

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

JAMERSON FONSECA DE SOUSA

**GERAÇÃO DE LUZ VISÍVEL E ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM  
VIDROS  $\text{TeO}_2\text{:ZnO}$  DOPADOS E CO-DOPADOS COM  $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  E  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$**

Maceió - AL  
2023

JAMERSON FONSECA DE SOUSA

**GERAÇÃO DE LUZ VISÍVEL E ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM  
VIDROS  $\text{TeO}_2:\text{ZnO}$  DOPADOS E CO-DOPADOS COM  $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  E  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

Maceió - AL  
2023

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

S725g Sousa, Jamerson Fonseca de.

Geração de luz visível e estudo da transferência de energia em vidros  
TeO<sub>2</sub>: ZnO dopados e co-dopados com Dy<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> / Jamerson  
Fonseca de Sousa. – 2023.  
[113] f. : il. color.

Orientador: Artur da Silva Gouveia Neto.  
Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas.  
Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 91-98.  
Anexos: f. [99]-[113].

1. Íons terras-raras. 2. Transferência de energia. 3. Vidros. 4.  
Luminescência. I. Título.

CDU: 535.37



**Universidade Federal de Alagoas**

**Instituto de Física**

Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões  
Cidade Universitária  
Tabuleiro dos Martins  
57072-970 Maceió - AL. Brasil  
FONE : (82) 3214-1423

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE**

**TESE DE DOUTORADO**

**“GERAÇÃO DE LUZ VISÍVEL E ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM VIDROS TeO<sub>2</sub>:ZnO DOPADOS E CO-DOPADOS COM Dy<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> E Eu<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>”**

**por**

**Jamerson Fonseca de Sousa**

A Banca Examinadora composta pelos professores Artur da Silva Gouveia Neto (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Maria Tereza de Araujo, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Francisco de Assis Martins Gomes Rego Filho, do Instituto Federal de Alagoas; Luciano Avallone Bueno, Universidade Federal do ABC e Ernande Barbosa da Costa, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, consideram o candidato **aprovado com conceito “ A ”**.

Maceió, 24 de março de 2023.

Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Tereza de Araujo

Prof. Dr. Francisco de Assis Martins Gomes Rego Filho

Prof. Dr. Luciano Avallone Bueno

Prof. Dr. Ernande Barbosa da Costa

## **AGRADECIMENTOS**

A mim, por ter tido forças para suportar e superar todas as dificuldades deste processo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por todo o suporte financeiro durante meu programa de doutorado.

Ao meu orientador, Professor Dr. Artur da Silva Gouveia Neto, pela valiosa orientação e experiências compartilhadas.

Ao professor Dr. Francisco Rego Filho por toda a sua colaboração e parceria.

A toda a minha Família que sempre esteve na torcida pela conclusão de mais esta etapa. Em especial e com muito carinho, minha mãe, Maria Laide, que sempre me deu apoio e incentivo.

A todos que fazem parte do Instituto de Física e do programa de Pós-graduação em Física (IF-UFAL).

A todos os que aqui não foram citados, mas que acreditaram em mim e de alguma forma tiveram sua parcela de contribuição para a conclusão desta etapa.

Meu muito obrigado!

Jamerson Fonseca de Sousa

## RESUMO

Neste trabalho, realizamos o estudo espectroscópico do vidro à base dos óxidos de Telúrio e Zinco ( $x\text{TeO}_2:y\text{ZnO}$ ) dopado e co-dopado com os íons  $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  sob excitação na faixa do UV e azul. As análises desta investigação fundamentaram-se em medidas de absorção e excitação óptica, luminescência e luminescência resolvida no tempo e em parâmetros da eficiência de transferência de energia. Os resultados mostraram que sob excitação UV/azul, os sistemas co-dopados geram bandas de emissões bem definidas na região visível, e o comportamento da intensidade de emissão em função da concentração do co-dopante indicou a presença de mecanismos de transferência de energia  $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , que posteriormente foram confirmados por medidas de tempo de vida. As análises das eficiências de transferência de energia indicaram que as transferências segundo os mecanismos  $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  são mais eficientes e, portanto, têm uma maior probabilidade de ocorrer. Observou-se também que as emissões são sensíveis aos comprimentos de onda de excitação utilizados, e além disso, estas excitações são responsáveis por alterar a relação sensibilizador/ativador no processo de transferência de energia, mostrando, portanto, que o perfil espectral das emissões é uma função não somente da concentração dos íons, mas também da excitação empregada e conseqüentemente da transferência de energia. Os resultados aqui apresentados podem impactar estudos que explorem as propriedades ópticas de dispositivos baseados na luz emitida pelos pares de íons  $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ .

