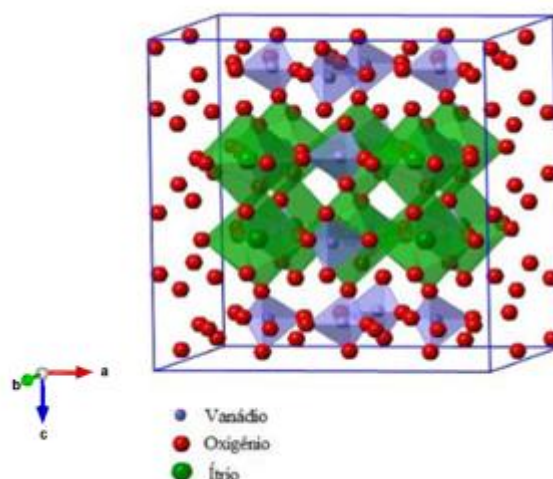


FIGURA 2 : Célula unitária do YVO_4 [6].

2.3 Terras Raras

Os metais terras raras englobam um grupo de 17 elementos químicos, nos quais estão inclusos o grupo dos lantanídeos que vai desde o Lantânio ($Z=57$) ao Lutécio (71), juntamente com os elementos químicos Ítrio ($Z=39$) e Escândio ($Z=21$). O termo terra rara não vem do fato de serem elementos raros de se encontrar na natureza, sabe-se que são abundantes na litosfera, e sim por serem óxidos (terras) de difícil separação, porque eles são encontrados misturados com outros elementos químicos[6,26–29]. Os primeiros elementos terras raras foram descobertos no século XVIII, por apresentarem propriedades físicas e químicas semelhantes a separação desses materiais na forma pura demandava muito trabalho, dificultando assim sua exploração científica e comercial. Em virtude disso desses elementos terras raras naturais foram conhecidos somente em 1907 [27].

As características físicas e químicas dos íons terras raras estão relacionadas as suas configurações eletrônicas baseadas no gás nobre Xenônio ($[\text{Xe}] 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$) com o preenchimento sequencial da camada $[\text{Xe}] 4f^n$, onde n vai de 0 à 14 do Lantânio ao Lutécio, exceto para os elementos Escândio (Sc) $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ e o Ítrio (Y) $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$. Contudo, todos formam cátions trivalentes, mas alguns também podem apresentar estado de oxidação divalentes ou tetravalentes como mostra a Tabela 2.1 a seguir.

Os lantanídeos possuem as camadas 4f incompletas, exceto os elementos Sc, La, Y, Lu e Yb que possuem suas camadas vazias ou completas [4,6,26,29–34].

TABELA 1- Configuração eletrônica dos íons Terras Raras (TR).

Elemeto	Átomo	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln^{2+}
La – Lantânio	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^0$		
Ce – Cério	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	$[\text{Xe}]$	
Pr – Praseodímio	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	
Nd – Neodímio	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$	$[\text{Xe}] 4f^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$
Pm – Promécio	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$		
Sm – Samário	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$		$[\text{Xe}] 4f^6$
Eu – Európio	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$		$[\text{Xe}] 4f^7$
Gd – Gadolínio	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$		
Tb – Térbio	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$	$[\text{Xe}] 4f^7$	
Dy – Disprósio	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^8$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
Ho – Hólmio	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$		
Er – Érbio	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$		
Tm – Túlio	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$		$[\text{Xe}] 4f^{13}$
Yb – Ítérbio	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$		$[\text{Xe}] 4f^{14}$
Lu – Lutécio	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$		
Y – Ítrio	$[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$	$[\text{Kr}]$		
Sc – Escândio	$[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$	$[\text{Ar}]$		

Os elementos terras raras por possuírem excelentes propriedades ópticas são amplamente aplicados como materiais luminescentes, na produção de laser, cintiladores, lâmpadas fluorescentes, etc [35]. Nesse trabalho, o íon de Neodímio (Nd^{3+}) e Érbio (Er^{3+}) foram utilizados como dopantes na matriz do Vanadato de Ítrio (YVO_4) devido as suas várias propriedades que serão descritas ao longo desse trabalho.

2.3.1 Íons de Érbio e Neodímio

2.3.1.1 Íon de Neodímio

O Neodímio (Nd) trivalente é bastante usado na tecnologia por apresentar propriedades ópticas e magnéticas. Foi o primeiro elemento terra rara usado na fabricação de laser de estado sólido. Muito conhecido, ele é usado nas matrizes de YVO_4 , YAG, YLF e vidros, e já foi

utilizado em mais de 100 matrizes de lasers diferentes. As aplicações de neodímio incluem lasers, bastante usado na medicina (lasers cirúrgicos não invasivos) [4], em processamento de material, perfuração, soldagem, na odontologia, em laser para promover fusão nuclear; na produção de ímãs permanentes [36] de neodímio-ferro-boro, utilizado em telas de tablets, telefones celulares, CD players portáteis, computadores e sistemas de som, além da indústria automotiva [37] e em ressonâncias magnéticas, dínamos, ímãs para levitação magnética, geradores eólicos [26]. Também é utilizado na produção de óculos de proteção para solda, de pedras de isqueiros, em tingimento e na coloração de vidro, nos quais alguns desses vidros são usados por astrônomos para calibrar dispositivos denominados espectrômetros e filtros de radiação infravermelha e outros [4,14,36–38].

A importância tecnológica do Nd^{3+} está associada a seu diagrama de níveis de energia que possui o nível 4f incompleto com apenas 3 elétrons, protegidos pela blindagem eletrostática das subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ e seu número atômico é 60 [4,35]. O Neodímio tem um grande número de bandas de absorção espaçadas e intensas entre as regiões UV e IR próximo. As principais emissões ocorrem nas transições entre: $^4F_{7/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (750 nm), $^4F_{5/2}, ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (800 nm), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (880 nm), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1060 nm), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1340 nm), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1800 nm) e suas principais bandas de absorção está entre: $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ (580 nm), $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$ (750 nm), $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$ (800 nm). Essas transições podem variar um pouco a depender da matriz hospedeira [4,14,35,38,39]. Algumas dessas bandas de emissões serão estudadas ao longo desse trabalho e apresentadas no Diagrama de níveis de energia a seguir (figura 2).

Ultimamente muitos pesquisadores têm estudado os materiais dopados com Nd^{3+} no intuito de produzir sensores de temperatura de tecidos profundos, devido à disposição de seus níveis ($^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$ e $^4F_{7/2}$) que proporcionam alta sensibilidade capaz de fornecer informações da temperatura local em determinados tratamentos de células tumorais. Suas aplicações biológicas estão sendo bastante utilizadas em tratamentos estéticos e procedimentos cirúrgicos, por estarem relacionadas as fortes bandas de absorção e emissão dentro das janelas de transparência biológica ou simplesmente janela biológica (JB), operando com excitação e emissão dentro da I (650 a 950 nm), II (1000 a 1350 nm) ou III (1550 a 1870 nm) JB [4,26].

2.3.1.2 Íon de Érbio

O érbio (Er) é um elemento terra rara da família dos lantanídeos de número atômico 68. Quando diluído em matrizes isolantes ou semicondutoras, adquire oxidação trivalente. As transições do Er^{3+} ocorrem na região do infravermelho próximo e na região do visível do espectro eletromagnético [4,40]. O Érbio possui a maior eficiência de emissão por conversão ascendente de frequência (frequency upconversion) [29]. As aplicações do Érbio são direcionadas a tecnologia nuclear, ligas metálicas, em peças de vidro decorativas, amplificador de fibra óptica, dispositivos de visão noturna, amplificadores ópticos usados em telecomunicações, lasers de estado sólido, também tem aplicação cirúrgica na medicina, odontologia, lasers para tratamentos dermatológicos, imagens biológicas, sensores de temperatura, em filtros fotográficos, em vidros para lentes e esmaltes para porcelana [4,29,32,36,37,39,40].

O Er^{3+} possui o nível 4f incompleto com 11 elétrons, protegidos pela blindagem eletrostática das subcamadas $5s^2$ e $5p^6$. Suas principais bandas de absorção estão relacionadas as transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1550 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (980 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (800 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ (660 nm) e $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ (525 nm), e suas emissão mais exploradas são $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1550 nm), $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (980 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (555 nm) e $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm) [4,32,39,40]. Assim como as bandas de transições de Neodímio, as de Érbio também podem variar a depender da matriz hospedeira. Serão apresentadas algumas bandas de emissões na figura a seguir (Figura 2).

Atualmente uma das transições do Érbio mais usada na produção de dispositivos em aplicação voltadas para a medicina é a $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ na região do infravermelho próximo, em 1550 nm localizada na terceira JB, permitindo uma penetração maior do laser in vivo, em relação ao visível, suprimindo assim a autofluorescência e espalhamento de luz de células vivas [26]. Os comprimentos de onda em 2800 nm e 1500 nm são interessantes para aplicações médicas (ideais para aplicações cirúrgicas devido à sua capacidade de fornecer energia térmica, sem acumular no tecido) e em telecomunicação respectivamente [36,39]. Nas aplicações de sensor óptico de temperatura, as transições mais interessantes são $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm) e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (555 nm) devido a sua alta sensibilidade a temperatura ambiente, pois estes níveis sofrem acoplamento térmico e sua separação de energia é de $\Delta E = 800 \text{ cm}^{-1}$ [4,29].

Na figura 3, representada pelo diagrama parcial de níveis de energia de algumas transições que povoam o nível $^4F_{9/2}$ do érbio e do neodímio é possível perceber que um fóton incidente de 660 nm excitam os íons dos mesmos, promovendo-os ao nível $^4F_{9/2}$,

respectivamente. A partir disso, os íons relaxam não radiativamente para os níveis de energia mais baixo do Er^{3+} : $^4I_{9/2}$ e $^4I_{11/2}$ e do Nd^{3+} : $^4F_{5/2}$ e $^4F_{3/2}$. Nestes níveis, o íon decai radiativamente para o estado fundamental, emitindo luz no infravermelho próximo. No caso do Nd^{3+} em uma das transições do nível $^4F_{3/2}$ (1065 nm) ele decai também radiativamente, mas não para o estado fundamental e sim para o nível $^4I_{11/2}$. Sendo que o estado fundamental do érbio e do neodímio são $^4I_{15/2}$ e $^4I_{9/2}$, respectivamente [4,41–43].

Segundo, Rocha e seus colaboradores [44] os relaxamentos dos íons de Nd^{3+} dos estados 4I_J ($J=15/2, 13/2$ e $11/2$) para o estado fundamental $^4I_{9/2}$ são realizados por transições não radiativas gerando calor. Essa dinâmica de relaxamento se complica quando a quantidade de dopante aumenta, proporcionando uma redução da distância entre os íons vizinhos e as interações $\text{Nd}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ são ativadas, levando ao surgimento de relaxação cruzada e migração de energia.

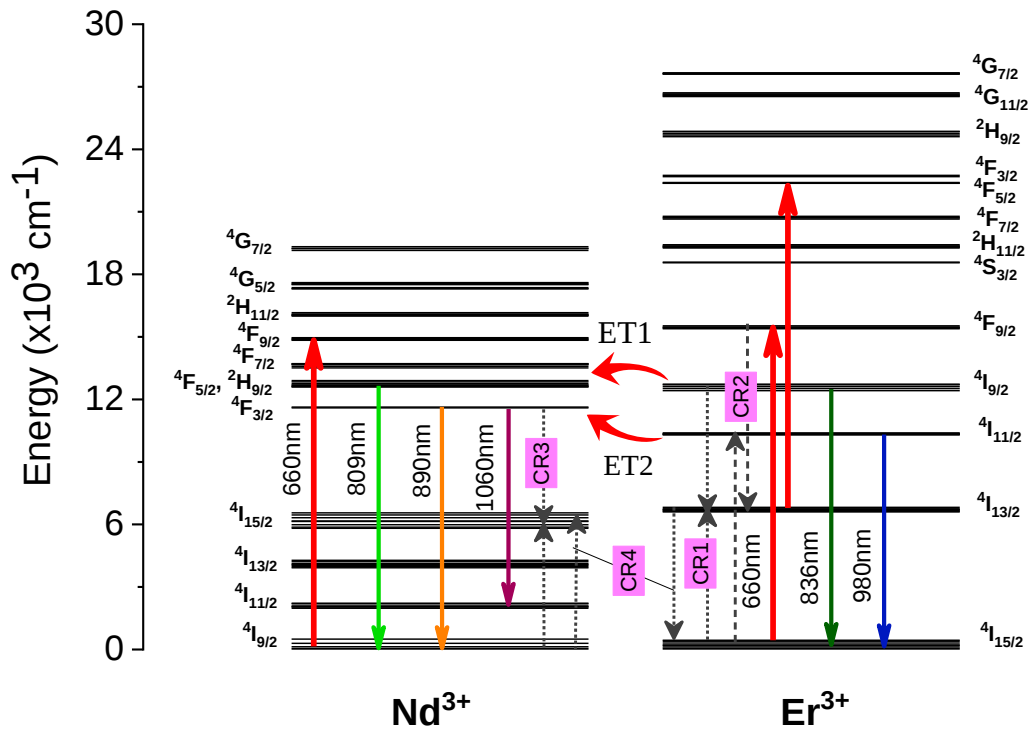


FIGURA 3: Diagrama de níveis de energia do neodímio e do érbio para excitação em 660nm. Níveis de energia adaptado [45].

2.4 Transição Eletrônica

A transição eletrônica ocorre quando os íons absorvem energia saindo do estado fundamental para algum estado excitado. Com isso, os íons podem retornar ao seu estado de menor energia por meio de dois processos. Esses processos são: Transição radiativa e/ou Transição não radiativa.

O tipo de transição dependerá da temperatura do meio, da matriz hospedeira e do diagrama de energia dos íons [6].

2.4.1 Transição radiativa

O processo de transição radiativa acontece quando os íons dos estados mais energéticos decaem para estados de menor energia, resultando na emissão de fótons de alta energia [7]. Os elétrons dos átomos podem realizar transições entre os níveis de estado mais excitado ao nível fundamental de forma espontânea ou estimulada por radiação eletromagnética. Para que os átomos no estado fundamental sejam promovidos ao estado excitado é necessário que ocorra um processo de absorção estimulado por radiação eletromagnética. Para cada átomo excitado, um fóton deve ser absorvido [46,47].

A emissão radiativa é mais provável acontecer quando ocorre o decaimento dos íons nos estados excitados para o estado fundamental. No entanto, existem vários mecanismos que atuam na perda de energia excedente após a incidência de radiação sobre o material, mas caso tenha uma taxa de decaimento radiativo alta a eficiência de emissão tende a ser alta no material [6].

2.4.2 Transição não radiativa

A transição não radiativa ocorre quando o íon decai para o estado fundamental por meio de emissão de fônons [6,7]. Essas transições são caracterizadas pela não ocorrência de absorção e nem de emissão de luz, provocando uma baixa luminescência e consequentemente uma redução do tempo de vida experimental [4,6]. Como consequências das interações entre os íons e a matriz hospedeira. Os íons podem transferir a energia em excesso para matriz hospedeira, provocando um aquecimento da matriz, ou a matriz transfere energia para os íons ou até mesmo ocorrer transferência de energia entre os próprios íons [2].

Os processos medidos por multifônons estão entre os mecanismos mais importantes para as transições não radiativas [2,4], pois eles são realizados com a excitação dos modos de vibração da rede hospedeira (fônons), como resultado da interação entre os íons e as vibrações da rede do material hospedeiro (acoplamento elétron-fônon). Na relaxação por multifônons quando o íon excitado decai para um nível de menor energia, libera fônons para a rede, elevando a temperatura do material. O processo inverso também ocorre, pois aumentando bastante a temperatura da rede hospedeira, haverá mais fônons disponíveis para os íons dopantes, podendo ser anulados, transferindo sua energia para promover o íon para um nível excitado mais energético [4].

2.4.2.1 Processos de transferências de energia (TE)

A transferência de energia é um processo na qual um íon sensibilizador (S) transfere energia para um o íon aceitador (A), podendo emitir ou não fótons. Ocorrendo interações diretas entre íons dopantes, estes sendo ou não da mesma espécie [4,14]. A TE pode ser classificada entre: TE radiativa e não radiativa ressonante, TE por relaxação cruzada e TE não ressonante (TE assistida por fônons).

A transferência de energia radiativa ressonante ocorre excitando o (S), levando os elétrons para um estado energético, o íon no seu estado excitado N_1 pode decair para o estado fundamental N_0 com a emissão de fótons, ocorrendo absorção destes fótons pelo (A) e levando-o do seu estado fundamental N_0 para o estado excitado N_1 , mostrado na figura a). Já a transferência não radiativa ressonante mostrado na figura b) ocorre da mesma forma que a mencionada anteriormente, exceto pelo fator de não haver emissão de fóton, ocorrendo uma interação eletromagnética destes íons, envolvendo simultaneamente, o decaimento do (S) e a excitação do (A).

No entanto, a taxa de transferência de energia depende da distância entre os íons, com o aumento da concentração do dopante pode aumentar a ocorrência desse processo, favorecendo o povoamento de alguns níveis e desfavorecendo outros. E com o aumento de temperatura pode haver o alargamento dos perfis de linha, aumentando a superposição e por consequência a taxa de transferência de energia ressonante [4].

O processo de TE por relaxação cruzada está ligado a extinção da luminescência (quenching) e a conversão ascendente de energia (CAE). Este processo ocorre entre íons idênticos e depende da distância média entre eles. Logo, a relaxação cruzada depende da concentração [4]. A figura c) mostra que o íon (S) no estado excitado N_2 interage com um íon

vizinho (A) que se encontra no estado fundamental N_0 . O primeiro íon transfere parte de sua energia para o segundo, levando ambos para um nível intermediário N_1 . Este processo reduz a população do nível excitado N_2 , diminuindo a luminescência.

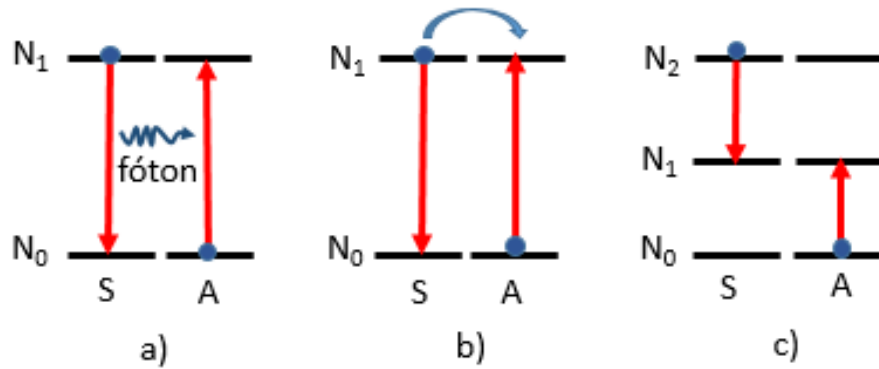


FIGURA 4: Processo de Transferência de Energia entre Sensibilizador e Aceitador: a) TE radiativa ressonante, b) TE não radiativa ressonante, c) TE por relaxação cruzada.

Em alguns casos o processo de TE é não ressonante com liberação ou absorção de fônons da rede, nas quais as energias de emissão e absorção dos íons sensibilizador e aceitador sejam diferentes, ainda é possível haver TE. Pois, os fônons são absorvidos (figura b)) ou liberados (figura a)) pelos íons aceitadores garantindo a conservação de energia do sistema. Dependendo da diferença de energia entre os níveis, vários fônons podem ser necessários para a realização da TE. Esse processo é denominado transferência de energia assistida por fônons.

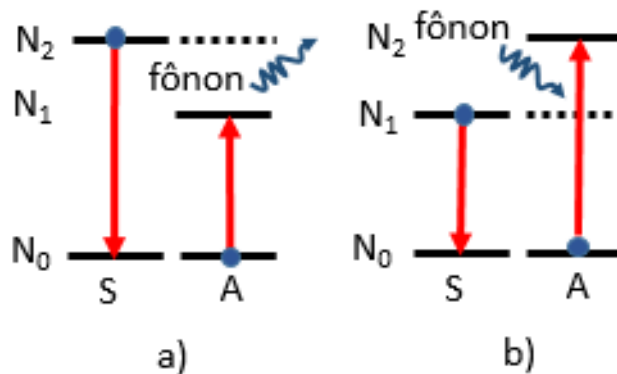


FIGURA 5: Processo de Transferência de Energia não ressonante: a) liberação de um fônon para rede, b) absorção de um fônon da rede.

2.5 Conversão Ascendente de Frequência (CAF) ou Upconversion

O mecanismo de conversão ascendente de frequência (CAF) ou upconversion é um processo óptico não linear também conhecido como emissão anti-Stokes, nele ocorre a absorção de dois ou mais fótons, através de estados de energia intermediários de longa vida, levando à emissão de radiação com maior energia (menor comprimento de onda) que a absorvida. CAF vem sendo bastante estudado nos últimos anos, principalmente em aplicações biológicas (rastreamento de células, imagens de animais de pequeno porte), no desenvolvimento de lasers de estado sólido de comprimento de onda curto, em terapias fotodinâmicas e fototérmicas, em sensores térmicos de temperatura e dispositivos ópticos para armazenamento e transmissão de dados [4,7,30,32].

Esse processo de CAF se dá pela interação da luz de grande comprimento de onda, quase sempre no infravermelho, com a matéria. Essa luz ao incidir sobre a amostra provoca interações atômicas, iônicas ou moleculares emitindo luz de comprimento de onda menor do que a luz incidente, obtendo assim, fótons mais energéticos [48]. Os principais mecanismos CAE são: Absorção sequencial de dois fótons, Absorção simultânea de dois fótons, transferência de energia e relaxação cruzada que serão estudados a seguir.

