



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MICHAEL RANNES MEDEIROS DE SOUSA

***Quantum cutting* em nanocristais fluoretos co-dopados
com terras-raras como proposta de otimização de
células solares**

MACEIÓ - AL

Janeiro de 2021

MICHAEL RANNES MEDEIROS DE SOUSA

***Quantum cutting* em nanocristais fluoretos co-dopados
com terras-raras como proposta de otimização de
células solares**

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas, como
requisito parcial para obtenção do título
de Doutor em Física pelo programa de
Pós-Graduação em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Jacinto da
Silva.

Co-orientador: Prof. Dr. Wagner Ferreira
da Silva

MACEIÓ - AL

Janeiro de 2021

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S725q Sousa, Michael Ronnes Medeiros de.

Quantum cutting em nanocristais fluoretos co-dopados com terras-raras como proposta de otimização de células solares / Michael Ronnes Medeiros de Sousa. – 2021.

62 f. : il.

Orientador: Carlos Jacinto da Silva.

Co-orientador: Wagner Ferreira da Silva.

Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 55-62.

1. Nanopartículas. 2. Metais terras raras. 3. *Quantum cutting*. 4. Células solares. I. Título.

CDU: 535:546.65

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

**“*Quantum cutting* em nanocristais fluoretos codopados com
terras-raras como proposta de otimização de células solares”**

por

Michael Ronnes Medeiros de Sousa

A Banca Examinadora composta pelos professores Carlos Jacinto da Silva (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Wagner Ferreira da Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Nelson Guilherme Castelli Astrath, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá; Andressa Novatski, da Universidade Estadual de Ponta Grossa; Uéslen Rocha Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; e Eduardo Jorge da Silva Fonseca, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato **aprovado com grau “ A ”**.

Maceió, 29 de janeiro de 2021.



Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva



Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva



Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath



Prof^a. Dr^a. Andressa Novatski



Prof. Dr. Uéslen Rocha Silva



Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

A Deus.

Aos meus pais, Roberto e Marise, que me apoiaram e incentivaram em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por sempre estar ao meu lado e ter me dado força para realização desse trabalho e pelas incontáveis graças que tem me concedido.

Aos meus pais pelo incentivo e grande apoio incondicional que me deram.

Agradeço a todos os professores que tive ao longo da minha vida, pois todos eles contribuíram direta ou indiretamente para que eu conseguisse chegar aqui e sempre serão um exemplo para mim. Em especial, agradeço a professora Dra. Edina Maria de Sousa Luz e a todos os professores de física da UESPI do Campus Torquato Neto.

Ao meu orientador, Professor Dr. Carlos Jacinto da Silva, pela paciência, contínuo estímulo durante a fase de análises e discussões dos resultados, fatores fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Também sou muito grato ao meu co-orientador o professor Dr Wagner Ferreira da Silva por toda excelência na orientação e dedicação para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos colegas do Grupo de Nano-Fotônica e Imagens (GNFI) do Instituto de Física da UFAL; e em especial ao Dr. Wesley Queiroz Santos que participou diretamente nesta etapa. Ao Dr. Tasso de Oliveira Salles, por ter sido fundamental nas análises dos meus resultados, e ao Dr. Harrisson David Assis Santos pelo apoio motivacional durante o curso.

Aos professores e colegas do Instituto de Física-UFAL, muito obrigado.

À CAPES, CNPq e a FAPEAL pelo suporte financeiro.

RESUMO

Tem sido crescente à busca pelas energias renováveis, dentre elas, a energia solar sem dúvida é uma das mais importantes. Contudo, células solares à base de silício possuem uma baixa eficiência na região Ultravioleta – Visível (UV - VIS), justamente uma região onde o sol emite muita energia. Já nas regiões onde a eficiência deste tipo de célula solar é alta, no infravermelho próximo, as emissões solares não são muito intensas, se comparadas às no ultravioleta e visível. Assim, uma forma de aumentar a eficiência das células solares é utilizar sistemas que possam converter fótons de alta energia (no UV) em fótons de baixa energia (no infravermelho). Um mecanismo que possibilita isto é o chamado *quantum cutting* (QC). Com este objetivo em mente, sintetizamos aqui nanocristais (NCs) de NaYF₄ pelo método de coprecipitação usando etileno glicol como solvente. Eles foram co-dopados com Yb³⁺ e vários outros terra-raras (TRs = Pr³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺). Foram utilizadas várias concentrações de Yb³⁺ e TRs visando otimizar o processo de QC. Além destes NCs, utilizamos também NCs de LaF₃ (do tipo núcleo-casca) co-dopadas com 10 mol% de Yb³⁺ (no núcleo) e 10 mol% de Nd³⁺ (na casca) (LaF₃:10Yb@LaF₃:10Nd). Todos os NCs utilizados foram submetidos a tratamento térmico em 500 °C por 3 horas. Em todas as amostras foi obtido QC sob excitação no UV com emissão em torno de 1000 nm, proveniente dos íons de Yb³⁺. Como exemplo da alta eficiência obtida neste processo, nos NCs de NaYF₄:0,5Pr³⁺/10Yb³⁺ (0,5 mol% de Pr³⁺ e 10 mol% de Yb³⁺) obtivemos uma eficiência quântica de QC de 188%. Estudos individuais em cada par de íons (Yb/TR) foram realizados. No entanto, a proposta de utilizar vários íons TRs é de cobrir ao máximo o espectro de absorção solar no UV-Visível e para isso, após esses estudos individualizados dos pares de íons, foram identificadas as amostras mais adequadas/eficientes para fazermos um processo de misturas de pós e assim obter um sistema “perfeito” para absorção do espectro solar com emissão do Yb³⁺ em torno de 1000 nm. Assim, nossa ideia de usar íons TRs para converter fótons de alta energia (no UV, onde a eficiência de células solares à base de silício é baixa) em fótons de baixa energia (no NIR, onde a eficiência delas é alta) se mostra como uma proposta extremamente interessante para aumentar a eficiência deste tipo de célula solar. Principalmente, considerando o fato de que propomos aqui misturar os NCs em diferentes proporções em peso%, o que é um processo muito mais simples de ser feito do que sintetizar uma nanopartícula com todos estes íons TRs juntos.

Palavras-chave: Nanocristais. Terra raras. Quantum Cutting. Célula Solar. Down-conversion

ABSTRACT

There has been a growing demand for renewable energy, among them, solar energy is undoubtedly one of the most important. However, silicon-based solar cells have low efficiency in the ultraviolet (UV) region, precisely a region where the sun emits a lot of energy. In the regions where the efficiency of this type of solar cell is high, in the near-infrared (NIR), solar emissions are not very intense, compared to those in the UV and visible. Thus, a way to increase the efficiency of solar cells is to use systems that can convert high-energy photons (in the UV) into low-energy photons (in the NIR). One mechanism that does this is called quantum cutting (QC). With this goal in mind, we synthesize NaYF₄ nanocrystals (NCs) here by the coprecipitation method using ethylene glycol as a solvent. They were co-doped with Yb³⁺ and several other rare earths (REs = Pr³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ and Tm³⁺). Various concentrations of Yb³⁺ and REs were used to optimize the QC process. In addition to these NCs, we also use LaF₃ (core-shell type) NCs co-doped with 10 mol% Yb³⁺ (in the core) and 10 mol% Nd³⁺ (in the shell) (LaF₃:10Yb@LaF₃:10Nd). All NCs used were subjected to heat treatment at 500 °C for 3 hours. In all samples, QC was obtained under excitation in the UV with emission around 1000 nm from Yb³⁺ ions. As an example of the high efficiency obtained in this process, for the NaYF₄:0.5Pr³⁺/10Yb³⁺ (0.5 mol% of Pr³⁺ and 10 mol% of Yb³⁺) we obtained a quantum efficiency of QC of 188%. Individual studies on each ion pair (Yb/RE) were performed. However, the proposal to use several RE ions is to cover as much as possible the solar absorption spectrum in the UV-Visible and for that, after these individualized studies of the ion pairs, the most suitable/efficient samples were identified to make a mixing process of powders and thus obtain a “perfect” system for absorption of the solar spectrum with Yb³⁺ emission around 1000 nm. Thus, our idea of using REs ions to convert high-energy photons (in the UV, where the efficiency of silicon-based solar cell is low) into low-energy photons (in the NIR, where their efficiency is high) is shown as an extremely interesting proposal to increase the efficiency of this type of solar cell. Mainly, considering the fact that we propose to mix the NCs here in different proportions in weight%, which is a much simpler process to be done than synthesizing a nanoparticle with all these RE ions together.

Keywords: Nanocrystals. Rare earth. Quantum Cutting. Solar cell. Down-conversion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema do funcionamento básico de uma célula solar.....	6
Figura 1.2: Amarelo verde - Espectro solar mostrando a área que é absorvida e efetivamente convertida pelas células solares de c-Si; Regiões espectrais que comumente são utilizadas para a obtenção de (Rosa) conversão descendente de energia (<i>downconversion</i> – DC); e (Amarelo) conversão ascendente de energia (<i>upconversion</i> – UP).....	6
Figura 1.3: Níveis de energia do nível 4f dos íons trivalentes de terras-raras.....	8
Figura 2.1: Diagrama mostrando uma típica rota de síntese do método de coprecipitação utilizado para sintetizar os NCs de NaYF ₄	14
Figura 2.2: (a) Fluorímetro NanoLogTM (HORIBA). (b) Abertura para inserção das amostras por meio do uso de cubeta.	15
Figura 3.1: (a) Espectros de excitação dos nanocristais de NaYF ₄ :1Ho/xYb (x = 0, 5 e 10 mol.%) referente a emissão em torno de 1180 nm (Ho ³⁺ : ⁵ I ₆ → ⁵ I ₈). (b) Diagrama simplificado dos níveis de energia do sistema Yb ³⁺ /Ho ³⁺ mostrando o processo de <i>quantum cutting</i> envolvido: decaimentos não-radioativos do Ho ³⁺ com subsequentes transferências de energia para os íons de Yb ³⁺	18
Figura 3.2: Espectros de emissão das amostras com diferentes concentrações de Yb ³⁺ (0, 5 e 10 mol.%) e concentração fixa de Ho ³⁺ (1 mol.%) na região do (a) visível (500 a 780 nm) e (b) infravermelho próximo (850 a 1300 nm), em temperatura ambiente, sob excitação em 454 nm. <i>Inset</i> : Ampliação da região do espectro de 620 a 780 nm.....	20
Figura 3.3: Curvas de decaimento das NPs NaYF ₄ :1Ho/xYb (x = 0, 5 e 10 mol.%) (a) do nível ⁵ S ₂ , ⁵ F ₄ (referente à transição ⁵ S ₂ , ⁵ F ₄ → ⁵ I ₈ , com emissão em torno de 545 nm) e (b) do nível ⁵ I ₆ (referente à transição ⁵ I ₆ → ⁵ I ₈ , com emissão em torno de 1190 nm) do Ho ³⁺ , sob excitação em 454 nm.....	22
Figura 4.1: (a) Espectro de excitação do NCs de NaYF ₄ :0,5Pr/2Yb referente as emissões em 605 nm (Pr ³⁺ : ³ P ₀ → ³ H ₆) e 974 nm (Yb ³⁺ : ² F _{5/2} → ² F _{7/2}). (b) Diagrama esquemático dos níveis de energia do sistema Pr ³⁺ /Yb ³⁺ e as duas possíveis transferências de energia entre estes íons.....	26
Figura 4.2: Espectro de excitação dos NCs de NaYF ₄ :0,5Pr/10Yb referente à emissão em 974 nm (Yb ³⁺ : ² F _{5/2} → ² F _{7/2}).....	27
Figura 4.3: Espectro de emissão dos nanocristais de NaYF ₄ :0,5Pr/xYb (com x = 0, 2, 5 e 10 mol%) de (a) 470 a 770 nm, e de (b) 800 a 1550 nm, sob excitação em 442 nm.	28

Figura 4.4: Diagrama simplificado de níveis de energia do $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mostrando as principais emissões observadas no intervalo de 450 a 1550 nm. Na figura é mostrado também os principais mecanismos de <i>quantum cutting</i> no IR próximo sob excitação no ultravioleta (442 nm).	29
Figura 4.5: Curvas de decaimento do nível $^3\text{P}_0$ (transição $\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ - 483 nm) nos nanocristais de $\text{NaYF}_4:0,5\text{Pr}^{3+}/x\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0, 2, 5, \text{ e } 10$ mol%), sob excitação em 442 nm.	31
Figura 4.6: Tempo de vida do nível $^3\text{P}_0$ do Pr^{3+} em função da concentração de Yb^{3+} . As linhas cheias representam o melhor ajuste obtido a partir do uso da Equação 4.1 usando $p = 2$ (curva vermelha) e $p = 1,7 \pm 0,4$ (curva azul).	32
Figura 4.7: Espectros de excitação dos nanocristais de $\text{NaYF}_4:2\text{Pr}/10\text{Yb}$ referente às emissões em 608 nm ($\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$) e 980 nm ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$).	35
Figura 4.8: Espectros de emissão dos nanocristais de $\text{NaYF}_4:x\text{Pr}/10\text{Yb}$ (com 0,5; 2,0 e 4,0 mol%) de (a) 470 a 770 nm, e de (b) 800 a 1300 nm, sob excitação em 442 nm. ...	36
Figura 4.9: Curvas de decaimento da transição $\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (605 nm) nos nanocristais de $\text{NaYF}_4:x\text{Pr}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0,5; 2,0 \text{ e } 4,0$ mol%), sob excitação em 442 nm.	37
Figura 4.10: Curvas de decaimento da transição $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (980 nm) nos nanocristais de $\text{NaYF}_4:x\text{Pr}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0,5; 2,0 \text{ e } 4,0$ mol%), sob excitação em 442 nm.	38
Figura 5.1: (a) Espectro de excitação referente a emissão em 985 nm ($\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} + \text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$), e (b) espectro de emissão excitando em 379 nm ($\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$), dos NCs de $\text{NaYF}_4:1\text{Er}/10\text{Yb}$	41
Figura 5.2: Diagrama parcial de níveis de energia do $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mostrando as principais emissões observadas neste sistema. Na figura é mostrado também os principais mecanismos de transferência de energia e <i>quantum cutting</i> no IR próximo sob excitação no ultravioleta (379 nm).	42
Figura 5.3: Espectro de emissão dos nanocristais de $\text{NaYF}_4:1\text{Er}/10\text{Yb}$ na região do infravermelho próximo, sob excitação de 379 nm.	43
Figura 5.4: (a) Espectro de excitação referente a emissão em 980 nm ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$), e (b) espectro de emissão excitando em 468 nm ($\text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$), dos NCs de $\text{NaYF}_4:0,5\text{Tm}/10\text{Yb}$	44
Figura 5.5: Diagrama parcial de níveis de energia do Tm^{3+} e do Yb^{3+} mostrando as principais emissões observadas neste sistema, que são reportadas na literatura. Na figura	

é mostrado também o <i>quantum cutting</i> via transferência de energia cooperativa, sob excitação dos íons de Tm^{3+} em 468 nm.....	45
Figura 5.6: (a) Espectro de excitação referente a emissão em 980 nm ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$), e (b) espectro de emissão excitando em 359 nm ($\text{Nd}^{3+}:^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{D}_{1/2}$), das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Nd}$	46
Figura 5.7: Diagrama parcial de níveis de energia do Nd^{3+} e do Yb^{3+} mostrando as principais emissões (setas para baixo) observadas neste sistema, que são reportadas na literatura. Na figura é mostrado também o <i>quantum cutting</i> que pode ocorrer entre eles, sob excitação dos íons de Nd^{3+} em 359 nm (seta para cima).	47
Figura 5.8: Esquema mostrando as nanopartículas misturadas e suas respectivas proporções em peso%.....	48
Figura 5.9: Espectro de excitação das NPs misturadas, monitorando a emissão em 980 nm. A proporção em que cada NP foi colocada está discriminada em peso%.....	49
Figura 5.10: Espectro de emissão das NPs misturadas, sob excitação em 573 nm. A proporção em que cada NP foi colocada está discriminada em peso%.....	50
Figura 5.11: (a) Espectro de excitação, monitorando a emissão em 980 nm; e de (b) emissão, sob excitação em 573 nm, das NPs misturadas. A proporção em que cada NP foi colocada está discriminada em peso%. Em cada uma das figuras foi colocado também o espectro de emissão solar para comparação.	51
Figura 5.12: Espectro de excitação (curva azul), monitorando a emissão em 980 nm, e espectro de emissão (curva vermelha) sob excitação de 573 nm das NPs misturadas; espectro de absorção do silício (curva verde) e curva de resposta de uma célula solar à base de silício (curva preta) [89].	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Reagentes utilizados nas sínteses dos NCs de NaYF ₄ , co-dopados com os íons TRs (Ho ³⁺ , Pr ³⁺ , Yb ³⁺ , Er ³⁺ e Tm ³⁺), com suas respectivas composições e massas molares.	12
Tabela 3.1: Valores dos tempos de vida médio e da eficiência da transferência de energia (η _{Ho, xYb}) em função da concentração de Yb ³⁺	23
Tabela 4.1: Valores do tempo de vida médio do nível ³ P ₀ do Pr ³⁺ , eficiência da transferência de energia (η _{Pr, xYb}) e eficiência quântica (η _{xYb}) para o nanocristal NaYF ₄ :0,5Pr ³⁺ /xYb ³⁺ com x = 0, 2, 5, e 10 mol%.	31
Tabela 4.2: Valores do tempo de vida médio (τ _m) do nível ³ P ₀ do Pr ³⁺ e do nível ² F _{5/2} do Yb ³⁺	37
Tabela 5.1: Matrizes hospedeiras, concentrações de terra raras e as devidas proporções em peso% de cada NP utilizada para fazer a mistura.	48

Sumário

Prefácio.....	1
1. Considerações gerais	4
1.1. As células solares.....	4
1.2. Princípio básico de funcionamento das células solares	5
1.3. Células solares e os íons terras raras.....	7
2. Sínteses das nanopartículas e aparato experimental	11
2.1. Cálculo estequiométrico	13
2.2. Síntese dos NC _s de NaYF ₄ :0.5Pr/xYb	13
2.3. Tratamento Térmico	15
2.4. Aparato experimental.....	15
3. <i>Quantum cutting</i> em nanocristais de NaYF ₄ co-dopados com Ho ³⁺ / Yb ³⁺	17
3.1. Introdução	17
3.2. Espectros de excitação e de emissão.....	17
3.3. Medidas do tempo de vida	20
3.4. Conclusões do capítulo	23
4. <i>Quantum cutting</i> em nanocristais de NaYF ₄ co-dopados com Pr ³⁺ / Yb ³⁺	25
4.1. Introdução	25
4.2. Espectros de excitação e de emissão – NaYF ₄ :0,5Pr/xYb.....	25
4.3. Medidas de tempo de vida – NaYF ₄ :0,5Pr/xYb	30
4.4. Espectros de excitação e de emissão – NaYF ₄ :xPr/10Yb.....	34
4.5. Medidas de tempo de vida – NaYF ₄ :xPr/10Yb	37
4.6. Conclusões do capítulo	38
5. Proposta simples de melhoramento da eficiência de concentradores solar	40
5.1. Introdução	40
5.2. Espectros de excitação e emissão dos NCs de NaYF ₄ :1Er/10Yb.....	40
5.3. Espectros de excitação e emissão dos NCs de NaYF ₄ :0,5Tm/10Yb	44
5.4. Espectros de excitação e emissão dos NCs de LaF ₃ :10Yb@ LaF ₃ :10Nd.....	46
5.5. Espectros de excitação e emissão das NPs misturadas	48
5.6. Conclusões do capítulo	53
5. Conclusões finais e perspectivas	54
Referências	55

Prefácio

Com o avanço tecnológico, tornou-se possível obter partículas do tamanho de alguns poucos nanômetros, chamadas de nanopartículas (NPs). Hoje em dia, as técnicas de síntese já estão tão avançadas que é possível obter NPs com propriedades ópticas e físicas previamente ajustadas. As NPs têm sido utilizadas nas mais diversas aplicações, por exemplo, como eficientes biomarcadores em tecidos de pequenos animais e mesmo de células individuais, incluindo células cancerígenas [1–3]. Além disto, uma outra grande aplicação que tem surgido para as NPs é para aumentar a eficiência de células solares, como falaremos mais adiante.

Com a crise energética se aprofundando e a ameaça do aquecimento global, a busca por alternativas energéticas mais limpa, vem se tornando um objetivo primário. A produção sustentável de energia baseada na conversão direta da energia radiada do Sol em formas utilizáveis, como calor ou eletricidade, vem ganhando grande importância em nossos dias. Isto está ocorrendo porque ela seja a fonte renovável mais abundante que possamos usar para gerar energia suficiente para satisfazer a demanda energética mundial a longo prazo. Por exemplo, a energia solar que chega na Terra em apenas 1 hora é o equivalente ao que a humanidade gasta em um ano inteiro [4]. Para a finalidade de se converter energia solar em energia elétrica, se destacam as células solares.

As células solares são uma alternativa atrativa para a coleta desta energia devido a sua capacidade de converter a radiação solar em energia elétrica. Mas, para que haja viabilidade econômica de sua utilização, pesquisas no desenvolvimento de células solares com um custo relativamente baixo é essencial.

Dentre os vários materiais que podem ser utilizados nas células solares, se destaca o silício (Si). Entretanto, a eficiência destes dispositivos é limitada, principalmente devido à incompatibilidade entre o espectro solar e a região de absorção deste tipo de célula solar. Uma das formas de sanar este problema é através do uso da conversão descendente de energia, onde um fóton de alta energia (no ultravioleta/visível) é convertido em dois fótons de baixa energia (no infravermelho próximo), num processo conhecido como *quantum cutting* (QC). Isto pode ser usado para aumentar eficiência de células solares a base de silício, já que elas não absorvem muito no ultravioleta/visível, mas possuem uma boa absorção no infravermelho próximo. Vários artigos científicos já foram publicados

com materiais capazes de realizar a conversão dos fótons incidentes, do ultravioleta para visível e infravermelho, e vice-versa [5–7].

Dentre os diversos candidatos para realizarem QC destacam-se os íons terras-raras (TRs). Está bem demonstrado na literatura que pares de íons TRs podem ser usados para converter um fóton ultravioleta em dois fótons visíveis, por exemplo, usando os íons de Gd^{3+} e Eu^{3+} [8], ou um fóton azul-UV em dois fótons no infravermelho próximo (NIR) usando materiais co-dopados com TR^{3+}/Yb^{3+} (TR = Tb, Pr, Nd, Er) [9].

A primeira demonstração de QC na região do infravermelho próximo com íons TRs foi baseada no par Tb^{3+}/Yb^{3+} [9]. Entretanto, a eficiência de transferência de energia envolvida foi baixa, uma vez que o processo foi uma transferência de energia cooperativa de segunda ordem de um íon de Tb^{3+} para dois íons de Yb^{3+} [10].

Em um outro trabalho, Meijerink e colaboradores demonstraram um eficiente QC na região do infravermelho próximo entre os íons de Pr^{3+} e Yb^{3+} , usando uma concentração relativamente baixa de Yb^{3+} [9]. Neste caso, o processo de transferência de energia ocorria por etapas, em vez de ser por um processo cooperativo. Devido a isto, a transferência de energia deste QC era de primeira ordem e, portanto, mais eficiente. Depois disto, fenômenos semelhantes foram observados para os pares Nd^{3+}/Yb^{3+} e Er^{3+}/Yb^{3+} [11].

Com base nisto, desenvolvemos NPs ou nanocristais (NCs) de $NaYF_4$ e LaF_3 co-dopados com Yb^{3+}/TR^{3+} (TR = Er, Tm, Pr, Ho e Nd), em várias concentrações, visando otimizar o processo de geração de QC e, portanto, de obtenção da emissão do Yb^{3+} em torno de 1000 nm. Além disso, foram tomadas as NPs com melhores eficiência de QC e foi feita uma mistura, onde elas foram colocadas em diferentes proporções em massa. Como resultado, obtivemos um sistema com uma ampla região de absorção do espectro solar, e emissões no NIR, em especial, em torno de 1000 nm.

Para apresentar esta tese, dividimos o trabalho da seguinte forma: No capítulo 1 iremos falar um pouco mais sobre a importância da energia solar, com ênfase nas células solares. Na ocasião, iremos discutir os mecanismos básicos do funcionamento de uma célula solar de silício do tipo *p-n*. Em seguida, discutiremos um pouco dos possíveis mecanismos que podem ser utilizados para aumentar a eficiência de geração de energia elétrica neste tipo de célula, através do mecanismo de QC, que é o tópico central desta tese. Por fim, encerraremos o capítulo falando um pouco mais dos íons terras raras que podem ser usados para a realização de QC, e sobre as matrizes hospedeiras utilizadas em nosso trabalho ($NaYF_4$ e LaF_3).

No Capítulo 2 descrevemos um pouco sobre os possíveis processos que podem ser utilizados para a obtenção de NPs, em especial, falamos do método de coprecipitação, que foi o método utilizado para sintetizar as NPs utilizadas neste trabalho. Além disto, apresentamos o aparato experimental utilizado para fazer a caracterização espectroscópica das NPs.

No Capítulo 3, são apresentados os resultados das caracterizações espectroscópicas realizadas nos NCs de $\text{NaYF}_4:1\text{Ho}/x\text{Yb}$ ($x = 0,0; 5,0$ e $10,0$ mol%), e os resultados referentes ao *QC* que foi obtido nelas. Isso será feito através dos espectros de excitação e emissão. Em seguida, são apresentadas medidas de tempo de vida para um melhor entendimento das transferências de energias que podem ocorrer entre o Ho^{3+} e o Yb^{3+} .

