

**Luminescência e estrutura dos nano cristais de LaF<sub>3</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup> = 5%Tb<sup>3+</sup> ou 5%Eu<sup>3+</sup>): mistura de estado solido para obtenção de luz ajustável por cor no verde-vermelho.**

**Luminescence and structural properties of LaF<sub>3</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup> = 5%Tb<sup>3+</sup> or 5%Eu<sup>3+</sup>) nanocrystals: solid-state mixture of powders to generate adjustable light from green to red.**

Itamar Nunes de Assis Junior<sup>1</sup>  
Mohammad Reza Doust<sup>2</sup>

RESUMO

Nano cristais codopados com os íons de Terra Rara Tb<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup> em hospedeiros cristalinos tem sido interesse de muitos pesquisadores para obtenção de luz ajustável por cor no verde-amarelado ao vermelho-alaranjado e para obtenção de diodos emissores de luz branca nos últimos anos. Nesses sistemas os fenômenos de Transferência de Energia entre o ativador Tb<sup>3+</sup> e sensibilizador Eu<sup>3+</sup> são explorados ao máximo para o desenvolvimento de materiais óticos funcionais. Neste trabalho o hospedeiro, o nano cristal, LaF<sub>3</sub> foi dopado isoladamente com 5% Tb<sup>3+</sup> ou 5% Eu<sup>3+</sup>, tratados termicamente à 500° C por 3h e misturados em proporções que variam de 15 a 85% do Terra Rara, as misturas foram excitadas à 377 nm e suas emissões foram investigadas as emissões em 548 nm do Tb<sup>3+</sup> e 596 nm de Eu<sup>3+</sup> afim de alcançar a luz ajustável por cor, os sistemas de misturas apresentam a variação verde – vermelho que mostraram um excelente potencial para emissões nessa faixa do espectro sem evidencia de transferência de energia radiativa e com transições nos níveis, também foram investigadas as estruturas das nano partículas dopadas com o íon Terra Rara isoladamente para confirmar sua natureza cristalina monofásica e a eficácia do tratamento térmico e constatou-se a formação de nano particular com tamanho médio de 15 nm e uma superfície livre de poros e rugosidade. Os tempos de vida do Estado Excitado também foram medidos para os sistemas de misturas proporcionais, que ficaram com valores entre 53 a ≈ 93 μs para a emissão de 548 nm do Tb<sup>3+</sup> e de ≈ 19 a ≈ 28 μs para a emissão de 596 nm do Eu<sup>3+</sup>, com objetivo de investigar possíveis fenômenos de Transferência de Energia neles e como isso pode afetar a geração da luz ajustável por cor .

**Palavras-chave:** Terra Rara. Nano cristais. LaF<sub>3</sub>. Tempo de Vida.

ABSTRACT

Nanocrystals co-doped with the Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions have been of interest to many researchers for obtaining color-adjustable light from yellowish green to red-orange and for obtaining white light-emitting diodes in recent years. In these systems, the energy transfer between Tb<sup>3+</sup> as an activator and Eu<sup>3+</sup> as a sensitizer is exploited for the development of functional optical materials. In this work, the host, the LaF<sub>3</sub> nanocrystal, is doped with 5% Tb<sup>3+</sup> or 5% Eu<sup>3+</sup> and heat-treated at 500°C for 3h [2] and mixed in proportions ranging from 15 to 85% of the rare earth. The mixtures were excited at 377 nm and their emissions spectra were investigated by

---

<sup>1</sup> Bacharelado em Engenharia de Materiais - Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho. 2021

<sup>2</sup>Doutor em Física – Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho.

mainly considering the emission bands at 548 nm of  $Tb^{3+}$  and 596 nm of  $Eu^{3+}$  which could be used to generate the adjustable light in the green to red spectral region which showed an excellent potential for emissions in this spectrum band with no evidence of radiative energy transfer and with transitions in levels. Moreover, the structures of the nanoparticles were investigated to confirm their monophasic crystalline nature and the effectiveness of the thermal treatment and it was found the formation of a nano particles with an average size of 15 nm and a surface free of pores and roughness. The lifetimes of the excited state were also measured for the proposed mixed systems, which remained with values between 53 to  $\approx 93 \mu s$  for the 548 nm emission of  $Tb^{3+}$  and from  $\approx 19$  to  $\approx 28 \mu s$  for the 596 nm emission of  $Eu^{3+}$ , in order to investigate possible energy transfers between two rare earth species and to understand how this could affect the generation of color-adjustable light.

**Keywords:** Rare Earth. Nanocrystals.  $LaF_3$ . Lifetime.

## INTRODUÇÃO

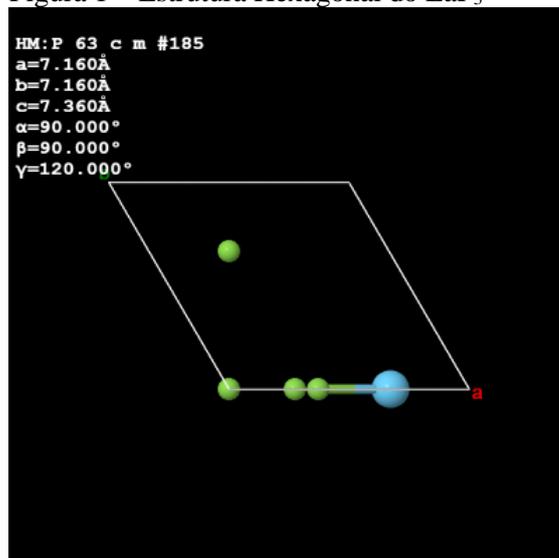
Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos visando compreender as emissões em bandas estreitas dos cristais dopados com Terras Raras, quando comparada as emissões mais largas dos hospedeiros vítreos, esse entendimento é essencial na obtenção de materiais luminescentes cada vez mais eficientes. As nano partículas cristalina de  $LaF_3$  guardam uma série de características que as qualificam para o uso na obtenção desses materiais luminescentes como a sua alta transparência ótica no UV a IR e a baixa energia vibracional ( $<400cm^{-1}$ ) (SINGH et al., 2013), também boa estabilidade térmica e alta solubilidade em íon Terra Rara (KUZNETSOV et al., 2014).

A matriz de  $LaF_3$  é extremamente conhecida e estudada e faz parte do espaço de grupo hexagonal  $P6_3cm$  ela é caracterizada pela presença de três átomos de flúor com parâmetros de rede  $a = b = 7,160 (\pm 0,05) \text{ \AA}$  e  $c = 7,36 (\pm 0,07) \text{ \AA}$ , sendo, portanto, um cristal uniaxial com volume de célula unitária  $V = 326.764 \text{ \AA}^3$  e densidade  $d = 5.973 \text{ g/cm}^3$  (SHANNON, 1976), figura representativa da célula unitária retirada da referência (CRYSTALLOGRAPHY OPEN DATABASE, 2015) está na figura 1.

De modo geral esse interesse na utilização dessas nano partículas luminescentes é devido a sua atoxicidade, biocompatibilidade (WANG; LI; WANG, 2009) e estabilidade

química (WANG et al., 2017), especialmente na medicina em aplicações biomédicas (Cai et al., 2008), em bioimagem

Figura 1 – Estrutura Hexagonal do  $LaF_3$



Fonte: Retirado da Ref. (CRYSTALLOGRAPHY OPEN DATABASE, 2015).

(WANG, Lun; LI, P.; WANG, Leyu, 2009), biossensoriamento (ESCUDEIRO et al., 2017), marcadores biológicos e na indústria como díodos emissores de luz branca (WLEDs) (JIAO; WANG, 2009), iluminação em geral, dispositivos optoeletrônicos como Lasers de estado sólido (JACINTO et al., 2008), amplificadores de fibra ótica (AIZAWA et

al., 2006), células solares (JU et al., 2012) e outras.