2.5.1 Absorção de Estado Excitado (ESA - Excited State Absorption)

O mecanismo de ação ESA é a absorção de um fóton de um estado menos excitado para um estado mais excitado de um íon, molécula ou átomo [32]. Este processo só ocorre após o elétron ter sido promovido previamente para um estado excitado de menor energia. A figura a) mostra que se estiverem reunidas as condições de ressonância, haverá uma absorção do primeiro fóton que se encontra no estado fundamental N_0 para o primeiro estado excitado N_1 . Esse estado, por sua vez, é de longa duração na qual permite que haja uma segunda absorção de fóton promovendo o íon do primeiro estado excitado N_1 para o segundo estado excitado N_2 . Esse mecanismo é denominado absorção sequencial de dois fótons [2,4,6,32]. Imediatamente, o íon decai do estado excitado N_2 para o estado fundamental N_0 produzindo a luminescência [6]. Já o mecanismo de absorção simultânea de dois fótons, representado pela figura b), ocorre quando um íon é excitado no estado fundamental N_0 , passando para um estado virtual intermediário por um curto tempo e em seguida indo para o estado excitado N_2 .

Logo em seguida o fóton é emitido provocando o decaimento do íon para o estado fundamental N_0 [2,4].

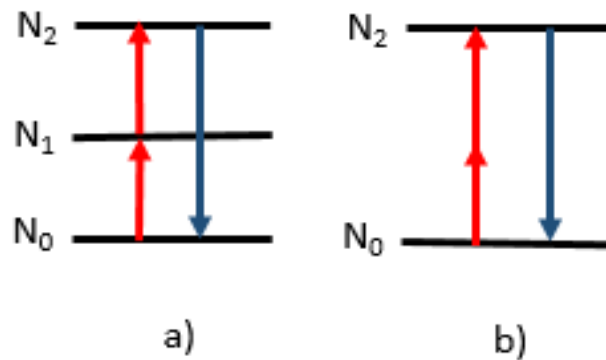


FIGURA 6: Absorção de estado excitado: a) Absorção sequencial de dois fótons, b) Absorção simultânea de dois fótons.

2.5.2 Conversão Ascendente por Transferência de Energia (TE)

O mecanismo upconversion por TE difere da ESA porque ele está associado à absorção de dois ou mais íons, sendo idênticos ou não, enquanto a ESA está associada a absorção de um único íon. Se as energias de excitação do sensibilizador (S) e do aceitador (A) são quase iguais e a distância entre eles é suficiente, a energia pode ser transferida de um íon para o outro. Se a transferência de energia é radiativa fótons são emitidos pelo íon sensibilizador e absorvidos pelos íons ativadores. No entanto, se a transferência for não radiativa, os íons S promoverão os íons A do seu estado fundamental N_0 para o estado excitado sem a emissão de fótons pelo sensibilizador, ou seja, um íon aceitador é levado para o estado excitado N_2 , passando pelo estado excitado intermediário N_1 , através de dois ou mais íons que se encontram em seus estados excitados N_1 . Podendo ou não haver participação de fônons [4,6,32].

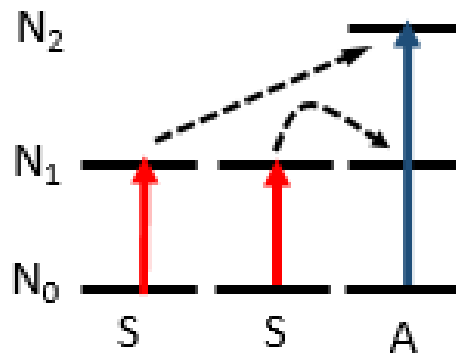


FIGURA 7: Conversão ascendente por transferência de energia.

2.5.3 Conversão Ascendente por Relaxação Cruzada

A conversão ascendente por relaxação cruzada (self-quenching) [32], ocorre entre íons idênticos, na qual esses íons (Sensibilizador e Aceitador), ambos atingindo simultaneamente o mesmo estado excitado N_1 ; o sensibilizador (S) relaxa decaindo para o estado fundamental (N_0) e transferindo sua energia para o íon aceitador (A). Com isso o íon (A) sai do nível excitado N_1 para o nível N_2 e em seguida decai para o estado N_0 , havendo ou não a participação de fônons. Como mostra a FIGURA [4,6,32].

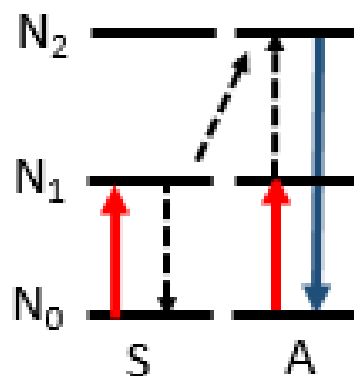


FIGURA 8: Conversão ascendente por relaxação cruzada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese dos materiais

Para a síntese dessas amostras de YVO_4 pura e dopada com Érbio, Neodímio e co-dopada com os mesmos, variando a concentração dos dopantes, foi usada a glicose como agente polimerizante. Neste trabalho, foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de Ítrio hexahidratado, nitrato de Érbio pentahidratado, nitrato de Neodímio hexahidratado, Meta-Vanadato de Amônia e glicose monohidratada. Para uma melhor compreensão, descrevemos os reagentes utilizados na produção na tabela 2.

TABELA 2: Detalhamento dos reagentes empregados no processo químico de produção das amostras de YVO_4 dopadas e co-dopadas.

	Fórmula Química	Pureza (%)	Massa Molar (g/mol)	Marca
Meta-vanadato de amônia	NH_4VO_3	99%	116,98	G-cec
Nitrato de Ítrio	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,8%	383,01	Sigma-Aldrich
Nitrato de Érbio	$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	99,9%	443,35	Sigma-Aldrich
Nitrato de Neodímio	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9%	438,35	Sigma-Aldrich
Glicose	$C_6H_{12}O_6$	$\geq 99,50\%$	180,16	Neon

A produção das amostras do material em estudo se deu através da rota sol-gel modificada que consiste em produzir o xerogel à temperatura e pressão ambiente, sendo utilizado, como agente polimérico a glicose. Foram produzidas amostras, pura e dopadas com as concentrações 0,5%, 1%, 2%, 3%, 5%, 10% e 20% de Er^{3+} e Nd^{3+} .

Após realizado o balanceamento para obter as massas de cada reagente, foram medidas em uma balança de precisão e, posteriormente, todas elas foram adicionadas, simultaneamente, em 20 ml de água destilada (o solvente). Esta etapa a solução encontra-se na fase sol. Para os cálculos estequiométricos das amostras co-dopadas, foi utilizada a seguinte regra: $Y_{1-x-q}VO_4:Er_xNd_q$, com x e q = 0,005, 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,10; 0,20. A solução composta pelos reagentes misturados com a água, entra na fase de formação das cadeias poliméricas. Essa solução é colocada sob agitação magnética em um Becker e este por sua vez é posto sobre uma

chapa aquecedora a uma temperatura de aproximadamente 150°C, com o objetivo de evaporar a água, onde ocorre a transição de sol para gel. Depois de aproximadamente 2 horas em processo de secagem, boa parte da água foi evaporada e a solução fica com uma viscosidade, uma textura gelatinosa. Ao fim dessa etapa dizemos que ocorreu a formação do gel.

Após a produção dos xerogéis, todas as amostras são dispostas em seus respectivos cadinhos e levadas ao forno para os devidos tratamentos térmicos. Na qual foi utilizado um forno de marca *VRC-LEXUS* sendo calcinadas a 900°C, 1000°C e 1100°C por 2 horas e em temperatura constante, com o objetivo de eliminar partes orgânicas presentes no precursor e assim formar a fase cristalina. A taxa de aquecimento utilizada pelo forno foi de 3°C por minuto para todos os casos. Após a retirada das amostras do forno, as mesmas foram maceradas com um pistilo (pilão) em um almofariz, ambos de ágata, para homogeneização dos grãos até obtermos pós uniformizados e em seguida guardadas em seus respectivos *ependorf*. Todas as amostras passaram pelo mesmo processo, variando apenas a concentração do ítrio e dos dopantes, ficando prontas para as devidas caracterizações.

3.2 Caracterização estrutural e óptica

As amostras produzidas por meio da rota de síntese acima descrita foram analisadas por meio das técnicas de Difração de Raios X e termometria luminescente (caracterização óptica), descritas nas subseções a seguir.

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Após a obtenção dos pós das amostras, medidas de DRX foram realizadas com o objetivo de analisar a fase cristalina formada. Essa é uma técnica que determina a caracterização estrutural das amostras. Todas as medidas foram realizadas utilizando o difratômetro *EMPYREAN SERIES 2* da *Panalytical*, configurado com geometria Bragg-Brentano, localizado no Laboratório de Materiais e Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe, campus Prof. Alberto Carvalho. O difratômetro possui um tubo de Cu com radiação $K\alpha$ (Cu) = 1,5419 Å e foi empregado usando uma corrente de 40mA e uma tensão de 40KV. Todas as medidas foram efetuadas com este difratômetro operando num intervalo 2θ de 20° a 80°, com um passo angular 2θ de 0,013°. Todas as medidas foram

realizadas em temperatura ambiente. Ao realizar as medidas, os resultados obtidos são gráficos da intensidade em função da posição angular 2θ . Com esses padrões foram feitas as análises qualitativas, uma comparação da posição dos picos entre os padrões experimental e teórico fornecido por *Emiraliiev et. al.* (ICSD: 002504). Foi utilizado os padrões encontrados no banco de dados cristalográficos ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*, para conferir a semelhança entre os difratogramas. O propósito desses procedimentos é identificar a formação da fase desejada e de possíveis fases espúrias que possam estar presentes no material.

A Difractometria de Raios X (DRX) é uma técnica baseada na interferência construtiva e destrutiva dos raios X após a interação dos mesmo com os átomos. Os materiais cristalinos são formados por átomos dispostos de forma periódica e regularmente espaçados, atuando como centros de espalhamento de raios X, ou seja, possuindo a mesma distância média um do outro, isso permite a identificação de planos paralelos espaçados entre si por uma distância média que pode ser representada pela letra “d” como mostra a figura abaixo [35,49].

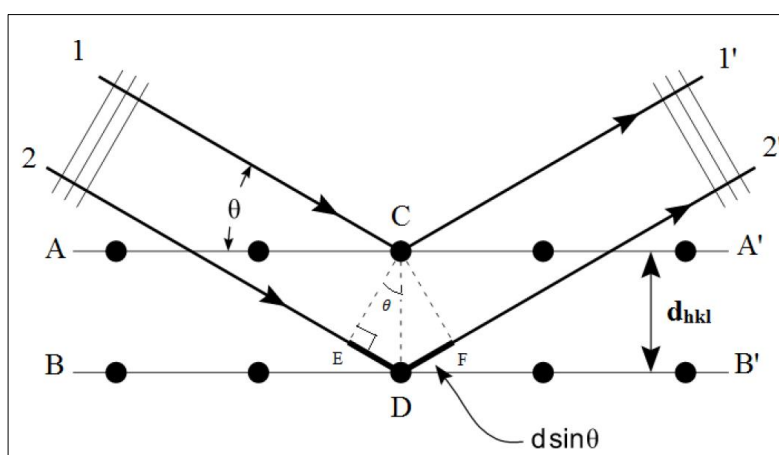


FIGURA 9: Esquema ilustrativo da reflexão dos raios-X nos planos cristalinos [49].

Os planos cristalinos transmitem uma parte dos raios X e refletem a outra. Quando a parte dos raios que são refletidos têm ângulo de incidência θ_1 igual ao ângulo de reflexão θ_2 então haverá interferência. A interferência construtiva se dá quando a diferença entre os caminhos percorridos pelos raios X for igual a um número inteiro n (formando os picos no padrão de difração) multiplicado pelo comprimento de onda λ desses raios, ou seja, $n \cdot \lambda$. Pode-se calcular a diferença do caminho percorrido pelos dois raios de acordo com a equação, sendo esse igual a $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$, de modo que, o que permite chegar a:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

Equação 1

Conhecida como Equação de Bragg [50]. Onde, θ é o ângulo de incidência dos raios nos cristais, d é a distância entre os planos, λ é o comprimento de onda do raio X e n é o número inteiro de ordem de interferência.

3.2.2 Termometria Luminescente

Os espectros de emissão das amostras foram obtidos usando o laser de diodo CW com comprimento de onda de emissão de 660nm como fonte de excitação. As amostras (em pó) foram colocadas em um porta amostra de alumínio, ocupando uma área circular com diâmetro de aproximadamente 4 mm, esse porta amostra por sua vez estava coberto por uma caixa preta para evitar interferência de luz externa, havendo interferência apenas do laser sobre a amostra. Esse porta amostra por sua vez foi colocado sob uma chapa aquecedora com temperatura controlada (de 293 K a 373 K) e monitoradas por um termopar (com resolução de 1 K) colocado a 2 mm de distância da amostra. O feixe laser foi focado na superfície da amostra em um ângulo de $\sim 60^\circ$ com uma lente de 10 cm de distância focal, colocada a 8,5 cm da superfície da amostra. A luminescência normal à superfície da amostra foi coletada por um conjunto de lentes e acoplada a uma fibra óptica conectada a um espectrômetro Maya2000-Pro. Quando as amostras foram excitadas com potência de 20 mW, dois filtros FGL710 (Thorlabs) foram utilizados para eliminar a luz difusa da fonte de excitação. Além disso, um espelho feito para refletir o comprimento de onda de 1064nm, quando colocado a 45° (NB07-K14 - Thorlabs), foi usado com uma inclinação de $\sim 50^\circ$ a fim de deslocar seu espectro de reflexão para comprimentos de onda mais curtos, atenuando, dessa forma, a banda de emissão em torno de 1100nm.

3.2.2.1 Razão de Intensidade Luminescente (LIR) e Sensibilidade relativa (Sr)

A termometria luminescente está baseada na resposta de intensidade de emissão de materiais dopados com RE^{3+} [4,51], pois eles têm linhas de emissão nítidas e uma ampla região de estudo, desde regiões espectrais ultravioleta (UV) até infravermelho próximo (NIR) [51]. Vários materiais vêm sendo usado para a termometria luminescente desde corantes orgânicos, polímeros, pontos quânticos, nanoestruturas de carbono à materiais inorgânicos dopados com

RE³⁺. Desses materiais qualquer característica extraída do espectro luminescente que apresenta dependência com a variação de temperatura pode ser usado como parâmetro termométrico na produção de termômetros luminescentes: intensidade(razão de intensidade), posição de pico(deslocamento de linha), tempo de vida, polarização e forma de banda(alargamento da banda) [4], [52].

A razão de intensidade luminescente (LIR) é um método de leitura de temperatura de termometria luminescente que não é afetada pelas flutuações na potência de excitação e é definido como a razão de duas bandas de emissões que variam com a temperatura, de modo a se encontrarem em quase-equilíbrio-térmico, acoplados termicamente, pois o nível de energia mais alto pode ser efetivamente povoado pela energia térmica. Nesta condição, os níveis energéticos obedecerão à distribuição de Maxwell- Boltzmann [4,47,51]. Dada pela equação a seguir.

$$LIR = \frac{I_2}{I_1} = C \times \frac{N_2}{N_1} = C \times \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right], \text{ com } C = \frac{h\nu_{20}A_{20}g_2}{h\nu_{10}A_{10}g_1}.$$

Equação 2

Sendo o nível excitado mais energético (N₂) e o menos energético (N₁), intensidade de luminescência (I_i), (hν_{i0}) a energia dos fótons associados a transição entre o nível i e o estado final (0), (A_{i0}) a probabilidade de emissão e (g_i = 2J+1) a degenerescência do nível.

Com o aumento da temperatura mais fônons estarão disponíveis, facilitando a migração de íons do nível populacional menos energético para o mais energético, dessa forma o gráfico projeta uma curva ascendente da LIR em função da temperatura e é representado por uma exponencial simples [2,4,47,53,54]. Outra forma é obtendo o logaritmo natural da equação 2, tendo como resultado a equação 3 e um gráfico que descreverá uma reta decrescente.

$$\ln LIR = a + \frac{b}{T}, \text{ onde } a = \ln C \text{ e } b = -\frac{\Delta E}{k}.$$

Equação 3

Em algumas situações, as bandas de emissão são bastante largas em relação a distância energética entre os níveis emissores, provocando uma superposição entre as bandas. Dessa forma a equação 2 precisa ser modificada e as intensidades registradas pelos detectores na equação 2 passará a ser representada da seguinte maneira.

$$\begin{aligned} I_2 (\text{detectado}) &= n_2 I_2 + m_1 I_1, \\ I_1 (\text{detectado}) &= n_1 I_1 + m_2 I_2. \end{aligned}$$

Equação 4

Substituindo a equação 2 na equação 4 e considerando $m_2=0$, devido a temperatura ser próximo a ambiente e o nível mais energético ser considerado de menor intensidade que o nível menos energético. Tem-se:

$$LIR = \left(\frac{n_2}{n_1}\right) C \times \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right] + \left(\frac{m_1}{n_1}\right) = B \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right] + y_0.$$

Equação 5

Outros casos, nos quais apenas uma pequena faixa de temperatura é analisada, o valor de ΔE existente é pequeno, ocorre superposição das bandas de emissão ou há a contribuição de outros níveis vizinhos no processo de luminescência, a dependência exponencial da LIR em função da temperatura pode ser aproximada por uma reta. Logo, a equação para a LIR pode ser expressa da seguinte forma:

$$LIR = LIR' = a' + b'T$$

Equação 6

Para avaliarmos a performance de um sensor de temperatura, algumas figuras de mérito são utilizadas. Uma destas é a sensibilidade absoluta (S_a), que indica a taxa com a qual a LIR varia em função da temperatura [4,47,53]

$$S_a = \frac{\partial LIR}{\partial T}.$$

Equação 7

Outra figura de mérito de performance é a sensibilidade relativa (S_r), definida como a razão entre a taxa de variação da LIR em função da temperatura, e o valor da LIR dada por

$$S_r = \frac{1}{LIR} \frac{\partial LIR}{\partial T}.$$

Equação 8

Considerando uma relação linear entre a LIR e a temperatura, como indicado na equação 6, obtemos as expressões para as sensibilidades relativa (S_r) e absoluta (S_a), como sendo [4],

$$S_r = \frac{b'}{a' + b'T} \text{ e } S_a = b'$$

Equação 9

Outro parâmetro que avalia a performance do sensor é a incerteza de temperatura (δT), definida como a menor mudança de temperatura que pode ser detectada no procedimento experimental [4]. Esse parâmetro é definido como

$$\delta T = \frac{1}{Sr} \frac{\delta LIR}{LIR},$$

Equação 10

onde

$$\frac{\delta LIR}{LIR} = \sqrt{\left(\frac{\delta Q_1}{Q_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta Q_2}{Q_2}\right)^2}.$$

Equação 11

Nesta equação, Q_1 e Q_2 são representados na LIR como sendo I_1 e I_2 . A quantidade $\frac{\delta LIR}{LIR}$, está relacionada a razão sinal-ruído do detector usado [4].

A repetibilidade é a figura de mérito que avalia a confiabilidade de um termômetro, verificando a variação obtida em repetidas medições, feitas em condições idênticas, ou seja, se o termômetro terá a mesma resposta sob o mesmo estímulo externo. Essa grandeza é definida como

$$R_{\%} = 1 - \frac{\max(|\Delta_M - \Delta_C|)}{\Delta_C} \times 100\%$$

Equação 12

onde, Δ_M é o parâmetro termométrico médio (extraído da curva de calibração) e Δ_C é o valor do parâmetro termométrico de cada ciclo [55].

A reprodutibilidade determina a variação nas medições do mesmo parâmetro termométrico realizadas sob condições modificadas, ou seja, isso é feito variando a posição iluminada ou realizando medições ao longo de um período de tempo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese

Na tabela a seguir encontra-se a relação das amostras estudadas e descritas em função das devidas concentrações nominais teórica dos átomos.

TABELA 3: Relação das amostras estudadas.