No Capítulo 4 são estudados os NCs de NaYF_4 co-dopados com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Inicialmente, foram analisados os resultados para uma concentração fixa de Pr^{3+} (0,5 mol%), referente aos NCs de $\text{NaYF}_4:0,5\text{Pr}/x\text{Yb}$ ($x = 0; 5$ e 10 mol%). Em seguida, a concentração de Yb^{3+} foi mantida fixa (10 mol%) e variada a de Pr^{3+} , no caso, foram analisados os NCs de $\text{NaYF}_4:x\text{Pr}/10\text{Yb}$ ($x = 0,5; 2,0;$ e $4,0$ mol%). Vimos novamente que um *QC* eficiente foi obtido.

Por fim, no Capítulo 5, são apresentados os resultados referentes a obtenção dos espectros de excitação e emissão de NPs co-dopadas com $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ e Nd^{3+}), com o objetivo de investigar a possibilidade de obtenção de *QC*. Para isto, foram usados NCs de NaYF_4 co-dopados com 1mol% de Er^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} ($\text{NaYF}_4:1\text{Er}/10\text{Yb}$); NCs de NaYF_4 co-dopados 0,5 mol% de Tm^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} ($\text{NaYF}_4:0,5\text{Tm}/10\text{Yb}$); e NPs de LaF_3 (do tipo núcleo-casca) co-dopadas com 10 mol% de Yb^{3+} (no núcleo) e 10 mol% de Nd^{3+} (na casca) ($\text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Nd}$). Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização espectroscópica do pó resultante referente a mistura das cinco amostras estudadas nesta tese, que foram misturadas em determinadas proporções em peso% de cada uma.

1. Considerações gerais

Neste capítulo iremos descrever sucintamente sobre a energia solar, com ênfase nas células solares. Em seguida, será discutido o mecanismo básico do funcionamento de uma célula solar de silício do tipo $p-n$. Em seguida, iremos discutir um pouco dos possíveis mecanismos que podem ser utilizados para aumentar a eficiência de geração de energia elétrica neste tipo de célula. Nesta parte, será apresentado o mecanismo de *quantum cutting* (QC), que é o tópico central desta tese. Por fim, falando um pouco dos íons terras-raras usados para a obtenção de QC , e sobre as matrizes hospedeiras utilizadas em nosso trabalho (NaYF_4 e LaF_3).

1.1. As células solares

Dentre as várias propostas para energias renováveis, sem dúvida, a energia solar se destaca como uma das mais importantes. Pode-se dizer que o surgimento do efeito fotovoltaico aconteceu por volta do século XIX, onde em 1839 um físico francês Edmond Becquerel mostrou que era possível a conversão da radiação luminosa em energia elétrica. Na ocasião, ele utilizou placas metálicas, de platina ou prata, que ao serem mergulhadas em um eletrólito, produziam uma diferença de potencial quando expostas à luz. Contudo, a primeira célula solar só foi aparecer em 1883, a qual era a base de selênio e tinha uma eficiência de conversão de aproximadamente 1%.

Em relação ao estudo teórico para o entendimento do funcionamento das células solares, eles só foram possíveis com o desenvolvimento da mecânica quântica, por volta do ano de 1900, com a quantização da energia. Muitos trabalhos teóricos sobre o entendimento do efeito fotovoltaico surgiram por volta da década de 30, principalmente de autoria dos pioneiros da física do estado sólido, como Lange, Grondahl e Schottkl, que apresentaram importantes contribuições.

O interesse da comunidade científica pelas células solares continuou a crescer, e no ano de 1941 o americano Ohl construiu a primeira fotocélula de silício monocristalino (mono-Si). Ainda neste ano, a teoria da junção P-N de Shockely foi publicada. Alguns anos depois, no caso em 1954, surgiu a fotocélula de silício, que apresentou uma eficiência de 6%, que era maior do que as eficiências até então obtidas. Outro marco importante referente ao ano de 1954 foi o uso das fotocélulas em programas espaciais. O uso das células solares em programas espaciais apresentou bons resultados. Além deste

tipo de uso, as células solares começaram a serem utilizadas em outros setores que não o da engenharia espacial. Elas foram inclusive importantes para ajudar a combater a grande crise energética mundial que aconteceu em 1973 e 1974. Devido à isto, no final da década de 70, a aplicação terrestre já havia superado o uso espacial. Desde então, cada vez mais pesquisas foram feitas para aumentar a eficiência de conversão de energias das células solares, bem como, pela busca de fazer o processo cada vez mais viável do ponto de vista econômico, para assim, baratear a sua produção em larga escala. Felizmente isto ocorreu, e hoje em dia, é possível já encontrar placas de células solares em várias residências no Brasil e em vários outros países.

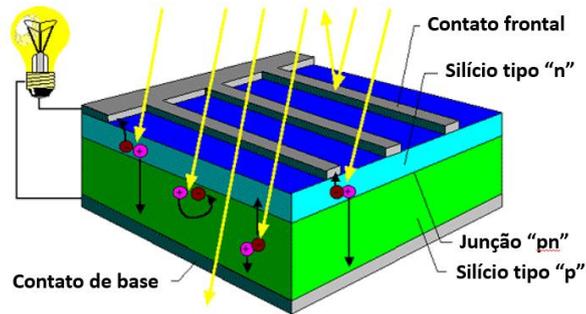
Em geral, as células solares à base de silício são as mais utilizadas. Isto ocorre em grande parte porque o silício é uma matéria prima relativamente abundante. Contudo, não é um material com custo baixo, e apresenta uma baixa eficiência de conversão da energia solar em energia elétrica. Assim, é importante a procura por materiais alternativos de aumentar a eficiência deste tipo de célula, como a proposta apresentada em nosso trabalho, que será discutida mais adiante.

1.2. Princípio básico de funcionamento das células solares

A energia solar fotovoltaica consiste em converter a luz emitida pelo sol em eletricidade, e este processo recebe o nome de efeito fotovoltaico. Assim, para que seja possível a criação de uma célula solar é preciso um material que possa ser excitado a partir da luz solar. Em geral, o semicondutor mais usado na fabricação das células solares é o silício. O esquema básico de uma célula solar a base de silício é mostrado na Figura 1.1, cujo processo básico de funcionamento será descrito a seguir.

As células solares que são do tipo esquematizado na Figura 1.1, a base de silício, possuem um silício tipo “*p*” e outro tipo “*n*”, formando uma junção chamada de junção “*p-n*”. A camada tipo “*n*” é criada a partir da combinação do silício com elementos como o fosforo, que o deixem com um excesso de cargas negativas. E a camada do tipo “*p*” é obtida pela combinação do silício com elementos como o boro, que fazem com que a camada fique com uma falta de elétrons. Assim, uma camada será “positiva” (camada “*p*”) e a outra “negativa” (camada “*n*”), o que permitirá que haja uma diferença de potencial dentro do material. Quando a luz solar incide sobre o material, os elétrons livres da camada tipo “*n*” irão migrar para a camada tipo “*p*”, o que fará então surgir uma corrente elétrica.

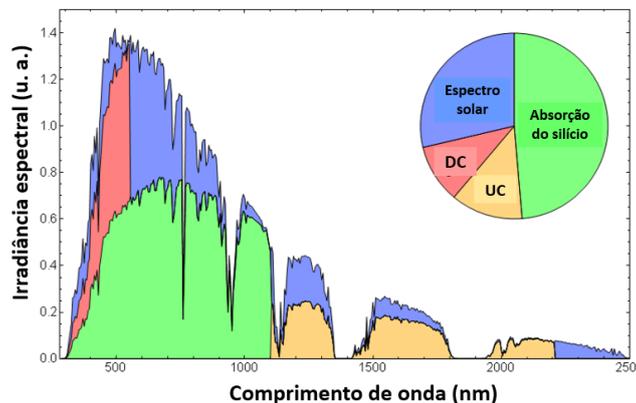
Figura 1.1: Esquema do funcionamento básico de uma célula solar.



Fonte: G. Galleani (2013) [12].

A luz solar que não é absorvida ou espalhada pela camada atmosférica corresponde a região espectral de 390 a 1100 nm. Assim, é esta faixa espectral que se busca utilizar para excitar as células solares. Contudo, as células solares à base de silício possuem uma baixa eficiência de absorção na região do ultravioleta (UV). Estima-se que cerca de 60% da energia solar não é utilizada de forma eficiente para gerar energia elétrica. De modo geral, isto ocorre devido a incompatibilidade que há entre a região espectral em que o sol mais emite e aquelas onde as células solares mais absorvem, como mostrado na Figura 1.2.

Figura 1.2: Amarelo verde - Espectro solar mostrando a área que é absorvida e efetivamente convertida pelas células solares de c-Si; Regiões espectrais que comumente são utilizadas para a obtenção de (**Rosa**) conversão descendente de energia (*downconversion* – DC); e (**Amarelo**) conversão ascendente de energia (*upconversion* – UP).



Fonte: Adaptado de J. Augusto (2019) [13].

Na Figura 1.2 temos o espectro de emissão solar (em azul) e a região de absorção das células solares de c-Si (curva verde). Além disto, é mostrado a região espectral que

comumente são utilizadas para a obtenção de conversão descendente de energia (*downconversion* - DC), e na conversão ascendente de energia (*upconversion* - UP), destacados pelas cores rosa e amarelo na figura, respectivamente.

De modo geral, a baixa eficiência da conversão da energia solar em energia elétrica nas células solares a base de silício ocorre por três razões:

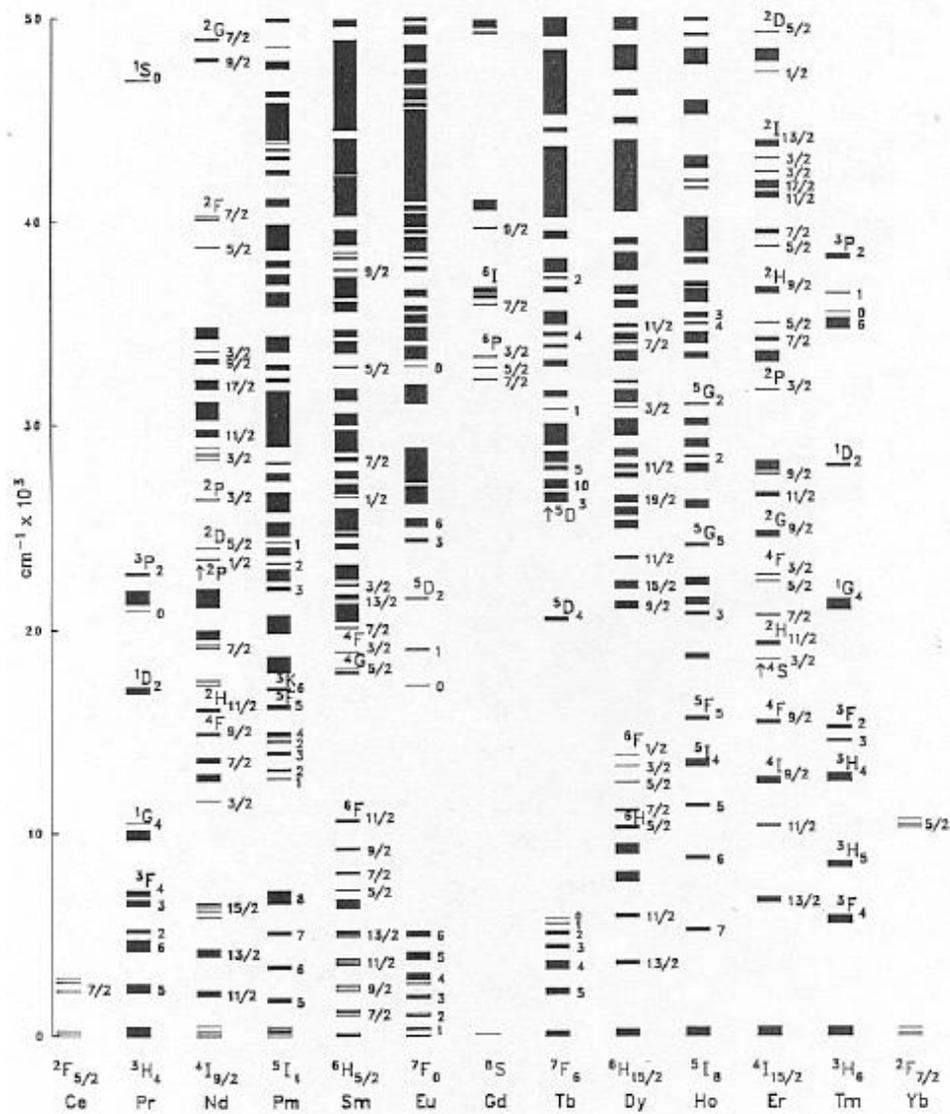
- O *bandgap* do c-Si é de 1,1 eV (que corresponde a fótons de 1100 nm) o que significa que fótons com comprimentos de onda maiores que 1100 nm não podem ser absorvidos pelas células solares.
- Fótons com energia maiores que o *bandgap* do c-Si são absorvidos, porém, o excesso de energia é usado para excitar os elétrons e buracos para níveis de energia maiores na banda de condução e valência, e esse excesso de energia é rapidamente perdido como calor.
- Por fim, um terceiro processo de perda é devido a quedas de tensões que podem ocorrer na junção p-n e nos contatos elétricos.

1.3. Células solares e os íons terras raras

Diversas propostas têm surgido para tentar aumentar a eficiência das células solares à base de silício. Uma delas, é fazer com que as partes do espectro solar que não são absorvidas pelas células solares sejam convertidos em fótons de comprimento de onda que possam ser absorvidos por elas. Uma das propostas para isto é através da utilização de íons terra raras (TRs).

Os TRs são um grupo com 17 elementos químicos. Dois destes elementos são o escândio e o ítrio, e os outros 15 restantes são da família dos lantanídeos (Ln^{3+}). Materiais luminescentes dopados com íons Ln^{3+} têm sido amplamente utilizados em uma ampla gama de aplicações, como para a criação de lâmpadas [14], painéis de displays [14], bioimagens [15], receptores da luz solar [16–20], e várias outras. A grande quantidade de níveis de energia que os Ln^{3+} possuem, como pode ser isto na Figura 1.3, fazem com que haja um grande número de possibilidade de excitações e emissões. Além disso, as várias combinações possíveis que há ao se dopar um material com eles, faz com que as eficiências de processos, tais como de transferências de energia (TE), possam ser aumentadas de muitos modos [21].

Figura 1.3: Níveis de energia do nível 4f dos íons trivalentes de terras-raras.



Fonte: O. De Clercq (2019) [22].

O processo de conversão de radiação ultravioleta (visível) em luz visível (infravermelho próximo - NIR), que possibilita a obtenção de dois fótons no visível (no NIR) para cada fóton absorvido no ultravioleta, é denominado de QC [18,23–25]. Os materiais que utilizam o mecanismo de QC têm despertado um interesse considerável da comunidade científica, em parte, pela possibilidade de operar como conversores de luz altamente eficientes no ultravioleta para aplicações em painéis de plasma e lâmpadas fluorescentes livres de mercúrio [26].

O primeiro relato de um material com uma excelente eficiência quântica de QC no ultravioleta, próxima a 200%, ocorreu em 1999 utilizando o material LiGdF₄:Eu [8].

Recentemente, em um interessante estudo, Jing-Xiang Zhang e colaboradores, usando Ca_2SnO_4 co-dopado com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, obtiveram QC no NIR com luminescência persistente e um valor teórico para a eficiência quântica de QC próxima a 200% [27].

Os materiais luminescentes, usando o mecanismo de QC, se apresentam como uma ótima possibilidade para serem utilizados para aumentar a eficiência de conversão de energia de células solares à base de silício, convertendo parte da luz do ultravioleta/visível (do espectro solar) em fótons no NIR [28,29]. Em particular, como já falamos anteriormente, células solares de silício têm eficiência de resposta espectral muito baixa para comprimentos de onda inferiores a 500 nm. Por outro lado, exibem uma boa resposta espectral na faixa de 900-1100 nm [30]. Como citado na seção anterior, estima-se que as perdas devido à esta incompatibilidade espectral sejam responsáveis por mais de 60% das perdas de energia em uma célula solar [31].

Para superar este problema da incompatibilidade espectral, os íons de TRs podem ser usados para possibilitar uma conversão espectral mais eficiente, e já existem vários resultados na literatura mostrando que de fato, isto pode ser usado para aumentar a eficiência das células solares pelo processo de conversão ascendente de energia (CAE) [32,33]. Além disso, em células solares com pequeno *band gap*, os processos de termalização geram as principais perdas de energia, e a conversão descendente de energia (CDE) torna-se muito mais eficaz do que a CAE para superar as perdas por termalização. Neste caso, a utilização de materiais dopados com TRs para obtenção de CDE constitui uma forma muito promissora de superar as perdas por termalização que pode ocorrer nas células solares de silício. De modo geral, estudos teóricos indicam que utilizando CAE (CDE) é possível alcançar no processo uma eficiência que pode chegar a 50% e (40%) [34].

O limite de eficiência de células solares que usam junções do tipo *p-n* é em torno de 30%, e está associada a um gap de energia de aproximadamente 1.12 eV [31]. Contudo, utilizando-se de CDE é possível aumentar esta eficiência para algo em torno de 38.6% [35]. A obtenção de CDE do ultravioleta para o visível no NIR foi demonstrando primeiramente no $(\text{Y},\text{Yb})\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$ [36]. Atualmente, a CDE já foi obtida numa grande variedade de materiais e utilizando diversas combinações de TRs: $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ [37,38], $\text{Tb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ [39–41], $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ [42–44], $\text{Nd}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ [44–46], $\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ [47], dentre outros [30,47].

Em um estudo recente, Xiao Luo e colaboradores introduziram o conceito de *quantum-cutting luminescent solar concentrators* (QC-LSC) usando NCs de perovskita

dopados com Yb^{3+} [25]. Esses tipos de dispositivos são coletores de luz solar, de grandes áreas, que absorvem fótons solares incidentes e emitem fótons em outros comprimentos de onda. Em seguida, os fótons emitidos atingem as células fotovoltaicas por reflexão interna total, que ocorrem entre as superfícies desses dispositivos. Neste artigo, os autores obtiveram uma eficiência óptica de $118,1 \pm 6,7\%$, que é 2 vezes maior do que registros anteriores [48–50].

Vários tipos de matrizes hospedeiras já foram utilizadas para a obtenção de *quantum-cutting* (QC): LaF_3 , LiYF_4 , SrF_2 , NaYF_4 , CaYAlO_4 , dentre outros [18,23,28,29,51,52]. Em particular, a matriz NaYF_4 , escolhida para ser usada em nosso trabalho, é muito utilizada devido à sua baixa energia de fônon ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$) e outras características particulares que fazem dela uma ótima matriz hospedeira quando comparada a outros fluoretos [53,54]. Ela também é usada em combinação com outras matrizes hospedeiras, como o NaGdF_4 , para formar uma estrutura do tipo núcleo casca, como no caso da nanopartícula de $\text{NaGdF}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, cujo design possibilitou um aumento da eficiência de QC [55]. Em um outro estudo, Zhou e colaboradores, utilizando *quantum dots* de CsPbClBr_2 tri-dopados com $\text{Yb}^{3+}-\text{Pr}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$, conseguiram aumentar o desempenho de células solares de silício, alcançando um aumento na eficiência de aproximadamente 20% [56].

A matriz de fluoreto de lantânio (LaF_3), que também foi usada em nosso trabalho, é uma outra matriz hospedeira que tem sido pesquisada amplamente, tanto em sua forma “*bulk*” como em NCs. Uma das propriedades importantes do LaF_3 é o fato de possuir uma baixa energia de fônon ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$), que possibilita, por exemplo, ser usada como nanotermômetros [57,58].

De modo geral, o Yb^{3+} é o mais usado para ser combinado com outros íons TRs (como o Ho^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} , etc.) para obtenção de QC sob excitação no ultravioleta/visível. Isto ocorre porque o Yb^{3+} possui emissão em torno de 1000 nm e recebe energia de forma muito eficiente de vários outros TRs em processos de QC. A emissão do Yb^{3+} em torno de 1000 nm é proveniente da transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, cuja diferença de energia é da ordem de $10,000 \text{ cm}^{-1}$ (1,24 eV), o que casa muito bem com o *band gap* de energia do silício (1,12 eV) [35].

A seguir, iremos descrever como as amostras de NaYF_4 co-copadas com diversas combinações e concentrações de íons TRs foram sintetizadas. Também apresentaremos o aparato experimental utilizado para as caracterizações espectroscópicas.

2. Sínteses das nanopartículas e aparato experimental

NPs podem ser sintetizadas de modo geral de duas formas: pelos métodos secos e pelos métodos por via úmida. Exemplos de processos chamados de secos são a síntese

por combustão e a pulverização magnética. Já os processos por via úmida são aqueles baseados em suspensões coloidais. Neste tipo de síntese, o tempo de reação, a temperatura, o valor do pH, bem como outros parâmetros são ajustados para se produzir NPs com tamanho e fases específicos. O método por via úmida, em geral, produz NPs mais homogêneas, com melhor morfologia e pureza de fase do que os métodos secos. Outro ponto importante é que a via úmida é mais simples de ser realizada, e possui um custo menor do que os métodos secos [59,60]. Dentre os vários métodos que podem ser utilizados para a síntese de NPs por via úmida, podemos destacar os seguintes: coprecipitação, hidrotermal e Sol-Gel.

Nesta tese, os NCs de NaYF₄ co-dopados com os íons TRs (Ho³⁺, Pr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺) foram basicamente sintetizados utilizando o método de coprecipitação reportado por Zhou [61], van Veggel [62,63] e colaboradores, mas, com algumas modificações. Todos os materiais utilizados nas sínteses destes NCs foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich e utilizados sem nenhuma purificação adicional. O grau de pureza mínimo dos reagentes foi de 99,99%, como mostra na tabela 2.1, na qual são especificados os reagentes utilizados nas sínteses.

Tabela 2.1: Reagentes utilizados nas sínteses dos NCs de NaYF₄, co-dopados com os íons TRs (Ho³⁺, Pr³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺), com suas respectivas composições e massas molares.

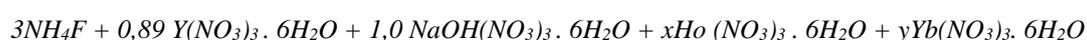
Reagente	Composição química	Massa molar (g/mol)
Nitrato de Ítrio Hexa-hidratado	N ₃ O ₉ Y6H ₂ O	383,01
Nitrato de Itérbio Penta-hidratado	Yb (NO ₃) ₃ . 5H ₂ O	449,13
Nitrato de Hólmio Penta-hidratado	Ho (NO ₃) ₃ . 5H ₂ O	441,02
Nitrato de Praseodímio Penta-hidratado	Pr (NO ₃) ₃ . 6H ₂ O	435,01
Nitrato de Túlio Penta-hidratado	Tm (NO ₃) ₃ . 5H ₂ O	445,03
Nitrato de Érbio Penta-hidratado	Er (NO ₃) ₃ . 5H ₂ O	443,35
Nitrato de Neodímio Penta-hidratado	Nd (NO ₃) ₃ . 6H ₂ O	438,35
Fluoreto de Amônia	NH ₄ F	37,037

Fonte: Autor, 2020.

Em relação as NPs de LaF₃ do tipo núcleo-casca e co-dopadas com Yb³⁺ e Nd³⁺, que foram utilizadas em algumas partes do nosso trabalho, na parte de mistura de NPs que será discutida mais adiante, foram NPs que já haviam no laboratório, sintetizadas por um outro aluno do grupo. Mas, que ainda não tinham sido utilizadas em nenhum outro trabalho (artigo ou tese).

2.1. Cálculo estequiométrico

Como um exemplo de como os cálculos estequiométricos foram realizados, vamos tomar o caso dos NCs de NaYF₄: xHo³⁺/ yYb³⁺. Cada uma das amostras sintetizadas tinha uma massa total de aproximadamente 2 g. Para identificação, em termos de massa, a proporção de utilização de cada um dos reagentes, escrevemos a relação estequiométrica da reação envolvida na síntese das NPs da seguinte forma



onde, $x = 1$ mol, e $y = 0; 5; \text{ e } 10$ mol. Assim, levando em conta o peso molecular de cada um dos reagentes, é possível obter a quantidade de cada reagente a ser utilizada no processo de síntese.

A seguir, iremos descrever de forma detalhada apenas o processo de síntese referente aos NCs de NaYF₄:0.5Pr/xYb, pois, o processo de síntese para os demais NCs utilizados nesta tese seguiu basicamente os mesmos passos.