Quando íons terras raras são inseridos em hospedeiros sólidos, como por exemplo as Nano Partículas de  $\text{LaF}_3$ , e são excitados por uma fonte de luz com comprimento de onda específico isso gera uma série de processos luminescentes de interesse em muitas áreas, como Conversão Ascendente de Energia (CAD), Conversão Descendente de Energia (CDE) e Transferência de Energia (TF). Íons de  $\text{Er}^{3+}$  apresentam altas emissões no espectro visível, na região do azul, e no Ultravioleta Próximo, bem como Conversão Descendente de Energia quando excitado na região UV (SINGH et al., 2013),  $\text{Tb}^{3+}$  é frequentemente usado devido a sua alta emissão no verde no seu pico de transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  em 545 nm, apesar de sua fraca excitação no UV próximo esse íon pode ser bem excitado na região do visível (JIAO; WANG, 2009; JIN et al., 2014) e já para os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  a razão para seu uso em geral é devido a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$  com emissão no vermelho alaranjado em 590 nm. Em sistemas codopados com íons Terra Rara os processos de emissão luminescente podem ocorrer a partir da Transferência de Energia entre os íons participantes na dopagem da matriz hospedeira (HUFNER; JUDD, 1979), e podem ser radioativas e não radioativas. Nestes sistemas podem ocorrer a emissão luminescente da radiação eletromagnética regida pela Lei de Stokes, onde os fótons emitidos por esses materiais possuem energia menor que os fótons de excitação, como no mecanismo *down-shifting*, que é o processo pelo qual é possível converter um fóton de alta energia em um fóton de baixa energia, e esse processo não é muito eficiente uma vez que há Decaimento Multifonon (DM) em consequência das interações íons - íons e íons - matriz (VELÁZQUEZ et al., 2010).

X. Zhang et al (2017) relataram uma série de materiais luminescentes codopados com  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  de composição  $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  (SYSO:  $\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ), com variações nas concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$ , para

obtenção de luz ajustável por cor no verde-vermelho e foi identificado Transferência de Energia  $\text{Tb}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{3+}$  com eficiência de 85% (ZHANG, 2018), H. Lee e Y. Huh (2020) preparam uma suspensão transparente de composição  $\text{CaMoO}_4:(1-x)\text{Eu}^{3+},(x)\text{Tb}^{3+}$  ( $x = 0, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 0.92, 0.94, 0.96, 0.98, \text{ e } 1$ ) com emissão no verde-vermelho e não foram relatadas transferências de energia nesses sistemas (LEE; HUH, 2021), W. Shen et al (2020) relataram também um material auto luminescente  $\text{KYb}_3\text{F}_{10}$  que após codopagem com  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  obtiveram um material sem efeito na auto luminescência e com transferência de energia entre os íons de Terra Rara (HAN et al., 2020), por fim D. Chen et al (2019) utilizaram uma abordagem camada por camada e sintetizaram filmes finos baseados em terra rara, metais-estruturas orgânicas (MOF) onde foi possível suprimir parte das Transferências de Energia afim de obter luz ajustável por cor (CHEN et al., 2019).

Afim de eliminar as perdas ocasionadas pelos processos de Transferências de Energia (TF), que são originadas das interações íons - íons nos sistemas codopados, esse trabalho se propõe a examinar o comportamento das emissões das misturas proporcionais no estado sólido do nano partículas de  $\text{LaF}_3$  dopadas separadamente por  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  pensadas para aprimorar a técnica já conhecida de controle de transferência de energia entre íons dopantes (XIA et al., 2016), e visa observar e prever possíveis misturas de estado sólido dos pós dos nano cristais de  $\text{LaF}_3$  dopadas com íons de  $\text{Tb}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$  em proporção ideal para obtenção de luz ajustável por cor variando do vermelho alaranjado até o verde, até onde sabemos nunca foi feito esse tipo de estudo com esses sistemas luminescentes e nessa proposta de mistura em estado sólido. Embora em Patrícia Y. Poma, Tasso O. Sales, et al. (POMA et al., 2020) já tenham discutido o papel do tratamento térmico nas propriedades luminescente dessas nano partículas agora dopadas com  $\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  e

$\text{Ho}^{3+}$  nada mencionaram sobre o objetivo desse trabalho, mas suas conclusões nos indicam uma temperatura de tratamento térmico de  $500^\circ\text{C}$  onde se os cristais formados de  $\text{LaF}_3$  hexagonais na qual podemos explorar ao máximo as emissões luminescentes que usaremos nesse trabalho.

## METODOLOGIA

### Síntese

Neste trabalho,  $\text{LaF}_3$ :  $\text{La}^{3+}$  ( $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ ) Nano Partículas foram sintetizados usando um método de coprecipitação aquosa (STOUWDAM; VAN VEGGEL, 2002). Em um experimento típico para obter  $\text{LaF}_3$ : 5%  $\text{Tb}^{3+}$  e 5%  $\text{Eu}^{3+}$  (doravante denominado  $\text{LaF}_3$ : 5% $\text{Tb}^{3+}$  e 5% $\text{Eu}^{3+}$ ), um béquer de 250mL contendo 80mL de água Milli-Q é agitado e aquecido lentamente até  $75^\circ\text{C}$ , 0,88mmol% de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 0,1 mmol% de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  foram adicionados à solução com 10mL de água Milli-Q a cada um deles.

Posteriormente, uma quantidade estequiométrica de solução de  $\text{NH}_4\text{F}$  foi injetada na mistura usando uma seringa gota a gota. Finalmente, a mistura foi agitada durante 2h a  $75^\circ\text{C}$  e, em seguida, foi resfriada até a temperatura ambiente. As nano partículas resultantes foram separados por centrifugação por lavagem com água Milli-Q por três vezes e, assim, secos a  $60^\circ\text{C}$  por dois dias. A síntese de  $\text{LaF}_3$ :5% $\text{Tb}^{3+}$  foi preparada seguindo os mesmos procedimentos. Depois de secas, todas as amostras foram tratadas termicamente a  $500^\circ\text{C}$  por 3 h.

### Técnicas de caracterização

As amostras de pó foram completamente trituradas em um almofariz e depois depositadas em uma porta amostra.

As estruturas cristalinas dos materiais obtidos foram identificadas pela técnica de DRX, realizada em difratômetro de raios X modelo D8 advance da Bruker com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ , Potência de 30 kV x 20 mA) para identificar as possíveis fases em intervalo de  $15 - 90^\circ$  ( $2\theta$ ) com uma

taxa de varredura de  $0,6^\circ / \text{min}$  e tamanho de etapa de  $0,02^\circ$ . O refinamento dos dados para obter os parâmetros de rede e diâmetro médio das nanopartículas foram feitas pelo Método Reitveld com o auxílio do Pacote GSAS que executou o método e da interface gráfica EXPGUI.

A morfologia da superfície foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV usando o modelo SEM: TESCAN Vega3 SBH operado a 15 kV, acoplado a um detector de raios-X por energia dispersiva (EDX) para fazer análises elementares ou químicas da superfície selecionada. Amostras secas em pó foram fixadas ao substrato usando uma fita de carbono dupla-face e montadas no suporte de amostra.

O tamanho e a morfologia das partículas foram avaliados utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão MET (TECNAI G2 Spirit com resolução de 0,2 nm) com uma tensão de aceleração de 120 kV. Para investigações de TEM, os pós foram suspensos em uma mistura de metanol-água, e uma gota dessa suspensão foi depositada em um filme revestido de carbono holey suportado em uma grade de cobre de 300 mesh. A partir da análise dessas imagens TEM os histogramas foram obtidos e, assim, o tamanho médio das partículas foi estimado.