Concentração Nominal de Er^{3+}	Concentração Nominal de Nd^{3+}	$\text{Y}_{(\%)}\text{VO}_4 : (\%)\text{Er}^{3+}, (\%)\text{Nd}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : \text{XEr}^{3+}, \text{QNd}^{3+}$
X= 0,00	Q= 0,00	YVO_4	YVO_4
X= 0,01	Q= 0,00	$\text{Y}_{99}\text{VO}_4 : 1\text{Er}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : 0.01\text{Er}^{3+}$
X= 0,01	Q= 0,005	$\text{Y}_{98,5}\text{VO}_4 : 1\text{Er}^{3+}, 0,5\text{Nd}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : 0,01\text{Er}^{3+}, 0,005\text{Nd}^{3+}$
X= 0,01	Q= 0,01	$\text{Y}_{98}\text{VO}_4 : 1\text{Er}^{3+}, 1\text{Nd}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : 0,01\text{Er}^{3+}, 0,01\text{Nd}^{3+}$
X= 0,01	Q= 0,02	$\text{Y}_{97}\text{VO}_4 : 1\text{Er}^{3+}, 2\text{Nd}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : 0,01\text{Er}^{3+}, 0,02\text{Nd}^{3+}$
X= 0,01	Q= 0,03	$\text{Y}_{96}\text{VO}_4 : 1\text{Er}^{3+}, 3\text{Nd}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : 0,01\text{Er}^{3+}, 0,03\text{Nd}^{3+}$
X= 0,01	Q= 0,05	$\text{Y}_{94}\text{VO}_4 : 1\text{Er}^{3+}, 5\text{Nd}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : 0,01\text{Er}^{3+}, 0,05\text{Nd}^{3+}$
X= 0,00	Q= 0,01	$\text{Y}_{99}\text{VO}_4 : 1\text{Nd}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : 0,01\text{Nd}^{3+}$
X= 0,005	Q= 0,01	$\text{Y}_{98,5}\text{VO}_4 : 0,5\text{Er}^{3+}, 1\text{Nd}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : 0,005\text{Er}^{3+}, 0,01\text{Nd}^{3+}$
X= 0,02	Q= 0,01	$\text{Y}_{97}\text{VO}_4 : 2\text{Er}^{3+}, 1\text{Nd}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : 0,02\text{Er}^{3+}, 0,01\text{Nd}^{3+}$
X= 0,03	Q= 0,01	$\text{Y}_{96}\text{VO}_4 : 3\text{Er}^{3+}, 1\text{Nd}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : 0,03\text{Er}^{3+}, 0,01\text{Nd}^{3+}$
X= 0,05	Q= 0,01	$\text{Y}_{94}\text{VO}_4 : 5\text{Er}^{3+}, 1\text{Nd}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : 0,05\text{Er}^{3+}, 0,01\text{Nd}^{3+}$
X= 0,10	Q= 0,005	$\text{Y}_{89,5}\text{VO}_4 : 10\text{Er}^{3+}, 0,5\text{Nd}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : 0,10\text{Er}^{3+}, 0,005\text{Nd}^{3+}$
X= 0,20	Q= 0,005	$\text{Y}_{79,5}\text{VO}_4 : 20\text{Er}^{3+}, 0,5\text{Nd}^{3+}$	$\text{YVO}_4 : 0,20\text{Er}^{3+}, 0,005\text{Nd}^{3+}$

Fonte: Própria (2021)

4.2 Difração de Raio-X (DRX)

Para caracterizar a estrutura dos cristais de $\text{Y}_{1-x-q}\text{VO}_4 : \text{Er}_{x_{\text{Nd}_q}}$, identificando suas fases, ou seja, o arranjo dos átomos no material, bem como obter outras informações relevantes, foram realizadas medidas de DRX. Os padrões de DRX das amostras são apresentados no gráfico 1 e 2 com todos os picos permitidos para a estrutura Tetragonal, grupo espacial D_{4h}

(I_0/amd) indexados de acordo com a base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas, (ICSD, do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*) sob código de registro N°002504.

Os picos obtidos nos difratogramas são correspondentes às famílias dos planos cristalinos: {101}, {200}, {112}, {220}, {202}, {301}, {103}, {321}, {312}, {400}, {420}, {004}, {332}, {204}, {431}, {224} e {512} [6]. Inicialmente não foram observados picos referentes a fases secundárias nas amostras, sendo um indicativo de que os átomos de érbio e neodímio foram incorporados com sucesso à matriz hospedeira de YVO_4 , ocupando os sítios de ítrio ou interstícios. Observou-se que todas as amostras, nas quais foram realizadas as medidas de difração (amostras puras, amostra dopadas com 1% e as amostras co-dopadas com 1% de érbio e neodímio), apresentaram picos intensos, bem definidos e com bom pareamento com o padrão da fase tetragonal do YVO_4 indicando alta cristalinidade representada no DRX nas figuras 10 e 11, independentemente da variação de temperatura de calcinação.

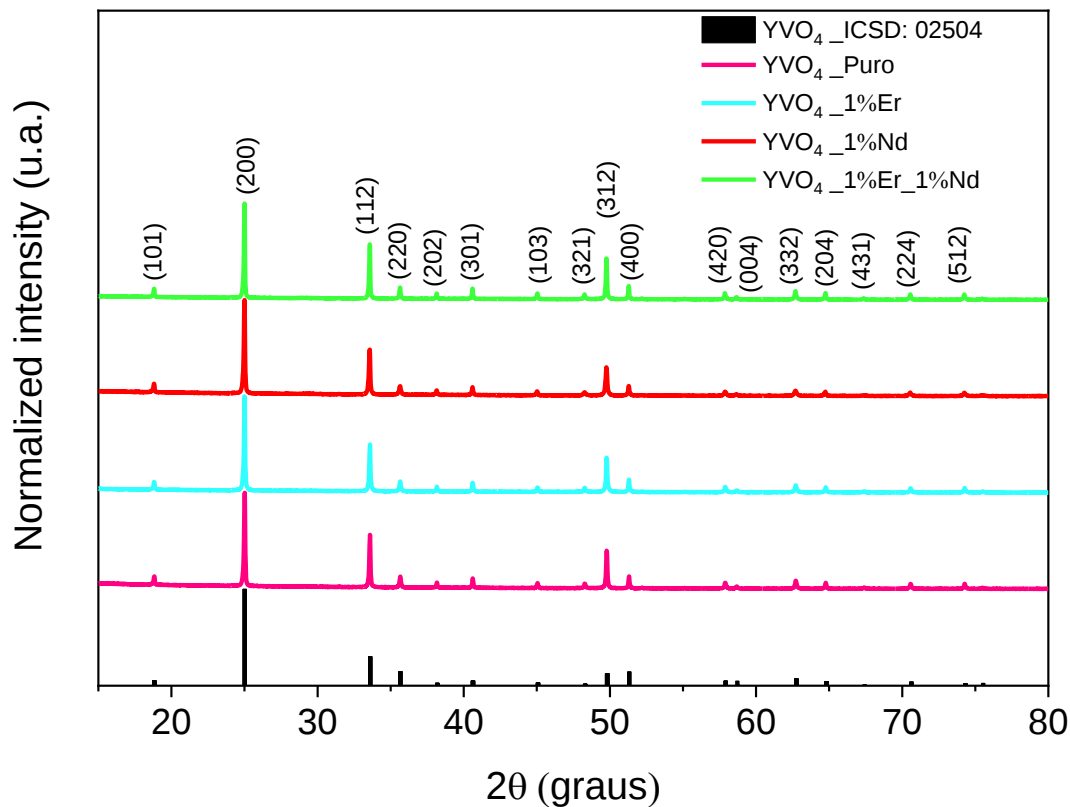


FIGURA 10: DRX do $\text{Y}_{1-x-q}\text{VO}_4:\text{Er}_x,\text{Nd}_q$ com temperature de calcinação de 1100°C.
Fonte: Própria (2021).

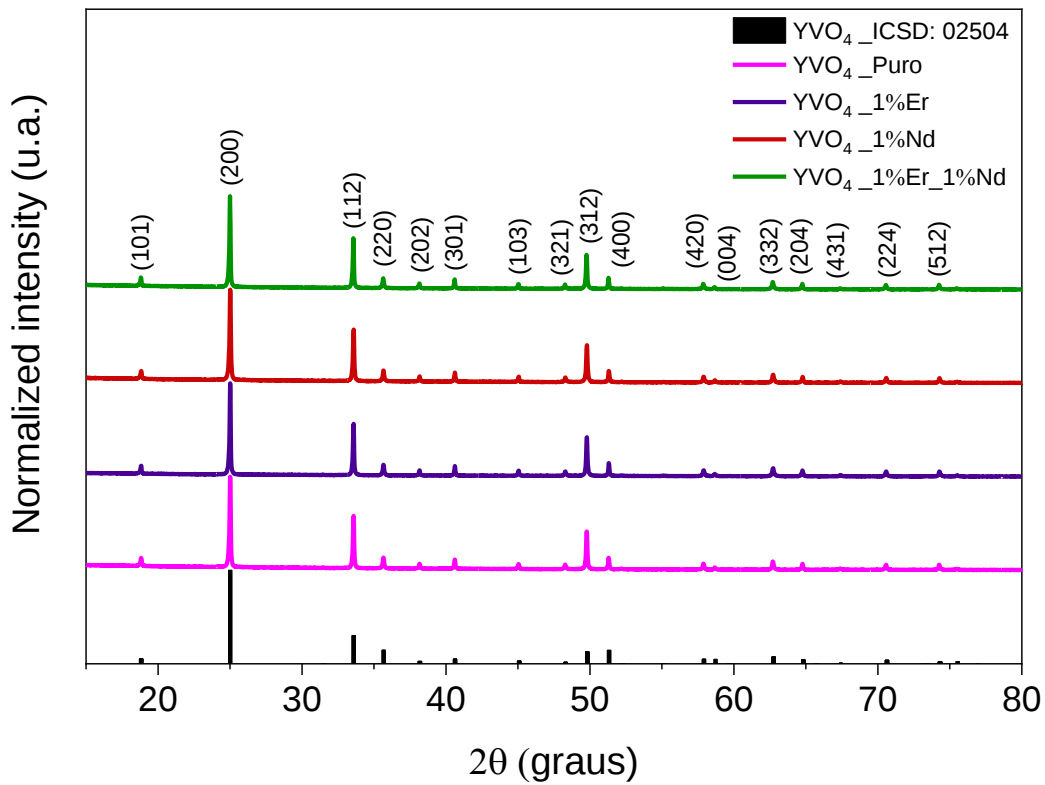


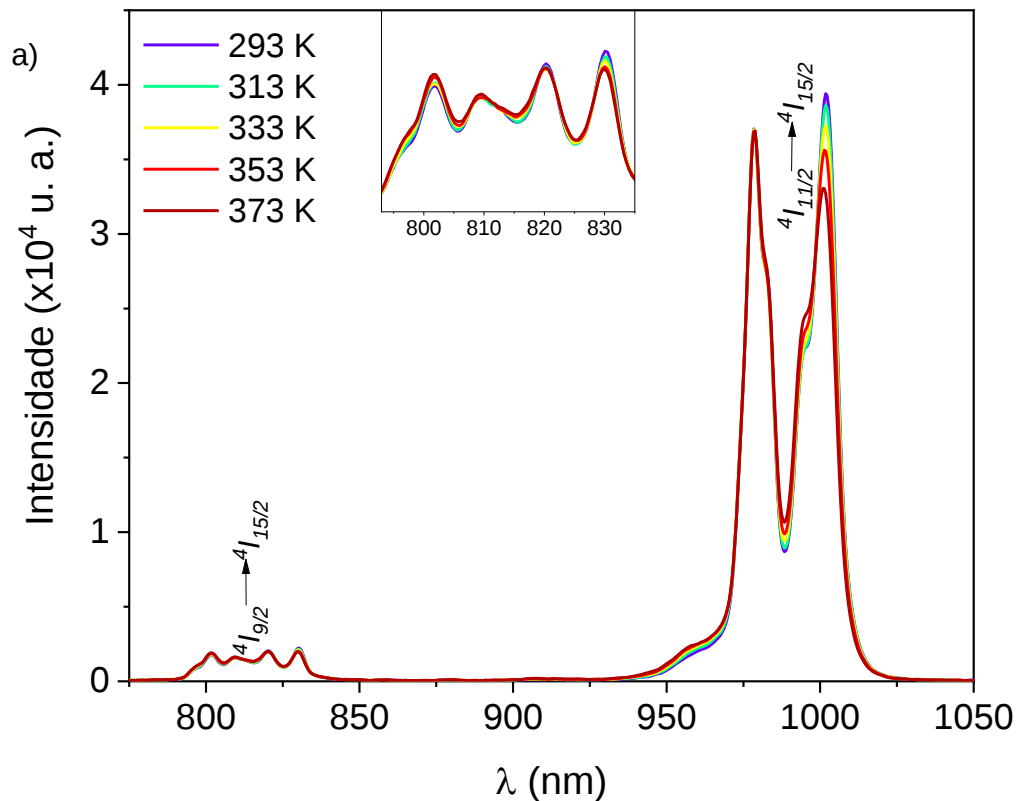
FIGURA 11: DRX do $Y_{1-x-q}VO_4:Er_x,Nd_q$ com temperature de calcinação de 1000°C.
Fonte: Própria (2021).

4.3 Termometria Luminescente

Na Fig. 12, é mostrada o espectro de emissão do YVO_4 dopado com 1% Er^{3+} , dopado com 1% Nd^{3+} e co-dopado com 1% Er^{3+} , 1% Nd^{3+} , calcinadas a 1100°C e medidos em cinco temperaturas diferentes. Os espectros foram normalizados em relação aos picos localizados em 1001 nm para o material dopado com érbio e o co-dopado, em 1065 nm para os dopados com neodímio e com temperatura de calcinação de 1100°C, como referência. As bandas apresentaram comportamentos distintos por serem provenientes de níveis energéticos diferentes. Na Figura 12 a, temos a amostra dopada com Er^{3+} excitada a 660 nm. Nela podemos ver que as intensidades das bandas de emissão associadas às transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~ 820 nm) e $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~ 975 nm) não apresentaram uma variação crescente na intensidade com o aumento da temperatura. Em torno da banda de 800 nm ela exibiu um leve aumento, seguido de uma redução de sua intensidade a partir de 820 nm. Na figura 12 b), temos a amostra dopada com Nd^{3+} . Nela podemos ver que as intensidades de luminescência associadas às transições $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (~ 810 nm), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (~ 914 nm), e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (~ 1065 nm) aumentaram

conforme a temperatura ambiente foi elevada. Já na figura 12 c), para a amostra co-dopada com Er^{3+} e Nd^{3+} é possível observar emissões na I-BW (luminescência associada as transições $^4F_{3/2}, ^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ do Nd^{3+} e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+}) e na II-BW (luminescência associada a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ do Nd^{3+}) [56], medidas para diferentes temperaturas. Verificamos também aumento das intensidades destas emissões com o aumento da temperatura a qual o material está submetido.

O aumento de todas as intensidades das bandas de emissão com a variação de temperatura dos materiais dopados com neodímio e co-dopados sugere que a excitação de Nd^{3+} ocorre devido a um processo de absorção de fótons assistida por fônons. Devido ao acoplamento térmico (as diferenças de energia entre todos os pares de linhas utilizados para sensoriamento de temperatura são todas inferiores a 2000 cm^{-1} , caso seja superior a esse valor define-se como desacoplamento térmico ou não acoplamento térmico [2]) entre os níveis de emissão, um aumento adicional da temperatura favorece o incremento de populações de níveis mais energéticos, o que causa a diminuição da intensidade de emissão de $^4F_{3/2}$.



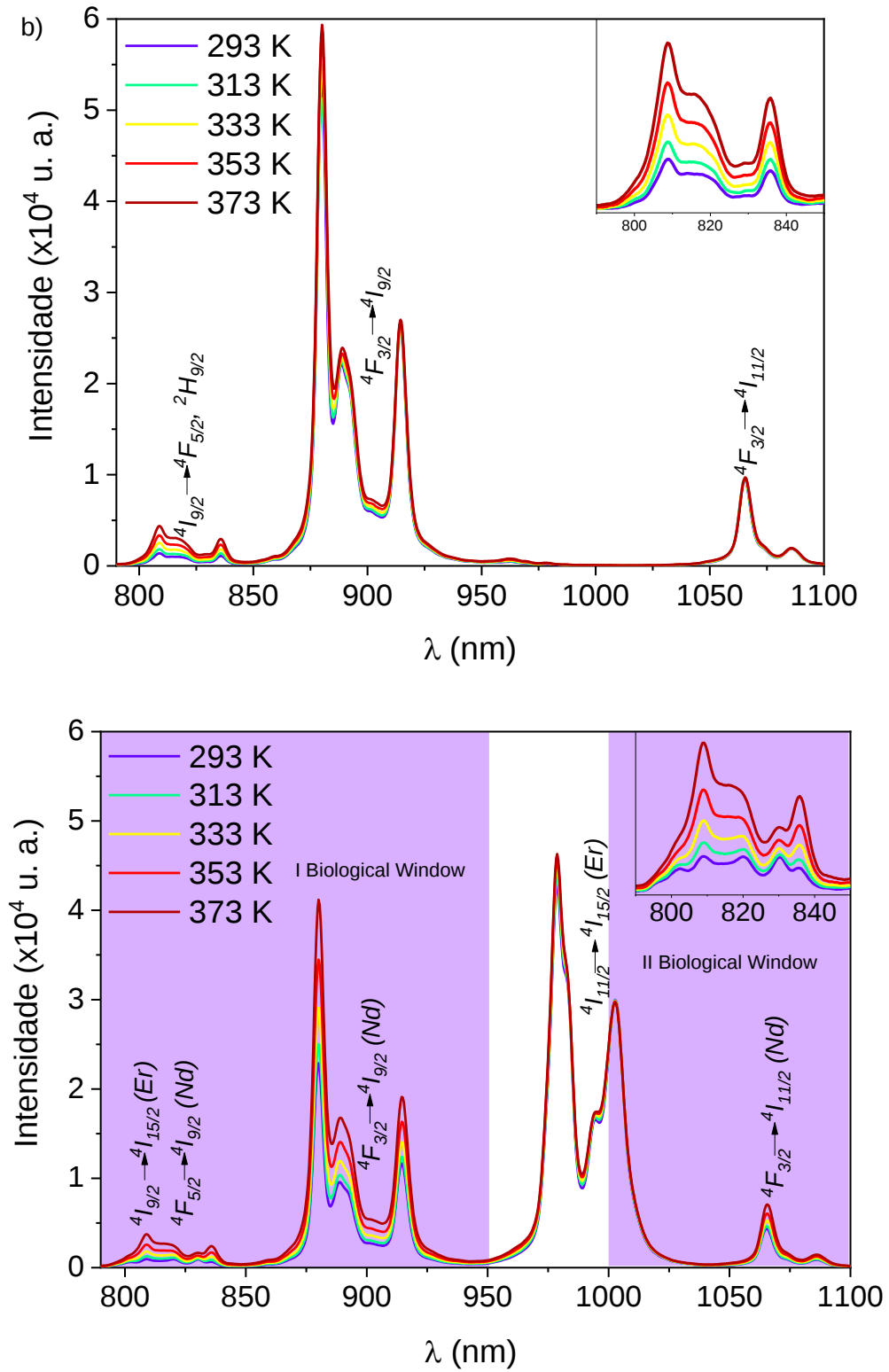
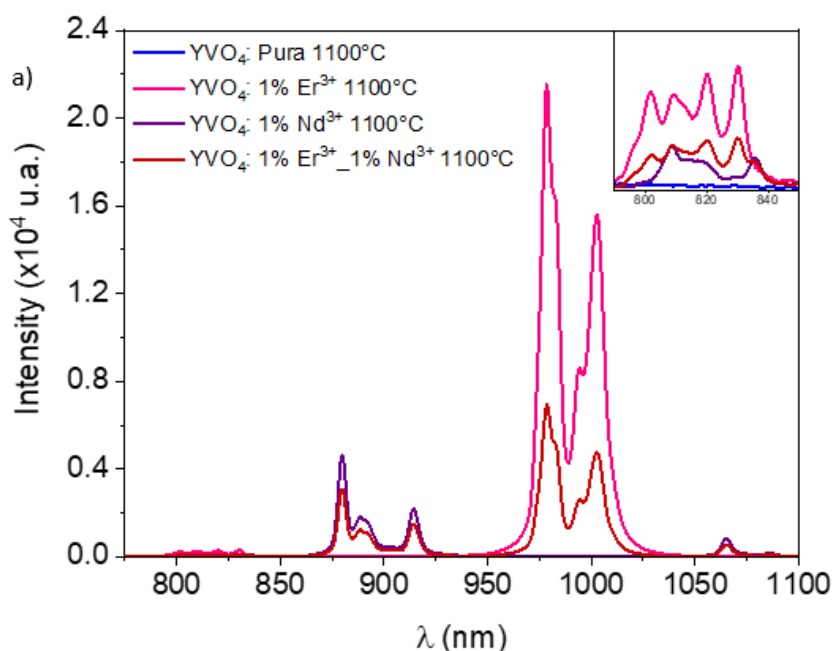


FIGURA 12: Espectros de emissão dos cristais de: a) $\text{YVO}_4 : \text{Er}^{3+}$ e b) $\text{YVO}_4 : \text{Nd}^{3+}$ e c) $\text{YVO}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$, em diferentes temperatura e comprimento de onda de excitação de 660 nm.

4.4 Influência da temperatura de calcinação e da concentração de dopante nos espectros luminescentes do YVO₄

A figura 13 a), b) e c), são apresentados os espectros de emissão das amostras de YVO₄: Pura; YVO₄:1%Er³⁺; YVO₄:1%Nd³⁺; YVO₄:1%Er³⁺,1%Nd³⁺, variando a temperatura de síntese de produção das amostras em 900°C, 1000°C e 1100°C, respectivamente. Independentemente da temperatura de calcinação é possível perceber que ocorreu uma diminuição de intensidade nos espectros de emissão das amostras dopadas com relação as amostras co-dopadas. Vale a pena ressaltar que há uma mudança significativa na intensidade de emissão da banda Nd³⁺ em Er³⁺; Nd³⁺ co-dopado YVO₄ em comparação com o único Nd³⁺ dopado YVO₄.

Contudo, em todos os gráficos analisados da figura 13, é perceptível que nas bandas de emissão entre 800nm a 840nm (⁴F_{5/2} do Nd³⁺ e ⁴I_{9/2} do Er³⁺) ocorre uma situação diferenciada. A amostra dopada com Nd³⁺ possui uma intensidade luminescente menor que a co-dopada e a dopada com Er³⁺ tem uma intensidade maior se comparada com a co-dopada. Isso pode estar ocorrendo devido ao efeito sensibilizador do Er³⁺ sobre o Nd³⁺ por meio de transferência de energia entre os dopantes correspondentes, fazendo com que o Er³⁺ diminua sua intensidade e o Nd³⁺ aumente a sua. Resultados equivalentes já foram mencionados em outras literaturas com materiais dopados e co-dopados [54,55].