2.2. Síntese dos NCs de NaYF₄:0.5Pr/xYb

Na síntese dos NCs de NaYF₄ co-dopados com 0,5 mol% de Pr³⁺ e com várias concentrações de Yb³⁺ ($x = 0, 2, 5$ e 10 mol%) foram utilizados os seguintes elementos:

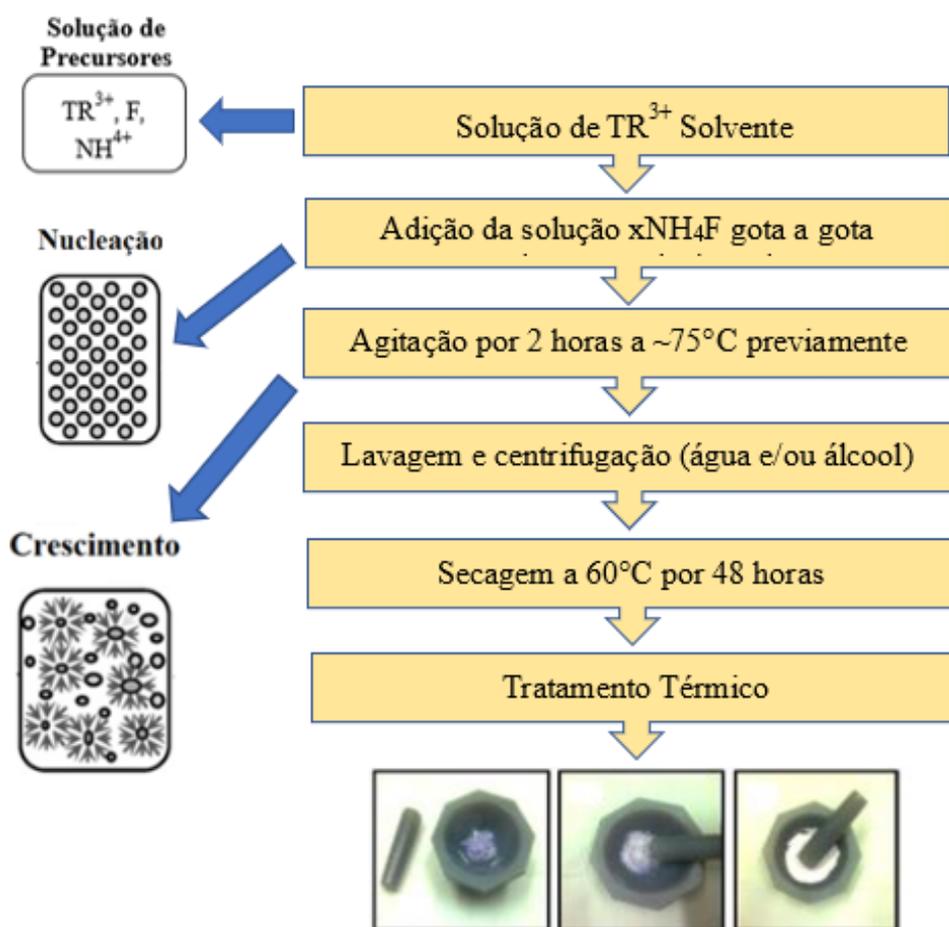
- Nitrato de ítrio hexa-hidratado [Y(NO₃)₃ · 6H₂O - 99,99%];
- Fluoreto de amônio (NH₄F - 99,99%);
- Nitratos de terras raras: nitrato de itérbio penta-hidratado [Yb(NO₃)₃ · 5H₂O - 99,99%] e nitrato de praseodímio hexa-hidratado [Pr(NO₃)₃ · 6H₂O - 99,99%].

Esses elementos foram obtidos da empresa Sigma-Aldrich e possuem alta pureza. Além desses, na síntese foi utilizado também Etileno glicol.

Num experimento típico, após pesar as quantidades adequadas, os reagentes de partida na base de nitrato [Y(NO₃)₃, Yb(NO₃)₃, e Pr(NO₃)₃] são adicionados um a um a

um frasco de fundo redondo de 250 ml de gargalo único, contendo 40 ml de etileno glicol sob agitação constante e à temperatura de aproximadamente 75 °C. Em seguida, três moles de NH₄F são diluídos em 5 ml de etileno glicol à temperatura ambiente, sob agitação constante, durante 5 minutos e injetados na mistura através de uma seringa gota a gota. Finalmente, a mistura resultante é mantida a 75 °C, sob agitação contínua, durante 60 min em atmosfera aberta; nesse período, têm-se a formação de uma suspensão coloidal esbranquiçada, que é resfriada à temperatura ambiente.

Figura 2.1: Diagrama mostrando uma típica rota de síntese do método de coprecipitação utilizado para sintetizar os NCs de NaYF₄.



Fonte: Adaptado de T. O. Sales [64].

Os NCs resultantes do processo de síntese são então separados por centrifugação. A solução é centrifugada a 9.000 rpm durante 9 min; em seguida a 10.000 rpm durante 10 min; depois a 11.000 rpm por 11 min e por último a 12.000 rpm durante 12 minutos. Em seguida, o precipitado é lavado com álcool três vezes, e uma quarta vez com água *Milli-Q*. Após secagem a 60 °C por 48 h em atmosfera ambiente, as amostras são

emasseradas até virarem um pó bem fino. Por fim, elas são armazenadas em tubo Eppendorf para posterior análise.

Na Figura 2.1 é mostrado um diagrama resumindo a rota de síntese descrita anteriormente do método de coprecipitação que foi utilizado para sintetizar os NCs de NaYF₄.

2.3. Tratamento Térmico

É bem conhecido na literatura que o tratamento térmico (TT) melhora as propriedades luminescentes de NPs [65]. Assim, após a síntese, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico, onde foram levadas a um forno para TT na temperatura de 500°C durante 3 horas.

O TT foi realizado em atmosfera aberta, por meio de um forno da EDG, modelo 3000 com potência fixa em 70%. As amostras foram colocadas em cadinhos e inseridas no forno pré-aquecido na temperatura especificada para o TT. Após esse período (de 3h) as amostras foram retiradas do forno e o resfriamento foi realizado ao ar livre. Por fim, as amostras foram emasseradas novamente e guardadas em novos tubos (Eppendorf).

2.4. Aparato experimental

Os espectros de excitação, emissão, e as medidas de tempo vida foram realizadas em um Fluorímetro NanoLogTM (HORIBA), mostrado na Figura 2.2, equipado com as seguintes fontes de excitação: uma lâmpada de Xênon de 450 W (para os experimentos de luminescência), e uma lâmpada pulsada de Xênon para medições do tempo de vida. Os detectores utilizados em todos os experimentos foram os seguintes: uma fotomultiplicadora R928P, com faixa de detecção de 185-850 nm; e uma fotomultiplicadora R5509-73, resfriada por nitrogênio líquido, com faixa de detecção de 300-1700 nm. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Nano-Fotônica e Imagens (LNFI) da UFAL.

Figura 2.2: (a) Fluorímetro NanoLogTM (HORIBA). (b) Abertura para inserção das amostras por meio do uso de cubeta.



Fonte: Autor, 2020.

3. *Quantum cutting* em nanocristais de NaYF₄ co-dopados com Ho³⁺/ Yb³⁺

3.1. Introdução

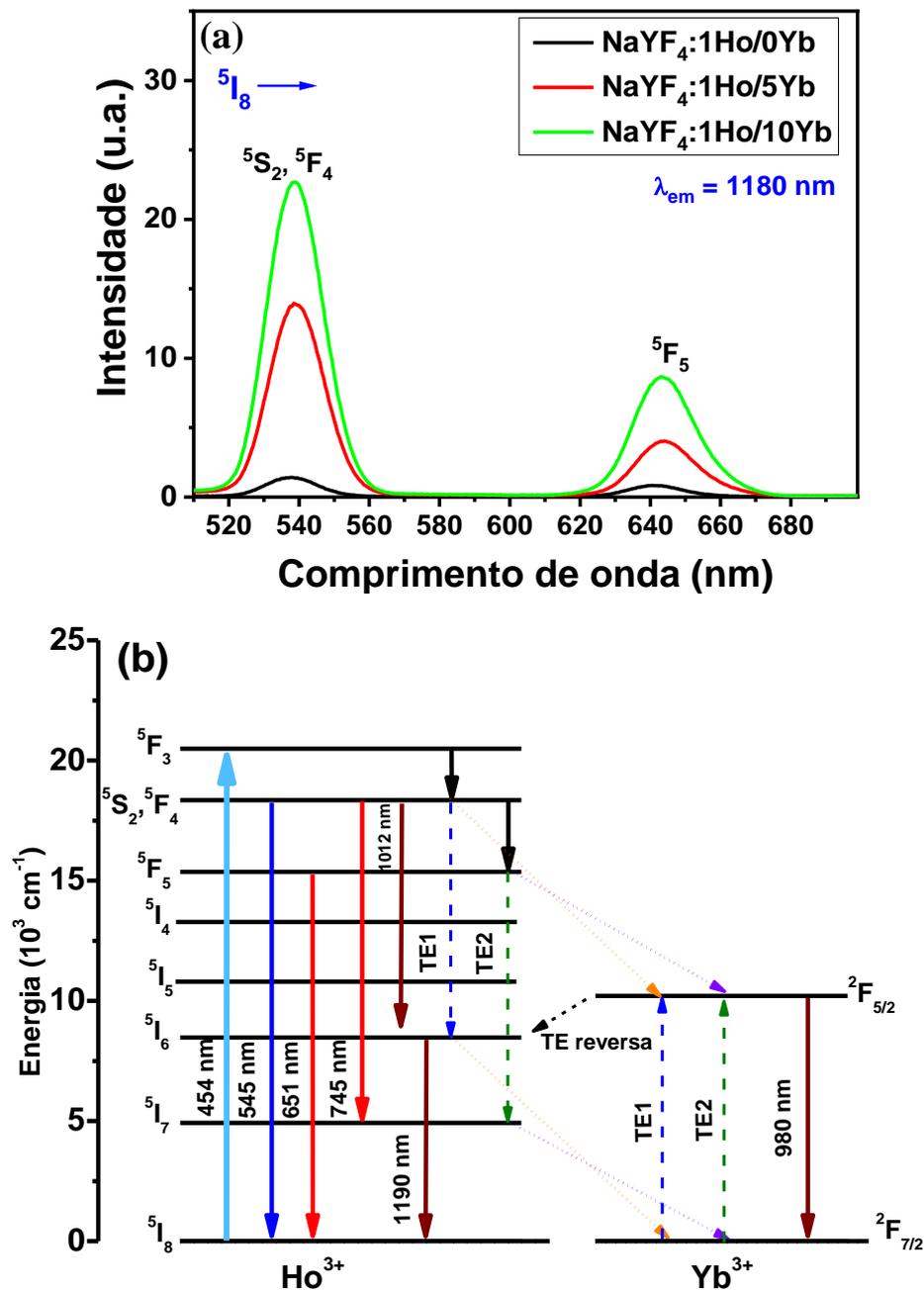
Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações espectroscópicas realizadas nos NCs de NaYF₄:1Ho/xYb ($x = 0, 5$ e 10 mol%), com o objetivo de verificar a possibilidade de obtenção de *quantum cutting*. Inicialmente, serão apresentados os espectros de excitação e emissão para analisarmos a influência da concentração dos íons de Yb³⁺ neste sistema. Em seguida, serão apresentadas medidas de tempo de vida para ajudar num melhor entendimento das transferências de energias que podem ocorrer entre o Ho³⁺ e o Yb³⁺.

3.2. Espectros de excitação e de emissão

A Figura 3.1a mostra o espectro de excitação na região do visível relacionado a emissão em 1180 nm (Ho³⁺: ⁵I₆ → ⁵I₈) nas amostras NaYF₄:1Ho/xYb ($x = 0, 5$ e 10 mol.%). Como se vê na figura, as intensidades dos picos de excitação correspondentes as transições Ho³⁺:⁵I₈ → ⁵S₂,⁵F₄ (545 nm) e Ho³⁺: ⁵I₈ → ⁵F₅ (651 nm) aumentam à medida que a concentração dos íons de Yb³⁺ crescem. Isto ocorre devido aos processos de transferências de energias (TEs) entre os íons de Ho³⁺ de Yb³⁺, como se vê na Figura 3.1b. Neste caso, sob excitação em 454 nm, os íons de Ho³⁺ são excitados para o nível ⁵F₃, seguido por um decaimento por multifônons para o nível ⁵S₂,⁵F₄, a partir do qual ocorrem as emissões em 545 nm (⁵S₂,⁵F₄ → ⁵I₈) e 745 nm (⁵S₂,⁵F₄ → ⁵I₇). Além destas duas emissões, a partir deste nível pode ocorrer o primeiro processo de TE (TE1) que é mostrado na Figura 3.1b, ou seja, Ho³⁺:⁵S₂,⁵F₄ + Yb³⁺:²F_{7/2} → Ho³⁺:⁵I₆ + Yb³⁺:²F_{5/2}. Em seguida, emissões em 1180 nm (Ho³⁺:⁵I₆ → ⁵I₈) e 980 nm (Yb³⁺:²F_{5/2} → ²F_{7/2}) podem ocorrer [66]. Outra possibilidade é que a partir do nível ⁵S₂,⁵F₄ ocorra um decaimento por multifônons para o nível ⁵F₅, resultando na emissão em 651 nm (Ho³⁺:⁵F₅ → ⁵I₈), ou num segundo processo de TE (TE2): Ho³⁺:⁵F₅ + Yb³⁺:²F_{7/2} → Ho³⁺:⁵I₇ + Yb³⁺:²F_{5/2} [42]. Após isto, emissões em ~2000 nm (Ho³⁺:⁵I₇ → ⁵I₈) e ~980 nm (Yb³⁺:²F_{5/2} → ²F_{7/2}) podem

ocorrer. Assim, estes dois processos de TEs (TE1 e TE2) fazem com que a emissão em 980 nm ($\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) aumente quando a concentração do Yb^{3+} cresce.

Figura 3.1: (a) Espectros de excitação dos nanocristais de $\text{NaYF}_4:1\text{Ho}/x\text{Yb}$ ($x = 0, 5$ e 10 mol.%) referente a emissão em torno de 1180 nm ($\text{Ho}^{3+}: {}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$). (b) Diagrama simplificado dos níveis de energia do sistema $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ mostrando o processo de *quantum cutting* envolvido: decaimentos não-radioativos do Ho^{3+} com subseqüentes transferências de energia para os íons de Yb^{3+} .



Fonte: Autor, 2020.

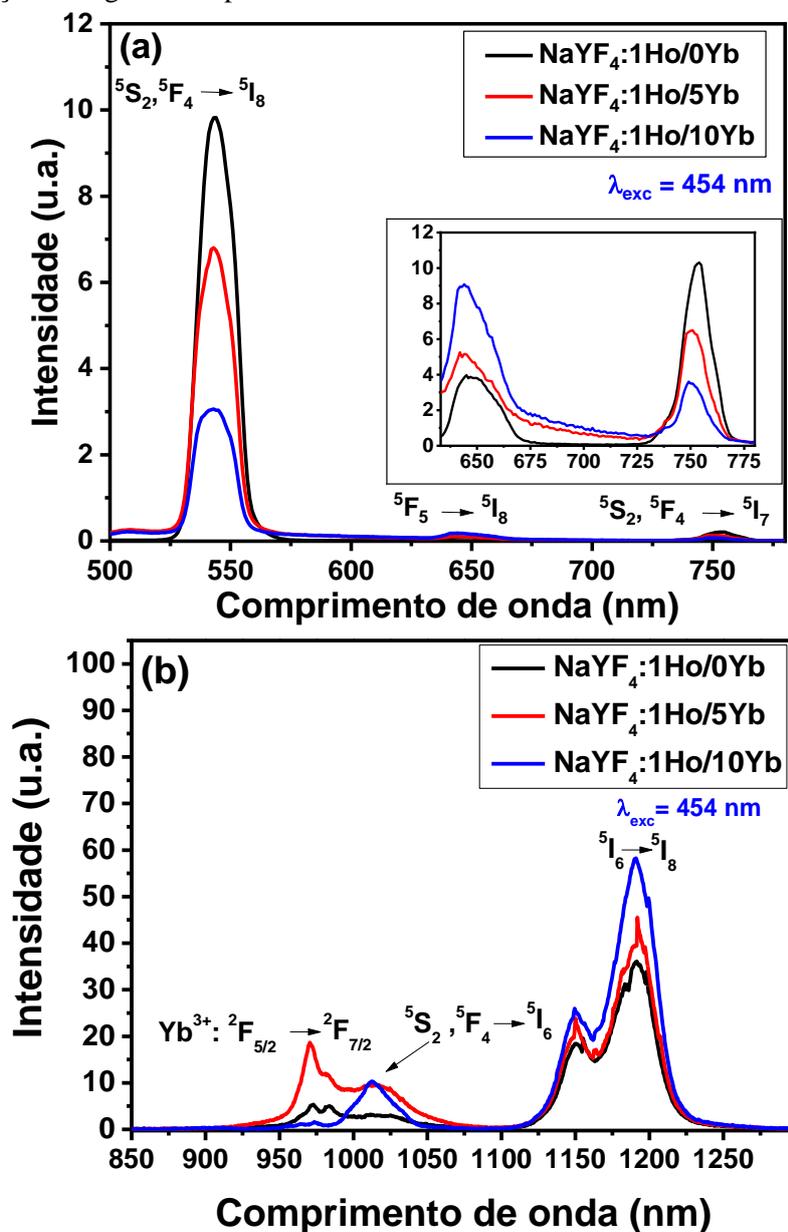
Na Figura 3.2 são mostrados os espectros de emissão das amostras com diferentes concentrações de Yb^{3+} (0, 5 e 10 mol.%) e concentração fixa de Ho^{3+} (1 mol.%) na região

do (a) visível (500 a 780 nm) e (b) infravermelho próximo (850 a 1300 nm), em temperatura ambiente, sob excitação em 454 nm. A partir da Figura 3.2a, é possível identificar três bandas de emissão na região visível com picos em torno de 545 nm ($^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$), 651 nm ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8$) e 745 nm ($^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_7$), todas características do íon de Ho^{3+} [66]. Nota-se da figura que as intensidades das emissões em 545 e 745 nm diminuem à medida que a concentração de Yb^{3+} cresce, devido às TEs do Ho^{3+} para o Yb^{3+} descritas anteriormente. Comportamento oposto ocorre com a emissão em 651 nm, e acreditamos que o motivo é uma TE reversa do Yb^{3+} para o Ho^{3+} , exatamente [$^2F_{5/2}, ^5I_7 \rightarrow ^2F_{7/2}, ^5F_5$], populando o nível 5F_5 emitindo em 651 nm. Essa TE reversa deve ser mais eficiente que a TE direta do Ho^{3+} para o Yb^{3+} a qual aumenta com a concentração de Yb^{3+} , o que é justificado observando o comportamento da banda de emissão do Yb^{3+} com o aumento de sua concentração. Deve-se também notar que o nível 5I_7 é metaestável (tempo de vida muito longo, favorecendo assim seu acúmulo de população).

Em relação as emissões na região do infravermelho próximo (Figura 3.2b), foram observadas três emissões: uma em 980 nm ($Yb^{3+}: ^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) relacionada aos íons de Yb^{3+} , e outras duas em 1012 nm ($Ho^{3+}: ^5F_5 \rightarrow ^5I_7$) e 1190 nm ($Ho^{3+}: ^5I_6 \rightarrow ^5I_8$), ambas provenientes dos íons de Ho^{3+} [66–68]. Como se vê na figura, na amostra dopada apenas com Ho^{3+} ($NaYF_4:1Ho/0Yb$) não há emissão em torno de 980 nm. Outro ponto a ser notado na Figura 3.2b é que a emissão em 1190 nm aumenta à medida que a concentração de Yb^{3+} cresce. Isto reforça a existência da TE1 mostrada na Figura 3.1b. Em relação a emissão em 1012 nm, ela também é afetada pelo aumento na concentração de Yb^{3+} . No caso, nota-se que esta emissão é mais intensa nas amostras co-dopadas com Yb^{3+} e Ho^{3+} , do que na amostra dopada apenas com Ho^{3+} . Um comportamento similar para esta emissão, com o aumento da concentração de Yb^{3+} , foi obtido por Linna Guo *et al* nas NPs de $BaGdF_5:1\%Ho^{3+}/x\%Yb^{3+}$ ($0 \leq x \leq 20$) [68].

Com base nesses resultados, observa-se que tanto o Ho^{3+} quanto o Yb^{3+} emitem fótons na região do infravermelho próximo, sob excitação em 454 nm, e que aumentam a medida que a concentração de Yb^{3+} cresce. Com o objetivo de entender melhor as TEs entre os íons de Ho^{3+} e Yb^{3+} foram realizadas medidas de tempo de vida, cujos resultados serão discutidos a seguir.

Figura 3.2: Espectros de emissão das amostras com diferentes concentrações de Yb^{3+} (0, 5 e 10 mol.%) e concentração fixa de Ho^{3+} (1 mol.%) na região do (a) visível (500 a 780 nm) e (b) infravermelho próximo (850 a 1300 nm), em temperatura ambiente, sob excitação em 454 nm. *Inset:* Ampliação da região do espectro de 620 a 780 nm.



Fonte: Autor, 2020.

3.3. Medidas do tempo de vida

Na Figura 3.3 são mostradas as curvas de decaimento para as NPs NaYF₄:1Ho/xYb (x = 0,0; 5,0 e 10,0 mol.%) referentes (a) aos níveis $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$ (transição $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$, com emissão em torno de 545 nm) e ao (b) nível $^5\text{I}_6$ (transição $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$, com emissão em torno de 1190 nm) do Ho^{3+} , sob excitação em 454 nm. A partir da Figura

3.3a vemos que o tempo de vida diminui à medida em que a concentração de Yb^{3+} aumenta, o que reforça a existência dos mecanismos de TE entre os íons de Ho^{3+} e Yb^{3+} mostrados anteriormente na Figura 3.1b. Como dito anteriormente, foi analisado também o tempo de vida do nível $^5\text{I}_6$ do Ho^{3+} (associado à emissão em 1190 nm) e o resultado é mostrado na Figura 3.3b. É visto nesta figura que o tempo de vida deste nível aumenta um pouco à medida que a concentração de Yb^{3+} cresce, evidenciado na figura pelo pequeno aumento da inclinação das curvas de decaimento. O que indica que provavelmente está ocorrendo uma TE reversa (*back transfer*) do Yb^{3+} para o Ho^{3+} ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} + \text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_8 \rightarrow \text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} + \text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_6 + \hbar\omega_{1190\text{nm}}$) [68,69], como mostrado na Figura 3.1b. Esta TE reversa pode não somente aumentar a emissão em 1190 nm do Ho^{3+} ($^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$), mas também pode contribuir para uma redução na emissão do Yb^{3+} . A diminuição na emissão que pode ocorrer em 980 nm ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{F}_{7/2}$) foi mostrado na Figura 3.2b, onde se vê que esta emissão não está mais presente na amostra dopada com 10 mol% de Yb^{3+} ($\text{NaYF}_4:1\text{Ho},10\text{Yb}$).

Muitos autores usam funções exponenciais (simples, duplas, triplas etc.) para ajustar os dados experimentais e assim calcular um tempo de vida médio. Neste caso, a intensidade de emissão normalizada em função do tempo (t) do nível de emissão é descrita pela seguinte expressão [29,70]:

$$I(t) = \sum_i a_i e^{-t/\tau_i}. \quad (3.1)$$

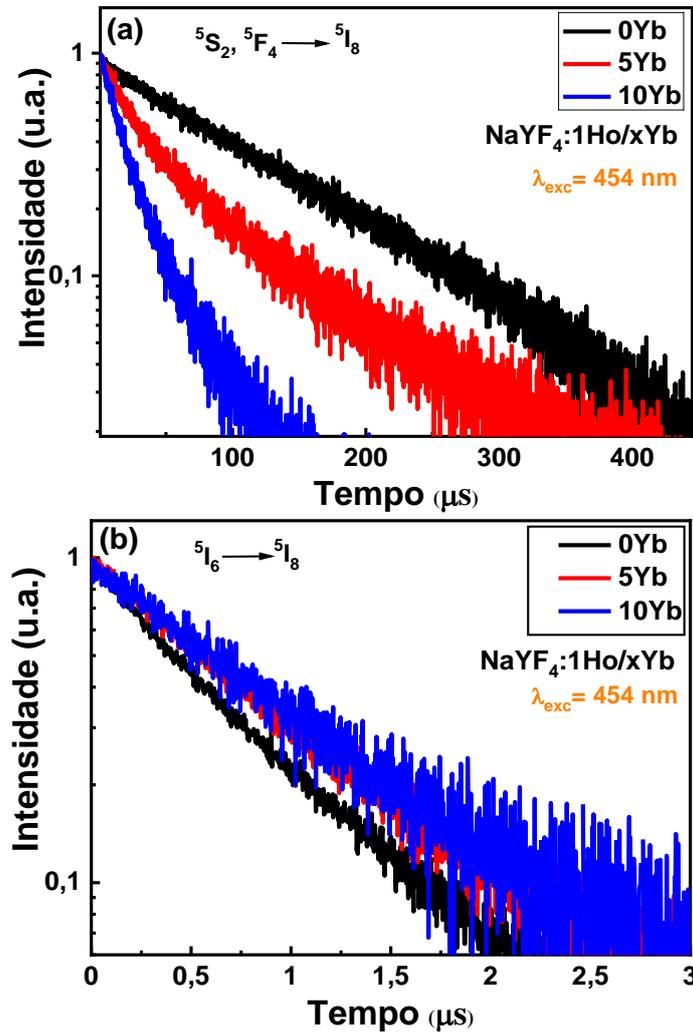
na qual, a_i é uma fração da amplitude e τ_i o tempo de vida de fluorescência. O tempo de vida médio (τ_m) é determinado pela equação:

$$\tau_m = \frac{\int_0^\infty t \sum_i a_i e^{-t/\tau_i} dt}{\int_0^\infty \sum_i a_i e^{-t/\tau_i} dt} = \frac{\sum_i a_i \tau_i^2}{\sum_i a_i \tau_i}. \quad (3.2)$$

No presente caso, os dados experimentais foram ajustados com uma exponencial simples ou dupla e os valores do tempo de vida médio que foram obtidos são mostrados na Tabela 3.1. Para a amostra dopada apenas com Ho^{3+} ($\text{NaYF}_4:1\text{Ho}/0\text{Yb}$) foi obtido um tempo de vida de 125,6 μs correspondente ao nível $^5\text{S}_2,^5\text{F}_4$ (emissão em 545 nm), que está em acordo com o valor obtido (126,0 μs) por Hang Lin e colaboradores [66]. O valor do tempo de vida médio reduziu para 93,7 e 52,7 μs quando a concentração de Yb^{3+} foi elevada para 5 e 10 mol%, respectivamente. Em relação ao tempo de vida do nível $^5\text{I}_6$ do

Ho^{3+} (emissão em 1190 nm) foi obtido um valor de 0,79 μs para a amostra $\text{NaYF}_4:1\text{Ho}/0\text{Yb}$, e o valor cresceu para 0,93 e 0,98 μs quando a concentração de Yb^{3+} foi aumentada para 5 e 10 mol%, respectivamente. O aumento no tempo de vida deste nível reforça a possibilidade de ocorrência de transferência de energia reversa do Yb^{3+} para o Ho^{3+} , como discutimos anteriormente.