As medidas de luminescência foram realizadas usando uma lâmpada xenônio com 240 W e foi utilizado um filtro KV399. A emissão foi coletada por uma fibra ótica e amplificada com um amplificador lock-in SR530 (Stanford Research Systems), que foi conectado ao monocromador McPherson modelo 207 e um detetor foi utilizado: o sinal visível foi detectado por um tubo fotomultiplicador modelo S- 20. Todo o sistema foi controlado por computador e todas as medições foram feitas em amostras sólidas nas mesmas condições experimentais.

### Preparação das misturas proporcionais de estado sólido

Foram preparadas misturas proporcionais de estado sólido nas proporções em massa que estão descritas na Tabela 1, na Figura 2 o Diagrama de Cores mostra a possível emissão no visível ponderando as emissões a fim de obter a linha de cor ajustável de A à G.

As proporções descritas na Tabela 1 e as emissões na Figura 2 partiram das emissões dos nano cristais de LaF<sub>3</sub> dopados isoladamente com 5% Tb<sup>3+</sup> ou 5% Eu<sup>3+</sup> excitadas a 377 nm, como mostra as figuras 6 e 7. Os detalhes da excitação em 377 nm e das emissões serão discutidas no tópico posterior.

Tabela 1 - Modelos das misturas proporcionais de estado sólido de LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup> propostos.

Amostras	Massa (%)
	A – 100% LaF <sub>3</sub> : 5%Tb <sup>3+</sup>
	B - 85% LaF <sub>3</sub> : 5% Eu <sup>3+</sup> + 15% LaF <sub>3</sub> : 5%Tb <sup>3+</sup> ;
	C - 70% LaF <sub>3</sub> : 5%Eu <sup>3+</sup> + 30% LaF <sub>3</sub> : 5%Tb <sup>3+</sup> ;
LaF <sub>3</sub> : 5%Eu <sup>3+</sup> +	D - 50% LaF <sub>3</sub> : 5%Eu <sup>3+</sup> +50% LaF <sub>3</sub> : 5%Tb <sup>3+</sup> ;
LaF <sub>3</sub> : 5%Tb <sup>3+</sup>	E - 30% LaF <sub>3</sub> : 5%Eu <sup>3+</sup> + 70% LaF <sub>3</sub> : 5%Tb <sup>3+</sup> ;
	F - 15% LaF <sub>3</sub> : 5%Eu <sup>3+</sup> + 85% LaF <sub>3</sub> : 5%Tb <sup>3+</sup> ; e
	G - 100% LaF <sub>3</sub> : 5%Eu <sup>3+</sup> .

Fonte: o autor

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difração de Raios-x (DRX)

Os pós de LaF<sub>3</sub>: La<sup>3+</sup> (Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup>) sintetizados foram tratados termicamente a 500°C e submetidos à análise de DRX. A Fig. 3 mostra os padrões de DRX de amostras sintetizadas e tratadas

termicamente. As posições de pico de DRX dessas três amostras (Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup> tratadas termicamente a 500°C) estavam em boa concordância com a estrutura hexagonal LaF<sub>3</sub> padrão (ICOD 00-032-0483) (ZALKIN; TEMPLETON, 1985) com grupo espacial *P3c1* e com sistema cristalino hexagonal. Essas informações da cristalografia das amostras estão em total acordo a trabalhos anteriores (POMA et al., 2020). Em Y. Lou et al (LUO; XIA; LIAO, 2012) identificaram que pode haver uma transformação de fase do LaF<sub>3</sub> hexagonal para o LaOF romboédrico ou tetragonal oriunda da contaminação por O<sub>2</sub> durante o tratamento térmico que aumenta a área superficial das amostras. Além disso essa contaminação pode provocar porosidade na superfície dos pós provocada pela substituição do (F<sup>-1</sup>)<sub>3</sub> por (O<sup>-2</sup>) nesse processo de tratamento térmico ambos fenômenos podem influenciar nas emissões luminescente dos nano cristais (SINGH et al., 2011), logo adiante na análise da morfologia da superfície verificaremos as condições morfológicas dela através da Microscopia Eletrônica de Varredura.

Na Tabela 2 encontramos um resumo dos dados refinados pelo Método Reitveld (RIETVELD, 1969) que nos fornece os parâmetros de rede e diâmetro médio das nano partículas que por sua vez pode ser calculada pela equação de Scherrer modificada para o pacote GSAS:

$$D = \frac{1800 \times K \times \lambda}{\pi \times x}$$

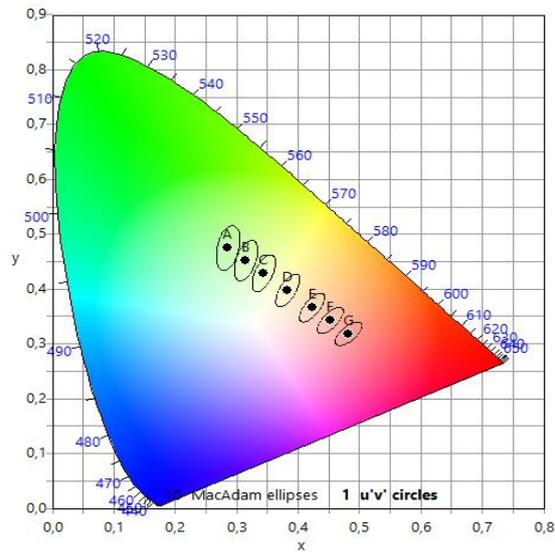
Onde, K é constante de Scherrer,  $\lambda$  é o comprimento de onda de operação do equipamento em nm, x é o valor estimado para alargamento da amostra em x e 1800 é um parâmetro de conversão de grau para radianos no pacote GSAS. Os valores calculados estão próximos ao relatos em outros trabalhos (POMA et al., 2020) e próximos aos valores encontrados nas nano partículas observada as na MET.

Tabela 2 – Dados refinados pelo Método Rietveld das nano partícula de  $\text{LaF}_3$ : 5% $\text{Tb}^{3+}$  ou 5% $\text{Eu}^{3+}$

	<b><math>\text{LaF}_3</math>: 5%<math>\text{Tb}^{3+}</math></b>	<b><math>\text{LaF}_3</math>: 5%<math>\text{Eu}^{3+}</math></b>
Espaço de Grupo	P 6 <sub>3</sub> cm	P 6 <sub>3</sub> cm
Tamanho do Cristalito (nm)	19,87	11,56
Parâmetro de Rede (Å)	a = 7,1572 b = 7,1572 c = 7,3195	a = 7,1579 b = 7,1579 c = 7,3180

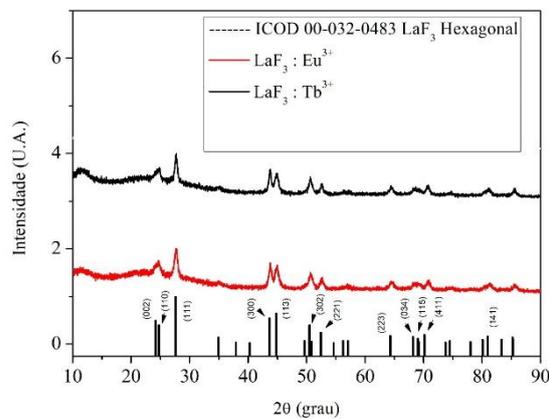
Fonte: o autor.

Figura 2 – Diagrama de Cromaticidade modelo.



Fonte: o autor.

Figura 3 – Padrão de DRX das amostras isoladas dopadas com  $\text{Tb}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$ .