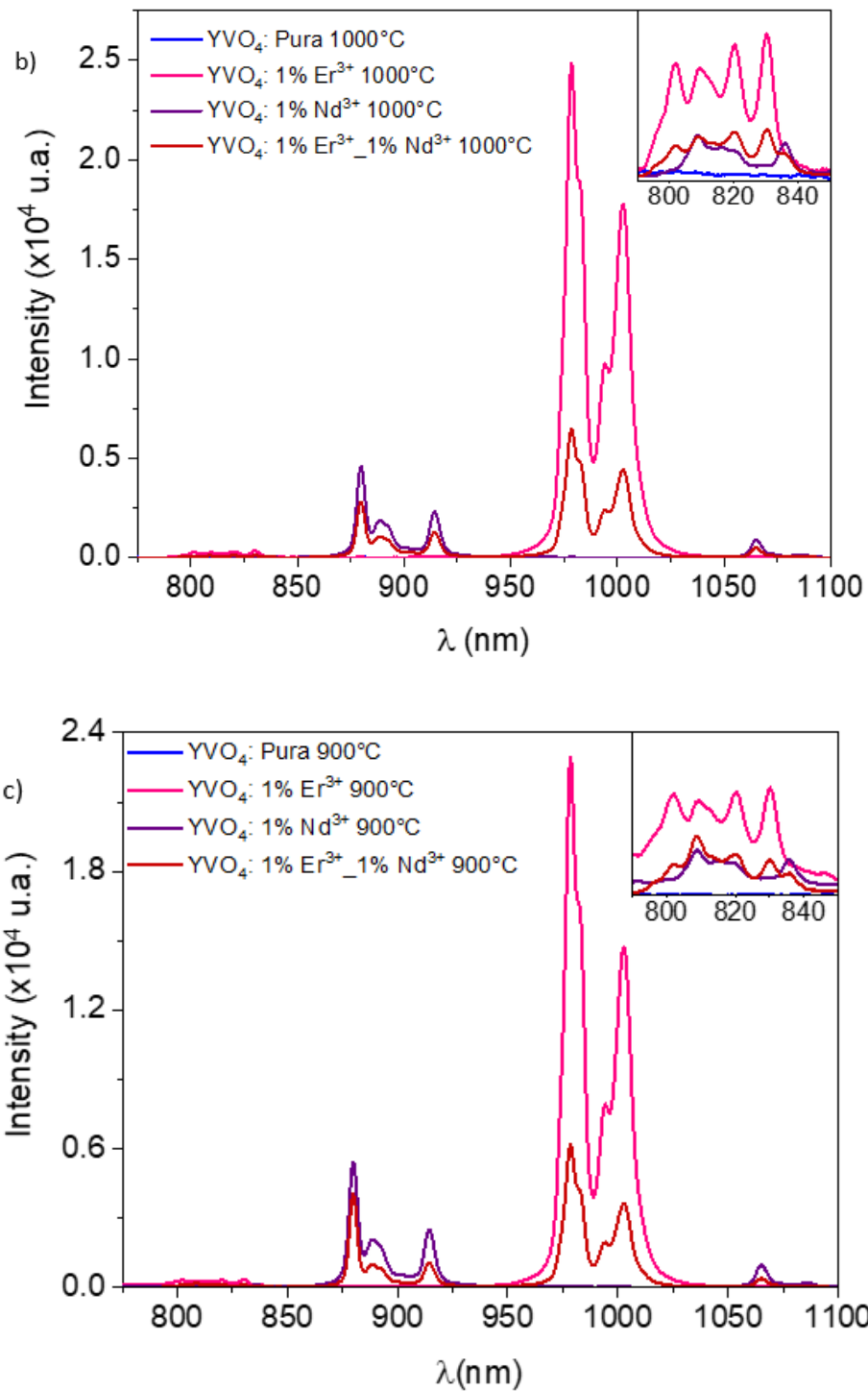
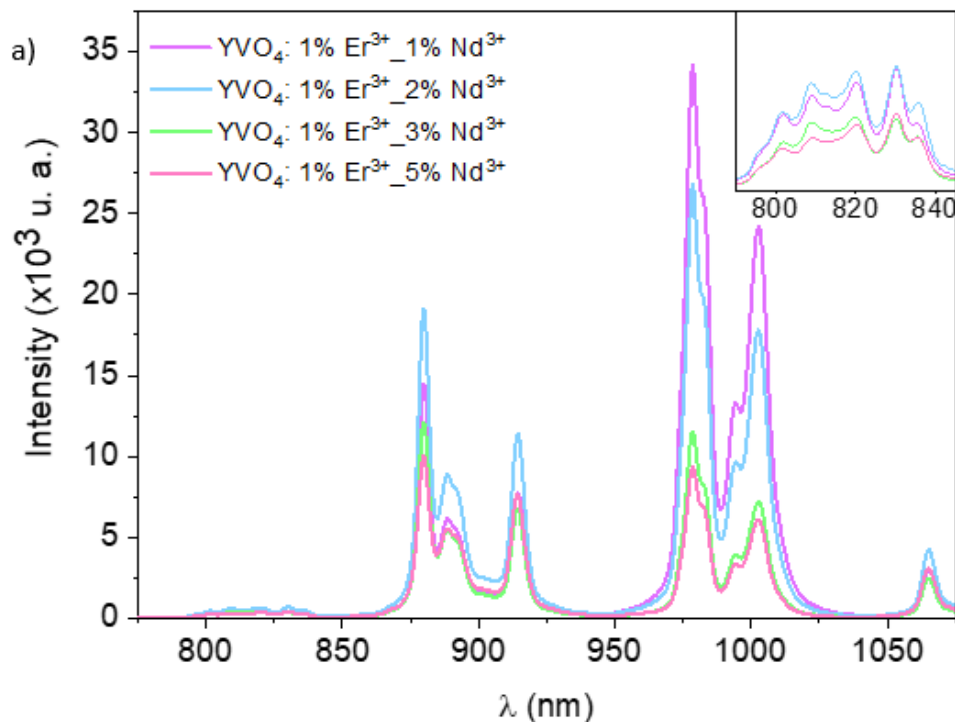


FIGURA 13: Espectros de emissão dos cristais de YVO₄: Pura; YVO₄: 1%Er³⁺; YVO₄: 1%Nd³⁺ e YVO₄: 1%Er³⁺,1%Nd³⁺, com diferentes temperaturas de calcinação a) 1100°C, b)1000°C e c) 900°C e sob excitação de 660nm.

Na figura 14 a) apresentamos os espectros de emissão das amostras com uma concentração fixa de Er³⁺ (1%) e com diferentes concentrações de Nd³⁺. Podemos ver emissões

típicas de um material co-dopado com Er^{3+} e Nd^{3+} . Observamos que há um leve aumento de intensidade da transição $^4F_{3/2}$ para a amostra com 1% Er^{3+} , 2% Nd^{3+} em comparação aos demais, configurando uma melhora na intensidade da emissão. No entanto, para além deste limite, pode haver o efeito inverso, ocorrendo uma supressão da luminescência. Existem diversos fatores que ocasionam essa supressão, os quais estão associados basicamente à distância entre os íons, sendo esta dependente da concentração do dopante no material hospedeiro.

Como observado nas figuras 14 b) e c), nas amostras com uma concentração de Nd^{3+} (1%), (0.5%) fixa e diferentes concentrações de Er^{3+} , respectivamente, a intensidade de luminescência do sinal aumenta em todas as transições presentes com o aumento da concentração de Er^{3+} na matriz hospedeira, exceto na transição $^4F_{3/2}$ da amostra YVO_4 :1% Er^{3+} , 0.5% Nd^{3+} ; ocorrendo uma diminuição na intensidade do pico com o aumento da concentração, indicando que aumentar demais a concentração de Er^{3+} para analisar essa transição ($^4F_{3/2}$) não é uma estratégia promissora. Esse aumento na concentração pode ocasionar uma diminuição na luminescência, pois aumentando a concentração do dopante na matriz cristalina representa a redução da distância entre os íons emissores, favorecendo a ocorrência de processos de transferência de energia não radiativa por interações entre os íons (relaxação cruzada e migração de excitação). Fatores esses estudados na literatura com materiais distintos, mas com comportamentos semelhantes [4,29,32,46,53,59,60].



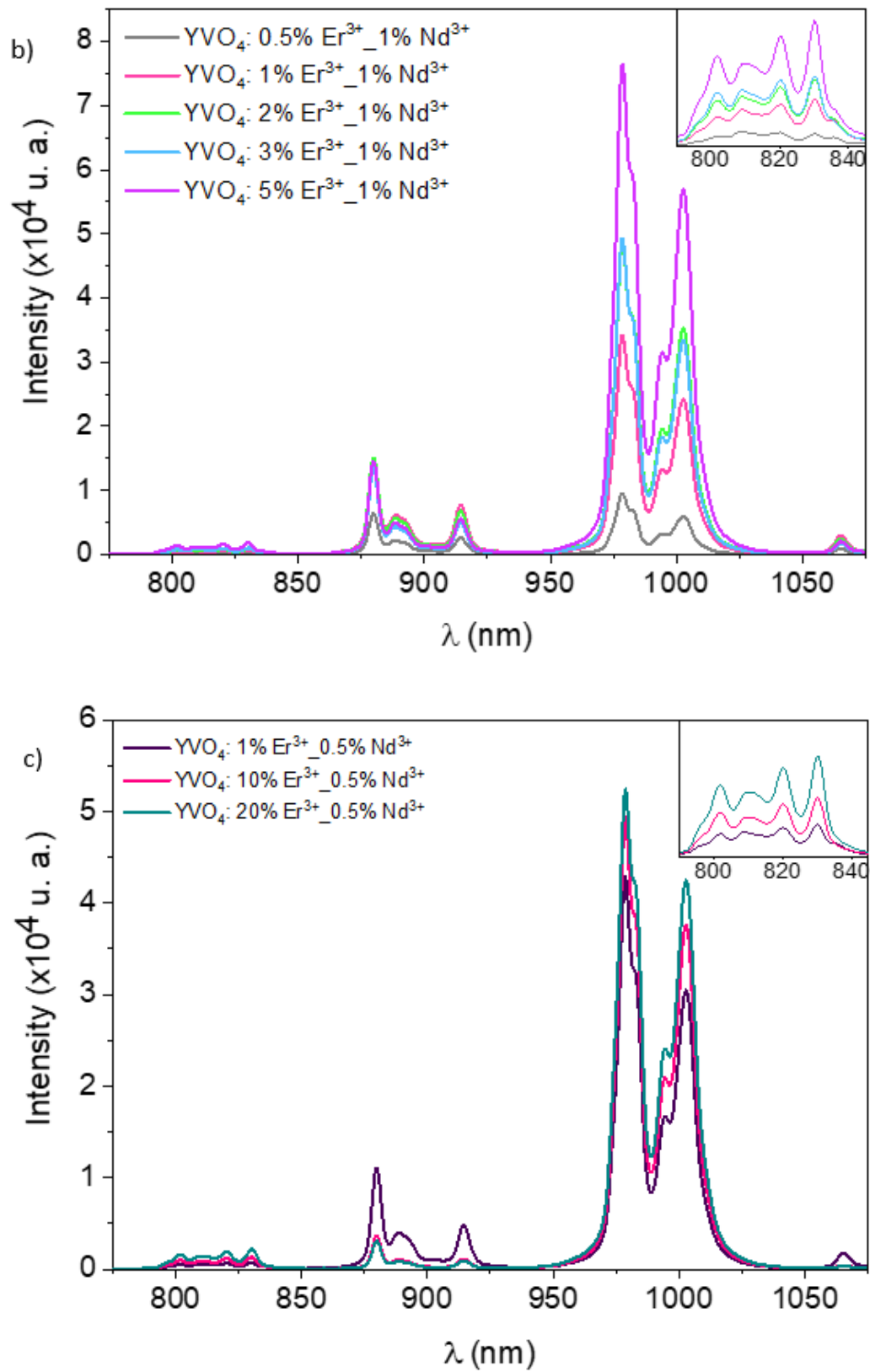
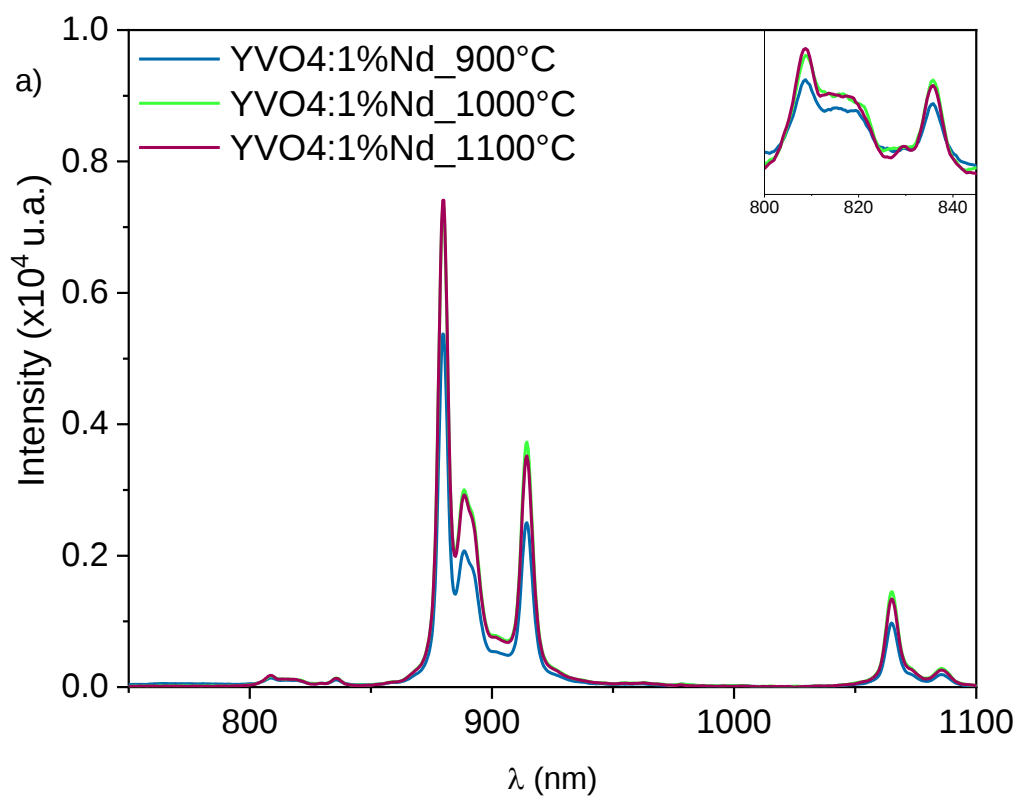


FIGURA 14: Espectros de emissão dos cristais de YVO₄ co-dopado com Er³⁺, Nd³⁺, nas figuras a), b) e c) variando a concentração dos dopantes, com temperatura de calcinação de 1100°C e sob excitação de 66nm.

Na Figura 15 a), b) e c) são apresentados os espectros de emissão das amostras produzidas com concentração de $\text{YVO}_4: 1\%\text{Er}^{3+}$, $\text{YVO}_4: 1\%\text{Nd}^{3+}$ e $\text{YVO}_4: 1\%\text{Er}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}$, calcinadas nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C. Observa-se, em todos os espectros, a presença das linhas de emissão, porém há alteração nas posições dos picos como alargamento dos picos e aumento da intensidade, o que pode indicar uma provável mudança quanto à quantidade de defeitos existente no material e que, como reportado na literatura houve ampliação significativa da luminescência e um alargamento das bandas de emissão com o aumento da temperatura de calcinação [2,27,61–63].



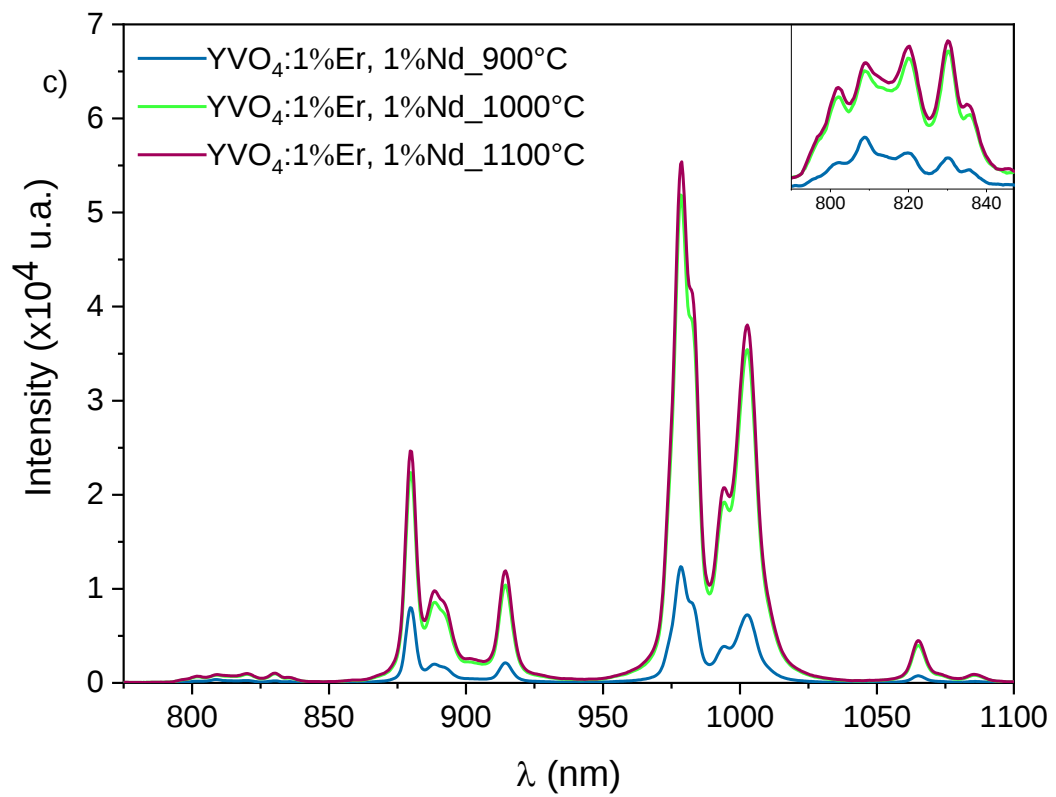
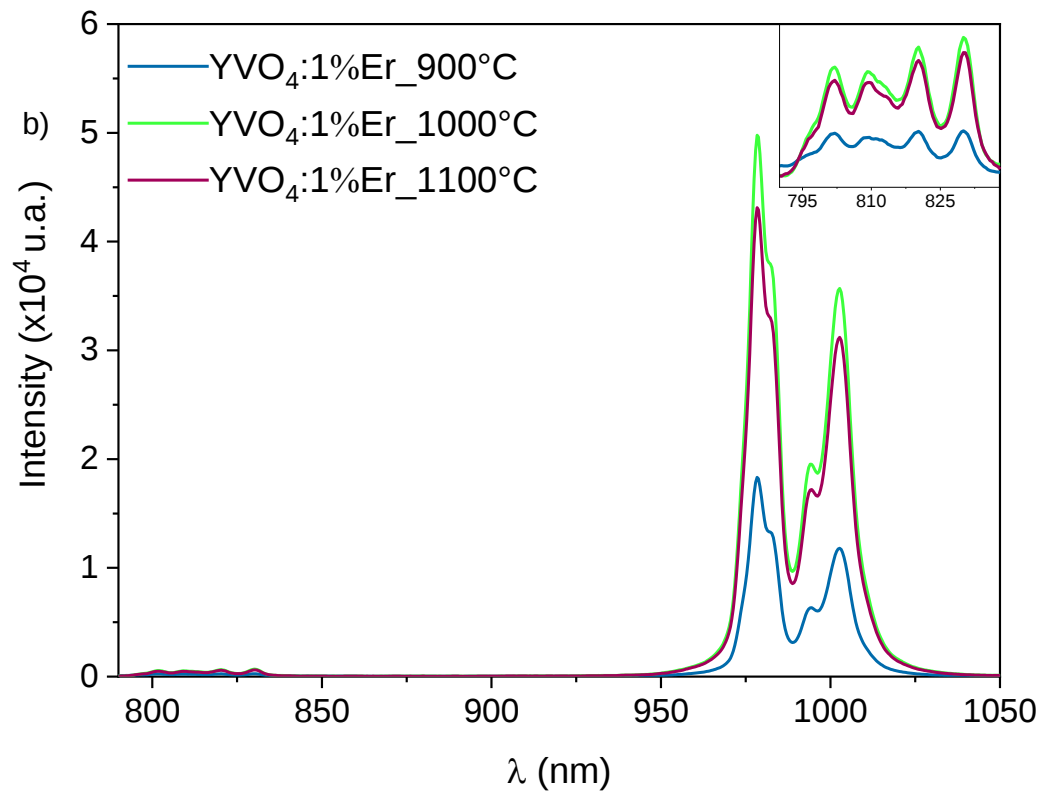
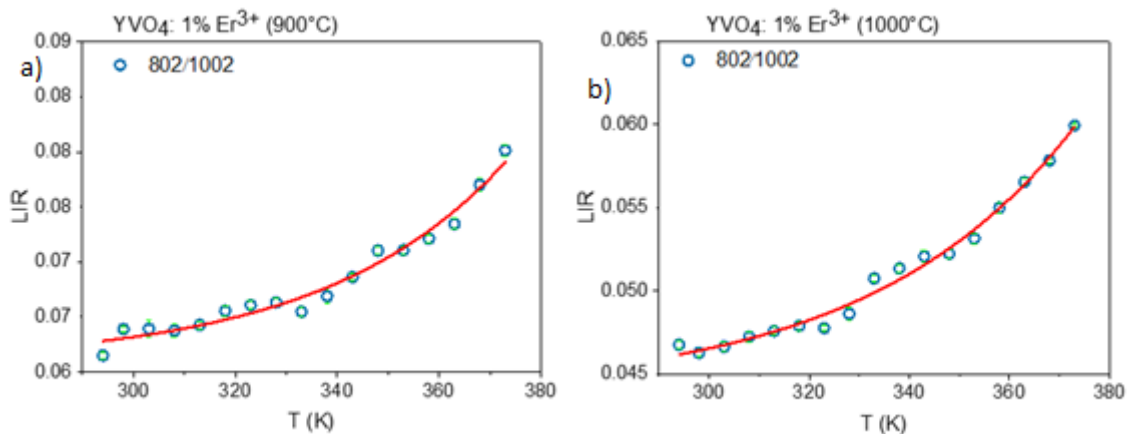