Figura 3.3: Curvas de decaimento das NPs $\text{NaYF}_4:1\text{Ho}/x\text{Yb}$ ($x = 0, 5$ e 10 mol.%) (a) do nível $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$ (referente à transição $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$, com emissão em torno de 545 nm) e (b) do nível $^5\text{I}_6$ (referente à transição $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$, com emissão em torno de 1190 nm) do Ho^{3+} , sob excitação em 454 nm.



Fonte: Autor, 2020.

Outro importante parâmetro que foi analisado neste trabalho foi a eficiência da TE entre os íons de Ho^{3+} e Yb^{3+} ($\eta_{\text{Ho},x\text{Yb}}$), que é calculada pela seguinte equação (que será discutida com mais detalhe no capítulo 4):

$$\eta_{Ho,xYb} = 1 - \frac{\tau_{Ho,xYb}}{\tau_{Ho}} \quad (3.3)$$

onde τ_{Ho} e $\tau_{Ho,xYb}$ são os tempos de vida de decaimento para as amostras dopadas com Ho^{3+} e co-dopadas com Ho^{3+}/Yb^{3+} , respectivamente, com $x = 0, 5$ e 10 mol%. Os valores obtidos para $\eta_{Ho,xYb}$ estão descritos na Tabela 3.1. Nela, vemos que foram obtidas as eficiências de TE de 42,5% e 84,4% referente a TE1 para as concentrações de 5 e 10 mol% de Yb^{3+} , respectivamente. Portanto, quando excitado por um fóton no azul (454 nm), em torno de 84,4% da energia é transferida do Ho^{3+} para o Yb^{3+} através de TE1 quando a concentração de Yb^{3+} é de 10 mol%, resultando numa emissão no infravermelho próximo em 980 nm ($Yb^{3+}:^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) e outra em 1190 nm ($Ho^{3+}:^5I_6 \rightarrow ^5I_8$). Parte dos elétrons restantes do nível $^5S_2, ^5F_4$ que não participam da TE1 decaem para o nível 5F_5 e podem participar da TE2, o que gera um aumento na emissão do Yb^{3+} em 980 nm.

Tabela 3.1: Valores dos tempos de vida médio e da eficiência da transferência de energia ($\eta_{Ho,xYb}$) em função da concentração de Yb^{3+} .

Concentração de Yb^{3+} (mol%)	Emissão em 545 nm ($Ho^{3+}:^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$)		Emissão em 1190 nm ($Ho^{3+}:^5I_6 \rightarrow ^5I_8$)	
	Tempo de Vida (μs)	$\eta_{Ho,xYb}$ (%)	Tempo de Vida (μs)	$\eta_{Ho,xYb}$ (%)
0	125,6	0	0,79	0
5	93,7	42,5	0,93	17,7
10	52,7	84,4	0,98	24,0

3.4. Conclusões do capítulo

Em resumo, sob excitação no azul (em 454 nm) obtivemos a geração de dois fótons no IR provenientes do aceitador (Yb^{3+}) e do doador (Ho^{3+}), através do processo comumente conhecido como *quantum cutting*. Obtivemos que as emissões no visível do Ho^{3+} diminuem com o aumento da concentração de Yb^{3+} , e que neste caso, a emissão em 1190 nm do Ho^{3+} cresce. Em relação a emissão do Yb^{3+} em 980 nm, foi obtido que ela desaparece na amostra dopada com 10 mol% de Yb^{3+} como resultado da transferência de energia reversa que ocorre do Yb^{3+} para o Ho^{3+} . Tanto a existência da transferência de energia do Ho^{3+} para o Yb^{3+} (TE1 – $Ho^{3+}:^5S_2, ^5F_4 + Yb^{3+}:^2F_{7/2} \rightarrow Ho^{3+}:^5I_6 + Yb^{3+}:^2F_{5/2}$),

como a transferência de energia reversa do Yb^{3+} para o Ho^{3+} ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} + \text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_8 \rightarrow \text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} + \text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_6 + \hbar\omega_{1190nm}$) foram comprovadas através de medidas de tempo de vida. Por fim, determinamos que a eficiência de transferência de energia entre o Ho^{3+} e o Yb^{3+} foi igual a 84,4% referente a TE1, para a concentração de 10 mol% de Yb^{3+} .

4. *Quantum cutting* em nanocristais de NaYF₄ co-dopados com Pr³⁺/ Yb³⁺

4.1. Introdução

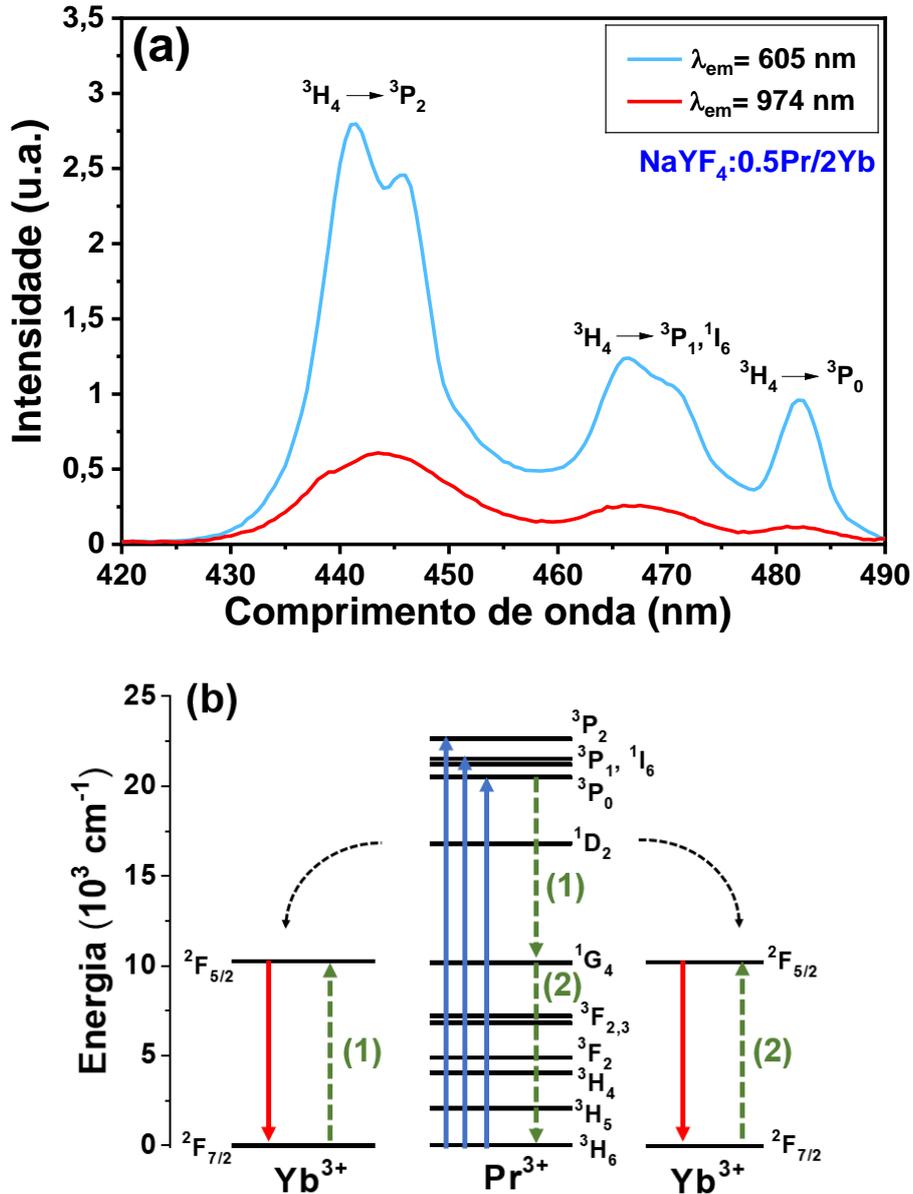
Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações espectroscópicas realizadas em NCs de NaYF₄ co-dopados com Pr³⁺/Yb³⁺. Inicialmente, serão analisados os resultados para uma concentração fixa de Pr³⁺ (0,5 mol%), referente aos NCs de NaYF₄:0,5Pr/*x*Yb (*x* = 0; 5 e 10 mol%). Em seguida, a concentração de Yb³⁺ será mantida fixa (10 mol%) e será variada a de Pr³⁺, no caso, serão analisados os NCs de NaYF₄:*x*Pr/10Yb com *x* = 0,5; 2,0; e 4,0 mol%).

Nestas amostras, será verificada a possibilidade de obtenção de *QC*, analogamente ao que foi feito no capítulo anterior. Inicialmente, serão apresentados os espectros de excitação e emissão para analisarmos a influência da concentração dos íons de Yb³⁺ neste sistema. Em seguida, serão apresentadas medidas de tempo de vida para ajudar no entendimento das TEs que podem ocorrer entre o Pr³⁺ e o Yb³⁺. Além disto, será determinada a eficiência de transferência de energia e a eficiência quântica desses sistemas.

4.2. Espectros de excitação e de emissão – NaYF₄:0,5Pr/*x*Yb

Na Figura 4.1a é mostrado o espectro de excitação do NC NaYF₄:0,5Pr/2Yb referente às emissões em 605 nm (Pr³⁺:³P₀ → ³H₆) e 974 nm (Yb³⁺:²F_{5/2} → ²F_{7/2}), no intervalo de 420 a 490 nm. Como se pode ver na figura, o espectro de excitação associado à emissão em 974 nm do Yb³⁺ se parece com o espectro de excitação da emissão em 605 nm do Pr³⁺, e como se sabe, os íons de Yb³⁺ não podem absorver fótons nessa faixa de excitação (420 a 490 nm), conforme observado na Figura 4.1b, onde é mostrado um diagrama esquemático dos níveis de energia do sistema Pr³⁺/Yb³⁺ e uma possível TE entre esses íons. Portanto, uma TE eficiente ocorre entre os íons Pr³⁺ e Yb³⁺.

Figura 4.1: (a) Espectro de excitação do NCs de NaYF₄:0,5Pr/2Yb referente as emissões em 605 nm (Pr³⁺:³P₀ → ³H₆) e 974 nm (Yb³⁺:²F_{5/2} → ²F_{7/2}). (b) Diagrama esquemático dos níveis de energia do sistema Pr³⁺/Yb³⁺ e as duas possíveis transferências de energia entre estes íons.



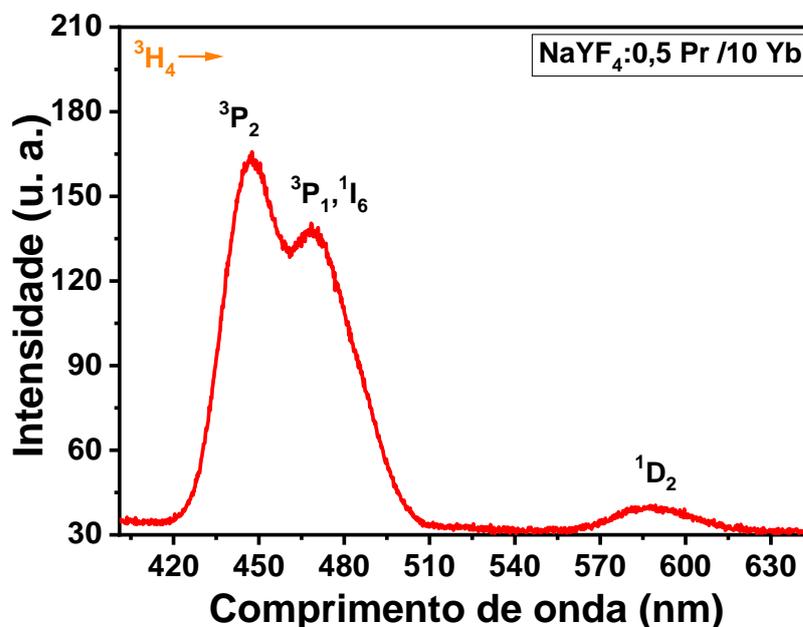
Fonte: Autor, 2020.

Um diagrama de níveis de energia mais completo, mostrando as transições associadas as emissões que foram obtidas nesse sistema Pr³⁺/Yb³⁺ na matriz NaYF₄ será mostrado mais adiante. Por enquanto, para uma melhor visualização da TE que ocorre entre o Pr³⁺ e o Yb³⁺, é mostrado na Figura 4.1b apenas a TE que pode ocorrer entre eles. Desta figura, vemos que sob excitação em 442 nm os íons de Pr³⁺ são excitados para o nível ³P₂ seguido por uma rápida relaxação por multifônons para o nível ³P₀. Depois disto, poderá ocorrer uma TE não radiativa entre o Pr³⁺ e o Yb³⁺, associada a transição Pr³⁺:³P₀

→ 1G_4 , e o Yb^{3+} é excitado para o nível $^2F_{5/2}$. Além disto, uma segunda TE poderá ocorrer entre o Pr^{3+} e o Yb^{3+} , associada a transição $Pr^{3+}:^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e outro Yb^{3+} é excitado para o nível $^2F_{5/2}$, a partir do qual a emissão 974 nm pode ocorrer. Assim, ao final do processo, um fóton no visível/ultravioleta (442 nm) foi convertido em dois fótons no IR (974 nm).

O espectro de excitação dos NCs de $NaYF_4:0,5Pr/10Yb$ referente à emissão em 974 nm ($Yb^{3+}:^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) numa região mais ampliada do espectro é mostrado na Figura 4.2. Em relação a Figura 4.1a, vemos o surgimento de mais uma banda de excitação, em 588 nm ($Pr^{3+}:^1G_4 \rightarrow ^3H_6$). A partir deste resultado, temos novamente mais uma evidência da transferência de energia entre o Pr^{3+} e o Yb^{3+} , já que como falado antes, o Yb^{3+} não absorve nesta região do espectro mostrada na Figura 4.2.

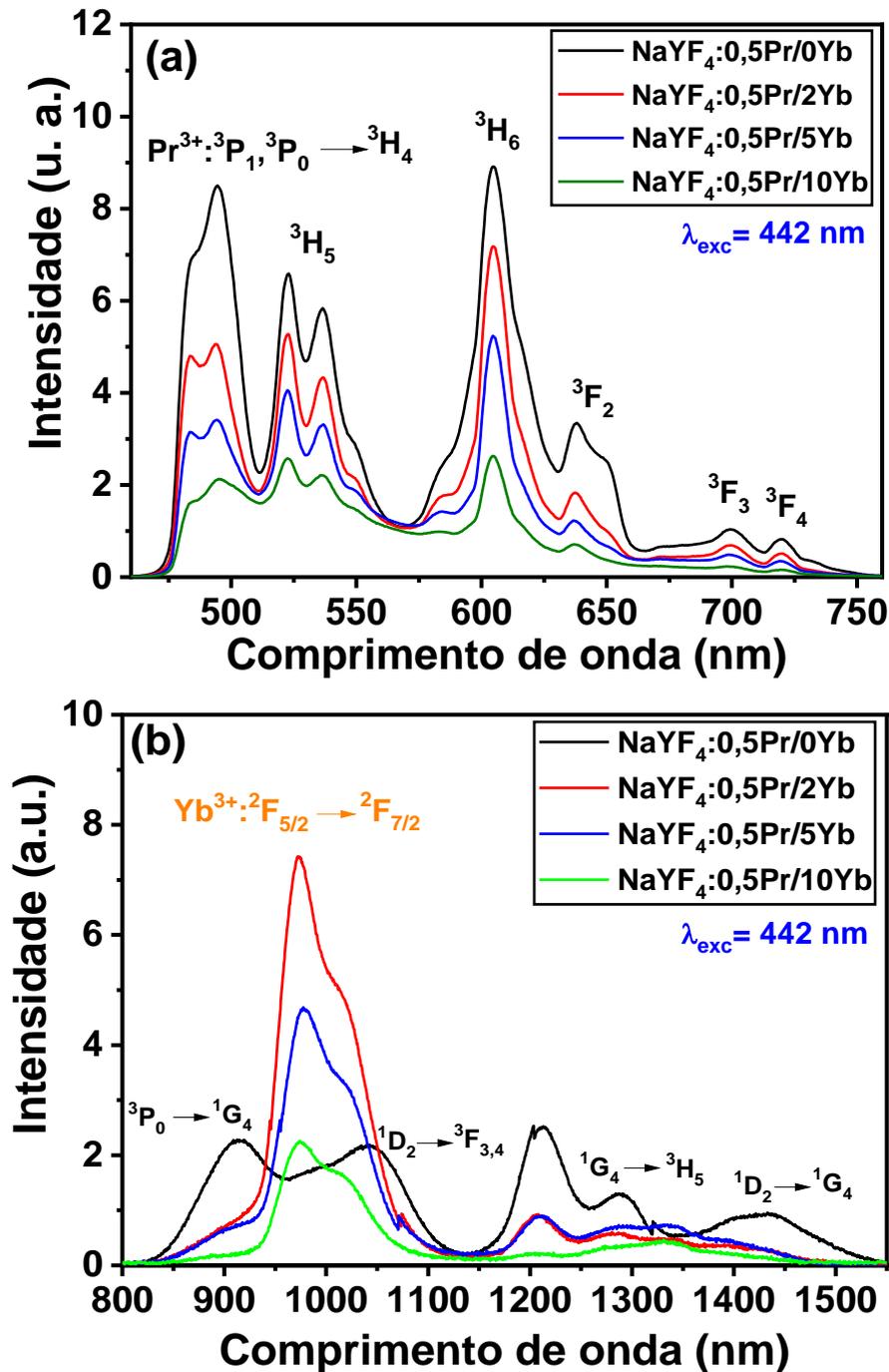
Figura 4.2: Espectro de excitação dos NCs de $NaYF_4:0,5Pr/10Yb$ referente à emissão em 974 nm ($Yb^{3+}:^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$).



Fonte: Autor, 2020.

Na Figura 4.3 é mostrado o espectro de emissão dos NCs de $NaYF_4:0,5Pr/xYb$ (com $x = 0, 2, 5$ e 10 mol%), em temperatura ambiente sob excitação em 442 nm, no visível (de 470 a 770 nm, Figura 4.3a) e no infravermelho próximo (de 800 a 1550 nm, Figura 4.3b), respectivamente. Os espectros não foram corrigidos pela curva de resposta do detector. Como pode ser visto na Figura 4.3a, o espectro mostra emissões características do Pr^{3+} , que são bem conhecidas na literatura [29,71].

Figura 4.3: Espectro de emissão dos nanocristais de $\text{NaYF}_4:0,5\text{Pr}/x\text{Yb}$ (com $x = 0, 2, 5$ e 10 mol%) de (a) 470 a 770 nm, e de (b) 800 a 1550 nm, sob excitação em 442 nm.

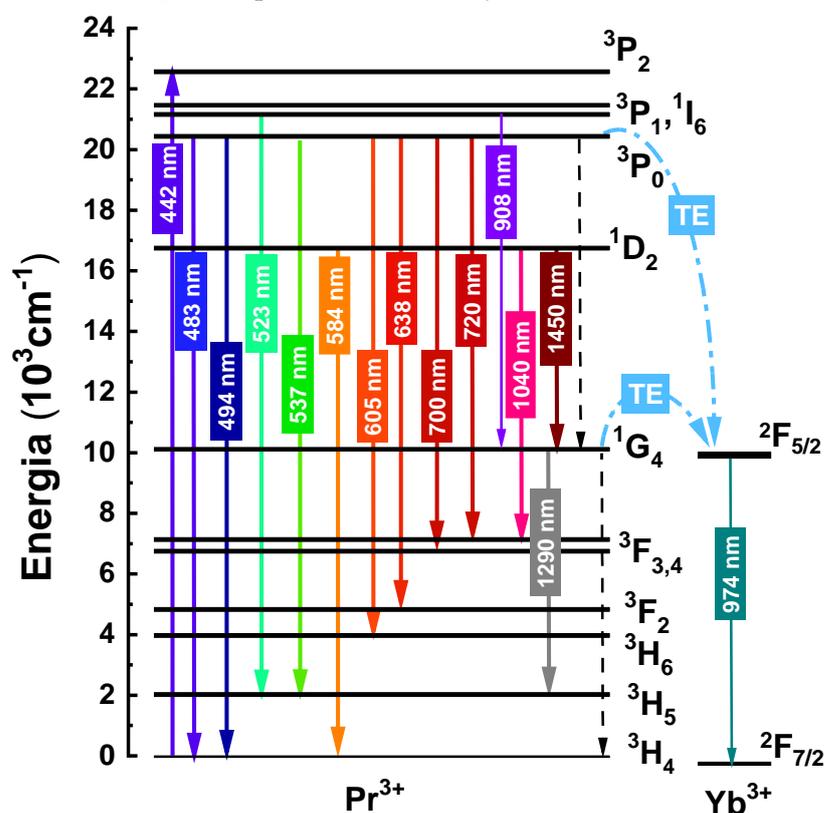


Fonte: Autor, 2020.

Para um melhor entendimento das emissões mostradas na Figura 4.3 e das mudanças nos espectros que ocorrem a partir do aumento da concentração de Yb^{3+} , é mostrado na Figura 4.4 o diagrama simplificado de níveis de energia do sistema $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com as principais emissões observadas no intervalo de 450 a 1550 nm (mostrado

anteriormente na Figura 4.3), e os possíveis mecanismos de QC (que serão discutidos posteriormente).

Figura 4.4: Diagrama simplificado de níveis de energia do Pr³⁺/Yb³⁺ mostrando as principais emissões observadas no intervalo de 450 a 1550 nm. Na figura é mostrado também os principais mecanismos de *quantum cutting* no IR próximo sob excitação no ultravioleta (442 nm).



Fonte: Autor, 2020.

Como pode ser visto na Figura 4.3a, quando a concentração de Yb³⁺ aumenta, as intensidades das emissões do Pr³⁺ no visível diminuem drasticamente, o que é um indicativo da eficiente TE que ocorre entre os íons de Pr³⁺ e Yb³⁺. De fato, isto é confirmado quando se analisa o comportamento dos espectros no IR próximo (Figura 4.3b), onde vemos a presença de uma emissão em torno de 974 nm, característica dos íons de Yb³⁺. É possível ainda notar que esta emissão surge nos NCs com a concentração de 2 mol% de Yb³⁺, mas, à medida que a concentração de Yb³⁺ aumenta, esta emissão diminui.

A diminuição na emissão em 974 nm, relatada anteriormente, ocorre devido ao efeito de supressão da emissão com a concentração (*concentration quenching*), que pode ser explicada pela migração de energia que ocorre entre os íons de Yb³⁺ com a subsequente TE para defeitos ou impurezas da matriz hospedeira, que atuam como centros

absorvedores de energia. Outra possibilidade é que esteja ocorrendo uma TE reversa do Yb^{3+} para o Pr^{3+} . Contudo, à medida que a concentração de Yb^{3+} aumenta, não se vê na Figura 4.3b um aumento detectável das emissões no IR do Pr^{3+} , o que pode ser um indicativo de que o efeito de TE reversa é menos provável do que a migração de energia nestas amostras.

Como um exemplo dos mecanismos de TE que podem ocorrer neste tipo de sistema ($\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$), podemos citar o resultado obtido por Serrano e colaboradores [72], que investigaram a matriz CaF_2 co-dopada com $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ e concluíram que, devido à formação de aglomerados (*clusters*) de Yb^{3+} , a migração de energia era limitada e que portanto, a diminuição na emissão do Yb^{3+} , à medida que sua concentração aumentava, era mais devido ao processo de TE reversa (${}^2\text{F}_{5/2}, {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}, {}^1\text{G}_4$). Foi também observado que a forma da banda de emissão do Yb^{3+} mudava devido à reabsorção dos fótons emitidos [23,72]. Estes efeitos ocorrem mais em matrizes como o SrF_2 e o CaF_2 , onde os íons de lantanídeos formam aglomerados para compensar a carga, quando o estrôncio (Sr^{2+}) e o cálcio (Ca^{2+}) bivalentes são substituídos pelos íons de terra raras trivalentes (RE^{3+}).

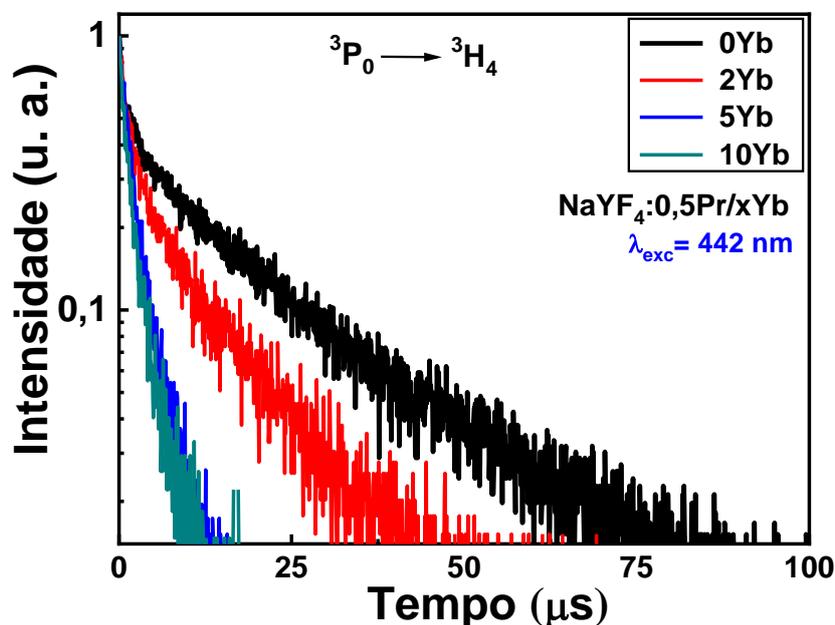
Como falado anteriormente, outra explicação para a redução das emissões do Yb^{3+} , com o aumento de sua concentração, é através do mecanismo conhecido como *concentration quenching*, onde a migração de energia entre os íons de Yb^{3+} é seguida pela TE para impurezas na matriz hospedeira, como os grupos OH [29,70]. As energias de vibração dos grupos OH estão no intervalo de 2700 a 2500 cm^{-1} , que correspondem a valores de energia muito maiores do que aqueles relacionados as energias de fônons típicas em NCs. Assim, a transição $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ pode ocorrer via apenas três fônons relacionados ao grupo OH, o que faz este processo muito mais provável que o decaimento por multifônons da matriz hospedeira [70]. Por fim, destacamos novamente que todas as emissões do Pr^{3+} no IR (908, 1040, 1290, e 1450 nm) diminuem quando a concentração de Yb^{3+} cresce, como resultado do eficiente processo de TE que ocorre entre o Pr^{3+} e o Yb^{3+} , como mostrado esquematicamente na Figura 4.4.