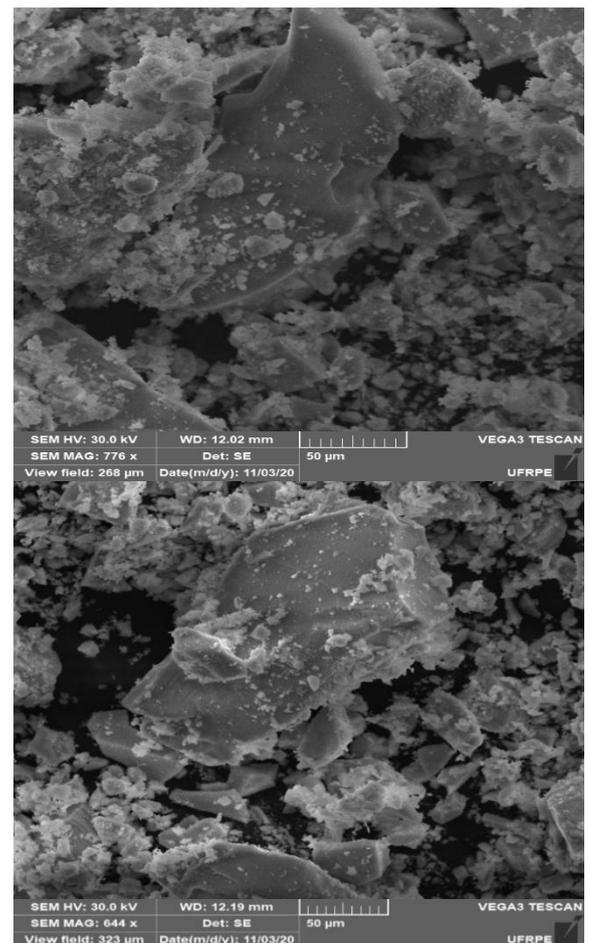


Fonte: o autor.

## Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura são muito semelhantes as já relatadas em trabalhos anteriores (POMA et al., 2020), como mostra a Figura 4 e como esperado para o tratamento térmico em 500°C a morfologia de superfície está livre de rugosidade típica das amostras com tratamentos térmicos em temperaturas inferiores e também está sem sinal de porosidade que por sua vez é típica das amostras tratadas em temperaturas superiores a 500°C.

Figura 4 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de  $\text{LaF}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  (Superior) e  $\text{Tb}^{3+}$  (inferior).

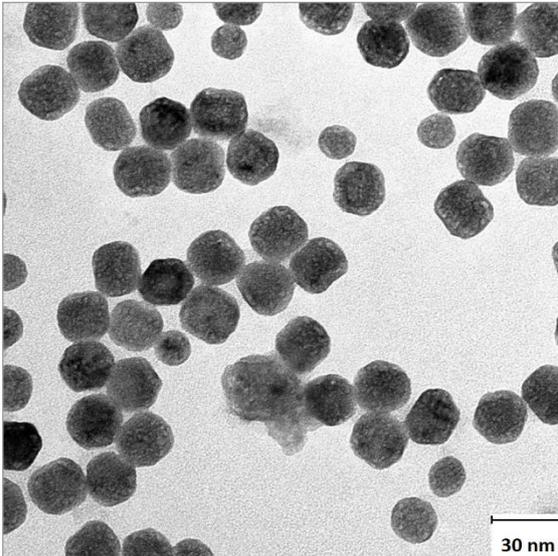


Fonte: o autor.

As imagens da Figura 5 exibem os resultados da Microscopia Eletrônica de

Transmissão que confirmam a formação de nano partículas com tamanho médio de 15 nm.

Figura 5 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras de  $\text{LaF}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ .



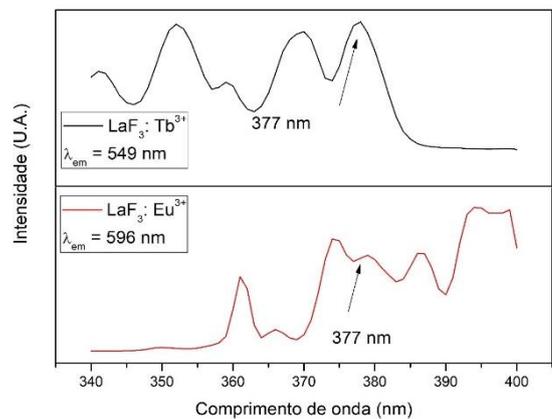
Fonte: o autor.

## Espectroscopia

Na figura 6 é exibido o espectro de excitação das amostras dopadas com  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  monitorando os comprimentos de ondas em 548 e 596 nm, respectivamente, esses espectros consistem em uma serie de picos em 341, 352, 359, 369 e 377 nm, na amostra com  $\text{Tb}^{3+}$  correspondendo as transições eletrônicas  $^7F$  para  $^5D$  (JIANG et al., 2014), também 361, 374, 377, 387 e 394 nm na amostra com  $\text{Eu}^{3+}$  correspondente as transições eletrônicas  $^7F$  para  $^5D$ . Os espectros excitação correspondentes no  $\text{Eu}^{3+}$  consistem em linhas nítidas  $\text{Eu}^{3+} 4f - 4f$  na faixa de 360–550 nm (LI et al., 2018). Em busca de uma faixa de comprimento de onda que excitasse as duas amostras simultaneamente fica claro através dos gráficos de excitação dos dois sistemas de nano cristais que o comprimento de onda que melhor se enquadra nesse requisito é 377 nm, com excelente aproveitamento para as amostras de  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  como mostra a imagem.

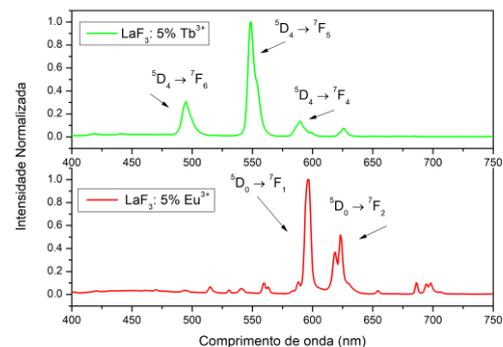
Os espectros de emissão são exibidos na Figura 7 para as amostras dopadas com  $\text{Tb}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$  excitados em 377 nm. Os espectros de emissão de luminescência isolados para cada sistema  $\text{LaF}_3$  dopados com  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  exibem uma serie de picos em 495, 548 e 589 nm para  $\text{Tb}^{3+}$  correspondente as transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  com emissão no verde (VELÁZQUEZ et al., 2010) e transições eletrônicas também descritas na Figura 7 e 596 e 623 nm para  $\text{Eu}^{3+}$  correspondente a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  com emissão no vermelho-alaranjado, devido a transição dipolo elétrica (KANG et al., 2018).

Figura 6 – Espectros de Excitação das Nano Partículas de  $\text{LaF}_3$ :  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{LaF}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ .



Fonte: o autor.

Figura 7 - Espectros de Emissão das Nano Partículas de  $\text{LaF}_3$ :  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{LaF}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ .

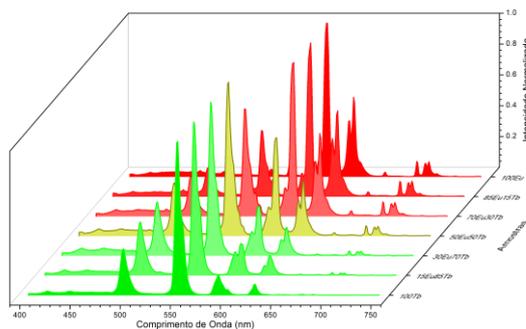


Fonte: o autor.