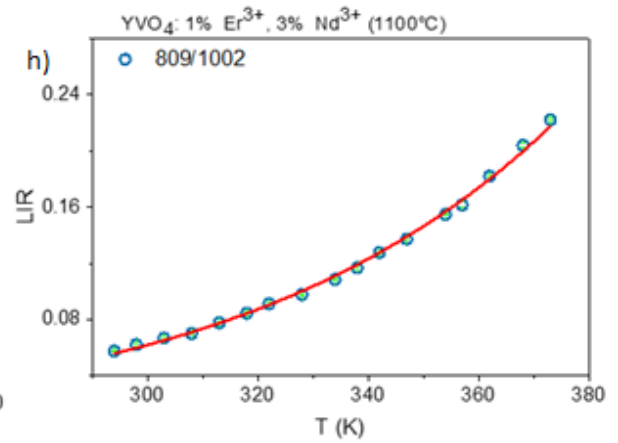
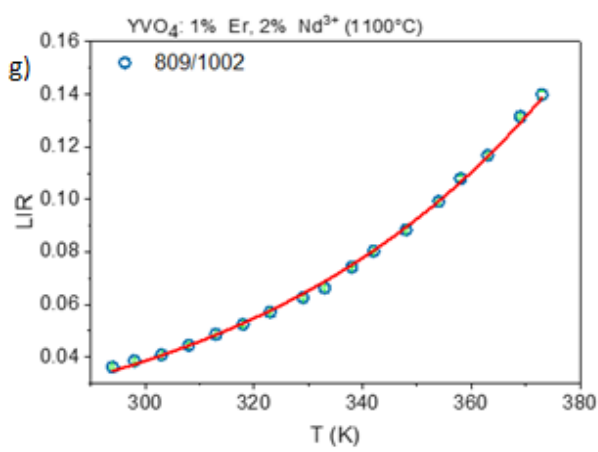
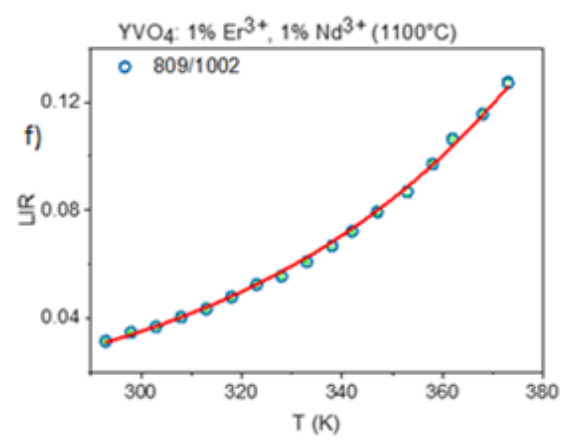
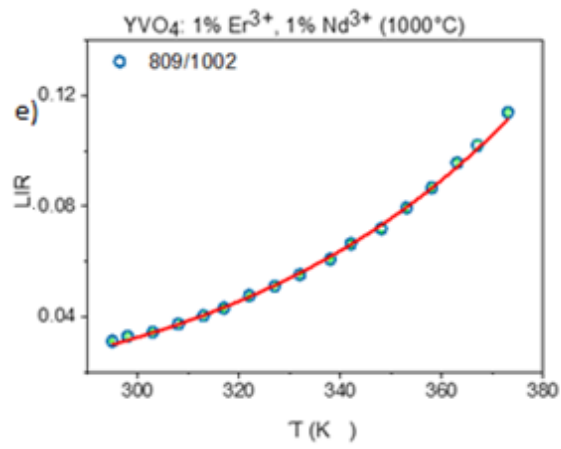
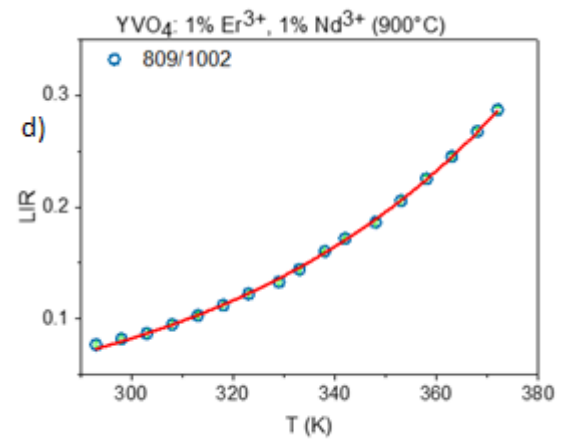
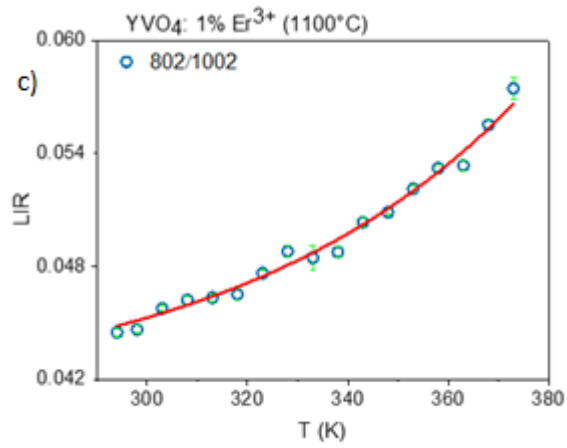
FIGURA 15: Espectros de emissão dos cristais de a) $\text{YVO}_4:1\%\text{Nd}^{3+}$, temperatura de calcinação de 900°C , 1000°C e 1100°C , b) $\text{YVO}_4:1\%\text{Er}^{3+}$, temperatura de calcinação de

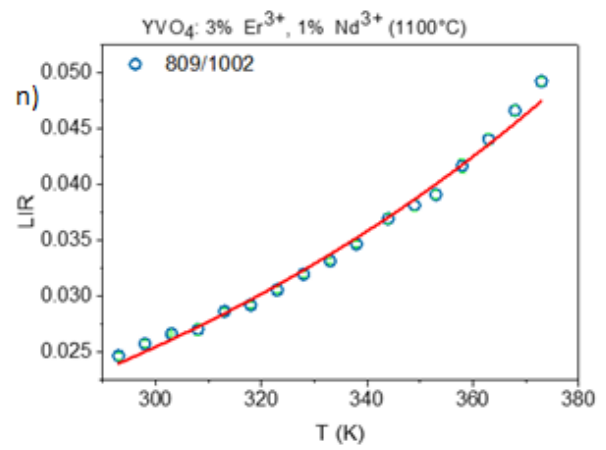
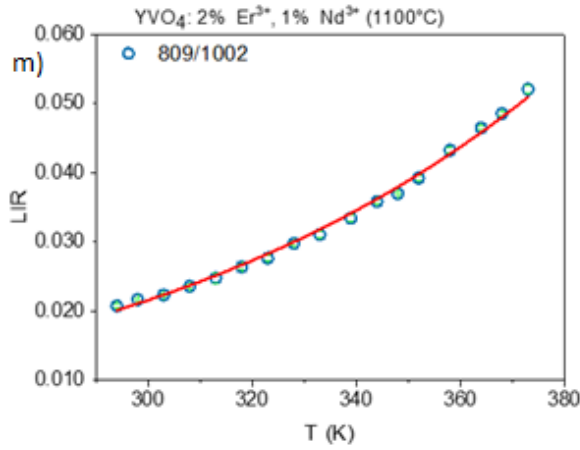
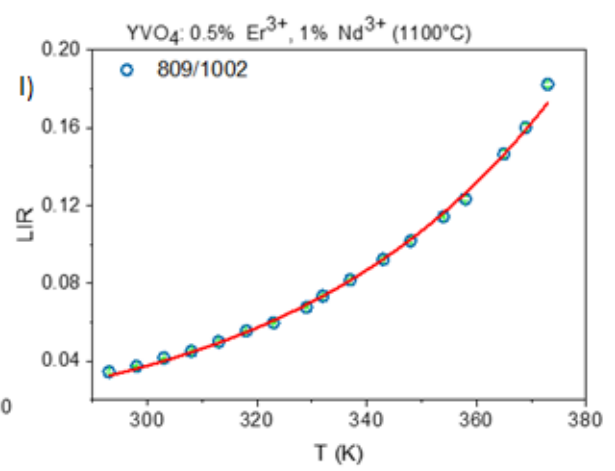
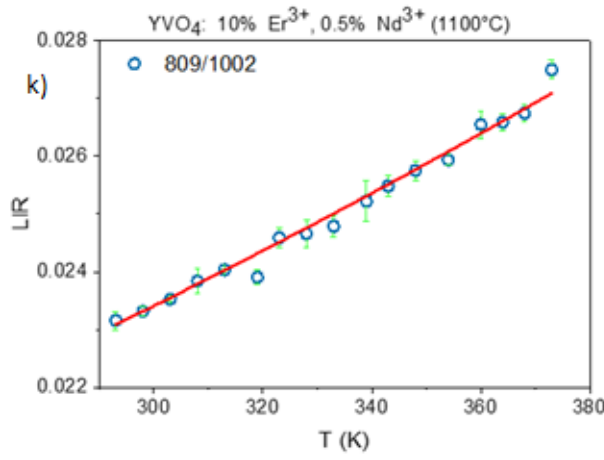
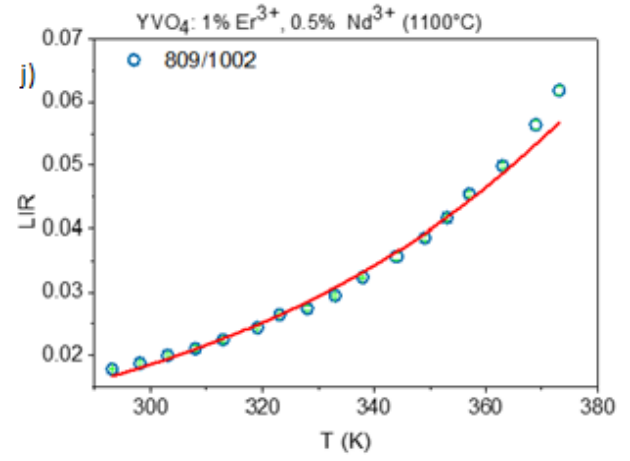
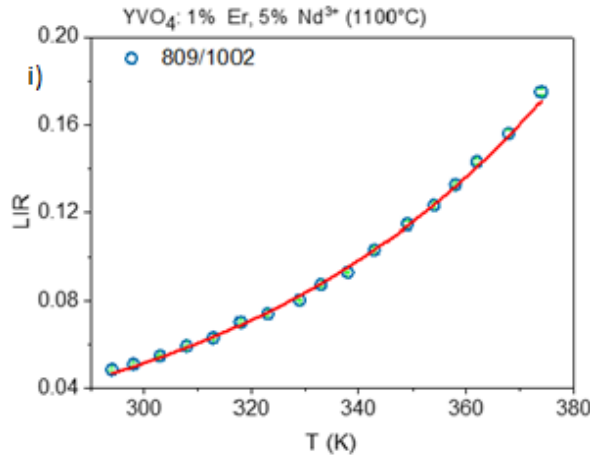
900°C, 1000°C e 1100°C e $\text{YVO}_4: 1\%\text{Er}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}$; temperatura de calcinação de 900°C, 1000°C e 1100°C e sob excitação de 660nm.

4.5 Razão de Intensidade Luminescente (LIR), Sensibilidade relativa (Sr), Reprodutibilidade e Intensidade de luminescência em função da potência de excitação para as amostras de YVO_4

Com base no comportamento dos espectros de emissão das amostras em diferentes temperaturas, a técnica de sensoriamento LIR (Razão de Intensidade Luminescente) mostrou-se promissora. Foram investigados pares de picos distintos para as diferentes amostras. Na figura 16, apresentamos os resultados referentes à LIR 802/1002, para a matriz de $\text{YVO}_4: 1\%\text{Er}^{3+}$ (Fig. 16[a-c]), e à LIR 809/1002, para as amostras de YVO_4 co-dopadas com $1\%\text{Er}^{3+}$, $1\%\text{Nd}^{3+}$ (Fig 16 [d-f]) e para as demais co-dopagens (Fig 16 [g-o]), variando a temperatura de calcinação. Para estas LIRs, os níveis emissores $^4\text{I}_{9/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$ do érbio e $^4\text{F}_{5/2}$ do neodímio não estão acoplados termicamente. Por esse motivo, a variação da LIR com a temperatura foi ajustada utilizando uma curva empírica, do tipo função exponencial simples.







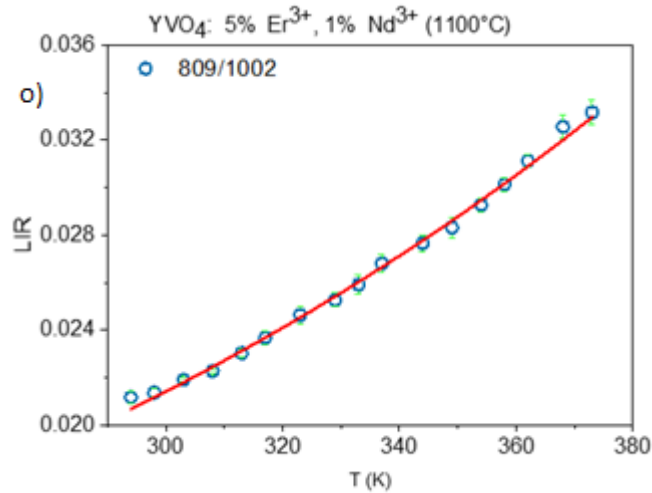
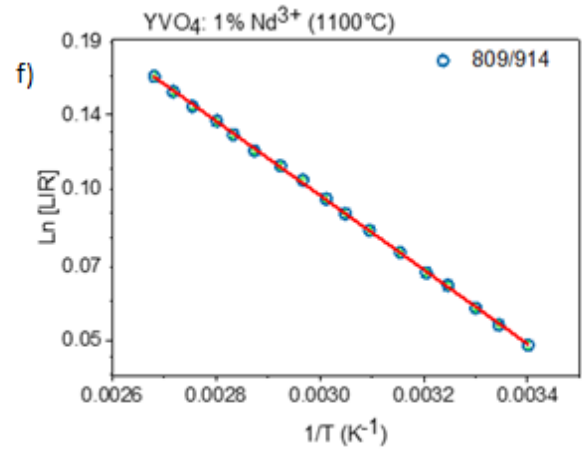
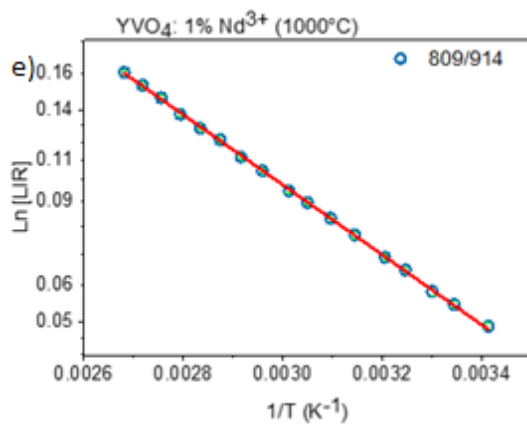
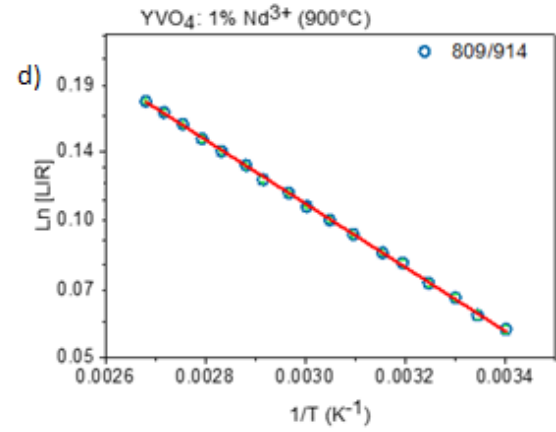
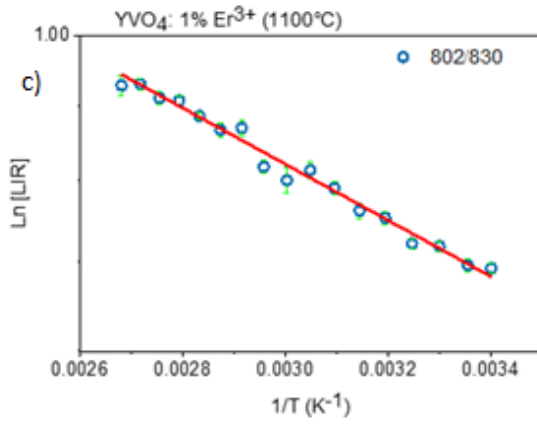
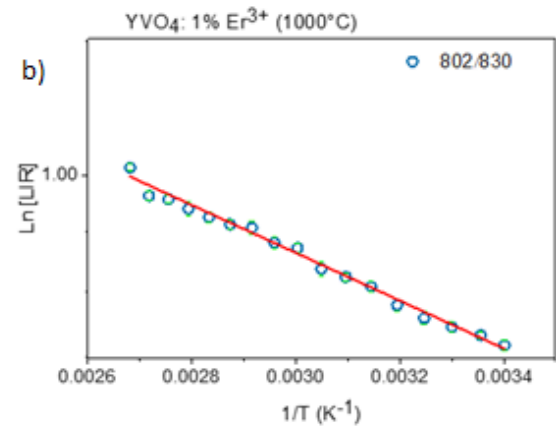
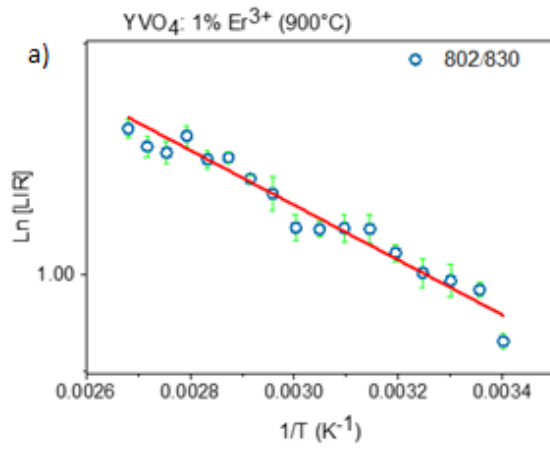
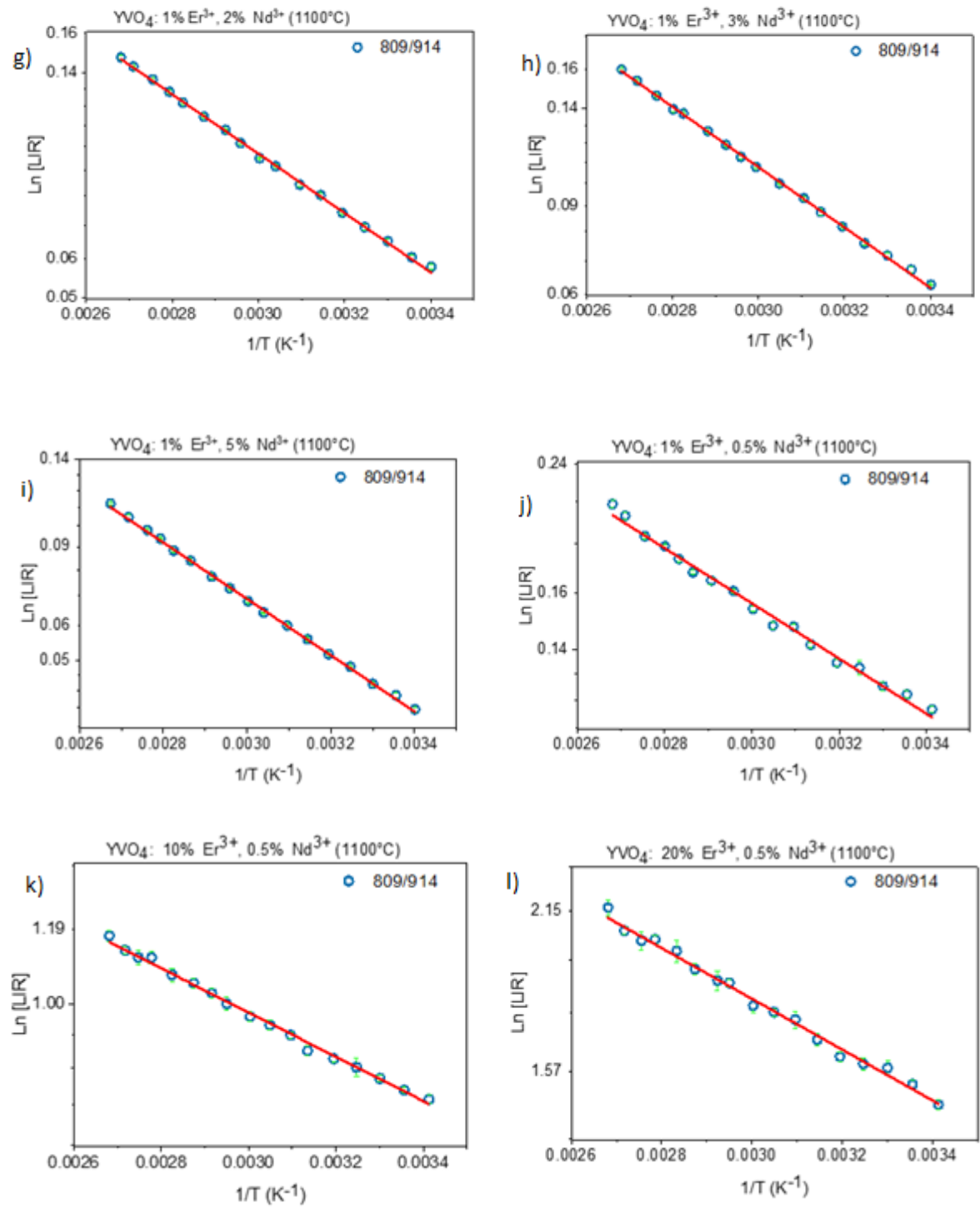
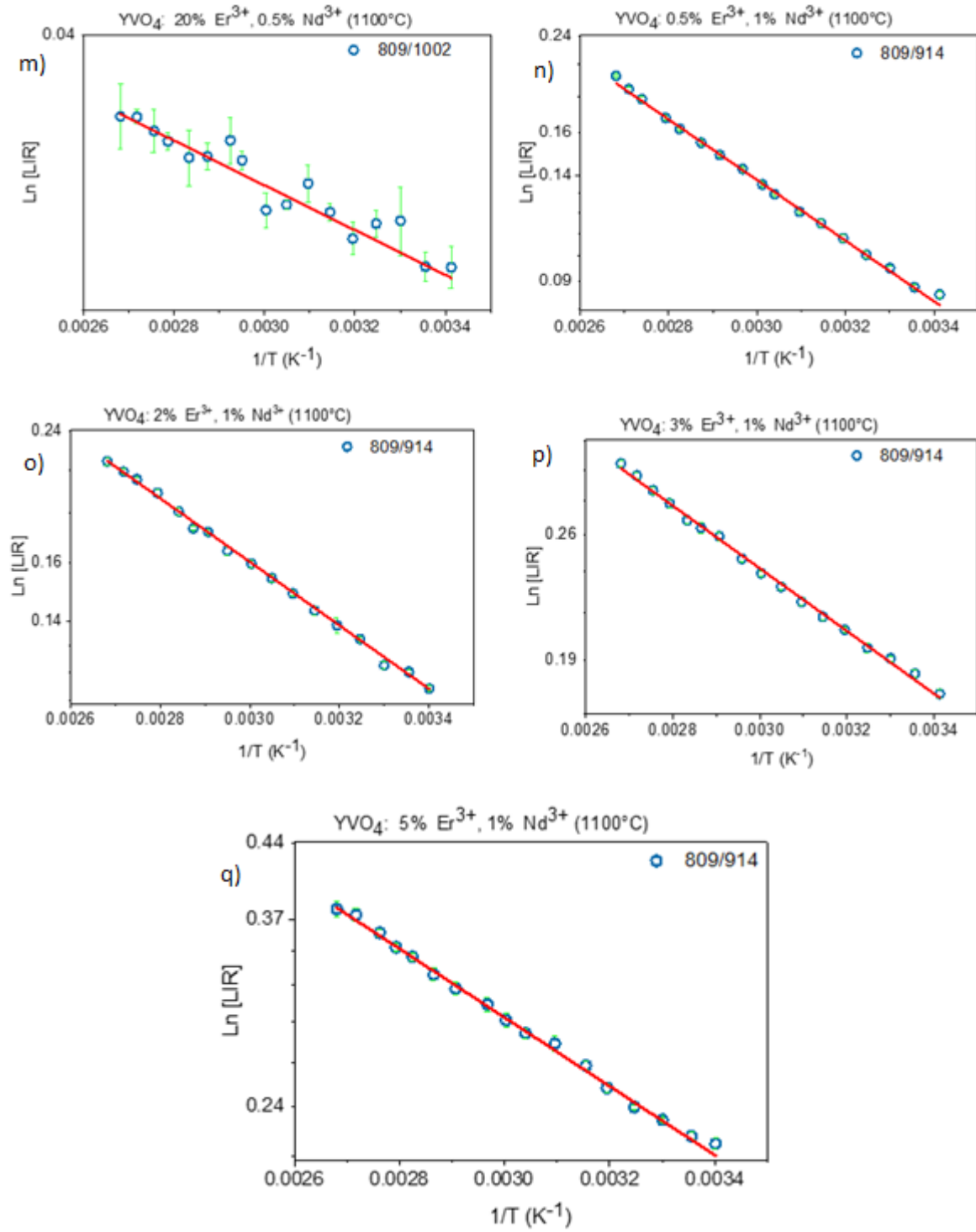