4.3. Medidas de tempo de vida – $\text{NaYF}_4:0,5\text{Pr}/x\text{Yb}$

Com o objetivo de obter mais informações sobre a TE entre o Pr^{3+} e o Yb^{3+} , medidas de curvas de decaimento em função do tempo foram obtidas. O resultado é mostrado na Figura 4.5, referente à transição $\text{Pr}^{3+}: {}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ (483 nm) nos NCs de

NaYF₄:0,5Pr³⁺/xYb³⁺ (x = 0, 2, 5, e 10 mol%), sob excitação em 442 nm. Como pode ser visto da Figura 4.5, o tempo de vida diminui à medida que a concentração de Yb³⁺ aumenta. Como antes, os dados experimentais foram ajustados com duas exponenciais e os valores obtidos para o tempo de vida médio em função da concentração de Yb³⁺ são mostrados na Tabela 4.1. Para a amostra dopada apenas com Pr³⁺ (NaYF₄:0,5Pr/0Yb) o tempo de vida foi igual a 18,6 μs. Este valor é menor do que o reportado na matriz LiYF₄ dopada com 0,5 mol% de Pr³⁺ [29], no qual foi obtido um valor de 36,0 μs referente a emissão do nível ³P₀.

Figura 4.5: Curvas de decaimento do nível ³P₀ (transição Pr³⁺:³P₀ → ³H₄ - 483 nm) nos nanocristais de NaYF₄:0,5Pr³⁺/xYb³⁺ (x = 0, 2, 5, e 10 mol%), sob excitação em 442 nm.



Fonte: Autor, 2020.

Tabela 4.1: Valores do tempo de vida médio do nível ³P₀ do Pr³⁺, eficiência da transferência de energia ($\eta_{Pr,xYb}$) e eficiência quântica (η_{xYb}) para o nanocristal NaYF₄:0,5Pr³⁺/xYb³⁺ com x = 0, 2, 5, e 10 mol%.

Concentração de Yb ³⁺ (mol%)	Tempo de vida do nível ³ P ₀ (μs)	$\eta_{Pr,xYb}$ (³ P ₀) (%)	η_{xYb} (%)
0	18,6	0	100
2	10,2	42	142
5	2,9	84	184
10	2,2	88	188

Fonte: Autor, 2020.

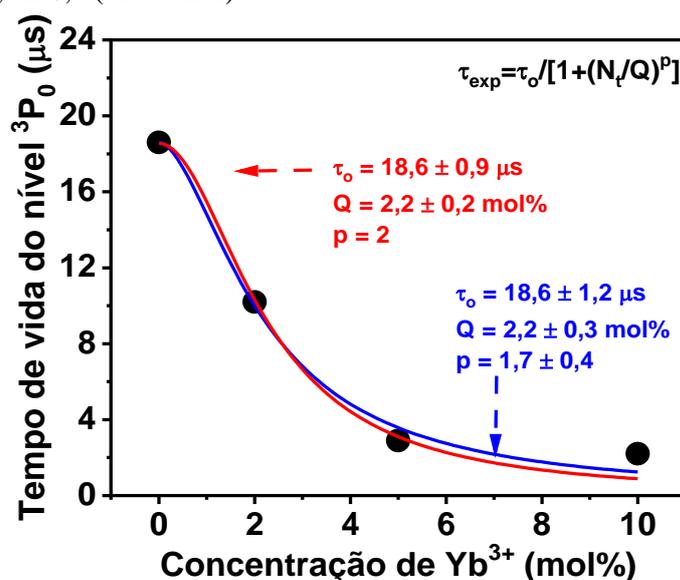
A partir da Figura 4.5, pode-se ver que à medida em que a concentração de Yb^{3+} aumenta, o tempo de vida diminui drasticamente, de 18,6 (0Yb^{3+}) para 2,2 μs (10Yb^{3+}), como mostrado na Tabela 4.1, o que é consistente com a eficiente TE entre o Pr^{3+} e o Yb^{3+} a partir do nível $^3\text{P}_0$, discutido anteriormente e esquematizado na Figura 4.4.

Foi também analisado o efeito do *quenching* de fluorescência através da dependência do tempo de vida com a concentração de Yb^{3+} , por meio da seguinte equação empírica [73–76]:

$$\tau_{exp} = \frac{\tau_0}{1 + (N_t/Q)^p}, \quad (4.1)$$

Na qual τ_0 é o tempo de vida calculado no limite de concentração zero (neste caso, do Yb^{3+}), Q é a concentração quando $\tau_{exp} = \tau_0/2$ e p é o parâmetro de ajuste. O resultado do ajuste usando a Equação 4.1 é mostrado na Figura 4.6, onde é mostrado o tempo de vida do nível $^3\text{P}_0$ do Pr^{3+} em função da concentração de Yb^{3+} . As linhas cheias representam o melhor ajuste obtido a partir do uso da Equação 4.1 usando $p = 2$ (curva vermelha) e $p = 1,7 \pm 0,4$ (curva azul). Nota-se que há um bom ajuste entre a curva teórica e os dados experimentais. A partir do ajuste foram obtidos os seguintes valores: $\tau_0 = 18,6 \mu\text{s}$ e $Q = 2,2 \text{ mol}\%$. O valor de $p \approx 2$ é similar ao obtido em sistemas dopados com Nd^{3+} reportado na literatura [73,77].

Figura 4.6: Tempo de vida do nível $^3\text{P}_0$ do Pr^{3+} em função da concentração de Yb^{3+} . As linhas cheias representam o melhor ajuste obtido a partir do uso da Equação 4.1 usando $p = 2$ (curva vermelha) e $p = 1,7 \pm 0,4$ (curva azul).



Fonte: Autor, 2020.

Utilizando as curvas de decaimento mostradas na Figura 4.5 a eficiência de TE e a eficiência quântica podem ser determinadas [36,41,72,78,79]. No presente caso, a eficiência de TE do Pr^{3+} para o Yb^{3+} ($\eta_{Pr,xYb}$) é dada pela razão de íons de Pr^{3+} que vão para o estado fundamental ao transferir sua energia para os íons de Yb^{3+} em relação ao número total de íons de Pr^{3+} que estão no estado excitado. Esta eficiência de TE pode ser obtida por meio da seguinte equação:

$$\eta_{Pr,xYb} = 1 - \frac{\int I_{Pr,xYb} dt}{\int I_{Pr} dt}. \quad (4.2)$$

Onde I_{Pr} corresponde a intensidade de emissão da amostra dopada apenas com Pr^{3+} e $I_{Pr,xYb}$ é a intensidade da amostra co-dopada ($\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) com $x = 0, 2, 5, \text{ e } 10$ mol% de Yb^{3+} . Por outro lado, a eficiência quântica (η_{xYb}) é determinada pela razão do número de fótons emitidos (visível e IR) em relação ao número de fótons absorvidos (neste caso, no ultravioleta), considerando que todos os íons de Yb^{3+} decaem radiativamente.

Supondo que, se a TE ocorrer, os íons de Yb^{3+} emitem dois fótons e que, se a TE não ocorrer, os íons de Pr^{3+} emitem um fóton, a eficiência quântica é definida como a razão entre o número total de fótons emitidos (I_{em}) pelo número de fótons absorvidos (I_{abs}) e pode ser expressa pela seguinte relação [9,36,80]:

$$\eta_{xYb} = \frac{I_{em}}{I_{abs}} = \frac{\eta_{Pr}[(1 - \eta_{Pr,xYb})I_{abs}] + 2\eta_{Yb}(\eta_{Pr,xYb}I_{abs})}{I_{abs}}.$$

$$\eta_{xYb} = \eta_{Pr}(1 - \eta_{Pr,xYb}) + 2\eta_{Pr,xYb}. \quad (4.3)$$

Em que η_{Pr} e η_{Yb} representam respectivamente as eficiências quânticas de emissão do Pr^{3+} e do Yb^{3+} , e ambos foram tomados como sendo igual a 1. Os valores obtidos para eficiência de TE e a eficiência quântica estão descritos na Tabela 4.1. Quando a concentração de Yb^{3+} aumenta, a eficiência de TE e a eficiência quântica de QC aumentam até o valor máximo de 88% e 188% no nanocristal $\text{NaYF}_4:0,5\text{Pr}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}$, respectivamente. O valor obtido para a eficiência quântica de QC é o mesmo obtido para a amostra $\text{YbPO}_4:1\%\text{Tb}^{3+}$ [36] e próximo ao valor obtido de 194% de um sistema vítreo cerâmico co-dopado com $0,1\%\text{Pr}^{3+}/1,5\%\text{Yb}^{3+}$ [80]. Ele é também próximo ao valor limite de 200% e comparável a um dos mais eficientes processos de conversão descendente de energia reportados na literatura, obtido na matriz LiGdF_4 dopada com Eu^{3+} , onde a eficiência quântica de QC obtida foi muito próxima ao valor de 200% [8].

O valor limite de 200% significa que toda a energia dos íons de Pr^{3+} no nível $^3\text{P}_0$ contribuem para a excitação de dois íons de Yb^{3+} para o nível $^2\text{F}_{5/2}$. Assim, um valor menor que esse, como o valor aqui obtido (188%), significa que uma pequena parte da energia está sendo perdida para outros processos, em vez de excitar os íons de Yb^{3+} .

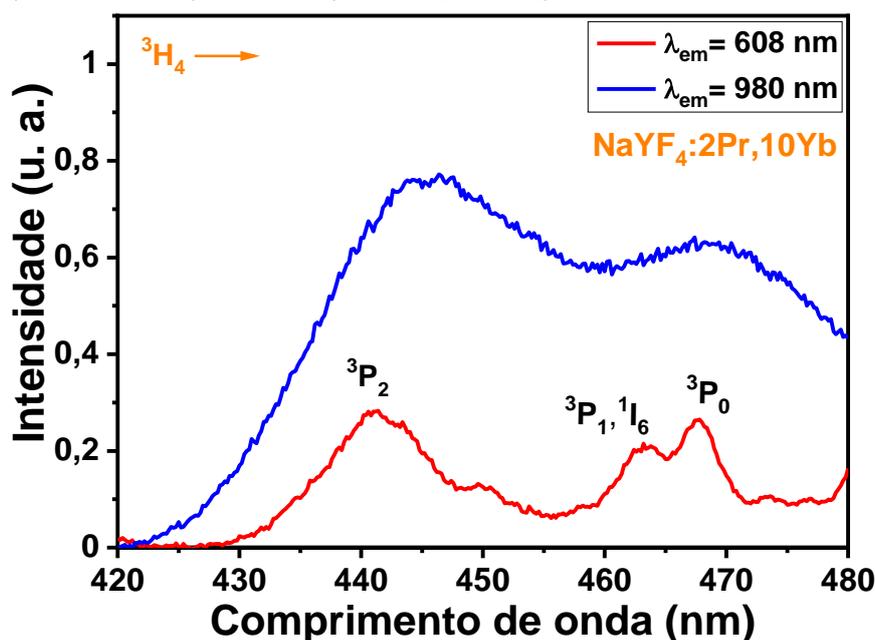
A alta eficiência de TE que foi obtida, correspondente ao valor de 88%, provavelmente se deve ao fato de que há duas transições do Pr^{3+} que são reativamente ressonantes com o Yb^{3+} : $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, como discutido anteriormente na Figura 4.4. Assim, o processo de QC em NCs de NaYF_4 co-dopados com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ aqui descrito, se mostra como um mecanismo relativamente eficiente e que pode ser usado para obtenção de conversão descendente de energia do UV do espectro solar para fótons no IR em torno de 1000 nm.

4.4. Espectros de excitação e de emissão – $\text{NaYF}_4:\text{xPr}/10\text{Yb}$

Na Figura 4.7 é mostrado o espectro de excitação do NC $\text{NaYF}_4:2\text{Pr}/10\text{Yb}$ referente às emissões em 608 nm ($\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$) e 980 nm ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$), no intervalo de 420 a 480 nm. Esse espectro é similar aquele obtido na Figura 4.1a, como era esperado. A única diferença é que agora o espectro é mais ruidoso, indicando que provavelmente transferências de energia não radiativas para impurezas da matriz hospedeira diminuem estas emissões em 608 e 980 nm, via migração de energia, devido às altas concentrações de Pr^{3+} e Yb^{3+} , como será discutido mais adiante. A partir da Figura 4.7, vemos aqui que também ocorre TE do Pr^{3+} para o Yb^{3+} , visto que não teríamos um espectro de excitação referente a emissão em 980 nm (curva azul) se ela não ocorresse, já que os íons de Yb^{3+} não podem absorver fótons nessa faixa de excitação (420 a 480 nm), como já discutido anteriormente.

Foi analisado também o espectro de emissão dos NCs de $\text{NaYF}_4:\text{xPr}/10\text{Yb}$ (com $x = 0,5; 2,0$ e $4,0$ mol%) no visível de 470 a 770 nm (Figura 4.8a), e no IR de 800 a 1300 nm (Figura 4.8b), sob excitação em 442 nm. Os espectros não foram corrigidos pela curva de resposta do detector. Como pode ser visto na Figura 4.8a, emissões características do Pr^{3+} são apresentadas, análogas as mostradas na Figura 4.3a. A diferença agora é que, quando a concentração de Yb^{3+} é fixa e é variada a de Pr^{3+} , a maioria das emissões no visível aumentam à medida em que a concentração de Pr^{3+} cresce, como era de se esperar, já que há mais íons emissores.

Figura 4.7: Espectros de excitação dos nanocristais de NaYF₄:2Pr/10Yb referente às emissões em 608 nm (Pr³⁺:³P₀ → ³H₆) e 980 nm (Yb³⁺:²F_{5/2} → ²F_{7/2}).



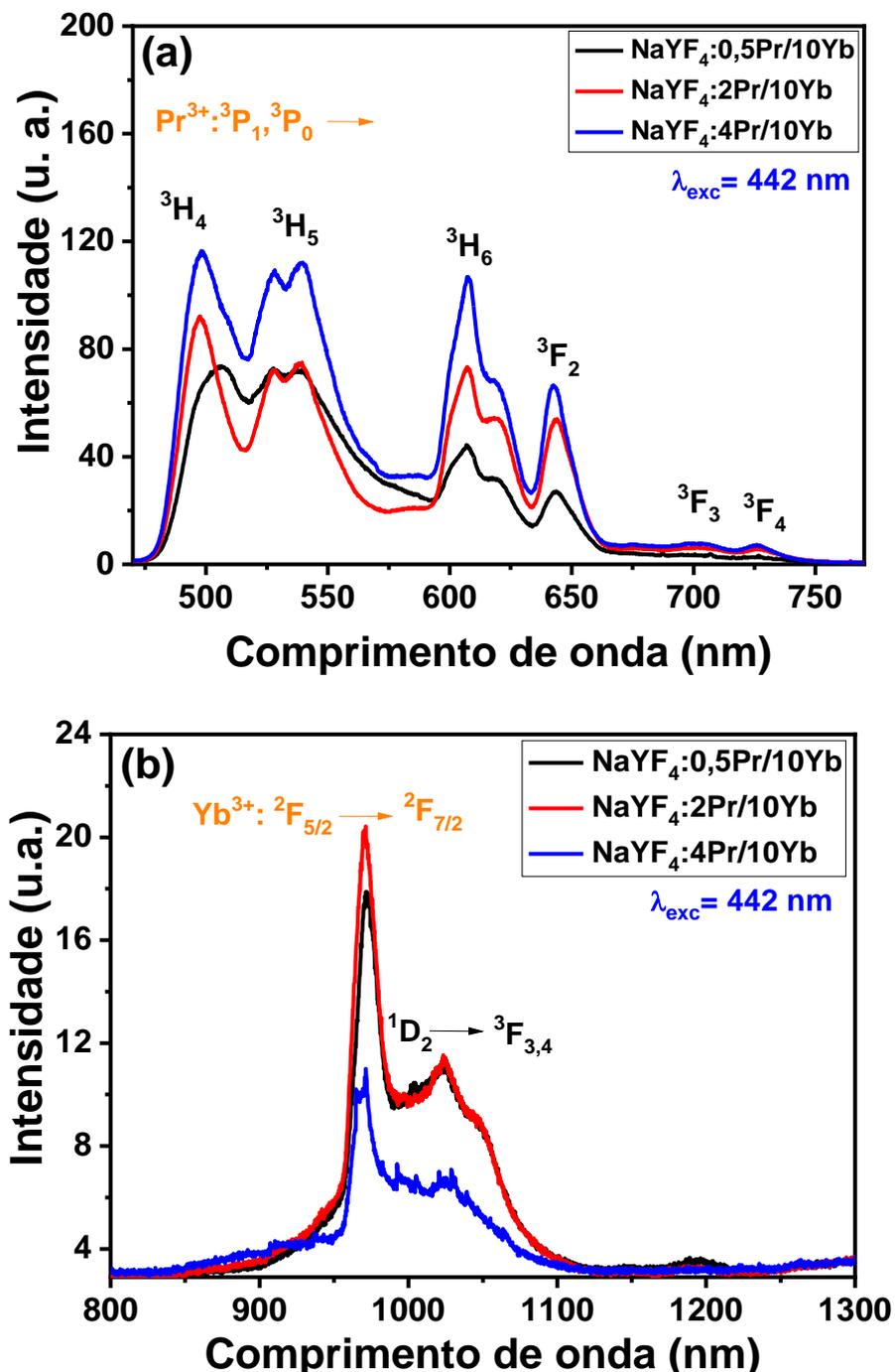
Fonte: Autor, 2020.

Em relação as emissões no IR mostrada na Figura 4.8b, quando comparado com a Figura 4.3b, vemos que novamente há a emissão do Yb³⁺ em torno de 974 nm (²F_{5/2} → ²F_{7/2}), enquanto em relação as emissões do Pr³⁺ vemos também que apenas aquela em 1040 nm (¹D₂ → ³F_{3,4}) é detectável nesta região analisada, já que esta amostra tem uma concentração alta de Yb³⁺. De fato, na Figura 4.3b há mais picos de emissões do Pr³⁺ apenas na amostra dopada apenas com ele (NaYF₄:0,5Pr/0Yb). Isto ocorre devido a TE eficiente entre os íons de Pr³⁺ e Yb³⁺, já relatada anteriormente.

A partir da Figura 4.8b, percebe-se que a emissão em 980 nm (Yb³⁺) teve um leve aumento quando a concentração de Pr³⁺ aumentou para 2 mol%. Isto era esperado, visto que há mais íons de Pr³⁺ para transferir energia para os íons de Yb³⁺. Contudo, a emissão em 980 nm (Yb³⁺) diminuiu quando a concentração de Pr³⁺ aumentou para 4 mol%. Isto provavelmente ocorreu devido a processos não radiativos. Quando a concentração de Pr³⁺ é aumentada para 4 mol%, a distância entre os íons de Pr³⁺ diminuem e, como resultado, a migração de energia se torna mais provável, que combinada com a presença de impurezas na matriz hospedeira (como os grupos OH [29,70]), pode levar a decaimentos não radiativos através do mecanismo conhecido como *concentration quenching*. Efeito similar foi obtido por Muscelli e colaboradores na matriz SiO₂-Nb₂O₅ co-dopada com Pr³⁺/Yb³⁺ [81]. A redução na emissão que ocorre em 1040 nm (Pr³⁺) quando a

concentração de Pr^{3+} cresce é provavelmente pela mesma razão, ou seja, pela ocorrência de *concentration quenching*.

Figura 4.8: Espectros de emissão dos nanocristais de $\text{NaYF}_4:\text{xPr}/10\text{Yb}$ (com 0,5; 2,0 e 4,0 mol%) de (a) 470 a 770 nm, e de (b) 800 a 1300 nm, sob excitação em 442 nm.

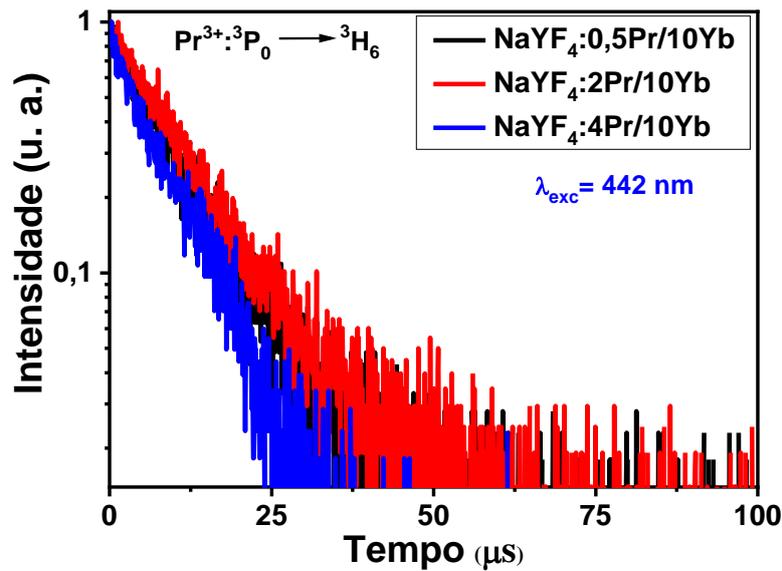


Fonte: Autor, 2020.

4.5. Medidas de tempo de vida – NaYF₄:xPr/10Yb

Na Figura 4.9 são mostradas as curvas de decaimentos referente a emissão em 605 nm ($\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$). Como pode ser visto, houve uma variação muito pequena no tempo de vida do nível $^3\text{P}_0$ com o aumento da concentração de Pr^{3+} . Os tempos de vida foram obtidos usando a Equação 3.2, usando o mesmo procedimento descrito anteriormente, e os valores determinados estão na Tabela 4.2. Para a concentração de 0,5 e 2,0 mol% de Pr^{3+} foram obtidos praticamente os mesmos valores, no caso, 13,2 e 13,6 μs , respectivamente. Já quando a concentração foi elevada para 4,0 mol% o tempo de vida teve uma leve redução, gerando o valor de 10,6 μs . Esses valores são de fato muito próximos e não devemos falar de variações.

Figura 4.9: Curvas de decaimento da transição $\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (605 nm) nos nanocristais de $\text{NaYF}_4:x\text{Pr}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0,5; 2,0$ e $4,0$ mol%), sob excitação em 442 nm.



Fonte: Autor, 2020.

Tabela 4.2: Valores do tempo de vida médio (τ_m) do nível $^3\text{P}_0$ do Pr^{3+} e do nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} .

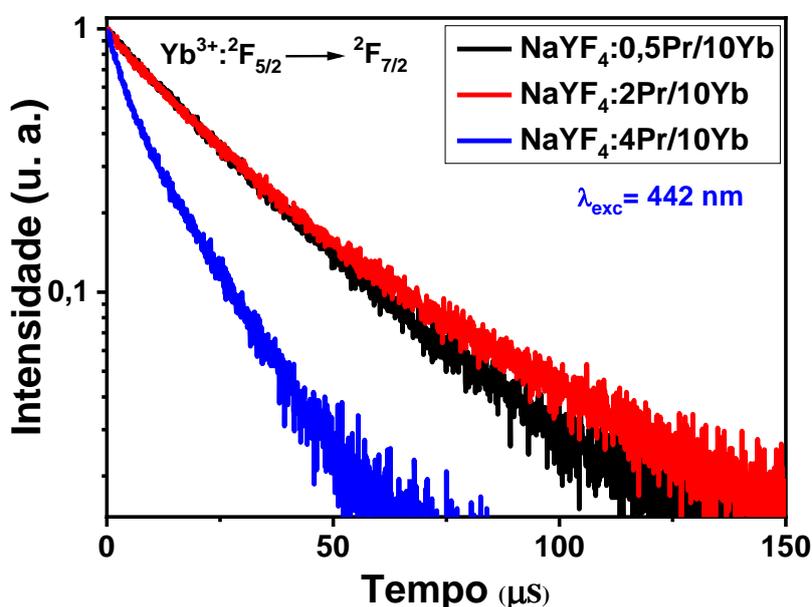
Concentração de Pr^{3+} (mol%)	Visível	Infravermelho
	Tempo de vida do nível $^3\text{P}_0$ do Pr^{3+} (μs)	Tempo de vida do nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} (μs)
0,5	13,2	30,8
2,0	13,6	36,2
4,0	10,6	21,9

Fonte: Autor, 2020.

As curvas de decaimento do nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} (980 nm) nos NCs de $\text{NaYF}_4:x\text{Pr}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0,5; 2,0$ e $4,0$ mol%), sob excitação em 442 nm, também foram

medidas e o resultado é mostrado na Figura 4.10. Os correspondentes tempos de vida médio foram determinados com a Equação 3.2 e os valores obtidos estão na Tabela 4.2. Como se vê na tabela, o tempo de vida aumenta um pouco de 30,8 μs para 36,2 μs , quando a concentração do Pr^{3+} vai de 0,5 para 2,0 mol%. Contudo, há uma redução no tempo de vida do nível ${}^2\text{F}_{5/2}$ quando a concentração de Pr^{3+} aumenta para 4 mol%. Isto pode estar ocorrendo devido à TE reserva do Yb^{3+} para o Pr^{3+} , como discutido no capítulo anterior, para o caso da TE reversa do Yb^{3+} para o Ho^{3+} , esquematizado na Figura 3.1b.