Na figura 8 está exibida os gráficos das emissões normalizadas das misturas nas proporções listadas na tabela 1, com excitação de 377 nm, nela pode ser

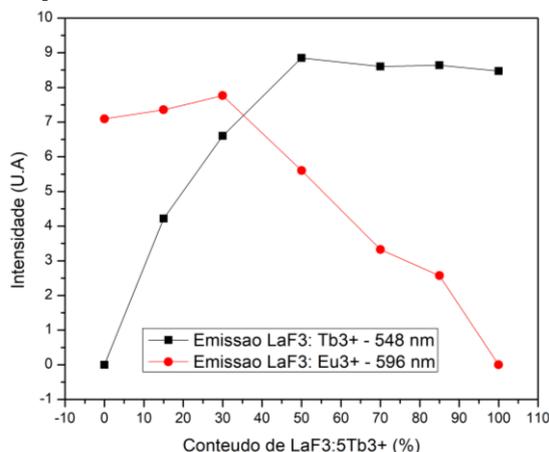
observado que para cada sistema de mistura das nano partículas dopados com  $Tb^{3+}$  ou  $Eu^{3+}$ , as emissões são compostas, proporcionalmente, pelas emissões isoladas das nano partículas de  $LaF_3: 5\%Tb^{3+}$  ou  $5\%Eu^{3+}$ , ou seja há a participação de cada nano partícula e seu íon de terra rara na emissões das misturas proporcionais. Os espectros em cada sistemas de mistura emitem no intervalo verde a vermelho-alaranjado. Os gráficos apresentam um padrão nas emissões em geral e em especial nas emissões em 548 nm e 596 nm, onde a medida em que a concentração dos pós das nano partículas aumentam ou diminuem também as luminescência aumentam ou diminuem, a exemplo dos sistemas de misturas com

Figura 8 - Espectros Normalizados das Emissões das misturas proposicionais de estado solido Nano Partículas de  $LaF_3: Tb^{3+}$  e  $LaF_3: Eu^{3+}$ .



Fonte: o autor

Figura 9 – Intensidade da Luminescência em função do conteúdo de  $LaF_3: 5\%Tb^{3+}$ .

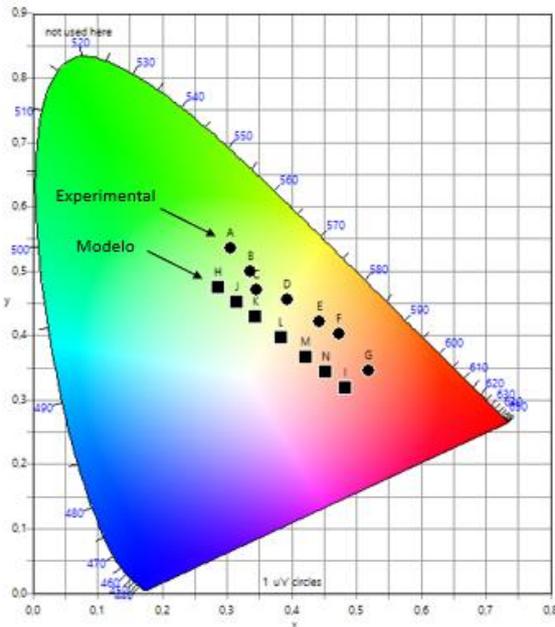


Fonte: o autor.

50%  $LaF_3: 5\%Eu^{3+}$  + 50%  $LaF_3: 5\%Tb^{3+}$ , 70%  $LaF_3: 5\%Eu^{3+}$  + 30%  $LaF_3: 5\%Tb^{3+}$  e 85%  $LaF_3: 5\%Eu^{3+}$  + 15%  $LaF_3: 5\%Tb^{3+}$ , na figura 9 esse padrão nas emissões fica mais claro, nela são apresentados os valores das áreas embaixo das curvas de intensidade: 8.8495 - 5.60527, 6.60394 - 7.76386 e 4.21692 - 7.35687, das misturas citadas como exemplo anteriormente, onde o primeiro valor corresponde a emissão em 596 nm da nano partícula com  $Eu^{3+}$  e o segundo a emissão em 548 nm da nano partícula com  $Tb^{3+}$ , na figura os valores dessas área foram plotados em função do conteúdo de  $LaF_3: 5\%Tb^{3+}$  e confirmam que esse padrão nos valores da área da curva de intensidade tem relação com a ausência de transferência de energia do  $Tb^{3+}$  para o  $Eu^{3+}$  ou  $Eu^{3+}$  para o  $Tb^{3+}$ , ou seja, sem evidências também de transferência de energia de retorno (ZHANG, 2018). Observa-se também uma estabilidade nas emissões dessas misturas para concentrações de 50% a 85% de  $LaF_3: 5\%Tb^{3+}$  e 50% a 85% de  $LaF_3: 5\%Eu^{3+}$ , no entanto as emissões do  $Eu^{3+}$  e do  $Tb^{3+}$  respectivamente mantem-se em decrescimento, indicando que há uma saturação na intensidade das emissões onde o aumento do conteúdo de  $LaF_3: Tb^{3+}$  e  $LaF_3: Eu^{3+}$  já não influencia mais nas intensidades.

Na figura 10 está exibida agora o diagrama de cromaticidade dos sistemas de misturas das nano partículas de  $LaF_3: 5\%Tb^{3+}$  e  $5\%Eu^{3+}$ , que exibe uma emissão no visível sutilmente diferente com o previsto na figura 2, com algumas poucas alterações, mas sem impactos significativos. Essas misturas mostram que tem um enorme potencial para a obtenção de luz ajustável por cor no verde – vermelho. A comparação entre as coordenadas dos diagramas de cromaticidade e das temperaturas das cores estão compilados nas Tabelas 3 e 4 respectivamente.

Figura 10 – Comparação entre os diagramas de cromaticidade do modelo e do experimento.



Fonte: o autor.

Tabela 3 – Comparação entre as coordenadas dos diagramas de cromaticidade do modelo e do experimento.

Índice e	Modelo		Experimento	
	x	y	x	y
A	0,305 5	0,535 7	0,286 1	0,475 0
B	0,335 5	0,500 4	0,482 4	0,318 6
C	0,346 6	0,470 4	0,315 1	0,451 9
D	0,393 9	0,456 1	0,344 2	0,428 7
E	0,443 4	0,422 1	0,383 3	0,397 5
F	0,472 6	0,402 2	0,422 7	0,366 1
G	0,518 1	0,345 6	0,452 5	0,342 5

Fonte: o autor.

Tabela 4 – Comparação das temperaturas das cores dos modelos e dos experimentos.

Índice	Temperatura (K)	
	Modelo	Experimento

A	NA	NA
B	NA	NA
C	5202	5200
D	4068	4157
E	2919	3036
F	2235	2468
G	1747	1651

Fonte: o autor.

### Tempo de Vida e Transferência de Energia não-radiativa

A fim de compreender melhor e confirmar a não existência de transferência de energia Radiativa vamos investigar os resultados das medidas de tempo de vida do estado excitado nas emissões de 548nm do  $Tb^{3+}$  e 596nm de  $Eu^{3+}$ . Um fator importante para o fenômeno de Transferência de Energia Radiativa, que é quando um íon sensibilizador transfere energia radiativamente para um íon ativadores, é a distância crítica  $R_c$  entre esses íons de  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  na matriz de  $LaF_3$  que é calculada pelo Método de Diminuição de Concentração através da equação de Blasse (BLASSE, 1986):

$$R_c = 2 \left[ \frac{3V}{4\pi X_c N} \right],$$

Onde  $V$  é o volume da célula unitária,  $N$  é o número de cátions hospedeiros na célula unitária e  $X_c$  é a concentração crítica (a concentração total de sensibilizador de íons  $Tb^{3+}$  e íons ativadores de  $Eu^{3+}$ ). Para a matriz de  $LaF_3$ , considerando 5% em massa a concentração crítica e dois cátions na matriz é necessário que eles estejam em uma distância de no mínimo 5,20 nm para que ocorra Transferência de Energia.