FIGURA 16: LIR das amostras de YVO₄ dopadas com Er³⁺ dopada com Nd³⁺ e as co-dopadas Er³⁺,Nd³⁺, variando a temperatura de calcinação em 900°C, 1000°C e 1100°C com excitação em 660 nm para os níveis de energia desacoplados termicamente.

Na figura 17, apresentados os resultados referente às LIRs: 802/830 para a matriz de YVO₄: 1%Er³⁺ (Fig. 17[a-c]); 809/914 para a matriz hospedeira de YVO₄: 1%Nd³⁺ (Fig. 17[d-f]); e 809/914, para as amostras YVO₄: 1%Er³⁺, 1%Nd³⁺ (Fig. 17[r-t]) e demais co-dopagens (Fig.17[g-q]). Os gráficos estão apresentados em escala semi-logarítmica e os dados foram ajustados por uma função linear (equação 2). A boa concordância entre a curva de ajuste e os resultados experimentais indicam que os níveis (subníveis) emissores devem estar acoplados termicamente. De fato, para a amostra dopada puramente com érbio, a LIR 802/820 envolve subníveis Stark emissores do mesmo nível eletrônico (⁴I_{9/2}). Por outro lado, para as amostras dopadas com Nd e co-dopadas, o resultado indica que a LIR 809/914 está associada às emissões provenientes dos níveis ⁴I_{5/2} e ⁴I_{5/2} dos íons de Nd³⁺, que estão termicamente acoplados.







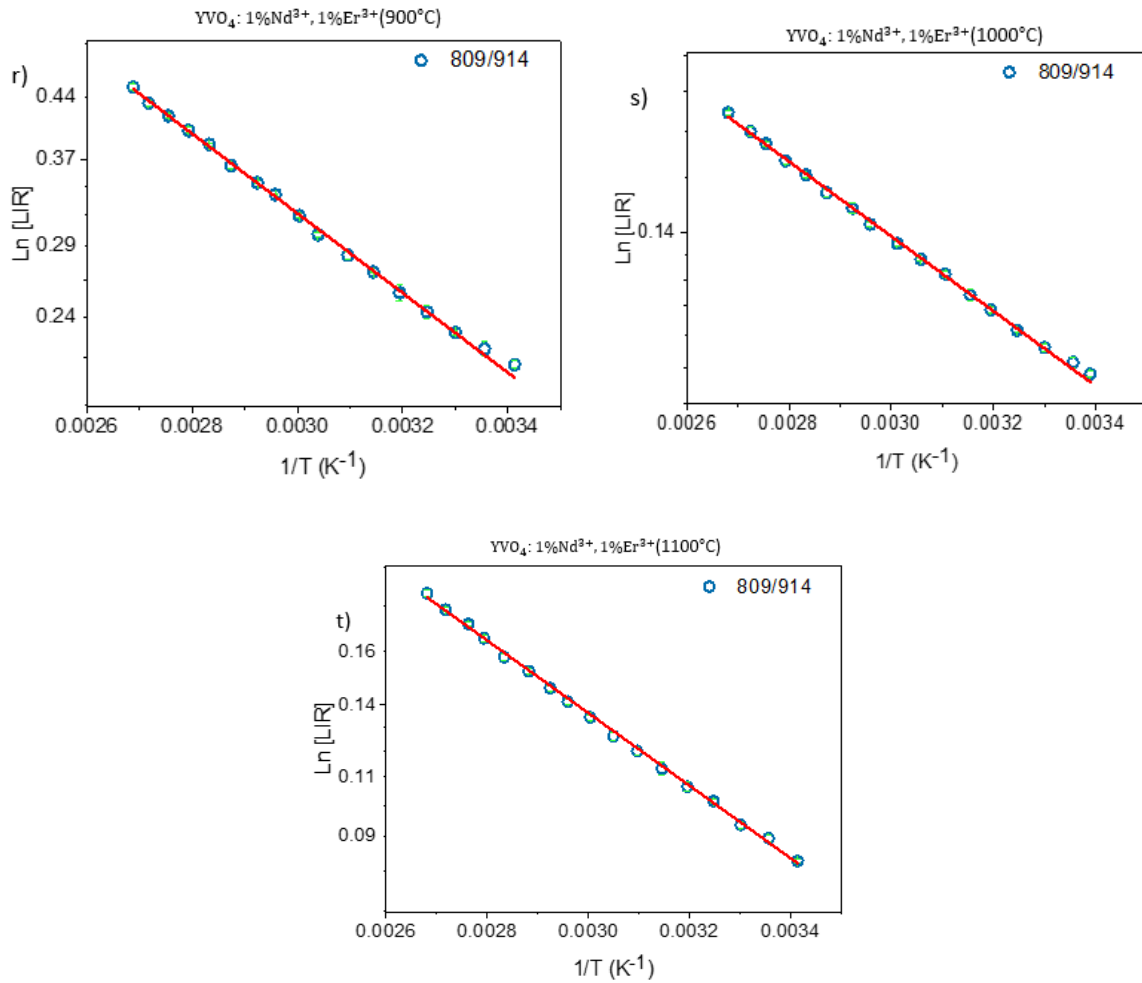


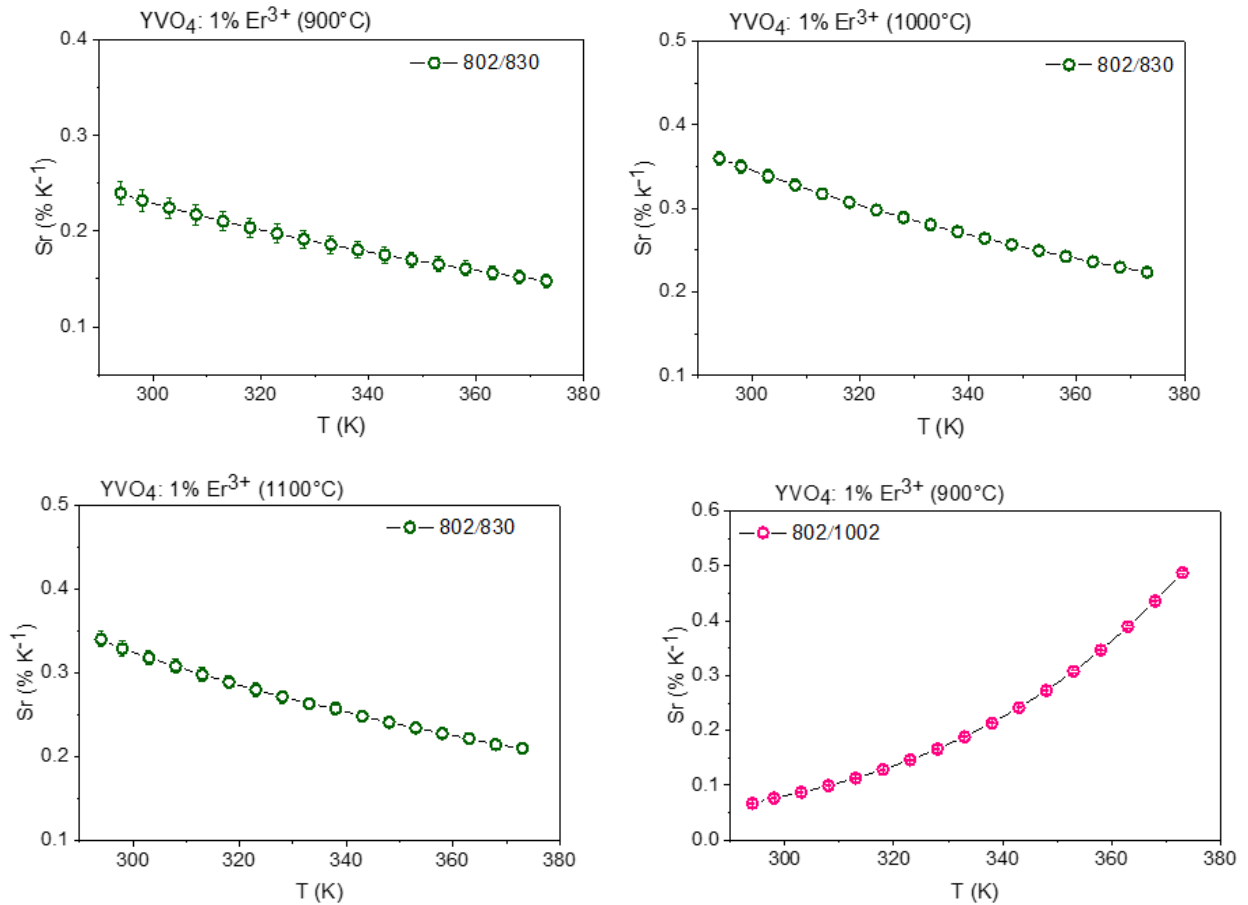
FIGURA 17: LIR das amostras de YVO_4 dopadas com Er^{3+} dopada com Nd^{3+} e as co-dopadas Er^{3+} , Nd^{3+} , variando a temperatura de calcinação em 900°C , 1000°C e 1100°C com excitação em 660 nm para os níveis de energia acoplados termicamente.

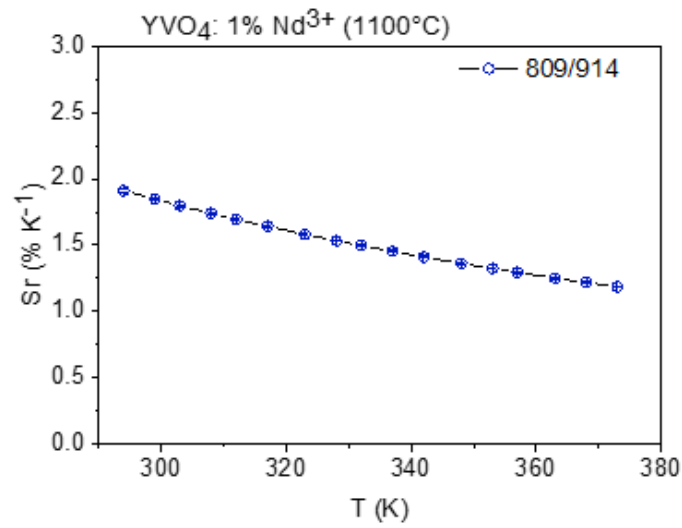
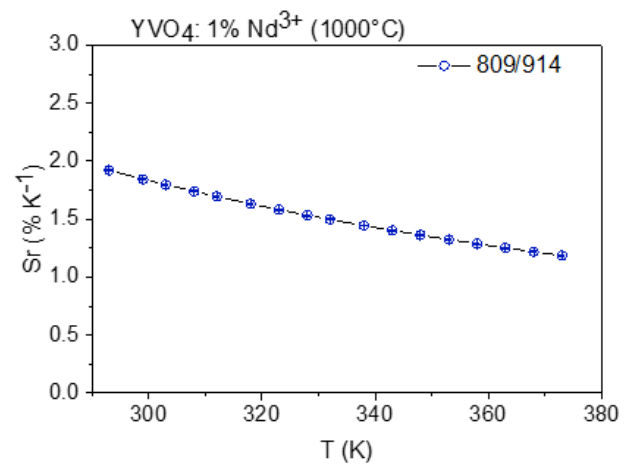
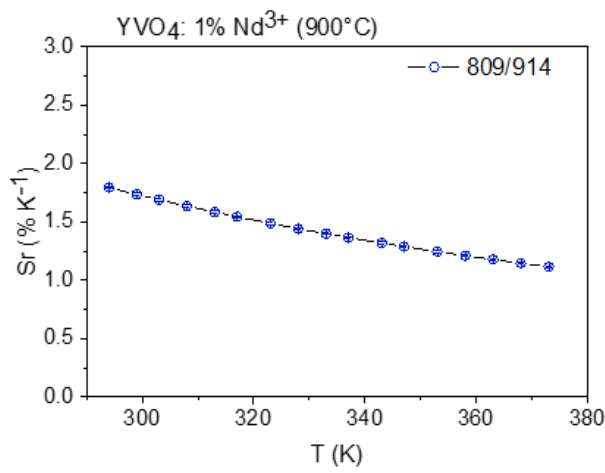
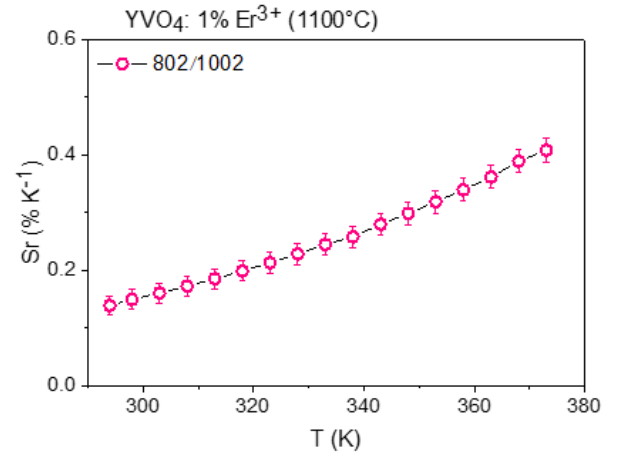
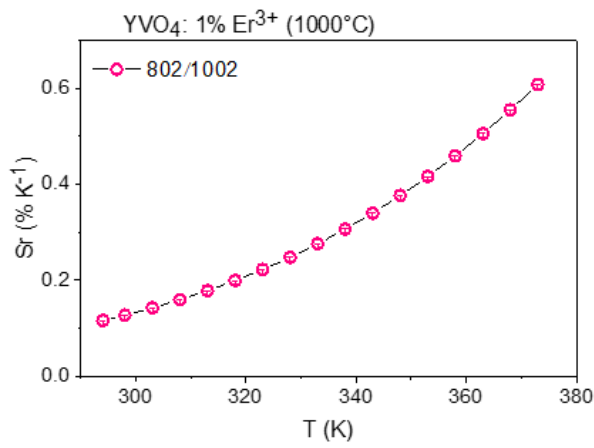
Um resumo dos resultados obtidos com os ajustes é apresentado mais à frente na tabela 4. Os valores de gap de energia obtidos pelos ajustes também foram consistentes com os níveis de energia determinados para íons neodímio em fosfatos e com os obtidos através dos baricentros das bandas. Embora a sensibilidade absoluta seja relevante para o estudo, na prática ela não é um parâmetro significativo para comparação entre sondas. Portanto, apenas as sensibilidades relativas serão apresentadas neste trabalho, obtidas a partir da equação 8. A figura 18 apresenta os gráficos da Sensibilidade relativa (S_r) de cada medida analisada.

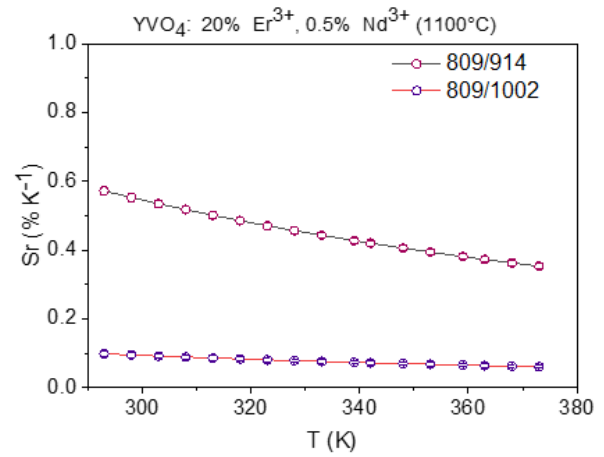
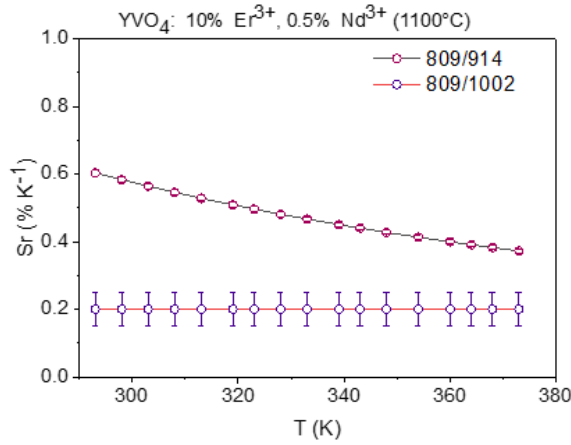
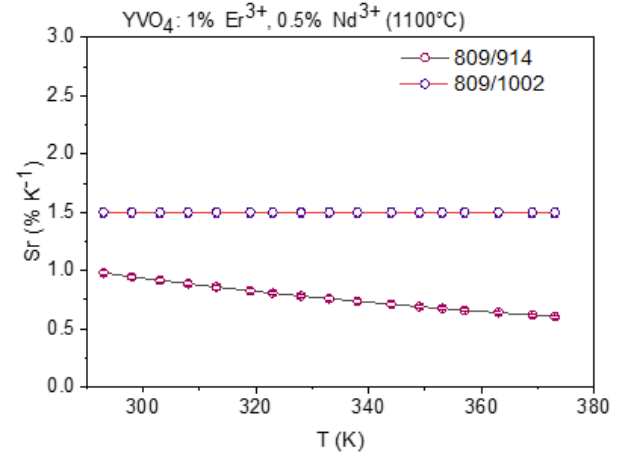
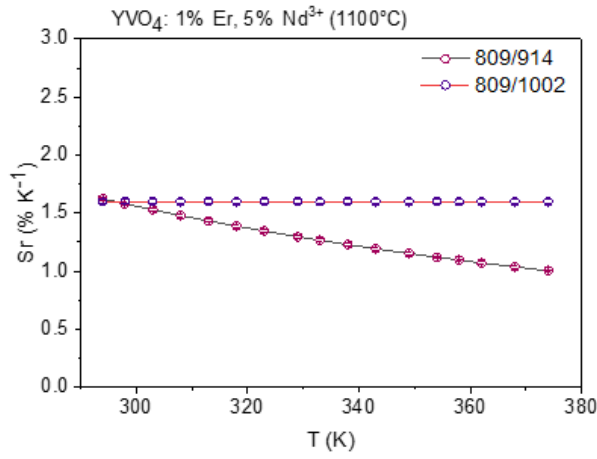
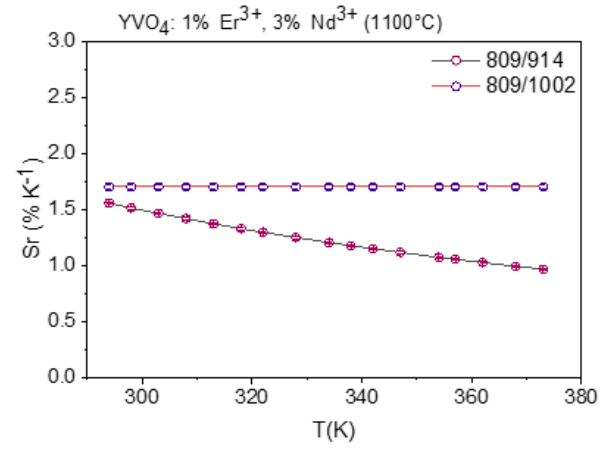
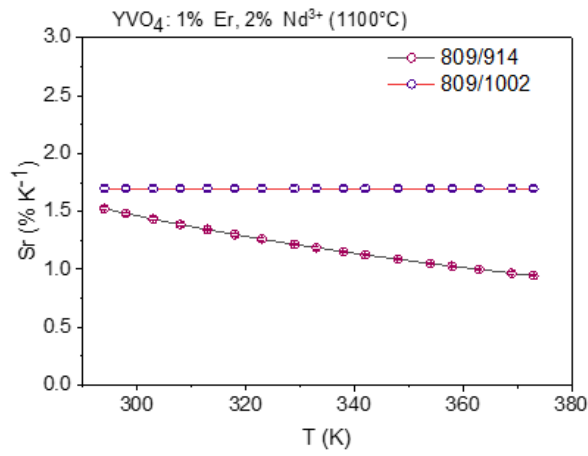
Analisando essa quantidade, observamos que os esquemas das LIR baseados no acoplamento térmico exibiram bons resultados em algumas medidas, enquanto os sensores

baseados nos subníveis Stark apresentaram valores de Sr mais baixos. Isso é um reflexo do ΔE envolvido em cada estratégia.