Figura 4.10: Curvas de decaimento da transição $\text{Yb}^{3+}:{}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ (980 nm) nos nanocristais de $\text{NaYF}_4:x\text{Pr}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0,5; 2,0$ e $4,0$ mol%), sob excitação em 442 nm.



Fonte: Autor, 2020.

4.6. Conclusões do capítulo

Em conclusão, os NCs de NaYF_4 co-dopados com Pr^{3+} e Yb^{3+} foram sintetizados via o método de coprecipitação e foram investigadas suas potencialidades para a realização de conversão descendente de energia, para possível aplicação em células solares fotovoltaicas.

Em relação aos NCs de NaYF_4 com a concentração fixa de Pr^{3+} e variando a concentração de Yb^{3+} , foi obtido que sob excitação em 442 nm os íons de Pr^{3+} apresentam uma transferência de energia eficiente para os íons de Yb^{3+} . Isto foi evidenciado através da redução nas intensidades das emissões do Pr^{3+} (tanto as do visível como as do IR

próximo) à medida em que a concentração do Yb^{3+} foi aumentada. Contudo, a emissão do Yb^{3+} não cresceu continuamente com o aumento da concentração. Ela teve um valor máximo na concentração de 2 mol% de Yb^{3+} e foi reduzida quando a concentração dele aumentou para 5 e 10 mol%. A partir das medidas do tempo de vida do nível $^3\text{P}_0$ do Pr^{3+} foi obtido que este reduz drasticamente quando a concentração de Yb^{3+} cresce. No caso, o valor reduziu de 18,6 μs (0 mol% de Yb^{3+}) para 2,2 μs (10 mol% de Yb^{3+}). Em adição, a eficiência de transferência de energia e a eficiência quântica de QC foram determinadas, e foram obtidos respectivamente os valores de 88% e 188% na amostra $\text{NaYF}_4:0,5\text{Pr}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}$.

Já referente aos NCs de NaYF_4 com a concentração fixa de Yb^{3+} e variando a de Pr^{3+} , foi obtido que os espectros ficaram mais ruidosos, no caso, o sinal detectado ficou menor, indicando que altas concentrações de Pr^{3+} e Yb^{3+} levam a efeitos de *concentration quenching*. Apesar deste fato, foi novamente evidenciado a transferência de energia entre o Pr^{3+} e o Yb^{3+} através do mecanismo conhecido como *quantum cutting*.

Por fim, vale destacar que o grande valor aqui obtido da eficiência de transferência de energia entre os íons de Pr^{3+} e Yb^{3+} , abre a possibilidade de utilizar estas NPs para a realização de conversão descendente de energia do UV do espectro solar em fótons no IR em torno de 1000 nm. E isto pode ser utilizado para aumentar a eficiência de geração de energia em células solares a base de silício.

5. Proposta simples de melhoramento da eficiência de concentradores solar

5.1. Introdução

Nas primeiras seções deste capítulo serão apresentados os resultados referentes à obtenção dos espectros de excitação e emissão de NPs co-dopadas com RE^{3+}/Yb^{3+} ($RE^{3+} = Er^{3+}, Tm^{3+}$ e Nd^{3+}), com o objetivo de investigar a possibilidade de obtenção de *quantum cutting*. Para isto, foram usados NCs de $NaYF_4$ co-dopados com 1mol% de Er^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} ($NaYF_4:1Er/10Yb$); NCs de $NaYF_4$ co-dopados 0,5 mol% de Tm^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} ($NaYF_4:0,5Tm/10Yb$); e NPs de LaF_3 (do tipo núcleo-casca) co-dopadas com 10 mol% de Yb^{3+} (no núcleo) e 10 mol% de Nd^{3+} (na casca) ($LaF_3:10Yb@LaF_3:10Nd$).

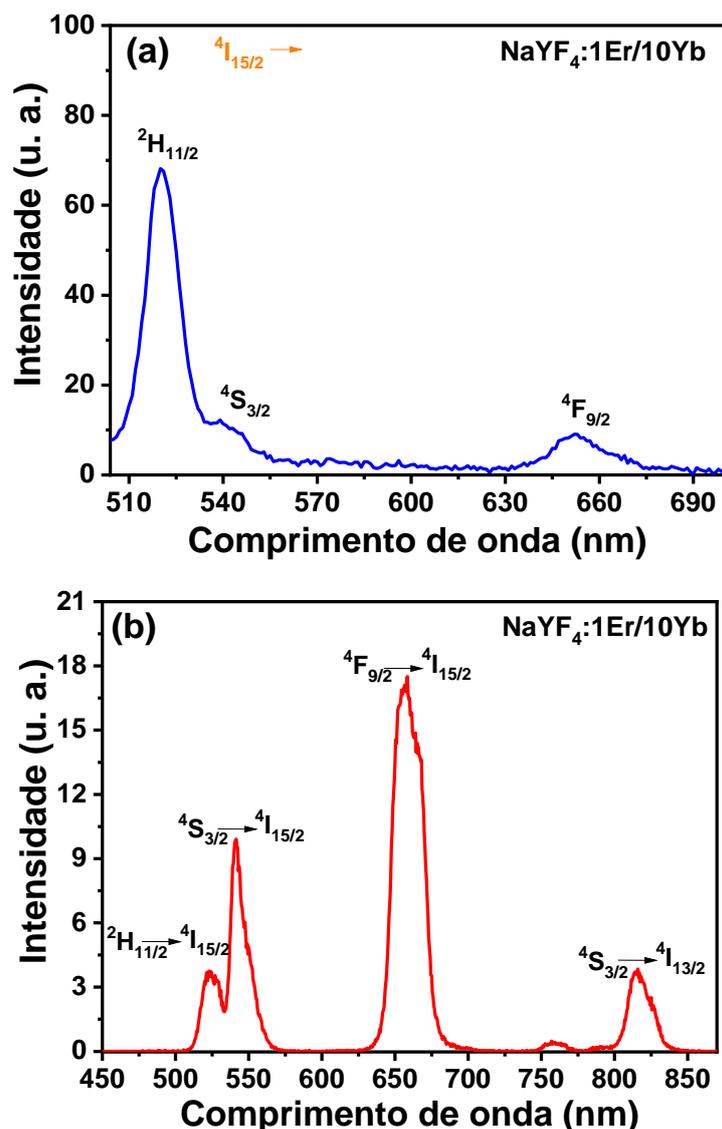
Não será feito aqui um estudo detalhado, como aqueles realizados nos Capítulos 3 e 4, porque o objetivo principal com relação ao uso dessas três NPs foi misturá-las juntamente com as outras duas NPs discutidas nos capítulos anteriores ($NaYF_4:0,5Pr/10Yb$ e $NaYF_4:1Ho/10Yb$), numa determinada proporção em peso% de cada uma, e fazer então a caracterização espectroscópica do pó resultante. Os resultados obtidos referentes a mistura das NPs, e os detalhes sobre a importância disto, serão apresentados na última seção deste capítulo. Por enquanto, nos limitaremos a apresentar brevemente a caracterização óptica de cada uma destas três NPs separadamente, antes da mistura de NPs ter sido feita.

5.2. Espectros de excitação e emissão dos NCs de $NaYF_4:1Er/10Yb$

Na Figura 5.1a é mostrado o espectro de excitação referente a emissão em 985 nm ($Er^{3+}:^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2} + Yb^{3+}:^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$), e na Figura 5.1b o de emissão no visível (450 a 875 nm), excitando em 379 nm ($Er^{3+}:^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$), dos NCs de $NaYF_4$ co-dopados com 1% Er^{3+} e 10% Yb^{3+} ($NaYF_4:1Er/10Yb$). Na Figura 5.1a são vistos picos em 520 nm ($Er^{3+}:^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$), 540 nm ($Er^{3+}:^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$) e 653 nm ($Er^{3+}:^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$), característicos dos íons de Er^{3+} [81]. Na Figura 5.1b é possível ver as emissões em 523

nm (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 550 nm (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 660 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e 810 nm (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), todas provenientes dos íons de Er^{3+} e indicadas no diagrama simplificado de níveis de energia do sistema Er^{3+}/Yb^{3+} (Figura 5.2).

Figura 5.1: (a) Espectro de excitação referente a emissão em 985 nm ($Er^{3+}: {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} + Yb^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$), e (b) espectro de emissão excitando em 379 nm ($Er^{3+}: {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$), dos NCs de $NaYF_4:1Er/10Yb$.

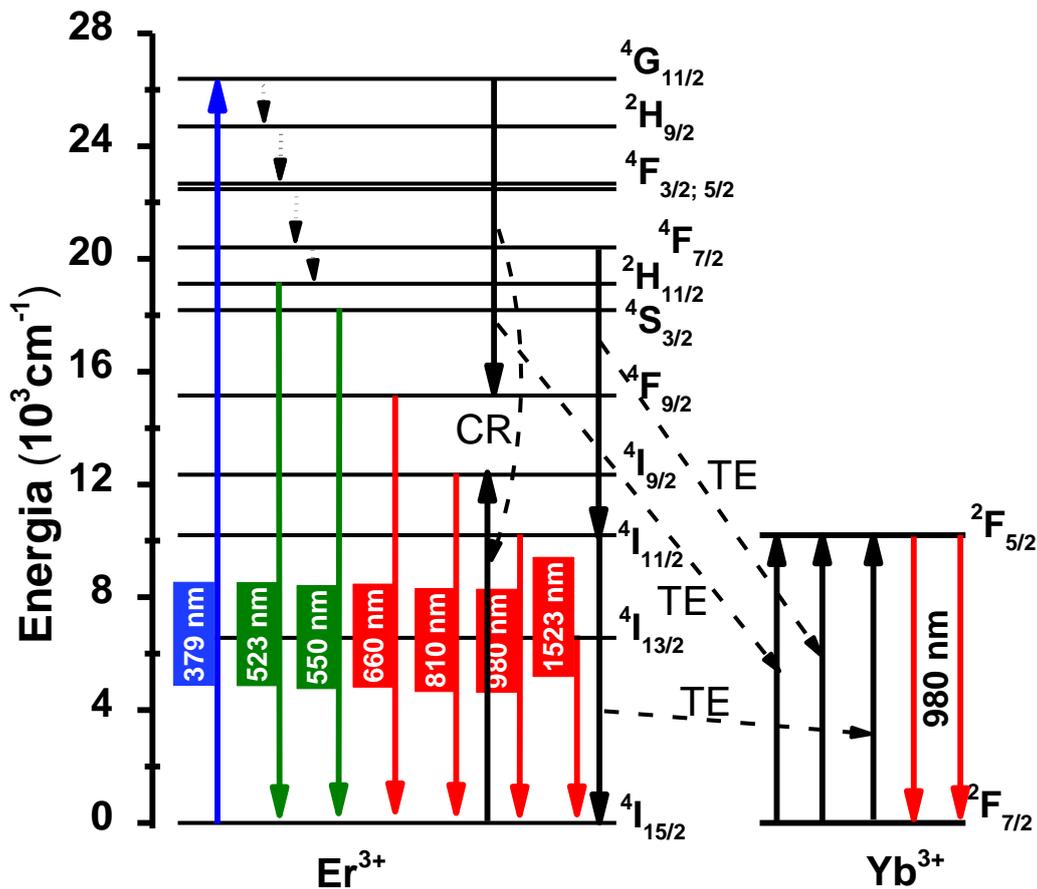


Fonte: Autor, 2020.

A partir da Figura 5.1b, podemos destacar a grande emissão que há em torno de 660 nm ($Er^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Provavelmente isto está ocorrendo devido à concentração relativamente grande de Yb^{3+} (10 mol%), pois é conhecido na literatura que esta emissão é alterada em amostras co-dopadas com Yb^{3+}/Er^{3+} . No caso, como exemplo, podemos

citar o resultado obtido por L. Aarts e colaboradores na nanopartícula NaYF₄:Er/Yb, em que mostraram que a medida em que a concentração de Yb³⁺ é elevada de zero até 30 mol% de Yb³⁺, a emissão em 660 nm do Er³⁺ também aumentou [82].

Figura 5.2: Diagrama parcial de níveis de energia do Er³⁺/Yb³⁺ mostrando as principais emissões observadas neste sistema. Na figura é mostrado também os principais mecanismos de transferência de energia e *quantum cutting* no IR próximo sob excitação no ultravioleta (379 nm).

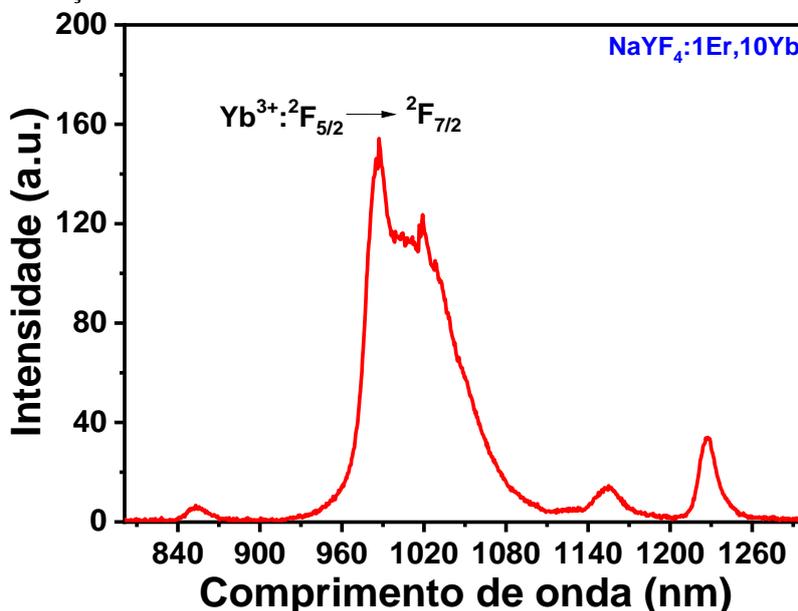


Fonte: Autor, 2020.

A Figura 5.2 mostra o diagrama simplificado de níveis de energia do sistema Er³⁺/Yb³⁺, indicando as principais emissões observadas neste sistema sob excitação em 379 nm, e os processos de TE e QC que podem ocorrer entre os íons de Er³⁺ e Yb³⁺. Nesta figura é mostrado que, quando excitado em 379 nm, os íons de Er³⁺ (os elétrons dele) vão para o nível ⁴G_{11/2} de onde sofrem decaimentos por multifônons (indicado pelas setas pontilhadas na Figura 5.2) até o nível ⁴F_{7/2}, a partir do qual, outro decaimento por multifônons ocorre, levando o Er³⁺ para o nível ²H_{11/2}, de onde se tem a emissão em 523 nm (vista na Figura 5.1b). Outra possibilidade é que a partir do nível ²H_{11/2} ocorra um decaimento por multifônons para o nível ⁴S_{3/2}, de onde ocorre a emissão em 550 nm. Em relação ao nível ⁴G_{11/2}, ao invés do decaimento por multifônons para o nível ²H_{9/2}, é

possível também que ocorra um processo de TE entre os íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , como já discutimos anteriormente, que leva os íons de Er^{3+} para o nível $^4\text{F}_{9/2}$, de onde pode ocorrer a emissão em 660 nm. O nível $^4\text{F}_{9/2}$ também pode ser populado a partir da ocorrência de decaimentos por multifônons provenientes do nível $^4\text{S}_{3/2}$, sendo esse muito improvável pelo gap enorme de energia. Em seguida, usando o mesmo raciocínio, outros decaimentos por multifônons podem ocorrer entre os níveis que estão abaixo do nível $^4\text{F}_{9/2}$, mostrados na Figura 5.2, o que poderá resultar nas emissões em 810 nm ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), 980 nm ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e 1523 nm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$).

Figura 5.3: Espectro de emissão dos nanocristais de $\text{NaYF}_4:1\text{Er}/10\text{Yb}$ na região do infravermelho próximo, sob excitação de 379 nm.



Fonte: Autor, 2020.

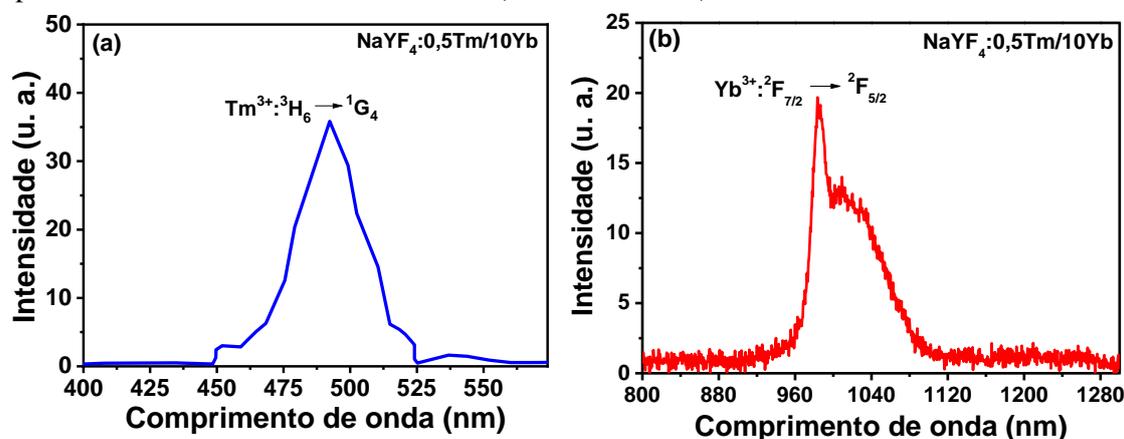
O aumento na emissão em 660 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) é explicado pela TE que pode ocorrer entre os íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , descrita por: $\text{Er}^{3+}:^4\text{G}_{11/2} + \text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow \text{Er}^{3+}:^4\text{F}_{9/2} + \text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2}$ e/ou pela relaxação cruzada (RC) entre íons de Er^{3+} [$^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$]. Esse processo de TE é Stokes com uma diferença de $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ em energia e, portanto, ocorre com a absorção de aproximadamente dois fônons pela matriz hospedeira, visto que a energia de fônon do NaYF_4 é da ordem de 400 cm^{-1} . Portanto, este processo de TE é bastante eficiente [82]. Uma vez excitado o nível $^4\text{G}_{11/2}$, ocorrem decaimentos por multifônons para os níveis $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$. A partir desses níveis, principalmente do $^4\text{F}_{7/2}$ pode ocorrer QC excitando dois íons de Yb^{3+} , como mostrado na Figura 5.2. A Figura 5.3 mostra a emissão em torno de 990 nm que atribuímos aos íons de Yb^{3+} e sendo

essa uma comprovação da existência de TE do Er^{3+} para o Yb^{3+} , visto que os íons de Yb^{3+} não absorvem neste comprimento de onda usado como excitação. O Er^{3+} apresenta uma emissão próxima a esta do Yb^{3+} , só que em um comprimento de onda ligeiramente menor, conforme resultado obtido por L. Aarts e colaboradores nas NPs de $\text{NaYF}_4:\text{Er}/\text{Yb}$ [82].

5.3. Espectros de excitação e emissão dos NCs de $\text{NaYF}_4:0,5\text{Tm}/10\text{Yb}$

Em nosso trabalho foi realizado também um estudo da possibilidade de obtenção de *QC* no infravermelho em NCs de NaYF_4 co-dopados com 0,5 mol% de Tm^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} ($\text{NaYF}_4:0,5\text{Tm}/10\text{Yb}$). Para isto, inicialmente é mostrado na Figura 5.4a o espectro de excitação de 400 a 575 nm referente a emissão em 980 nm ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$). Como pode ser visto na Figura 5.4a, há um pico em 468, referente a transição $\text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ o que indica que está ocorrendo uma TE cooperativa entre os íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} , esquematizado na Figura 5.5, visto que o Tm^{3+} não possui emissão neste comprimento de onda.

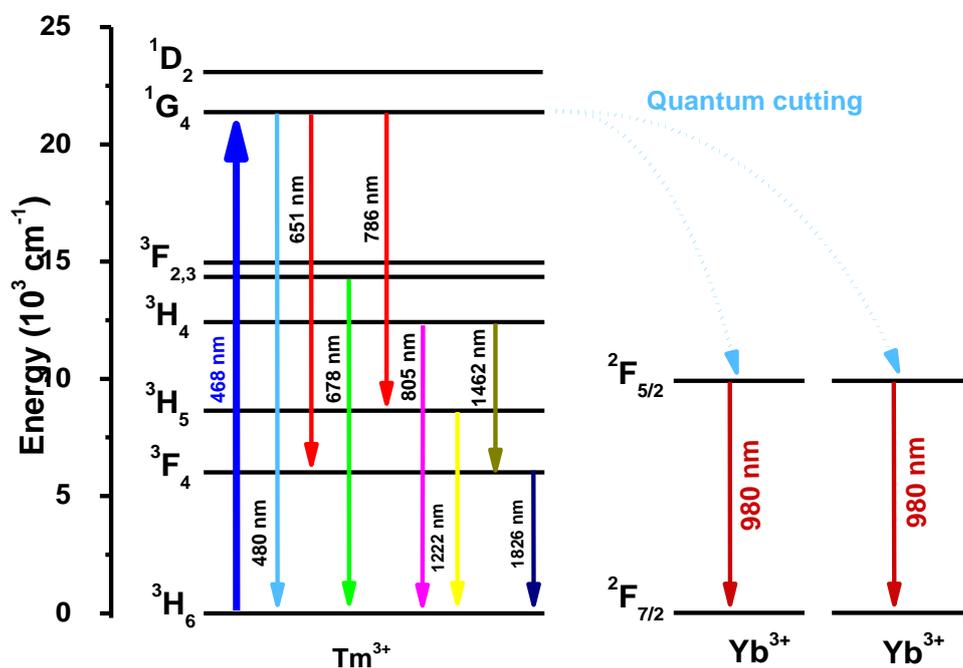
Figura 5.4: (a) Espectro de excitação referente a emissão em 980 nm ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$), e (b) espectro de emissão excitando em 468 nm ($\text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$), dos NCs de $\text{NaYF}_4:0,5\text{Tm}/10\text{Yb}$.



Fonte: Autor, 2020.

Na Figura 5.4b é mostrado o espectro de emissão de 800 a 1280 nm, sob excitação em 468 nm ($\text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$), na qual é evidenciada a banda de emissão característica dos íons de Yb^{3+} [83,84]. Além do pico em 980 nm, é possível ver um outro pico em ~ 1016 nm, com largura de banda de emissão maior que aquela visto na emissão em ~ 980 nm.

Figura 5.5: Diagrama parcial de níveis de energia do Tm^{3+} e do Yb^{3+} mostrando as principais emissões observadas neste sistema, que são reportadas na literatura. Na figura é mostrado também o *quantum cutting* via transferência de energia cooperativa, sob excitação dos íons de Tm^{3+} em 468 nm.



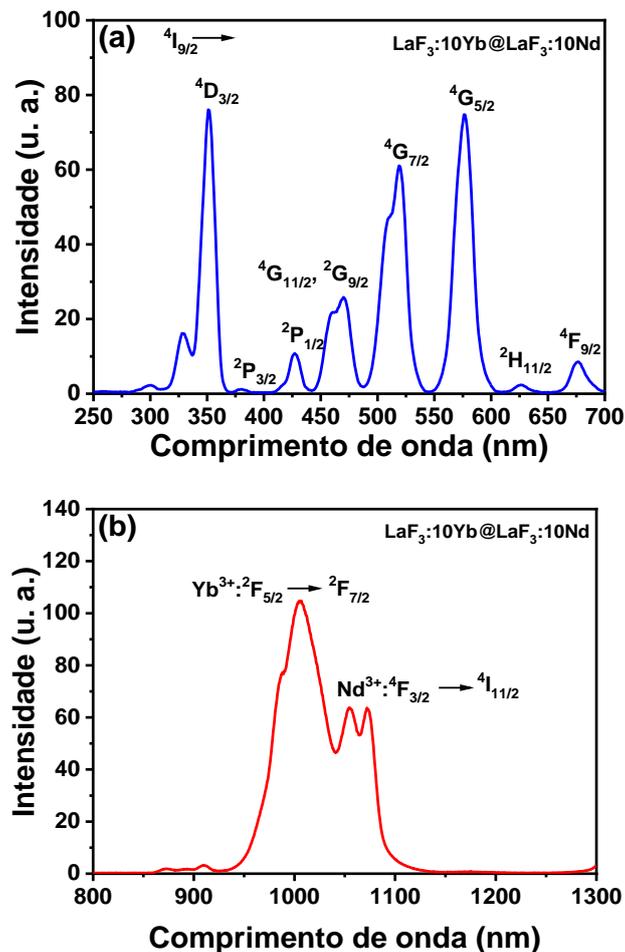
Fonte: Autor, 2020.

Na Figura 5.5 é mostrado o diagrama simplificado de níveis de energia do sistema $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, no qual, são mostradas algumas das principais emissões observadas neste sistema, que são reportadas na literatura [83,85–88]. Contudo, não foram feitas medidas para ver se tais emissões estavam presentes em nossas amostras, pois, o objetivo era apenas comprovar a obtenção do *QC*. Assim, não iremos detalhar todos os mecânicos envolvidos que podem resultar nas emissões mostradas na Figura 5.5, iremos nos deter apenas no mecanismo de TE (*QC*). Neste caso, a partir da excitação em 468 nm os íons de Tm^{3+} são excitados para o nível $^1\text{G}_4$ de onde pode ocorrer as emissões em 480 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), 651 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) e 786 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$). Outra possibilidade é que a partir do nível $^1\text{G}_4$ ocorra *QC* dos íons de Tm^{3+} excitando dois íons de Yb^{3+} (Figura 5.5) [83], portanto, gerando dois fótons em 980 nm ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$). Reafirmando, *QC* é o processo em que um centro luminescente (aqui o Tm^{3+}) transfere a sua energia de forma não radiativa simultaneamente para outros dois centros emissores próximos a ele (em nosso caso, os íons de Yb^{3+}), produzindo ao final do processo dois fótons de baixa energia para cada fóton de alta energia absorvido pelo centro aceitador.