Nos resultados de Distância Crítica,  $R_c$ , fica claro que há uma impossibilidade física de haver transferência de energia entre os íons uma vez que suas distancias são demasiadamente grandes, quando comparadas aos tamanhos das nano partículas por volta de 15 nm com estimativa de chegar à ordem  $10^{-6}$  m.

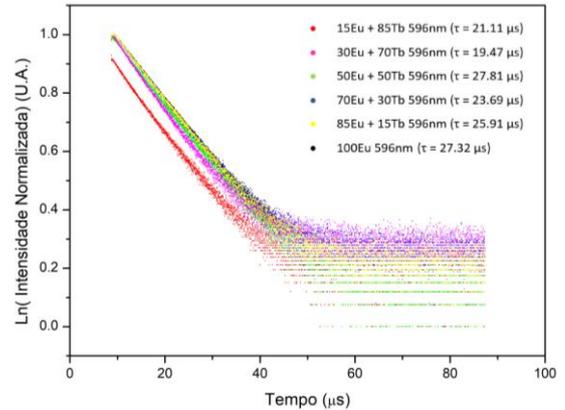
Na intenção ainda de investigar a transferência de energia radiativa as curvas de decaimento das emissões monitoradas em 548 nm do Tb<sup>3+</sup> e 596 nm do Eu<sup>3+</sup> das nano partículas isoladas e suas misturas proporcionais e excitadas em 377 nm são mostradas nas figuras 11 e 12. Verificou-se que todas as curvas de decaimento podem ser bem ajustadas pelo modo de decaimento exponencial de primeira ordem como a seguinte equação (PANG et al., 2009):

$$I = A \exp(-t/\tau),$$

Onde I é a intensidade da luminescência, A é parâmetro de ajustes, t é o tempo (MURAKAMI et al., 2000).

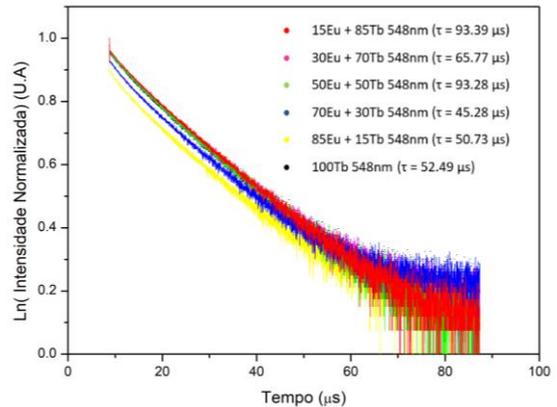
Os tempo de decaimento foram determinados e expostos na Tabela 5. No caso da transferência de energia o tempo de vida do sensibilizador é encurtado em detrimento do tempo de vida do ativador que é aumentado, nos resultados que seguem pode-se observar que o íon de Tb<sup>3+</sup>, na emissão de 548 nm, que em muitos sistemas são identificados como sensibilizador, não tem seu tempo de vida encurtado nas maiorias das misturas proporcionais aqui estudado, com exceção das proporções 15% LaF<sub>3</sub>: 5% Tb<sup>3+</sup> e 30% LaF<sub>3</sub>: 5% Tb<sup>3+</sup> que teve um leve encurtamento em relação as amostras 100% LaF<sub>3</sub>: 5% Tb<sup>3+</sup>, já as demais proporções tiveram seus tempos de vida aumentado de forma severa chegando a 93,39 μs, na mistura com 85% LaF<sub>3</sub>: 5% Tb<sup>3+</sup> + 15% LaF<sub>3</sub>: 5% Eu<sup>3+</sup>, com um ganho de quase 50 μs em relação a 100% LaF<sub>3</sub>: 5% Tb<sup>3+</sup>. Por sua vez os tempos de vida para a emissão em 596 nm do íon de LaF<sub>3</sub>: 5% Eu<sup>3+</sup> houve um sutil encurtamento, em especial para a amostra com 30% LaF<sub>3</sub>: 5% Eu<sup>3+</sup> que tem um decrescimento de quase 8 μs. Estes resultados colaboram para o argumento anterior de que não há fenômeno de Transferência de Energia Radiativa associado as misturas proporcionais de estado solido.

Figura 11 – Curva de decaimento de tempo de vida da emissão em 596 nm.



Fonte: o autor.

Figura 12 – Curva de decaimento de tempo de vida da emissão em 548 nm.



Fonte: o autor.

Tabela 5 – Tempos de vida de estado excitado das emissões 548 e 596 nm.

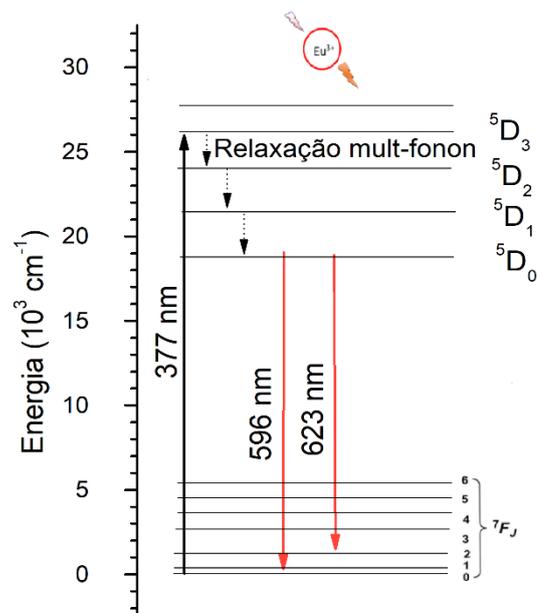
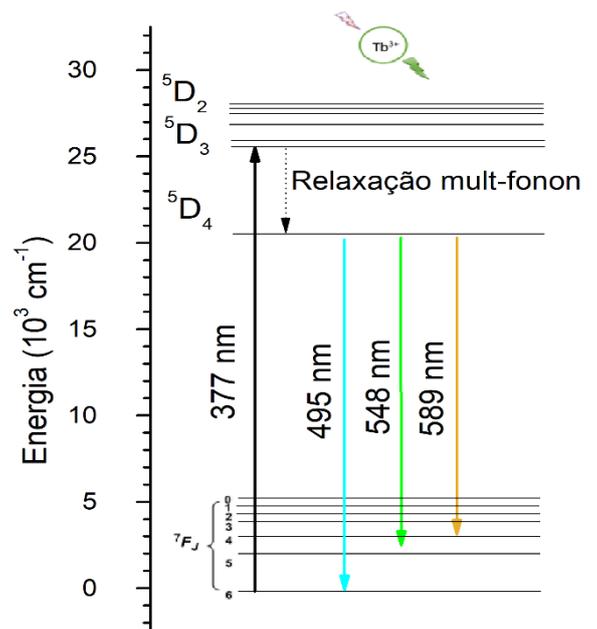
Amostra	Tempo de Vida (μs)	
	Tb <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>
	548nm	596nm
<b>100% LaF<sub>3</sub>: 5% Tb<sup>3+</sup> ou 100% LaF<sub>3</sub>: 5% Eu<sup>3+</sup></b>	52.49	27.32
<b>15% LaF<sub>3</sub>: 5% Eu<sup>3+</sup> + 85% Tb<sup>3+</sup></b>	93.39	21.11

30%	LaF <sub>3</sub> :	65.77	19.46
5%Eu <sup>3+</sup>	+		
70%	LaF <sub>3</sub> :		
5%Tb <sup>3+</sup>			
50%	LaF <sub>3</sub> :	93.28	27.81
5%Eu <sup>3+</sup>	+		
50%	LaF <sub>3</sub> :		
5%Tb <sup>3+</sup>			
70%	LaF <sub>3</sub> :	45.28	23.69
5%Eu <sup>3+</sup>	+		
30%	LaF <sub>3</sub> :		
5%Tb <sup>3+</sup>			
85%	LaF <sub>3</sub> :	50.73	25.91
5%Eu <sup>3+</sup>	+		
15%	LaF <sub>3</sub> :		
5%Tb <sup>3+</sup>			

Fonte: o autor.