De acordo com a figura 18 para as amostras de $YVO_4: Er^{3+}$ e co-dopadas com concentrações de dopantes de érbio muito elevados (5%, 10% e 20%), a Sr não possui um valor tão significativo quanto os demais, independentemente da temperatura de calcinação, correspondendo a valores inferior a $0.7\% K^{-1}$. Já os valores de Sr obtidos nas amostras dopadas com 1% de Nd^{3+} e em, algumas amostras co-dopadas foram mais promissoras. Vale ressaltar a amostra $YVO_4: 0.5\%Er^{3+}, 1\%Nd^{3+}$, que apresentou o mais alto valor de Sr , correspondendo à razão 809/1002.







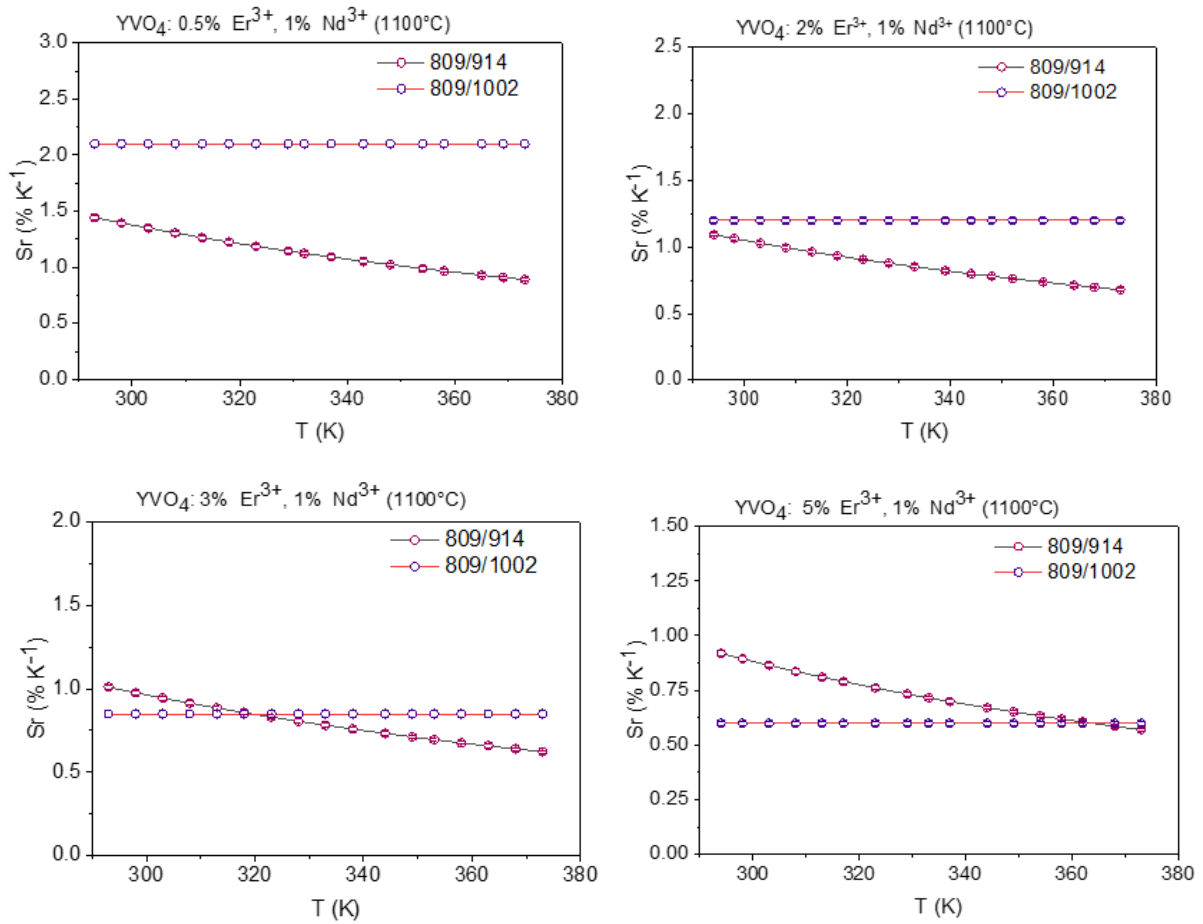


FIGURA 18: Sensibilidade relativa das LIR analisadas das amostras de YVO₄ dopadas com Er³⁺ de a) a c), dopada com Nd³⁺ de d) a f) e as demais co-dopadas Er³⁺,Nd³⁺, variando a temperatura de calcinação em 900°C, 1000°C e 1100°C com excitação em 660 nm.

Um sumário dos resultados de sensibilidade relativa obtidos em no presente estudo é apresentado na tabela 4. A título de comparação com os valores obtidos nesse trabalho, na tabela 5 são apresentados valores de *Sr* obtidos com a matriz hospedeira YVO₄ dopada com diferentes íons, reportados na literatura. Pode-se inferir que, em comparação com outros dopantes, os sistemas aqui estudados apresentam uma excelente performance para sensoriamento de temperatura, baseado em excitação e luminescência dentro das 1^a. e 2^a. janelas biológicas.

TABELA 4: Resumo dos parâmetros de ajuste e sensibilidade relativa.

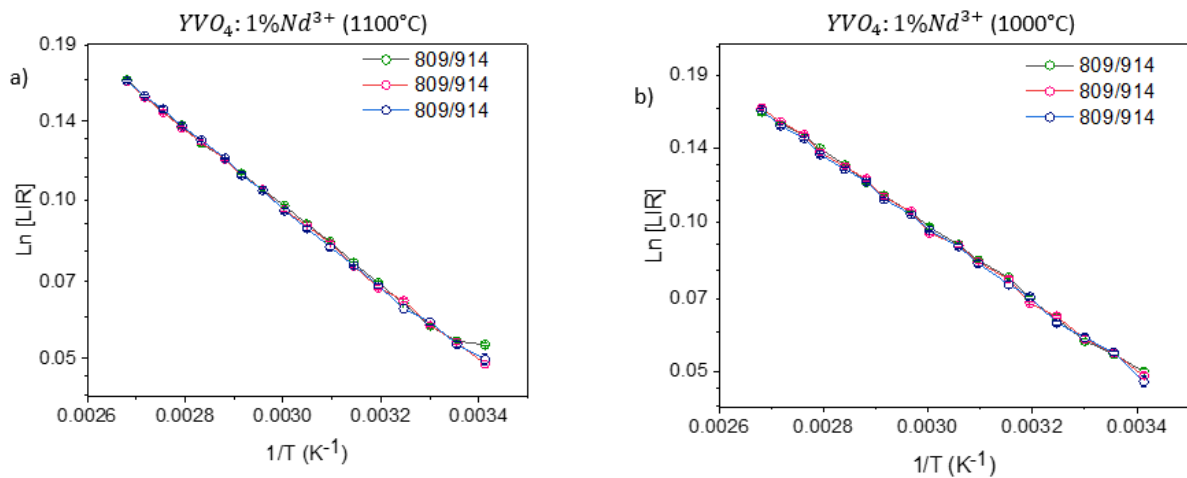
Material	Temperatura de calcinação	LIR	R ²	Sr(%·K ⁻¹)
YVO ₄ : 1%Er	900°C	802/830,5	0,9628	0,239±0,011
YVO ₄ : 1%Er	900°C	802/1002	0,9019	0,25±0,02
YVO ₄ : 1%Er	1000°C	802/830,5	0,9916	0,359±0,008
YVO ₄ : 1%Er	1000°C	802/1002	0,9640	0,4±0,02
YVO ₄ : 1%Er	1100°C	802/830,5	0,9894	0,37±0,010
YVO ₄ : 1%Er	1100°C	802/1002	0,9768	0,3±0,01
YVO ₄ : 1%Nd	900°C	809/914	0,9993	1,79±0,01
YVO ₄ : 1%Nd	1000°C	809/914	0,9986	1,89±0,017
YVO ₄ : 1%Nd	1100°C	809/914	0,9969	1,87±0,026
YVO ₄ : 1%Er, 1%Nd	900°C	809/914	0,9981	1,28±0,013
YVO ₄ : 1%Er, 1%Nd	900°C	809/1002	0,9990	1,73±0,013
YVO ₄ : 1%Er, 1%Nd	1000°C	809/914	0,9985	1,376±0,013
YVO ₄ : 1%Er, 1%Nd	1000°C	809/1002	0,9976	1,7±0,02
YVO ₄ : 1%Er, 1%Nd	1100°C	809/914	0,9990	1,39±0,0116
YVO ₄ : 1%Er, 1%Nd	1100°C	809/1002	0,9984	1,7±0,01
YVO ₄ : 1%Er, 0.5%Nd	1100°C	809/914	0,9922	0,947±0,0214
YVO ₄ : 1%Er, 0.5%Nd	1100°C	809/1002	0,9891	1,5±0,04
YVO ₄ : 1%Er, 2%Nd	1100°C	809/914	0,9988	1,52±0,013
YVO ₄ : 1%Er, 2%Nd	1100°C	809/1002	0,9984	1,7±0,02

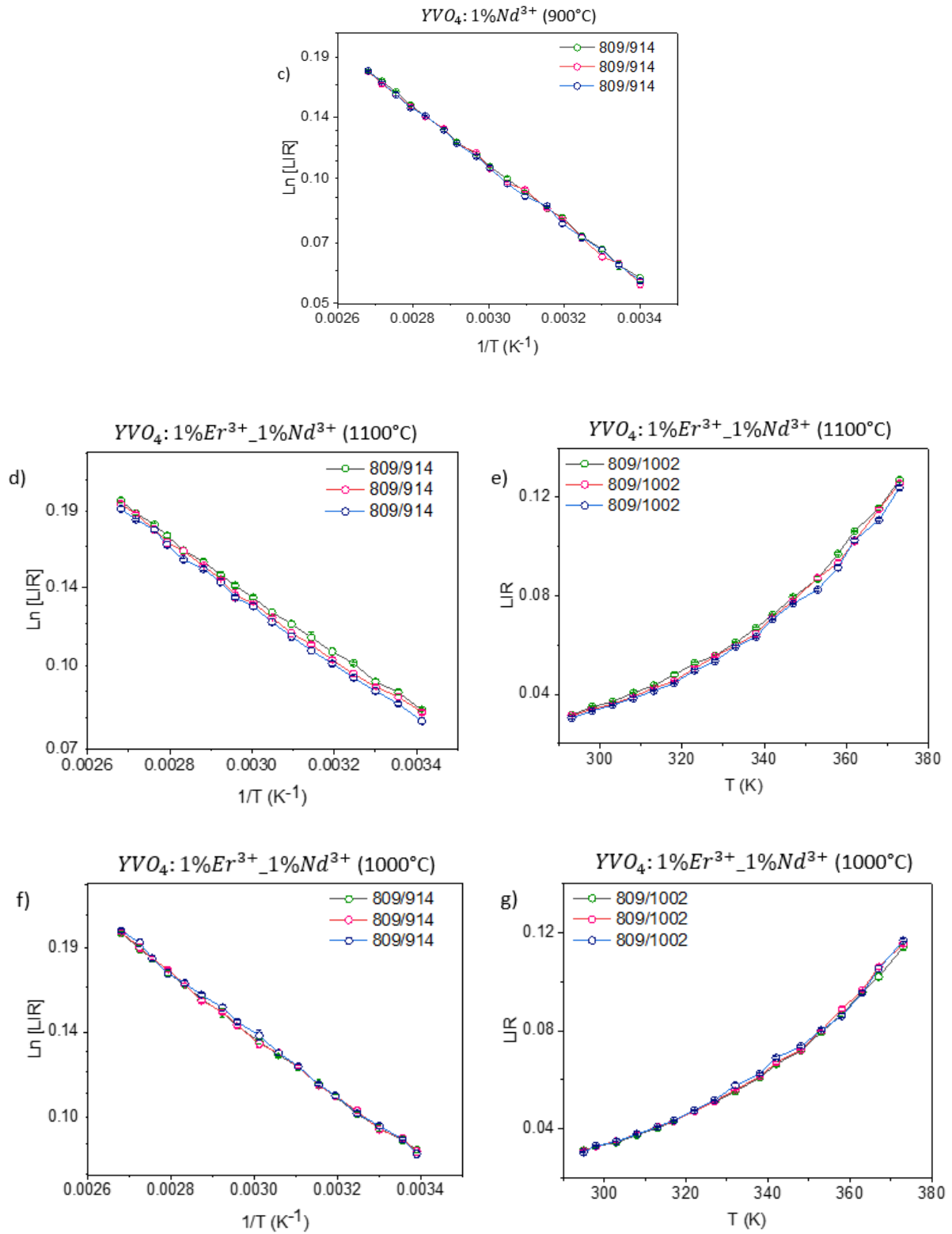
YVO ₄ : 1%Er, 3%Nd	1100°C	809/914	0,9991	1,55±0,011
YVO ₄ : 1%Er, 3%Nd	1100°C	809/1002	0,9976	1,7±0,02
YVO ₄ : 1%Er, 5%Nd	1100°C	809/914	0,9987	1,624±0,015
YVO ₄ : 1%Er, 5%Nd	1100°C	809/1002	0,9974	1,6±0,02
YVO ₄ : 0.5%Er, 1%Nd	1100°C	809/914	0,9968	1,44±0,02
YVO ₄ : 0.5%Er, 1%Nd	1100°C	809/1002	0,9966	2,1±0,03
YVO ₄ : 2%Er, 1%Nd	1100°C	809/914	0,9983	1,09±0,011
YVO ₄ : 2%Er, 1%Nd	1100°C	809/1002	0,9962	1,2±0,02
YVO ₄ : 3%Er, 1%Nd	1100°C	809/914	0,9971	1,009±0,01
YVO ₄ : 3%Er, 1%Nd	1100°C	809/1002	0,9888	0,85±0,02
YVO ₄ : 5%Er, 1%Nd	1100°C	809/914	0,9973	0,918±0,011
YVO ₄ : 5%Er, 1%Nd	1100°C	809/1002	0,9958	0,6±0,009
YVO ₄ : 0.5%Er, 10%Nd	1100°C	809/914	0,9966	0,603±0,0093
YVO ₄ : 0.5%Er, 10%Nd	1100°C	809/1002	0,9895	0,2±0,05
YVO ₄ : 0.5%Er, 20%Nd	1100°C	809/914	0,9939	0,571±0,011
YVO ₄ : 0.5%Er, 20%Nd	1100°C	809/1002	0,9331	0,097±0,0069

TABELA 5: Comparação do desempenho de diferentes dopantes na matriz de YVO_4 .

Material	Técnica	Excitação (nm)	Níveis de Emissão	Faixa de Temperatura	Sr (%. K ⁻¹)	Referência
YVO₄: Ho³⁺, Yb³⁺	FIR	980	⁵ F ₄ / ⁵ S ₂	300K	1,35	[56]
YVO₄: Eu³⁺	FIR	300	I ₆₁₄ /I ₆₁₈	20-60°C	1	[57]
YVO₄: Er³⁺	FIR	280	² H ₁₁ / ⁴ S _{3/2}	300-675K	1,2	[3]
YVO₄: Eu³⁺	FIR	280	⁵ D ₁ – ⁷ F ₁ / ⁵ D ₀ – ⁷ F ₄	300-800K	0,6	[3]
YVO₄: Eu³⁺, Dy³⁺	FIR	280	⁵ D ₀ – ⁷ F ₄ / ⁴ F _{9/2} – ⁶ H _{13/2}	500-750K	3,0	[3]
YVO₄: Tm³⁺, Eu³⁺	FIR	280	¹ G ₄ – ³ H ₆ / ⁵ D ₁ – ⁷ F ₁	500-775K	1,9	[3]
YVO₄: Nd³⁺	LIR	532	⁴ F _{5/2} / ⁴ F _{3/2}	313-673K	1,5	[58]
YVO₄: Nd³⁺	FIR	808	I ₈₇₉ /I ₈₈₇	25-60°C	1,9	[53]

Outras características bastante importante para a análise de detecção de temperatura são a reprodutibilidade e a repetibilidade [4]. A repetibilidade avalia a concordância ou confiabilidade de um termômetro, sendo possível verificar a variação obtida em repetidas medições, feitas em condições idênticas, ou seja, o termômetro precisa ter a mesma resposta sob o mesmo estímulo externo. Nesse trabalho foi, apenas para algumas medidas, avaliada a reprodutibilidade com base nas LIRs, o processo de calibração foi repetido três vezes. Como pode ser acompanhado na Figura 19, os sistemas de detecção apresentam boa reprodutibilidade.





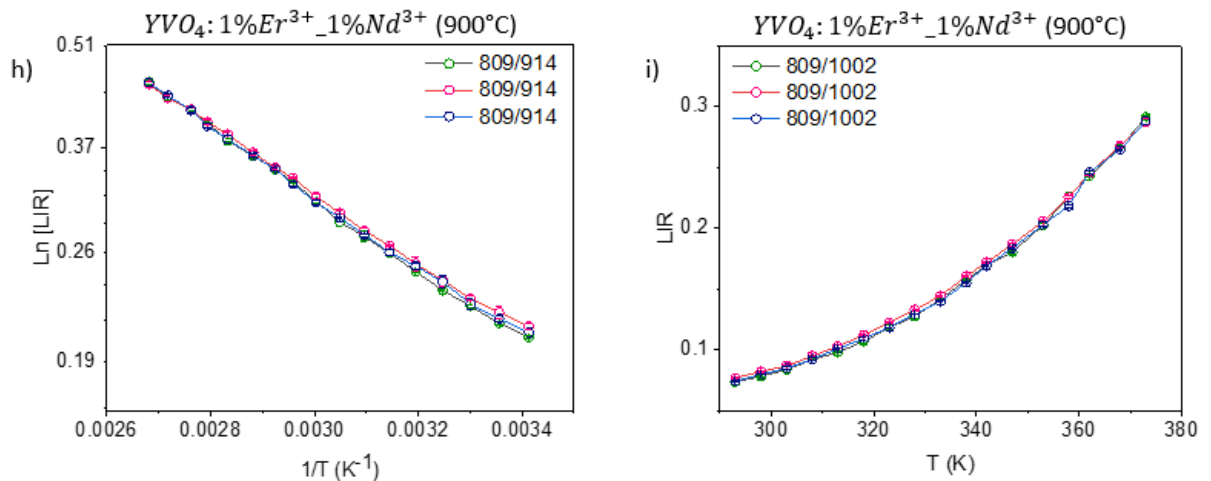


FIGURA 19: Reprodutibilidade das amostras de YVO₄ dopadas com dopada com 1%Nd³⁺ de a) a c) e as demais co-dopadas 1%Er³⁺, 1%Nd³⁺, variando a temperatura de calcinação em 900°C, 1000°C e 1100°C com excitação em 660 nm.

No processo upconversion, há o envolvimento de mais de um fóton de excitação (de menor energia) dando origem a emissão de um fóton de maior energia. Para avaliar esse processo, e identificar quantos fótons de excitação contribuem para o efeito, recorre-se ao comportamento da intensidade de emissão com a potência da fonte de excitação. De uma forma simplificada, a intensidade da emissão upconversion (I_{up}) é proporcional à enésima potência da intensidade de excitação do laser (I_{LASER}), conforme equação: $I_{up} \propto I_{LASER}^n$ [6,47] onde “n” ($n=1,2,3,4,\dots$) é a razão entre número de fótons do laser absorvidos pelo número fótons visíveis emitidos [55].