5.4. Espectros de excitação e emissão dos NCs de LaF₃:10Yb@LaF₃:10Nd

Outro material que estudamos em nosso trabalho para obtenção de *QC* no infravermelho foram as NPs de LaF₃ do tipo núcleo-casca co-dopados com 10 mol% de Yb³⁺ (no núcleo) e 10 mol% de Nd³⁺ (na casca), que denotaremos por LaF₃:10Yb@LaF₃:10Nd. Para isto, é mostrado na Figura 5.6a o espectro de excitação referente a emissão em 980 nm (Yb³⁺:²F_{5/2} → ²F_{7/2}). Como pode ser visto nesta figura, há vários picos de excitação, no caso, em torno de 350 nm (⁴I_{9/2} → ⁴D_{3/2}), 379 nm (⁴I_{9/2} → ²P_{3/2}), 427 nm (⁴I_{9/2} → ²P_{1/2}), 470 nm (⁴I_{9/2} → ⁴G_{11/2}, ²G_{9/2}), 519 nm (⁴I_{9/2} → ⁴G_{7/2}), 576 nm (⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2}), 626 nm (⁴I_{9/2} → ²H_{11/2}) e 677 nm (⁴I_{9/2} → ⁴F_{9/2}) [89], todos referente à transições do Nd³⁺, o que indica que está ocorrendo TE entre os íons de Nd³⁺ e Yb³⁺, conforme esquematizado na Figura 5.7, visto que o Nd³⁺ não possui emissão em 980 nm. Em adição, na Figura 5.6b é mostrado o espectro de emissão de 800 a 1300 nm, no qual pode ser vista uma emissão em torno de 1000 nm do Yb³⁺ (²F_{5/2} → ²F_{7/2}) e outra em 1054 nm do Nd³⁺ (⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2}).

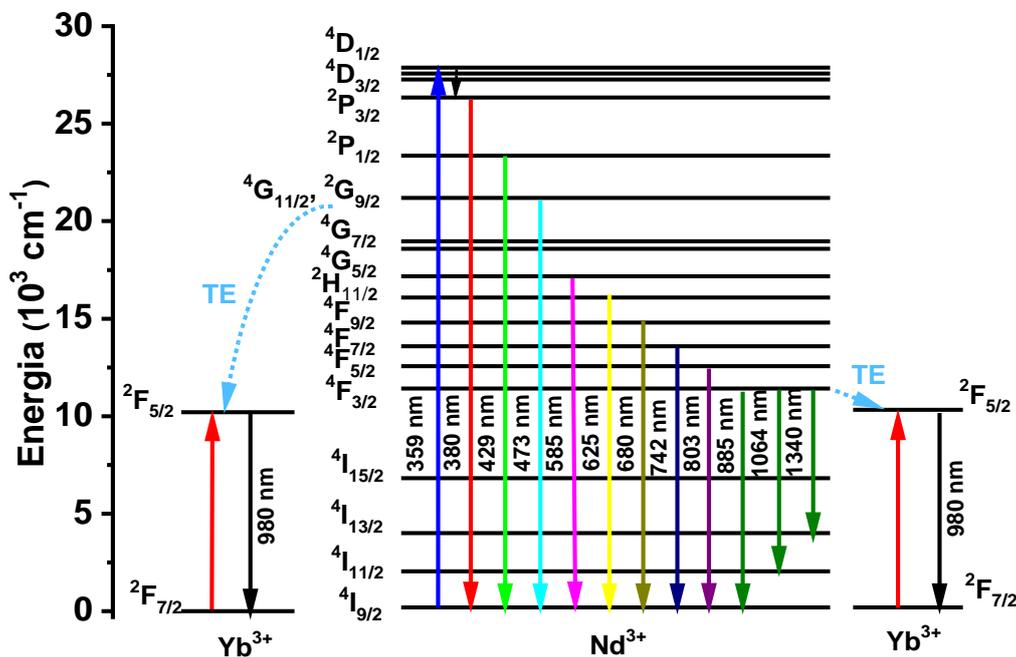
Figura 5.6: (a) Espectro de excitação referente a emissão em 980 nm (Yb³⁺:²F_{5/2} → ²F_{7/2}), e (b) espectro de emissão excitando em 359 nm (Nd³⁺:⁴I_{9/2} → ⁴D_{1/2}), das NPs de LaF₃:10Yb@LaF₃:10Nd.



Fonte: Autor, 2020.

Na Figura 5.7, é mostrado o diagrama simplificado de níveis de energia do sistema $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, no qual são mostradas algumas das principais emissões observadas neste sistema, que são reportadas na literatura [45,90]. Contudo, assim como ocorreu com as amostras das seções anteriores, não foram feitas medidas para ver se tais emissões estavam presentes em nossas amostras, pois, como antes, o objetivo foi apenas comprovar a possibilidade de obtenção do *QC* entre os íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} .

Figura 5.7: Diagrama parcial de níveis de energia do Nd^{3+} e do Yb^{3+} mostrando as principais emissões (setas para baixo) observadas neste sistema, que são reportadas na literatura. Na figura é mostrado também o *quantum cutting* que pode ocorrer entre eles, sob excitação dos íons de Nd^{3+} em 359 nm (seta para cima).



Fonte: Autor, 2020.

Como falamos anteriormente, não iremos detalhar todos os mecânicos envolvidos que podem resultar nas emissões mostradas na Figura 5.7, iremos nos deter apenas no mecanismo de TE que pode gerar o *QC*. Neste caso, a partir da excitação em 359 nm os íons de Nd^{3+} são excitados para o nível $^4\text{D}_{1/2}$ de onde ocorre uma relaxação por multifônons para nível $^2\text{P}_{3/2}$, que pode resultar na emissão em 380 nm ($^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$). Outra possibilidade é que, a partir do nível $^2\text{P}_{3/2}$, ocorram sucessivos decaimentos não radiativos por multifônons para os níveis imediatamente abaixo dele, populando o nível $^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{G}_{9/2}$ de onde pode ocorrer a emissão em 473 nm ($^4\text{G}_{11/2}, ^4\text{G}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$), ou então, poderá ocorrer a primeira TE do Nd^{3+} para o Yb^{3+} via relaxação cruzada: $\text{Nd}^{3+}: ^4\text{G}_{11/2}, ^4\text{G}_{9/2} + \text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{7/2}$

→ $\text{Nd}^{3+} : ^4\text{F}_{3/2} + \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2}$. Em seguida, a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ (Nd^{3+}) uma possibilidade é que uma segunda TE para o Yb^{3+} ocorra: $\text{Nd}^{3+} : ^4\text{F}_{3/2} + \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow \text{Nd}^{3+} : ^4\text{I}_{9/2} + \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2}$. Assim, ao final desde processo de *QC*, um fóton (de alta energia) com comprimento de onda em 359 nm terá sido convertido em dois fótons (de baixa energia) com comprimento de onda em torno de 1000 nm ($\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$).

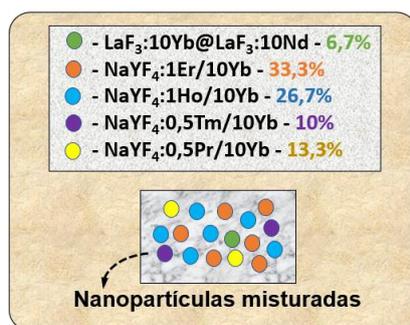
5.5. Espectros de excitação e emissão das NPs misturadas

Inicialmente, na Tabela 5.1 constam as cinco NPs que foram utilizadas para fazer a mistura, onde estão discriminadas as matrizes hospedeiras, as respectivas concentrações de TRs e as proporções em peso% que foram utilizadas de cada uma delas para fazer o sistema composto que estamos denominando de mistura de NPs, conforme esquematizado na Figura 5.8. Estas cinco NPs foram escolhidas, em relação a todas as outras estudadas neste trabalho, porque foram as que apresentaram as emissões mais intensas nos processos de *QC* previamente estudados em cada uma delas.

Tabela 5.1: Matrizes hospedeiras, concentrações de terra raras e as devidas proporções em peso% de cada NP utilizada para fazer a mistura.

<i>Matriz hospedeira</i>	<i>Concentração de terra rara</i>	<i>Proporção utilizada na mistura de NPs (peso%)</i>	<i>Nome abreviado</i>
LaF₃	Yb ³⁺ - 10 mol% (núcleo) Nd ³⁺ - 10 mol% (casca)	6,7% (2 mg)	LaF ₃ :10Yb@LaF ₃ :10Nd
NaYF₄	Er ³⁺ - 1 mol% Yb ³⁺ - 10 mol%	33,3% (10 mg)	NaYF ₄ :1Er/10Yb
NaYF₄	Ho ³⁺ - 1 mol% Yb ³⁺ - 10 mol%	26,7% (8 mg)	NaYF ₄ :1Ho/10Yb
NaYF₄	Tm ³⁺ - 0,5 mol% Yb ³⁺ - 10 mol%	10,0% (6 mg)	NaYF ₄ :0,5Tm/10Yb
NaYF₄	Pr ³⁺ - 0,5 mol% Yb ³⁺ - 10 mol%	13,3% (4 mg)	NaYF ₄ :0,5Pr/10Yb

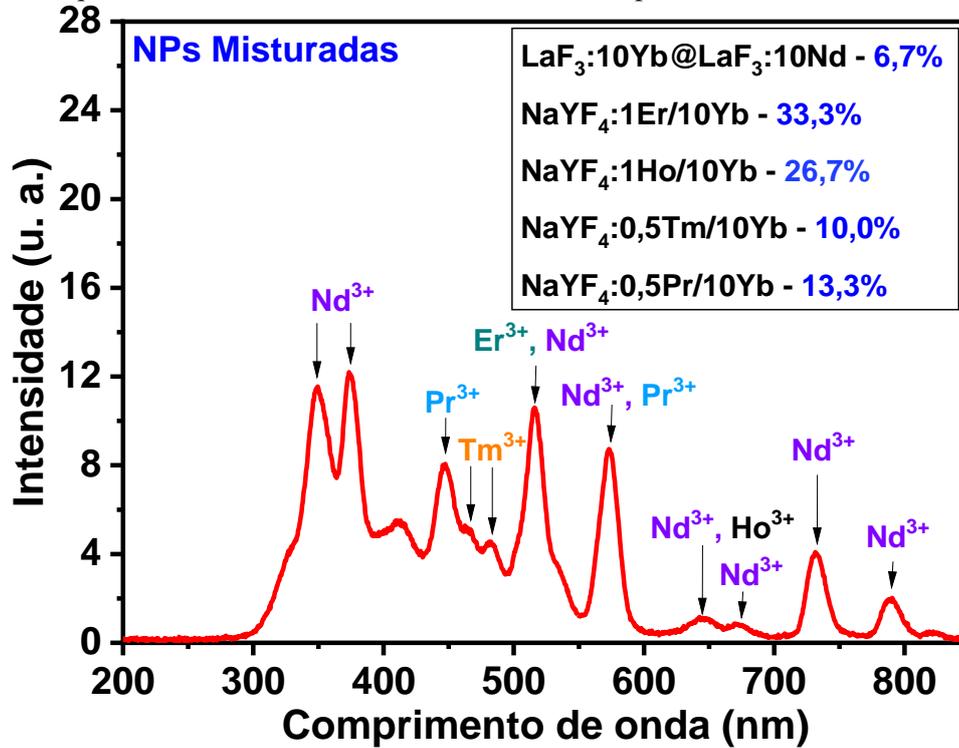
Figura 5.8: Esquema mostrando as nanopartículas misturadas e suas respectivas proporções em peso%.



Fonte: Autor, 2020.

Na Figura 5.9 é mostrado o espectro de excitação do sistema híbrido de NPs, monitorando a emissão em 980 nm. Como pode ser visto, há vários picos de excitação localizados em torno de 350 nm ($\text{Nd}^{3+}:^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{D}_{3/2}$), 375 nm ($\text{Nd}^{3+}:^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{3/2}$), 448 nm ($\text{Pr}^{3+}:^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$), 470 nm ($\text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$), 520 nm ($\text{Nd}^{3+}:^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2} + \text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$), 575 nm ($\text{Nd}^{3+}:^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + \text{Pr}^{3+}:^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$), 626 nm ($\text{Nd}^{3+}:^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$), 651 nm ($\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2} + \text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$), 677 nm ($\text{Nd}^{3+}:^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$), 730 nm ($\text{Nd}^{3+}:^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}, ^4\text{F}_{7/2}$) e 790 nm ($\text{Nd}^{3+}:^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{3/2}, ^4\text{F}_{5/2}$). Isto indica que ocorre uma TE altamente eficiente de todos estes TRs³⁺ para o Yb³⁺. Assim, vemos que ao misturar estas diferentes NPs conseguimos um espectro amplo de absorção na região do espectro visível solar que permite a obtenção de QC.

Figura 5.9: Espectro de excitação das NPs misturadas, monitorando a emissão em 980 nm. A proporção em que cada NP foi colocada está discriminada em peso%.

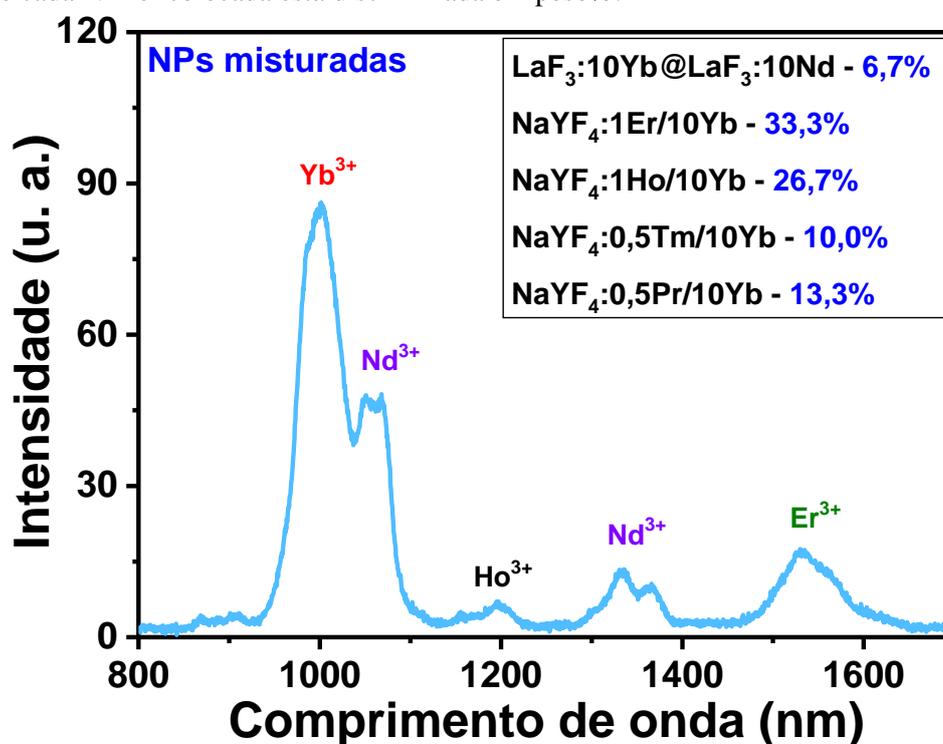


Fonte: Autor, 2020.

Na Figura 5.10 é mostrado o espectro de emissão das NPs misturadas, sob excitação em 573 nm ($\text{Nd}^{3+}:^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + \text{Pr}^{3+}:^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$). Vemos nesta figura emissões em torno de 1000 nm ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$), 1054 nm ($\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), 1200 nm ($\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$), 1330 nm ($\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) e 1525 nm ($\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) [91]. Como se ver, temos um intenso pico em 1000 nm, indicando o processo eficiente de QC que

ocorre nestas NPs, como já discutimos nas seções anteriores. Assim, a estratégia de fazer uma mistura com diferentes NPs se mostra como uma interessante proposta, visto que cada NP pode ser sintetizada separadamente, e depois, basta-se buscar qual a melhor proporção em peso% para se obter o correspondente espectro de excitação e emissão que se deseja, como fizemos aqui. Isto é bem mais simples do que se fazer uma estrutura do tipo núcleo-casca (com várias cascas) com estes TRs, pois exige muito trabalho por meio de sínteses com tentativas e erros nas concentrações e nas engenharias core-multi-shell para se obter o produto/material final desejado.

Figura 5.10: Espectro de emissão das NPs misturadas, sob excitação em 573 nm. A proporção em que cada NP foi colocada está discriminada em peso%.

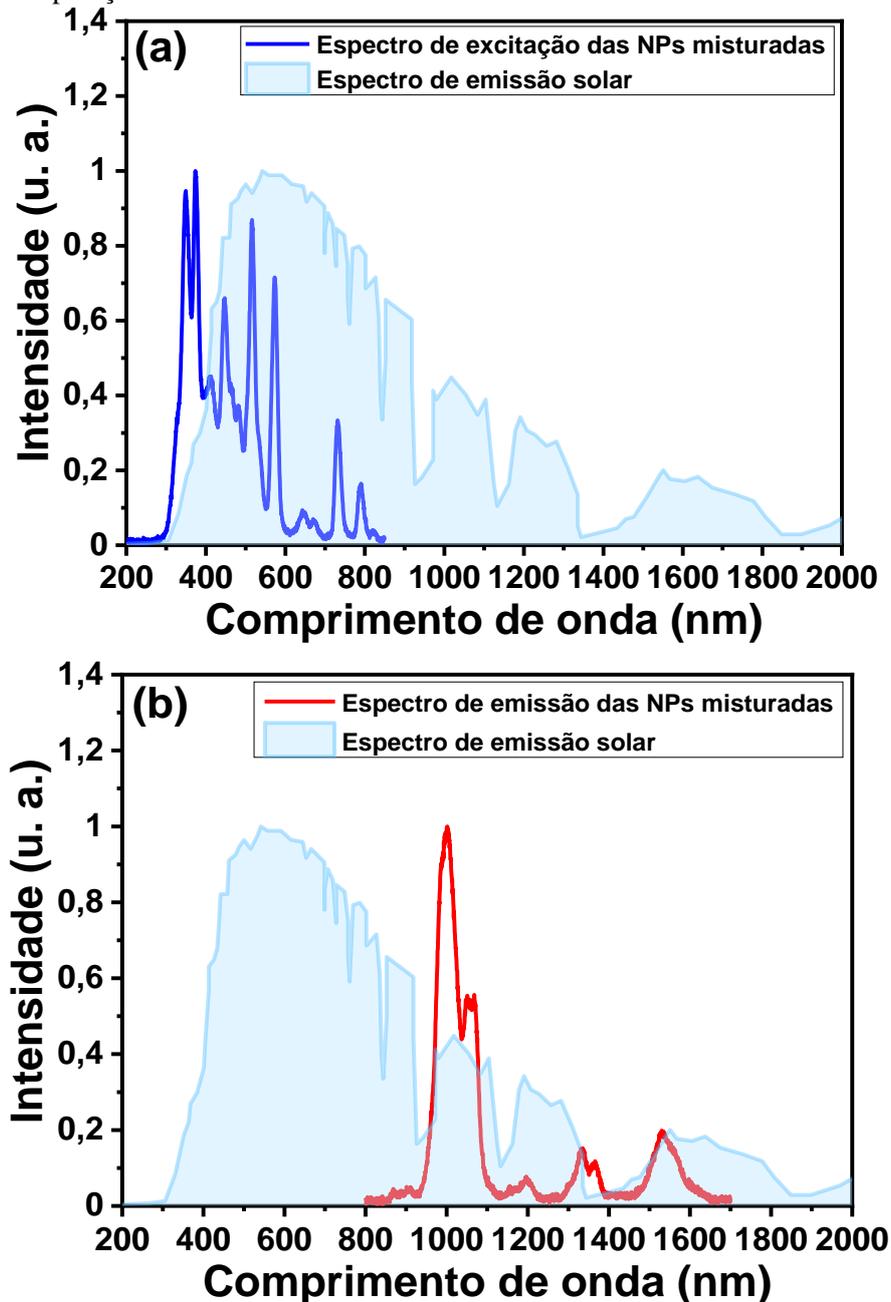


Fonte: Autor, 2020.

Como a proposta do nosso trabalho era conseguir converter parte do espectro visível, proveniente da emissão solar, em luz infravermelha (para explorar as regiões de absorção no infravermelho das células solares à base de silício), é mostrado na Figura 5.11 novamente o espectro de excitação e de emissão das NPs misturadas (mostrados nas Figura 5.9 e Figura 5.10, respectivamente) juntamente com o espectro de emissão solar. Como é visto na Figura 5.11a, foi possível obter nas NPs misturadas um amplo espectro de absorção na região visível do espectro solar, onde se concentra grande parte da energia

luminosa que é emitida pelo sol. Na Figura 5.11b vemos que (via *quantum cutting* entre os íons de TRs e o Yb^{3+}) grande parte da energia (no visível) foi convertida de forma eficiente para energia no infravermelho, onde as emissões do sol já não são tão intensas.

Figura 5.11: (a) Espectro de excitação, monitorando a emissão em 980 nm; e de (b) emissão, sob excitação em 573 nm, das NPs misturadas. A proporção em que cada NP foi colocada está discriminada em peso%. Em cada uma das figuras foi colocado também o espectro de emissão solar para comparação.



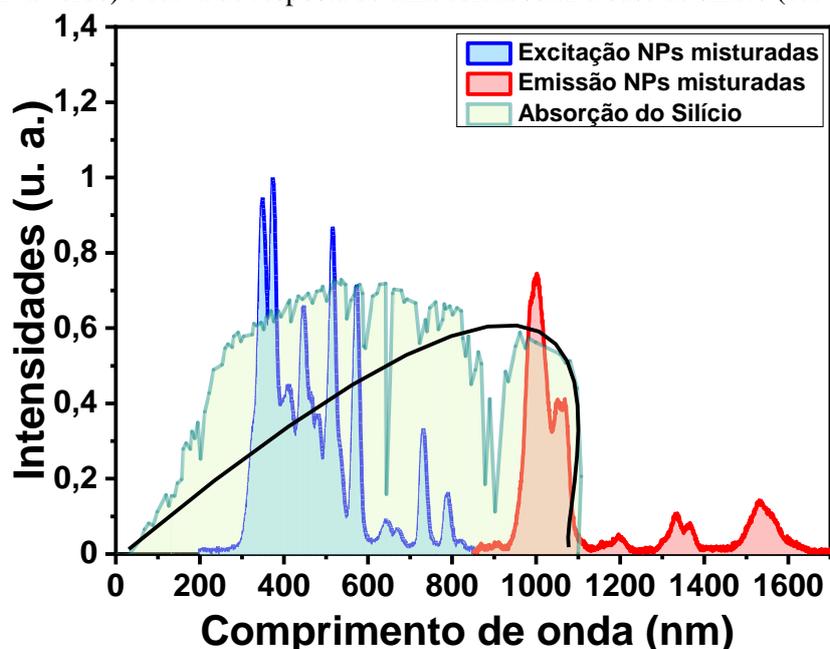
Fonte: Autor, 2020.

Para comprovar que as emissões obtidas, via *QC* usando os íons de Yb^{3+} , estão numa região em que há uma boa absorção das células solares à base de silício, é mostrado na Figura

5.12 o espectro de excitação e de emissão das NPs misturadas, o espectro de absorção do silício e a curva de resposta de uma célula solar à base de silício [89]. Como se pode ver nesta figura, a emissão proveniente dos íons de Yb^{3+} estão numa região de alta absorção das células solares à base de silício, o que comprova que nossa proposta tem grande potencial de ser utilizada para aumentar a eficiência de conversão de energia neste tipo de célula solar.

A partir da Figura 5.12 é possível afirmar que a eficiência de uma célula solar à base de silício é muito baixa para comprimentos de onda inferiores a 500 nm. Contudo, esta é justamente a região de maior emissão do Sol. Assim, com base no espectro solar, temos que os fótons de baixa energia (na região do infravermelho) que são muito absorvidos pelas células solares, são poucos. Já os fótons de alta energia (no ultravioleta), que são abundantes, são pouco absorvidos por elas.

Figura 5.12: Espectro de excitação (curva azul), monitorando a emissão em 980 nm, e espectro de emissão (curva vermelha) sob excitação de 573 nm das NPs misturadas; espectro de absorção do silício (curva verde) e curva de resposta de uma célula solar à base de silício (curva preta) [89].



Fonte: Autor, 2020.

Com base no que falamos anteriormente, nossa proposta de usar íons TRs para converter fótons de alta energia (no ultravioleta) em fótons de baixa energia (no infravermelho próximo) se mostra como uma proposta extremamente interessante para aumentar a eficiência deste tipo de célula solar. Principalmente, considerando o fato de que propomos misturar as NPs em diferentes proporções em peso%, o que é um processo muito simples de ser feito. Ao contrário disto, tentar sintetizar uma estrutura do tipo núcleo-casca (com várias cascas e com todos estes íons TRs que foram utilizados) seria

um processo muito mais difícil de ser feito, visto que, provavelmente, demandariam a execução de várias sínteses até se chegar na nanopartícula com tamanho e concentrações de TRs ideais, que gerasse as curvas de absorção e emissão que obtivemos aqui. Tentar sintetizar uma NP do tipo apenas núcleo (sem várias cascas) provavelmente não daria certo, visto que, possivelmente iriam ocorrer TEs indesejáveis entre eles. Assim, para evitar isto, seria necessário sintetizar uma nanopartícula com várias cascas, com uma certa combinação de TRs em cada uma delas, o que seria um processo bastante complicado de ser otimizado. Por fim, vale destacar que, até onde sabemos, essa é a primeira vez que isto (misturar as NPs para obter *quantum cutting*) está sendo proposto, visando aplicações em células solares.