A Figura 13 demonstra o possível diagrama de energia do Tb<sup>3+</sup> no sistema SYSO. Após a excitação de UV-próximo, os íons Tb<sup>3+</sup> são excitados do estado fundamental <sup>7</sup>F<sub>6</sub> para o estado excitado <sup>5</sup>D<sub>J</sub> (J = 2, 3), relaxam para o estado <sup>5</sup>D<sub>4</sub> através do relaxamento de multi-fônons e, em seguida, exibem emissão verde através da transição radiativa <sup>5</sup>D<sub>4</sub> <sup>7</sup>F<sub>J</sub>. Já para o íon Eu<sup>3+</sup> o possível diagrama de energia mostra que após excitação em 377 nm o íon é levado do estado fundamental <sup>7</sup>F<sub>0</sub> para <sup>5</sup>D<sub>3</sub> que em sua emissão é seguida por relaxamentos multi-fônons e emitem radiativamente no vermelho do estado excitado <sup>5</sup>D<sub>0</sub> para o fundamental <sup>7</sup>F<sub>J</sub>. (PANG et al., 2009).

Figura 13 – Possíveis diagramas de energia do Tb<sup>3+</sup> (superior) e do Eu<sup>3+</sup> (inferior).



Fonte: o autor.

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

1. As caracterizações estruturais confirmam a formação do LaF<sub>3</sub> hexagonal e superfície dos cristais livre de porosidades e rugosidade após tratamento térmico de 500°C;
2. As imagens de MET confirmam a formação dos nano cristais de LaF<sub>3</sub> com tamanho médio de 15 nm;
3. Os espectros de excitação, para monitorar as emissões em 548nm e 596nm do Tb<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>, exibem uma

serie de picos que correspondem as absorções no nível fundamental  ${}^7F_j$  a o estado excitado  ${}^5D_j$ , esses espectros mostraram que o melhor comprimento de onda para excitação para ambos os íons foi o de 377 nm;

4. Os espectros luminescentes dos nano cristais isolados, excitados em 377 nm, exibem picos que correspondem as transições  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  e  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  com emissão no verde para o  $Tb^{3+}$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  com emissão no vermelho-alaranjado para o  $Eu^{3+}$ ;
5. Os espectros de emissão para as misturas proporcionais exibem os mesmos picos dos nano cristais isolados sem balanço nas intensidades da luminescência o que indica a inexistência de Transferência de Energia;
6. A distância crítica para  $R_c$  entre os íons de  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  para a existência de TE radiativa está na ordem  $10^{-9}$  m e que colabora para a inexistência de TE;
7. As curvas de decaimento radioativo exibiram resultados de Tempo de Vida que variaram entre  $\approx 53$  a  $\approx 93$   $\mu s$  para a emissão de 548 nm do  $Tb^{3+}$  e de  $\approx 19$  a  $\approx 28$   $\mu s$  para a emissão de 596 nm do  $Eu^{3+}$ , sem um padrão claro que evidencie TE radiativa entre os íons;
8. Os diagramas de cromaticidade ideal e experimental não são correspondente, mas mostram a possibilidade de obtenção de luz ajustável por cor no verde amarelado a vermelho alaranjado.

## REFERÊNCIAS

AIZAWA, H.; KATSUMATA, T.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T.; ISHIZAWA, H.; TOBA, E. Fluorescence thermometer based on the photoluminescence intensity ratio in Tb doped phosphor materials. **Sensors and**

**Actuators, A: Physical**, v. 126, n. 1, p. 78–82, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.09.021>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924424705005509> Acesso em: 10 out. 2021.

BLASSE, G. Energy transfer between inequivalent  $Eu^{2+}$  ions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 62, n. 2, p. 207–211, 1986. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90233-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90233-1). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0022459686902331> Acesso em: 09 out. 2021.

CAI, W.; TING, G.; HONG, H.; SUN, J. Applications of gold nanoparticles in cancer nanotechnology. **Nanotechnology Science and Applications**, v. 1, p. 17-32, 2008. DOI: <https://doi.org/10.2147/NSA.S3788>. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3808249/#> Acesso em: 20 jul. 2020.

CHEN, D. H.; HALDAR, R.; NEUMEIER, B. L.; FU, Z. H.; FELDMANN, C.; WÖLL, C.; REDEL, E. Tunable Emission in Heteroepitaxial Ln-SURMOFs. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 37, p. 1–7, 2019. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/334390235\\_Tunable\\_Emission\\_in\\_Heteroepitaxial\\_Ln-SURMOFs](https://www.researchgate.net/publication/334390235_Tunable_Emission_in_Heteroepitaxial_Ln-SURMOFs). Acesso em: 05 jul. 2021.

CRYSTALLOGRAPHY open database - information card for entry 1008751. 2015. Disponível em: <http://www.crystallography.net/cod/1008751.html>. Acesso em: 18 out. 2021.

ESCUADERO, A.; BECERRO, A. I.; CARRILLO-CARRIÓN, C.; NÚÑEZ, N. O.; ZYUZIN, M. V.; LAGUNA, M.; GONZÁLEZ-MANCEBO, D.; OCANÁ, M.; PARAK, W. J. Rare earth based nanostructured materials: Synthesis, functionalization, properties and

- bioimaging and biosensing applications. **Nanophotonics**, v. 6, n. 5, p. 881–921, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0007>. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/nanoph-2017-0007/html> Acesso em: 05 jul. 2021.
- HAN, L.; ZHANG, Z.; CHEN, J.; ZHU, Y.; ZHU, D.; ZHAO, J.; SHEN, W.; CI, Z. Self-luminescence and color-tunable emission in KYb3F10 matrix under different excited sources. **Journal of Rare Earths**, v. 38, n. 7, p. 689–696, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.06.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002072119302911> Acesso em: 10 jun. 2021.
- HUFNER, S.; JUDD, B. R. Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds. **Physics Today**, v. 32, n. 3, p. 76–77, 1979. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2995463>. Disponível em: <https://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/1.2995463?journalCode=pto> Acesso em: 20 maio 2021.
- JACINTO, C.; CATUNDA, T.; JAQUE, D.; BAUSÁ, L. E.; GARCIA-SOLÉ, J. Thermal lens and heat generation of Nd:YAG lasers operating at 1.064 and 1.34  $\mu\text{m}$ . **Optics Express**, v. 16, n. 9, p. 6317, 2008. DOI: <https://10.1364/oe.16.006317>. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18545334/> Acesso em: 15 jul. 2021.
- JIANG, T.; YU, X.; XU, X.; YU, H.; ZHOU, D.; QIU, J. Realization of tunable emission via efficient Tb<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> energy transfer in K<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> for UV-excited white light-emitting-diodes. **Optical Materials**, v. 36, n. 3, p. 611–615, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2013.10.039>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346713005715> Acesso em: 06 mai. 2021.
- JIAO, H.; WANG, Y. Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>: A White-Light Phosphor Suitable for White-Light-Emitting Diodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 5, p. J117, 2009. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.3097191> Acesso em: 10 mar. 2021.
- JIN, C.; MA, H.; LIU, Y.; LIU, Q.; DONG, G.; YU, Q. Tunable luminescence properties and energy transfer in Ba<sub>3</sub>Lu(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 613, p. 275–279, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.043>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838814013772> Acesso em: 16 jul. 2021.
- JU, H.; SU, X.; WANG, B.; DENG, D.; ZHAO, S.; XU, S. Luminescent properties of SrSi<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> - A potential phosphor for white light emitting diodes. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 2, p. 97–99, 2012. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60001-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60001-5). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002072112600015> Acesso em: 10 mar. 2021.
- KANG, F.; SUN, G.; WANG, A.; XIAO, X.; LI, Y. Y.; LU, J.; HUANG, B. Multicolor Tuning and Temperature-Triggered Anomalous Eu<sup>3+</sup>-Related Photoemission Enhancement via Interplay of Accelerated Energy Transfer and Release of Defect-Trapped Electrons in the Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>-Doped Strontium-Aluminum Chlorites. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 42, p. 36157–36170, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b13728>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.8b13728> Acesso em: 05 ago. 2021.