A Figura 20 mostra o gráfico $\log [I_{up}] \times \log I_{[LASER]}$, que representa um comportamento linear. O número de fótons envolvidos (n) pode ser calculado a partir do coeficiente de inclinação da reta. Como podemos ver, as curvas de quase todas as bandas mostram uma inclinação ~ 1 , indicando que houve a absorção de apenas um fóton do laser para cada fóton da luminescência. Entretanto, para o material dopado com érbio, curva correspondente a banda de emissão de 858nm exibiu uma inclinação ~ 2 , o que sugere que esse processo ocorre devido a uma absorção sequencial de dois fótons.

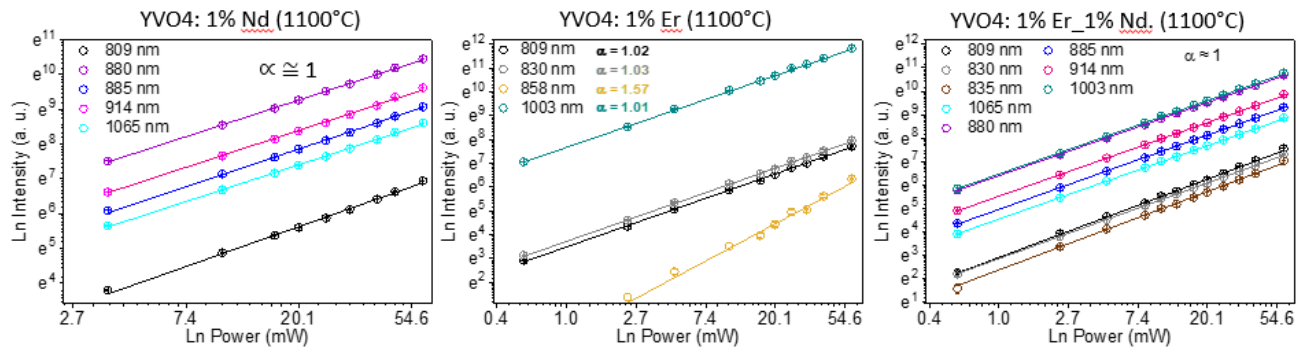


FIGURA 20: Intensidade de luminescência em função da potência de excitação para as amostras de YVO₄ dopadas com 1% Nd³⁺; 1% Er³⁺ e co-dopadas com 1%Er³⁺,1%Nd³⁺, respectivamente, medida em comprimentos de onda de excitação de 660 nm e temperatura de calcinação de 1100°C.

5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi estudada a rota de síntese pelo método sol-gel que se mostrou eficiente para a produção desse material do YVO_4 : pura, YVO_4 : Er^{3+} , YVO_4 : Nd^{3+} e co-dopada YVO_4 : Er^{3+} , Nd^{3+} com diferentes concentrações de dopante e variando o processo de síntese por meio da mudança de temperatura de calcinação em 900, 1000 e 1100°C. A variação da concentração da solução inicial não influenciou na estrutura cristalina obtida. Caracterizados por DRX e espectroscopia de termoluminescência, sob comprimentos de onda de excitação de 660 nm, com o objetivo de utilizar este material para aplicação em sensoriamento óptico de temperatura.

Os resultados de DRX apresentados neste trabalho mostraram que a técnica difratometria de raio-X é bastante eficiente para a obtenção do composto desejado. Para todas as amostras que foram analisadas por DRX produzidas neste trabalho YVO_4 : pura, YVO_4 : 1% Er^{3+} , YVO_4 : 1% Nd^{3+} e YVO_4 : 1% Er^{3+} , 1% Nd^{3+} , os difratogramas obtidos confirmaram a formação desejada da fase cristalina tetragonal, grupo espacial D_{4h} ($I4_1/amd$), sem a presença de fases espúrias.

Na termometria luminescente as bandas de emissão foram observadas e associadas as transições $^4F_{5/2}$ e $^4F_{3/2}$ para $^4I_{9/2}$ e $^4I_{11/2}$ no espectro de emissão do neodímio e $^4I_{9/2}$ e $^4I_{11/2}$ para $^4I_{15/2}$ no espectro de emissão do érbio. O desempenho desse material como termômetro luminescente foi avaliado e a dependência de suas intensidades com a variação da temperatura entre 294 e 383 K foram investigadas. Foram analisados diferentes esquemas de detecção baseados na metodologia LIR. Sob excitação visível (laser de excitação de 660nm), a LIR associada acoplamento térmico entre os níveis $^4F_{5/2}$ e $^4F_{3/2}$ forneceu uma boa sensibilidade relativa no material dopado com neodímio, independentemente de sua temperatura de calcinação e a LIR associada ao desacoplamento térmico dos (809/1002) no material co-dopado do YVO_4 : 0.5% Er^{3+} , 1% Nd^{3+} , com temperatura de calcinação de 1100°C exibiu a melhor sensibilidade relativa, 2.1% K^{-1} , para materiais excitados dentro das faixas I e II da janela biológica.

Acredita-se que a dependência entre o valor da Sr e sua variação de concentração de dopante para os materiais dopados com Er^{3+} podendo ser que esteja ligada à expansão do volume celular, o que pode ter aumentado a distância entre os íons de Er^{3+} e reduzido a probabilidade de relaxação e transferências de energia assistidos por fônons, pois acredita-se

que o número de mecanismos de relaxação cruzada e transferência de energia assistidos por fônons, envolvidos no caminho energético traçado pelo íon até alcançar o nível emissor, pode desempenhar um papel importante, ou seja, quanto mais processos de relaxações e transferências de energia assistidos por fônons são envolvidos, maior será a sensibilidade desses níveis emissores à alteração da probabilidade de relaxação cruzada e transferência de energia.

Constatou-se que a intensidade de emissão dessas amostras é altamente dependente da concentração de dopante. Além disto, todas as amostras exibiram uma dependência do espectro de emissão com a temperatura, permitindo o sensoriamento de temperatura por LIR com sensibilidades relativas tão boas quanto as maiores sensibilidades relativas reportadas para materiais dopados com Nd^{3+} e Er^{3+} , Nd^{3+} explorando a LIR. Testes adicionais foram realizados mostrando que as amostras apresentam boa reprodutibilidade.

Por fim, os resultados obtidos mostram que as transições investigadas são promissoras para sensoriamento térmico luminescente tanto para excitação em 660 nm para as aplicações na detecção de temperatura de tecidos profundos. Com perspectivas para estudos mais profundos sobre esses materiais, visando realizar a Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Varredura, apresentar o método do Refinamento Rietveld, calcular o tempo de vida dos materiais, calcular o alargamento das bandas, calcular a repetibilidade e aprofundar nos estudos com relação ao efeito do agente polimerizante (Glicose) das amostras.

6 REFERÊNCIAS

- [1] W.S. Silveira, Efeito do co-dopante (Sr^{2+}) e da glicose nas propriedades estruturais e ópticas do YAG dopado com íons terras raras (Eu^{3+} , Ce^{3+} e Tb^{3+}), (2018).
- [2] A.C.B. Silva, Nanocristais de Y_2O_3 dopados com érbio para aplicações luminescentes, *Occup. Med. (Chic. Ill)*. 53 (2017) 130.
- [3] M.N. Getz, O. Nilsen, P.A. Hansen, Sensors for optical thermometry based on luminescence from layered YVO_4 : Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) thin films made by atomic layer deposition, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46694-8>.
- [4] A.S. Laia, Termometria Luminescente Dentro da I e II Janela Biológica e Aquecimento Óptico com Fósforos Micro e Nanoestruturados de $\text{LiBaPO}_4\text{:Nd}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Nd}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$, (2021) 173.
- [5] M.K. Mahata, S.P. Tiwari, S. Mukherjee, K. Kumar, V.K. Rai, $\text{YVO}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor for multifunctional applications, *J. Opt. Soc. Am. B*. 31 (2014) 1814. <https://doi.org/10.1364/josab.31.001814>.
- [6] S.S. Câmara, Propriedades luminescentes upconversion do YVO_4 : Er, Yb aplicadas ao estudo forense de resíduo de tiro, (2014).
- [7] A.F.D.S. Matoso, Síntese e caracterização de materiais particulados para aplicações óticas, 4 (2012) 1–64.
- [8] P.C. de S. Filho, Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo, (2013).
- [9] M. Dramićanin, Luminescence: The Basics, Methods, and Instrumentation, *Lumin. Thermom.* (2018) 33–61. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102029-6.00003-8>.
- [10] L.F. dos Santos, Luminescência no visível e infravermelho próximo em partículas nanoestruturadas de Y_2O_3 dopadas com íons terras raras para aplicação em sistemas biológicos, (2019) 152.
- [11] S.A. Cicillini, Síntese e caracterização de compostos de terras raras com potencial

- aplicação na detecção de radiação ionizante, Tese Doutorado. (2006) 140.
- [12] M.F. De Campos, J.A. De Castro, D. Rodrigues, Terras-Raras: Aplicações e Tendências do Mercado para os Próximos Anos, (2015).
 - [13] A.J. Dos Santos, Sensor óptico de temperatura baseado no processo de conversão ascendente de energia em vidros fluorofosfatos dopados com Er^{3+} , (2015) 87.
 - [14] A.S.S. de Camargo, L.A. de O. Nunes, Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+} , Inst. Física São Carlos. Doutorado (2003) 193.
 - [15] C.C. Alves, “Sistemas compósitos luminescentes para geração de LASER em ambiente randômico”, (2018).
 - [16] R.Y.S. Zampiva, Microestrutural E De Propriedades Óticas, (2017) 143.
 - [17] L.G. Justino, Desenvolvimento de Nanopartículas dopadas com íons terras raras visando aplicações em sistemas biológicos, (2018). Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
 - [18] P.D.E.P. Em, F. Ppgfi, Estudo teórico das propriedades espectroscópicas e estruturais do LiF , EuF^3 , AF^2 ($A = \text{Ca}$, Sr e Ba) dopados com Eu^{3+} , (2021).
 - [19] I. da S. Carvalho, Produção de nanopátículas de Y_2O_3 puro e dopado com Neodímio utilizando água de rio, (2017).
 - [20] F.A. Ferreira, M. Nascimento, Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem, 2013.
 - [21] F. da S. Wagner, Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos ([s.d.]).
 - [22] R. Souza Pinto, Laser De Nd:Yag De Alta Potência, Estabilidade E Qualidade De Feixe, (2014) 69. [http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Regiane de Souza Pinto_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Regiane%20de%20Souza%20Pinto_M.pdf).
 - [23] L.C. De Moraes, H.J. Seer, Recursos Minerais De Minas Gerais – Terras Raras, (2018) 42.
 - [24] C.P. Do, Influência de nanopartículas metálicas e semicondutoras em vidros dopados com terras-raras para aplicações fotônicas Influência de nanopartículas metálicas e semicondutoras em vidros dopados com terras-raras para aplicações fotônicas, (2011) 135.
 - [25] D.L.S. Scoca, Influência do Ambiente Químico na Fotoluminescência de Oxi-Nitreto de Titânio Dopado com Érbio, (2013).
 - [26] W. Xu, J.P. Denis, G. Özen, P. Goldner, F. Pellé, The up-conversion emission of glass ceramics doped with Er^{3+} ions and codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} ions upon 650 nm excitation, Phys. Status Solidi. 139 (1993) 503–511.

- <https://doi.org/10.1002/pssa.2211390223>.
- [27] V. Venkatramu, S.F. León-Luis, U.R. Rodríguez-Mendoza, V. Monteseguro, F.J. Manjón, A.D. Lozano-Gorrín, R. Valiente, D. Navarro-Urrios, C.K. Jayasankar, A. Muñoz, V. Lavín, Synthesis, structure and luminescence of Er^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ nano-garnets, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 13788–13799. <https://doi.org/10.1039/c2jm31386c>.
 - [28] P. Deshmukh, S. Satapathy, A. Ahlawat, M.K. Tiwari, A.K. Karnal, Fabrication and characterization of Er, Nd codoped Y_2O_3 transparent ceramic: A dual mode photoluminescence emitter, *J. Alloys Compd.* 754 (2018) 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.297>.
 - [29] U. Rocha, K. Upendra Kumar, C. Jacinto, J. Ramiro, A.J. Caamaño, J. García Solé, D. Jaque, Nd^{3+} doped LaF_3 nanoparticles as self-monitored photo-thermal agents, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 3–8. <https://doi.org/10.1063/1.4862968>.
 - [30] W.T. Carnal, Energy level Structure and Transition probabilities in the Spectra of Trivalent Lanthanides in LaF_3 , *Energy*. (1995).
 - [31] T.Ł. I. Sokólska¹, E. Heumann¹, S. Kück¹, Laser oscillation of $\text{Er}^{3+}:\text{YVO}_4$ and $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{YVO}_4$ crystals in the spectral range around 1.6 μm , *Appl. Phys. A.* 71 (2000) 893–896. DOI: 10.1007/s003400000458.
 - [32] S. Pattnaik, M. Mondal, L. Mukhopadhyay, V. Kumar Rai, Trivalent lanthanide doped orthovanadate phosphors for efficient upconversion, *Mater. Today Proc.* 46 (2019) 6363–6366. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.824>.
 - [33] C.C. Yujuan He, Zhong Chen, Hydrothermal Synthesis and Site Symmetry Tuning of Polycrystalline $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ Nanoparticles via a Continuous-Flow Microreactor, *J. Phys. Energy.* 2 (2020) 0–31. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.109>.
 - [34] H.Y. Chen, R.Y. Yang, S.J. Chang, Y.K. Yang, Microstructure and photoluminescent properties of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors with various NH_4Cl flux concentrations, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 1412–1416. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.02.047>.
 - [35] L.R. de Lima, “Imunossensores à base de filmes nanoestruturados de fibroína da seda - peptídeo antigênico NS5A-1- vanadato de ítrio:europio para detecção de Hepatite C”, (2014).
 - [36] C. Calì, F. Cornacchia, A. Di Lieto, F. Marchetti, M. Tonelli, $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ crystalline film grown by pulsed laser deposition, *Opt. Mater. (Amst).* 31 (2009) 1331–1333. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.10.032>.
 - [37] M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H.J. Zhang, Y.C. Han, Fabrication, patterning, and optical properties of nanocrystalline $\text{YVO}_4:\text{A}$ ($\text{A} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) phosphor

- films via sol-gel soft lithography, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2224–2231. <https://doi.org/10.1021/cm011663y>.
- [38] V. Fromzel, N. Ter-Gabrielyan, Resonantly pumped Kerr-lens mode-locked Er:YVO₄ laser, *Laser Technol. Def. Secur.* XI. 9466 (2015) 946608. <https://doi.org/10.1117/12.2181873>.
- [39] N. Ter-Gabrielyan, V. Fromzel, W. Ryba-Romanowski, T. Lukasiewicz, M. Dubinskii, Spectroscopic and laser properties of resonantly (in-band) pumped Er:YVO₄ and Er:GdVO₄ crystals: a comparative study, *Opt. Mater. Express.* 2 (2012) 1040. <https://doi.org/10.1364/ome.2.001040>.
- [40] V. Fromzel, N. Ter-Gabrielyan, M. Dubinskii, Acousto-optically Q-switched, resonantly pumped, Er:YVO₄ laser, *Opt. Express.* 21 (2013) 15253. <https://doi.org/10.1364/oe.21.015253>.
- [41] Y. Shen, W. Zhang, M. Gong, Y. Meng, Y. Wang, X. Fu, Four-dimensional thermal analysis of 888 nm pumped Nd:YVO₄ dual-rod acousto-optic Q-switched laser, *Appl. Sci.* 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/app7050470>.
- [42] T. Xie, J. Rochman, J.G. Bartholomew, A. Ruskuc, J.M. Kindem, I. Craiciu, C.W. Thiel, R.L. Cone, A. Faraon, Characterization of Er³⁺:YVO₄ for microwave to optical transduction, *Phys. Rev. B.* 104 (2021). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.054111>.
- [43] A.G. Cardenas, Estudo da fluorescência infravermelha em 1540nm da matriz codopada do Y₂SIO₅: Er³⁺: Yb³⁺, (2017) 2017.
- [44] R.M. Romão, Termometria óptica baseada em vidros fosfatos dopados com Er³⁺, *Phys. Rev. E.* (2011). <http://www.ainfo.inia.uy/digital/bitstream/item/7130/1/LUZARDO-BUIATRIA-2017.pdf>.
- [45] I.M. Gonçalves, Termometria por conversão ascendente de energia em micro- cristais individuais de NaYF₄ codopados com Yb³⁺ e Er³⁺, (2019).
- [46] E.S. Carvalho, Estudo das propriedades estruturais de nanopartículas de Zn_{1-x}Ce_xO_{1-δ} (0≤x≤0,15), (2021) 67.
- [47] N.D. ASHCROFT, N. W., e MERMIN, *Solid State Physics*, USA, 1976.
- [48] A. Ćirić, T. Gavrilović, M.D. Dramićanin, Luminescence intensity ratio thermometry with Er³⁺: Performance overview, *Crystals.* 11 (2021) 1–19. <https://doi.org/10.3390/cryst11020189>.
- [49] M. Joel, M. Ipca, Vidros dopados e co-dopados com Yb³⁺, Er³⁺ e Nd³⁺ para termometria óptica, ([s.d.]) 5–8.
- [50] A.S. Laia, D.A. Hora, M. V. Marcos, Y. Xing, J.J. Rodrigues, G.S. Maciel, M.A.R.C.

- Alencar, Nd³⁺-doped LiBaPO₄ phosphors for optical temperature sensing within the first biological window: A new strategy to increase the sensitivity, *Chem. Eng. J.* 399 (2020) 125742. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125742>.
- [51] J. Periša, Z. Ristić, W. Piotrowski, Ž. Antić, L. Marciniak, M.D. Dramićanin, All near-infrared multiparametric luminescence thermometry using Er³⁺, Yb³⁺-doped YAG nanoparticles, *RSC Adv.* 11 (2021) 15933–15942. <https://doi.org/10.1039/d1ra01647d>.
- [52] A.S. Laia, D.A. Hora, M. V. Marcos, Y. Xing, J.J. Rodrigues, G.S. Maciel, M.A.R.C. Alencar, Comparing the performance of Nd³⁺-doped LiBaPO₄ phosphors as optical temperature sensors within the first biological window exploiting luminescence intensity ratio and bandwidth methods, *J. Lumin.* 227 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117524>.
- [53] I.E. Kolesnikov, E. V. Golyeva, M.A. Kurochkin, E. Lähderanta, M.D. Mikhailov, Nd³⁺-doped YVO₄ nanoparticles for luminescence nanothermometry in the first and second biological windows, *Sensors Actuators, B Chem.* 235 (2016) 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.095>.
- [54] K. Upendra Kumar, K. Linganna, S. Surendra Babu, F. Piccinelli, A. Speghini, M. Giarola, G. Mariotto, C.K. Jayasankar, Synthesis, structural properties and upconversion emission of Er³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺ doped nanocrystalline NaNbO₃, *Sci. Adv. Mater.* 4 (2012) 584–590. <https://doi.org/10.1166/sam.2012.1323>.
- [55] J.F. da Silva, Sínteses e caracterizações de NaNbO₃ dopados e co-dopados com Er³⁺ e Yb³⁺, (2015) 2015.
- [56] J.F. da Silva, Demonstration of Temperature Dependent Energy Migration in Dual-Mode YVO₄: Ho³⁺/Yb³⁺ Nanocrystals for Low Temperature Thermometry., *J. Scientific Report*, 6 (2016) 11. <https://doi.org/10.1038/srep36342>.
- [57] I.E. Kolesnikov, E. V. Golyeva, M.A. Kurochkin, E. Lähderanta, M.D. Mikhailov, Ratiometric thermal sensing based on Eu³⁺ doped YVO₄ nanoparticles, *J. Nanoparticle Research, B Chem.* 18(2016). <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3675-8>.
- [58] A.A. Kalinichev, M.A. Kurochkin, E.V. Golyeva, A.V. Kurochkin, E. Lähderanta, M.D. Mikhailov, I.E. Kolesnikov, Near-infrared emitting YVO₄:Nd³⁺ nanoparticles for high sensitive fluorescence thermometry, *J. of Luminescence*, 195 (2018) 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.11.024>.
- [59] Dianna Himics, Lukas Strizik, Jana Holubova, Ludvik Benes, Karel Palka, Bozena Frumarova, Jiri Oswald, Andrey S. Tverjanovich and Tomas Wagner, Physico-chemical and optical properties of Er³⁺-doped and Er³⁺/Yb³⁺-co-doped Ge₂₅Ga_{9.5}Sb_{0.5}S₆₅

- chalcogenide glass, *Pure and Applied Chemistry*, 89 (2017) 429-436. DOI 10.1515/pac-2016-1103.
- [60] I.E. Kolesnikov E.V. Golyeva A.A. Kalinichev M.A. Kurochkin E. L'ahderanta M.D. Mikhailov, Nd³⁺ single doped YVO₄ nanoparticles for sub-tissue heating and thermal sensing in the second biological window, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 243 (2017) 338-345. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.snb.2016.12.005>.
- [61] I. E. Kolesnikov, A. A. Kalinichev, M. A. Kurochkin, E. V. Golyeva, A. S. terentyeva, E. Yu. Kolesnikov & E. Lähderanta, Structural, luminescence and thermometric properties of nanocrystalline YVO₄:Dy³⁺ temperature and concentration series, *Scientific Reports*, 9 (2019) 1-14. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-38774-6>.
- [62] S. A. Wade, S. F. Collins, and G. W. Baxter, Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing, *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 4743-4756. DOI: 10.1063/1.1606526.
- [63] Amitava Patra, Christopher S. Friend, Rakesh Kapoor, and Paras N. Prasad, Fluorescence Upconversion Properties of Er³⁺-Doped TiO₂ and BaTiO₃ Nanocrystallites, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 3650-3655. DOI: 10.1021/cm020897u.