5.6. Conclusões do capítulo

Em síntese, foi demonstrado *quantum cutting* nos NCs de NaYF₄ co-dopados com Er³⁺/Yb³⁺ (NaYF₄:1Er/10Yb), NaYF₄ co-dopados com Tm³⁺/Yb³⁺ (NaYF₄:0,5Tm/10Yb), bem como nos LaF₃ (do tipo núcleo-casca) co-dopadas com Yb³⁺/Nd³⁺ (LaF₃:10Yb@LaF₃:10Nd). Em adição, foi mostrado que, misturando estas três NPs juntamente com os NCs de NaYF₄ co-dopados com Pr³⁺/Yb³⁺ (NaYF₄:0,5Pr/10Yb) e os NCs de NaYF₄ co-dopados com Ho³⁺/Yb³⁺ (NaYF₄:1Ho/10Yb), obtivemos uma mistura de NPs com um espectro de absorção se estendendo por uma ampla região do UV-visível, fazendo com que estas NPs possam então absorver fótons em uma ampla região de emissão do espectro solar.

Outro resultado importante foi que as NPs misturadas apresentaram emissões na região do infravermelho próximo, com destaque na emissão em torno de 1000 nm, devido aos processos de *quantum cutting* obtidos em cada uma das NPs, que era um dos principais objetivos do nosso trabalho. Assim, nossa proposta de usar íons TRs para converter fótons de alta energia (no ultravioleta, onde a eficiência de celulares solares à base de silício é baixa) em fótons de baixa energia (no infravermelho próximo, onde a eficiência delas é alta) se mostra como uma proposta extremamente interessante para aumentar a eficiência deste tipo de célula solar, principalmente, considerando o fato de que propomos misturar as NPs em diferentes proporções em peso%, o que é um processo muito mais simples de ser feito do que sintetizar uma nanopartícula com todos estes íons TRs juntos.

5. Conclusões finais e perspectivas

Em resumo, comprovamos aqui a possibilidade de obtenção de *quantum cutting* em NCs de NaYF₄ co-dopados com Yb³⁺/TRs (TRs = Er³⁺, Ho³⁺, Pr³⁺ e Tm³⁺), sintetizadas pelo método de coprecipitação, e de NPs de LaF₃ codopadas com Yb³⁺/Nd³⁺. Os principais resultados obtidos referentes aos estudos individuais de cada uma dessas NPs foram colocados ao final de cada respectivo capítulo.

Em particular, a proposta de combinar estas cinco NPs numa mistura, com uma determinada proporção em gramas de cada uma, se mostrou uma estratégia muito interessante, pois, permitiu a obtenção de uma amostra cujo espectro de excitação obtido foi bastante amplo, se estendendo em uma grande região de emissão do espectro solar. Até onde sabemos, foi a primeira vez que isto foi realizado. Com isto, fótons do ultravioleta, que correspondem a uma região de baixa eficiência das células solares à base de silício, puderam ser convertidos em fótons no infravermelho próximo, em torno de 1000 nm, que estão em uma região de alta eficiência deste tipo de célula solar. Assim, isto pode ser utilizado para aumentar a eficiência de geração de energia em células solares a base de silício.

Como perspectiva para o trabalho, podemos destacar as seguintes:

- Sintetizar NPs com outros designs para tentar otimizar ainda mais a eficiência individual de cada nanopartícula aqui estudada.
- Testar se de fato nossa proposta irá aumentar a eficiência de celulares solares à base de silício, através de um estudo com este tipo de célula solar e várias combinações de como estas NPs poderiam ser incorporadas nelas.
- Comparar as NPs misturadas com elas separadas com o espectro de emissão solar.

Referências

1. S. Nagarajan and Y. Zhang, "Upconversion fluorescent nanoparticles as a potential tool for in-depth imaging," *Nanotechnology* **22**(39), (2011).
2. I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, and H. Mattoussi, "Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing," *Nat. Mater.* **4**(6), 435–446 (2005).
3. F. Vetrone, R. Naccache, A. Juarranz de la Fuente, F. Sanz-Rodriguez, A. Blazquez-Castro, E. Martin Rodriguez, D. Jaque, J. Garcia Sole, and J. A. Capobianco, "Intracellular imaging of HeLa cells by non-functionalized NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺ upconverting nanoparticles," *Nanoscale* **2**(4), 495–498 (2010).
4. G. W. Crabtree and N. S. Lewis, "Solar energy conversion," *Phys. Today* (2007).
5. X. Huang, S. Han, W. Huang, and X. Liu, "Enhancing solar cell efficiency: The search for luminescent materials as spectral converters," *Chem. Soc. Rev.* (2013).
6. B. S. Richards, "Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2006).
7. Y.-S. Xu, F. Huang, B. Fan, C.-G. Lin, S.-X. Dai, L.-Y. Chen, Q.-H. Nie, H.-L. Ma, and X.-H. Zhang, "Quantum cutting in Pr³⁺-Yb³⁺ codoped chalcogenide glasses for high-efficiency c-Si solar cells," *Opt. Lett.* (2014).
8. R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, and A. Meijerink, "Visible Quantum Cutting in LiGdF₄:Eu³⁺ Through Downconversion," *Science* (80-.). **283**(5402), 663–666 (1999).
9. P. Vergeer, T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. Den Hertog, J. P. J. M. Van Der Herden, and A. Meijerink, "Quantum cutting by cooperative energy transfer in Yb_xY_{1-x}PO₄:Tb³⁺," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* (2005).
10. S. Ye, B. Zhu, Y. X. Zhuang, X. F. Liu, J. Luo, L. Wang, and J. R. Qiu, "Spectral modification and quantum cutting in RE³⁺-Yb³⁺ (R=Pr, Tm, and Tb) codoped transparent glass-ceramics containing CaF₂ nanocrystals," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* (2009).
11. J. M. Meijer, L. Aarts, B. M. Van Der Ende, T. J. H. Vlugt, and A. Meijerink, "Downconversion for solar cells in YF₃: Nd³⁺, Yb³⁺," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* (2010).

12. G. Galleani, "Conversão Descendente de energia envolvendo íons lantanídeos. Vidros emissores de luz na região de 1000 nm.," UNESP-Universidade Estadual Paulista (2013).
13. S. Paulo, "Estudo de vidros de telureto dopados com íons de terras raras e nanopartículas de prata aplicados como cobertura em células solares Estudo de vidros de telureto dopados com íons de terras raras e nanopartículas de prata aplicados como cobertura em células," (2019).
14. L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. de Zea Bermudez, B. Julián-López, and P. Escribano, "Progress on lanthanide-based organic–inorganic hybrid phosphors," *Chem. Soc. Rev.* **40**(2), 536–549 (2011).
15. J. Xu, D. Murata, J. Ueda, and S. Tanabe, "Near-infrared long persistent luminescence of Er³⁺ in garnet for the third bio-imaging window," *J. Mater. Chem. C* **4**(47), 11096–11103 (2016).
16. F. Meinardi, H. McDaniel, F. Carulli, A. Colombo, K. A. Velizhanin, N. S. Makarov, R. Simonutti, V. I. Klimov, and S. Brovelli, "Highly efficient large-area colourless luminescent solar concentrators using heavy-metal-free colloidal quantum dots," *Nat. Nanotechnol.* **10**(10), 878–885 (2015).
17. A. Kar and A. Patra, "Impacts of core–shell structures on properties of lanthanide-based nanocrystals: crystal phase, lattice strain, downconversion, upconversion and energy transfer," *Nanoscale* **4**(12), 3608 (2012).
18. D. Timmerman, I. Izeddin, P. Stallinga, I. N. Yassievich, and T. Gregorkiewicz, "Space-separated quantum cutting with silicon nanocrystals for photovoltaic applications," *Nat. Photonics* **2**(2), 105–109 (2008).
19. X. Chen, W. Xu, H. Song, C. Chen, H. Xia, Y. Zhu, D. Zhou, S. Cui, Q. Dai, and J. Zhang, "Highly Efficient LiYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ Upconversion Single Crystal under Solar Cell Spectrum Excitation and Photovoltaic Application," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**(14), 9071–9079 (2016).
20. Z. Fan, K. Sun, and J. Wang, "Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic–inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites," *J. Mater. Chem. A* **3**(37), 18809–18828 (2015).
21. F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, and X. Liu, "Tuning upconversion through energy migration in core–shell nanoparticles," *Nat. Mater.* **10**(12), 968–973 (2011).
22. O. De Clercq, "Pr-Yb quantum cutting in bulk and nanosized NaYF₄," (2014).

23. B. M. van der Ende, L. Aarts, and A. Meijerink, "Near-Infrared Quantum Cutting for Photovoltaics," *Adv. Mater.* **21**(30), 3073–3077 (2009).
24. D. Timmerman, J. Valenta, K. Dohnalová, W. D. A. M. de Boer, and T. Gregorkiewicz, "Step-like enhancement of luminescence quantum yield of silicon nanocrystals," *Nat. Nanotechnol.* **6**(11), 710–713 (2011).
25. X. Luo, T. Ding, X. Liu, Y. Liu, and K. Wu, "Quantum-Cutting Luminescent Solar Concentrators Using Ytterbium-Doped Perovskite Nanocrystals," *Nano Lett.* **19**(1), 338–341 (2019).
26. S. R. Jaiswal, N. S. Sawala, P. A. Nagpure, V. B. Bhatkar, and S. K. Omanwar, "Visible quantum cutting in Tb³⁺ doped BaGdF₅ phosphor for plasma display panel," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**(3), 2407–2414 (2017).
27. J.-X. Zhang, D. Hou, J.-Y. Li, H. Lin, R. Huang, Y. Zhang, and J. Hao, "Upconversion Red Emission and Near-Infrared Quantum-Cutting Persistent Luminescence of Nd³⁺ -Activated Ca₂SnO₄ Induced by Yb³⁺," *J. Phys. Chem. C* **124**(36), 19774–19780 (2020).
28. K. Deng, X. Wei, X. Wang, Y. Chen, and M. Yin, "Near-infrared quantum cutting via resonant energy transfer from Pr³⁺ to Yb³⁺ in LaF₃," *Appl. Phys. B* **102**(3), 555–558 (2011).
29. J. T. van Wijngaarden, S. Scheidelaar, T. J. H. Vlugt, M. F. Reid, and A. Meijerink, "Energy transfer mechanism for downconversion in the (Pr³⁺,Yb³⁺) couple," *Phys. Rev. B* **81**(15), 155112 (2010).
30. X. Liu, Y. Teng, Y. Zhuang, J. Xie, Y. Qiao, G. Dong, D. Chen, and J. Qiu, "Broadband conversion of visible light to near-infrared emission by Ce³⁺, Yb³⁺-codoped yttrium aluminum garnet," *Opt. Lett.* **34**(22), 3565 (2009).
31. W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *J. Appl. Phys.* **32**(3), 510–519 (1961).
32. A. Shalav, B. S. Richards, T. Trupke, K. W. Krämer, and H. U. Güdel, "Application of NaYF₄:Er³⁺ up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response," *Appl. Phys. Lett.* **86**(1), 013505 (2005).
33. P. Gibart, F. Auzel, J.-C. Guillaume, and K. Zahraman, "Below Band-Gap IR Response of Substrate-Free GaAs Solar Cells Using Two-Photon Up-Conversion," *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**(Part 1, No. 8), 4401–4402 (1996).
34. T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel, "Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light," *J. Appl. Phys.* (2002).

35. J. Zhou, Y. Teng, S. Ye, G. Lin, and J. Qiu, "A discussion on spectral modification from visible to near-infrared based on energy transfer for silicon solar cells," *Opt. Mater. (Amst)*. **34**(5), 901–905 (2012).
36. P. Vergeer, T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. den Hertog, J. P. J. M. van der Eerden, and A. Meijerink, "Quantum cutting by cooperative energy transfer in $\text{YbxY(1-x)PO}_4\text{:Tb}^{3+}$," *Phys. Rev. B* **71**(1), 014119 (2005).
37. B. Fan, C. Point, J.-L. Adam, X. Zhang, X. Fan, and H. Ma, "Near-infrared down-conversion in rare-earth-doped chloro-sulfide glass $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl:Er, Yb}$," *J. Appl. Phys.* **110**(11), 113107 (2011).
38. V. D. Rodríguez, V. K. Tikhomirov, J. Méndez-Ramos, A. C. Yanes, and V. V. Moshchalkov, "Towards broad range and highly efficient down-conversion of solar spectrum by $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped nano-structured glass-ceramics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**(10), 1612–1617 (2010).
39. Q. Duan, F. Qin, Z. Zhang, and W. Cao, "Quantum cutting mechanism in $\text{NaYF}_4\text{:Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$," *Opt. Lett.* **37**(4), 521 (2012).
40. Q. Y. Zhang, C. H. Yang, Z. H. Jiang, and X. H. Ji, "Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in $\text{GdBO}_3\text{:Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanophosphors," *Appl. Phys. Lett.* **90**(6), 061914 (2007).
41. Q. Y. Zhang, G. F. Yang, and Z. H. Jiang, "Cooperative downconversion in $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{:RE}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (RE=Pr, Tb, and Tm)," *Appl. Phys. Lett.* **91**(5), 051903 (2007).
42. K. Deng, T. Gong, L. Hu, X. Wei, Y. Chen, and M. Yin, "Efficient near-infrared quantum cutting in $\text{NaYF}_4\text{:Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ for solar photovoltaics," *Opt. Express* **19**(3), 1749 (2011).
43. Y. Wang, C. Xu, C. Zheng, X. Wang, L. Gong, and L. Sun, " $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped Vernier phase $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ powders with efficient near-infrared quantum cutting, intense upconversion and downshifting from visible to mid-infrared," *Infrared Phys. Technol.* **104**, 103004 (2020).
44. P. Babu, I. R. Martín, V. Lavín, U. R. Rodríguez-Mendoza, H. J. Seo, K. V. Krishanaiah, and V. Venkatramu, "Quantum cutting and near-infrared emissions in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped transparent glass-ceramics," *J. Lumin.* **226**, 117424 (2020).
45. J.-M. Meijer, L. Aarts, B. M. van der Ende, T. J. H. Vlugt, and A. Meijerink, "Downconversion for solar cells in $\text{YF}_3\text{:Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$," *Phys. Rev. B* **81**(3), 035107

- (2010).
46. D. Chen, Y. Yu, H. Lin, P. Huang, Z. Shan, and Y. Wang, "Ultraviolet-blue to near-infrared downconversion of Nd³⁺-Yb³⁺ couple," *Opt. Lett.* **35**(2), 220 (2010).
 47. Q. Zhang, B. Zhu, Y. Zhuang, G. Chen, X. Liu, G. Zhang, J. Qiu, and D. Chen, "Quantum Cutting in Tm³⁺/Yb³⁺ -Codoped Lanthanum Aluminum Germanate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.* **93**(3), 654–657 (2010).
 48. F. Meinardi, Q. A. Akkerman, F. Bruni, S. Park, M. Mauri, Z. Dang, L. Manna, and S. Brovelli, "Doped Halide Perovskite Nanocrystals for Reabsorption-Free Luminescent Solar Concentrators," *ACS Energy Lett.* **2**(10), 2368–2377 (2017).
 49. C. S. Erickson, L. R. Bradshaw, S. McDowall, J. D. Gilbertson, D. R. Gamelin, and D. L. Patrick, "Zero-Reabsorption Doped-Nanocrystal Luminescent Solar Concentrators," *ACS Nano* **8**(4), 3461–3467 (2014).
 50. K. Wu, H. Li, and V. I. Klimov, "Tandem luminescent solar concentrators based on engineered quantum dots," *Nat. Photonics* **12**(2), 105–110 (2018).
 51. C. Ming, F. Song, L. An, and X. Ren, "Highly efficient quantum cutting in Yb/Pr-codoped NaY(WO₄)₂ crystal," *Curr. Appl. Phys.* **14**(8), 1028–1030 (2014).
 52. D. C. Yu, Q. J. Chen, H. H. Lin, Y. Z. Wang, and Q. Y. Zhang, "New insight into two-step near-infrared quantum cutting in Pr³⁺ singly doped oxyfluoride glass-ceramics," *Opt. Mater. Express* **6**(1), 197 (2016).
 53. X. P. Chen, X. Y. Huang, and Q. Y. Zhang, "Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in NaYF₄:Pr³⁺, Yb³⁺ phosphor," *J. Appl. Phys.* **106**(6), 063518 (2009).
 54. S. Heer, K. Kömpe, H.-U. Güdel, and M. Haase, "Highly Efficient Multicolour Upconversion Emission in Transparent Colloids of Lanthanide-Doped NaYF₄ Nanocrystals," *Adv. Mater.* **16**(23–24), 2102–2105 (2004).
 55. W. Zhu, D. Chen, L. Lei, J. Xu, and Y. Wang, "An active-core/active-shell structure with enhanced quantum-cutting luminescence in Pr–Yb co-doped monodisperse nanoparticles," *Nanoscale* **6**(18), 10500–10504 (2014).
 56. D. Zhou, R. Sun, W. Xu, N. Ding, D. Li, X. Chen, G. Pan, X. Bai, and H. Song, "Impact of Host Composition, Codoping, or Tridoping on Quantum-Cutting Emission of Ytterbium in Halide Perovskite Quantum Dots and Solar Cell Applications," *Nano Lett.* **19**(10), 6904–6913 (2019).
 57. L. Wang, P. Li, and Y. Li, "Down- and up-conversion luminescent nanorods," *Adv.*

- Mater. (2007).
58. H. X. Mai, Y. W. Zhang, R. Si, Z. G. Yan, L. D. Sun, L. P. You, and C. H. Yan, "High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical properties," *J. Am. Chem. Soc.* (2006).
 59. T. T. Y. Tan, *Rare Earth Nanotechnology* (2012).
 60. S. Ahmed and M. Ahsan, "Synthesis of Ca-hydroxyapatite Bioceramic from Egg Shell and its Characterization," *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* (1970).
 61. J. Zhou, Z. Wu, Z. Zhang, W. Liu, and H. Dang, "Study on an antiwear and extreme pressure additive of surface coated LaF₃ nanoparticles in liquid paraffin," *Wear* **249**(5–6), 333–337 (2001).
 62. J. W. Stouwdam, G. A. Hebbink, J. Huskens, and F. C. J. M. van Veggel, "Lanthanide-Doped Nanoparticles with Excellent Luminescent Properties in Organic Media," *Chem. Mater.* **15**(24), 4604–4616 (2003).
 63. J. W. Stouwdam and F. C. J. M. van Veggel, "Near-infrared Emission of Redispersible Er³⁺, Nd³⁺, and Ho³⁺ Doped LaF₃ Nanoparticles," *Nano Lett.* **2**(7), 733–737 (2002).
 64. T. O. SALES, "OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE NANOFLUORETOS (CaF₂, SrF₂, LaF₃, NaYF₄ e SrYF₅) E APLICAÇÕES EM NANOTERMOMETRIA ÓPTICA.," UFAL (2019).
 65. W. S. Silva, A. C. A. Silva, U. Rocha, N. O. Dantas, W. F. Silva, and C. Jacinto, "Nd³⁺ doped TiO₂ nanocrystals as self-referenced optical nanothermometer operating within the biological windows," *Sensors Actuators A Phys.* **317**, 112445 (2021).
 66. H. Lin, D. Chen, Y. Yu, A. Yang, and Y. Wang, "Near-infrared quantum cutting in Ho³⁺/Yb³⁺ codoped nanostructured glass ceramic," *Opt. Lett.* **36**(6), 876 (2011).
 67. D. C. Yu, X. Y. Huang, S. Ye, Q. Y. Zhang, and J. Wang, "A sequential two-step near-infrared quantum splitting in Ho³⁺ singly doped NaYF₄," *AIP Adv.* **1**(4), 042161 (2011).
 68. L. Guo, Y. Wang, J. Zhang, Y. Wang, and P. Dong, "Near-infrared quantum cutting in Ho³⁺, Yb³⁺-codoped BaGdF₅ nanoparticles via first- and second-order energy transfers," *Nanoscale Res. Lett.* **7**(1), 636 (2012).
 69. E. De la Rosa, P. Salas, H. Desirena, C. Angeles, and R. A. Rodríguez, "Strong green upconversion emission in ZrO₂:Yb³⁺–Ho³⁺ nanocrystals," *Appl. Phys.*

- Lett. **87**(24), 241912 (2005).
70. C. Jacinto, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, T. Catunda, and M. J. V. Bell, "Thermal lens study of the OH- influence on the fluorescence efficiency of Yb³⁺-doped phosphate glasses," *Appl. Phys. Lett.* **86**(7), 071911 (2005).
 71. F. Cornacchia, A. Di Lieto, M. Tonelli, A. Richter, E. Heumann, and G. Huber, "Efficient visible laser emission of GaN laser diode pumped Pr-doped fluoride scheelite crystals," *Opt. Express* **16**(20), 15932 (2008).
 72. D. Serrano, A. Braud, J.-L. Doualan, P. Camy, and R. Moncorgé, "Highly efficient energy transfer in Pr³⁺, Yb³⁺ codoped CaF₂ for luminescent solar converters," *J. Opt. Soc. Am. B* **28**(7), 1760 (2011).
 73. A. A. Andrade, V. Pilla, S. A. Lourenço, A. C. A. Silva, and N. O. Dantas, "Fluorescence quantum efficiency dependent on the concentration of Nd³⁺ doped phosphate glass," *Chem. Phys. Lett.* **547**, 38–41 (2012).
 74. *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Revised and Expanded* (2001).
 75. A. J. Wojtowicz, *Physics of Solid-State Laser Materials* (1991), **80**(2).
 76. M. J. Weber, *Handbook of Lasers* (2019).
 77. W. J. Miniscalco, *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers: Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses*. (Marcel Dekker, 1993).
 78. P. Singh, P. K. Shahi, S. K. Singh, and S. B. Rai, "Photoluminescence, upconversion and quantum-cutting emission in Tm/Tb/Pr and Yb co-doped oxide phosphor: A comparative study," *J. Alloys Compd.* **681**, 477–485 (2016).
 79. H. Luo, S. Zhang, Z. Mu, F. Wu, Z. Nie, D. Zhu, X. Feng, and Q. Zhang, "Near-infrared quantum cutting via energy transfer in Bi³⁺, Yb³⁺ co-doped Lu₂GeO₅ down-converting phosphor," *J. Alloys Compd.* **784**, 611–619 (2019).
 80. D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang, and F. Weng, "Near-infrared quantum cutting in transparent nanostructured glass ceramics," *Opt. Lett.* **33**(16), 1884 (2008).
 81. W. C. Muscelli, F. T. Aquino, S. J. L. Ribeiro, and R. R. Gonçalves, "Near Infrared Emission at 1000 nm from Nanostructured Pr³⁺/Yb³⁺ Co-doped SiO₂-Nb₂O₅ for Solar Cell Application," *J. Braz. Chem. Soc.* (2015).
 82. L. Aarts, B. M. van der Ende, and A. Meijerink, "Downconversion for solar cells in NaYF₄:Er,Yb," *J. Appl. Phys.* **106**(2), 023522 (2009).
 83. D.-Y. Shi, S. Lin, X. Zhao, A. Feng, and Q. Xu, "Near-infrared quantum cutting in Tm³⁺/Yb³⁺-doped phosphate glasses," *Results Phys.* **19**, 103411 (2020).
 84. L. Guo, Y. Wang, W. Zeng, L. Zhao, and L. Han, "Band structure and near infrared

- quantum cutting investigation of GdF₃:Yb³⁺, Ln³⁺ (Ln = Ho, Tm, Er, Pr, Tb) nanoparticles," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**(34), 14295 (2013).
85. S. Ye, B. Zhu, Y. X. Zhuang, X. F. Liu, J. Luo, L. Wang, and J. R. Qiu, "Spectral modification and quantum cutting in RE 3+ -Yb³⁺ (R=Pr, Tm, and Tb) codoped transparent glass-ceramics containing CaF₂ nanocrystals," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **1**, 012008 (2009).
 86. A. S. Gouveia-Neto, M. V.D. Vermelho, E. A. Gouveia, L. A. Bueno, and C. Jacinto, "1.319 μ m excited intense 800 nm frequency upconversion emission in Tm³⁺-doped fluorogermanate glass," *Appl. Phys. Lett.* **107**(21), 1–5 (2015).
 87. A. F. Pereira, K. U. Kumar, W. F. Silva, W. Q. Santos, D. Jaque, and C. Jacinto, "Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped NaNbO₃ nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers," *Sensors Actuators, B Chem.* **213**, 65–71 (2015).
 88. A. Bednarkiewicz, L. Marciniak, L. D. Carlos, and D. Jaque, "Standardizing luminescence nanothermometry for biomedical applications," *Nanoscale* **12**(27), 14405–14421 (2020).
 89. Y. Tai, X. Li, and B. Pan, "Efficient near-infrared down conversion in Nd³⁺-Yb³⁺ co-doped transparent nanostructured glass ceramics for photovoltaic application," *J. Lumin.* **195**, 102–108 (2018).
 90. M. L. Debasu, H. Oliveira, J. Rocha, and L. D. Carlos, "Colloidal (Gd_{0.98}Nd_{0.02})₂O₃ nanothermometers operating in a cell culture medium within the first and second biological windows," *J. Rare Earths* **38**(5), 483–491 (2020).
 91. J. W. Stouwdam and F. C. J. M. van Veggel, "Near-infrared Emission of Redispersible Er³⁺, Nd³⁺, and Ho³⁺ Doped LaF₃ Nanoparticles," *Nano Lett.* **2**(7), 733–737 (2002).