KUZNETSOV, S. V.; OVSYANNIKOVA, A. A.; TUPITSYNA, E. A.; YASYRKINA, D. S.; VORONOV, V. V.; BATYREV, N. I.; ISKHAKOVA, L. D.; OSIKO, V. V.; FEDOROV, P. P. Phase formation in  $\text{LaF}_3\text{-NaGdF}_4$ ,  $\text{NaGdF}_4\text{-NaLuF}_4$ , and  $\text{NaLuF}_4\text{-NaYF}_4$  systems: Synthesis of powders by co-precipitation from aqueous solutions. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 161, p. 95–101, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.02.011>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022113914000645> Acesso em: 10 jun. 2021.

LEE, H. W.; HUH, Y. D. Preparation of transparent suspensions of tunable-emission  $\text{CaMoO}_4:(1-x)\text{Eu}^{3+}$ ,  $(x)\text{Tb}^{3+}$  nanophosphors. **Optical Materials**, v. 111, n. October, p. 110594, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110594>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346720309344> Acesso em: 01 out. 2021.

LI, S.; GUO, N.; LIANG, Q.; DING, Y.; ZHOU, H.; OUYANG, R.; LÜ, W. Energy transfer and color tunable emission in  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  co-doped  $\text{Sr}_3\text{LaNa}(\text{PO}_4)_3\text{F}$  phosphors. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 190, p. 246–252, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.09.047>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386142517307746> Acesso em: 01 out. 2021.

LUO, Y.; XIA, Z.; LIAO, L. Phase formation evolution and upconversion luminescence properties of  $\text{LaOF}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  prepared via a two-step reaction. **Ceramics International**, v. 38, n. 8, p. 6907–6910, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/arti>

[cle/pii/S0272884212004117](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212004117) Acesso em 20 set. 2021.

MURAKAMI, S.; HERREN, M.; RAU, D.; MORITA, M. Photoluminescence and decay profiles of undoped and  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ -doped PLZT ceramics at low temperatures down to 10 K. **Inorganica Chimica Acta**, v. 300–302, p. 1014–1021, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)00008-6). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0020169300000086> Acesso em: 23 set. 2021.

PANG, R.; LI, C.; SHI, L.; SU, Q. A novel blue-emitting long-lasting proyphosphate phosphor  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Y}^{3+}$ . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, n. 2, p. 303–306, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.10.016>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022369708004800> Acesso em: 20 out. 2021.

POMA, P. Y.; SALES, T. O.; KUMAR, K. U.; JACINTO, C. Role of heat treatment on the structural and luminescence properties of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Ho}$  and  $\text{Er}$ ) co-doped  $\text{LaF}_3$  nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 42, p. 24535–24543, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0CP03316B>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/cp/d0cp03316b/unauth#!> Acesso em: 01 out. 2021.

RIETVELD, H.M; A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, **Journal of Applied Crystallography**, 2: p. 7, 1969. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>. Disponível em: <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?a07067> Acesso em: 20 out. 2021.

- SHANNON, R. D. Revised effective ionic Radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallogr.**, v. A 32 (5), p. 751–767, 1976. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?a12967> Acesso em: 15 out. 2021.
- SINGH, A. K.; KUMAR, K.; PANDEY, A. C.; PARKASH, O.; RAI, S. B.; KUMAR, D. Photon avalanche upconversion and pump power studies in LaF<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> phosphor. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 104, n. 4, p. 1035–1041, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4673-2>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00340-011-4673-2> Acesso em: 15 ago. 2021.
- SINGH, A. K.; KUMAR, K.; PANDEY, A. C.; RAI, S. B.; KUMAR, D. Multi-phonon assisted upconversion emission and power dependence studies in LaF<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> phosphor. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 106, p. 236–241, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.01.018> Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386142513000462> Acesso em: 01 out. 2021.
- STOUWDAM, J. W.; VAN VEGGEL, F. C. J. M. Near-infrared Emission of Redispersible Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, and Ho<sup>3+</sup> Doped LaF<sub>3</sub> Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 2, n. 7, p. 733–737, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl025562q>. Disponível em: <https://www.scirp.org/reference/references/papers.aspx?referenceid=654394> Acesso em: 06 jul. 2021.
- VELÁZQUEZ, J. J.; RODRÍGUEZ, V. D.; YANES, A. C.; DEL-CASTILLO, J.; MÍNDEZ-RAMOS, J. Increase in the Tb<sup>3+</sup> green emission in SiO<sub>2</sub> - LaF<sub>3</sub> nano-glass-ceramics by codoping with Dy<sup>3+</sup> ions. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 11, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3514552>. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3514552> Acesso em: 11 ago. 2021.
- WANG, J.; MA, Q.; WANG, Y.; SHEN, H.; YUAN, Q. Recent progress in biomedical applications of persistent luminescence nanoparticles. **Nanoscale**, v. 9, n. 19, p. 6204–6218, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7nr01488k>. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28466913/> Acesso em: 15 set. 2021.
- WANG, L.; LI, P.; WANG, L. Luminescent and hydrophilic LaF<sub>3</sub>-polymer nanocomposite for DNA detection. **Luminescence**, v. 24, n. 1, p. 39–44, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1002/bio.1061>. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bio.1061#references-section> Acesso em: 01 jun. 2021.
- XIA, Z.; XU, Z.; CHEN, M.; LIU, Q. Recent developments in the new inorganic solid-state LED phosphors. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 28, p. 11214–11232, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6DT01230B>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/dt/c6dt01230b#!> Acesso em: 10 set. 2021.
- ZALKIN, A.; TEMPLETON, D. H. Refinement of the trigonal crystal structure of lanthanum trifluoride with neutron diffraction data. **Acta Crystallographica Section B**, v. 41, n. 2, p. 91–93, 1985. Disponível em: <https://escholarship.org/uc/item/32f4b4gj> Acesso em: 01 out. 2021.
- ZHANG, X. Achieving green–red-tunable emission through Tb<sup>3+</sup>–Eu<sup>3+</sup> energy transfer in Sr<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup> phosphors Xinguo. **Journal of Materials Science**, v.

53, n. 5, p. 3613–3623, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1746-6>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-017-1746-6> Acessi em: 10 jun. 2021.

### **AGRADECIMENTOS**

Ao Programa em Engenharia Física da UACSA/UFRPE, Coordenadores e Professores: Dr. Albert Stevens Reyna Ocas, Dra. Ana Cláudia Vaz de Araújo e Dr. Ramón Raudel Peña Garcia. Também ao Grupo de nano-fotônica e imagem do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas: Prof. Carlos Jacinto da Silva e Dr. Tasso de Oliveira Sales.