**Palavras-chave:** Terras – Raras. Vidros. Luminescência. Transferência de Energia.

## ABSTRACT

In this work, we carried out a spectroscopic study of glass based on Tellurium and Zinc oxides ( $x\text{TeO}_2:y\text{ZnO}$ ), doped and co-doped with  $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  ions, under UV and blue excitation. The analysis of this investigation was based on of optical absorption and excitation, luminescence, time-resolved luminescence measurements and energy transfer efficiency parameters. The results show that under UV/blue excitation the co-doped systems generate well-defined emission bands in the visible region, and the behavior of the emission intensity as a function of the co-dopant concentration indicated the presence of energy transfer mechanisms  $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , which were later confirmed by lifetime measurements. The analysis of energy transfer efficiencies indicated that transfers according to  $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$   $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  mechanisms are more efficient and, therefore, are more likely to occur. It was also observed that the emissions are sensitive to the employed excitation wavelengths, and furthermore, these excitations are responsible for altering the sensitizer/activator relationship during the energy transfer process, showing, therefore, that the spectral profile of the emissions is a function not only of the ion concentration, but also of the excitation wavelength used and consequently of the energy transfer. The results presented here may impact studies that explore the optical properties of devices based on the light emitted by  $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  ion pairs.

**Key-Word:** Rare – Earth. Glasses. Luminescence. Energy Transfer.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Tabela periódica com destaque para os íons Terras – Raras.....	17
<b>Figura 2.2</b> - Distribuição radial de cargas para os íons $Gd^{3+}$ .....	20
<b>Figura 2.3</b> - Diagrama esquemático do desdobramento da camada 4f.....	26
<b>Figura 2.4</b> - Diagrama esquemático dos níveis de energia dos elétrons 4f dos íons $Ln^{3+}$ .....	27
<b>Figura 2.5</b> - Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon $Dy^{3+}$ .....	28
<b>Figura 2.6</b> - Diagrama de cromaticidade para diferentes valores de concentração do íon $Dy^{3+}$ excitado por diferentes comprimentos de onda.....	29
<b>Figura 2.7</b> - Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon $Pr^{3+}$ .....	30
<b>Figura 2.8</b> - Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon $Pr^{3+}$ na região do IR. ....	31
<b>Figura 2.9</b> - Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon $Eu^{3+}$ .....	32
<b>Figura 2.10</b> - Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon $Ho^{3+}$ .....	34
<b>Figura 2.11</b> - Diagrama esquemático dos mecanismos de transferência de energia (TE) entre os íons sensibilizador (S) e ativador (A): (a) TE não-radiativa ressonante, (b) TE radiativa ressonante, (c) TE não-radiativa assistida por fônons.....	35
<b>Figura 2.12</b> - Diagrama esquemático do mecanismo de transferência de energia (TE) por relaxação cruzada entre íons idênticos $S = A$ .....	37
<b>Figura 2.13</b> - Sobreposição dos espectros de emissão do íon sensibilizador (S) e de absorção do ativador (A).....	39
<b>Figura 2.14</b> - Representação esquemática bidimensional do (a) arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição $A_2O_3$ e (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica evidenciado a ausência de simetria e periodicidade estrutural.....	41
<b>Figura 2.15</b> - Diagrama da variação de volume em função da temperatura para a solidificação de matérias cristalinos e vítreos. $T_g$ é temperatura de transição vítrea e $T_f$ é a temperatura de fusão para o cristalização.....	42
<b>Figura 3.1</b> - Espectrofotômetro Perkin – Elmer Lambda 1050 UV/Vis/IR.....	47



<b>Figura 3.2</b> - Diagrama esquemático indicando os componentes básicos de um espectrofotômetro e seu princípio de funcionamento. ....	48
<b>Figura 3.3</b> - Espectros de absorbância das amostras vítreas dopadas com os íons de (a): $Dy^{3+}$ , (b): $Pr^{3+}$ , (c): $Eu^{3+}$ e (d): $Ho^{3+}$ . ....	49
<b>Figura 3.4</b> - Espectro de excitação para o íon $Eu^{3+}$ medido no intervalo de varredura de 350 nm a 500 nm para a sua emissão em 619 nm. ....	50
<b>Figura 3.5</b> - Espectrofluorímetro Horiba NanoLog. ....	50
<b>Figura 3.6</b> - Diagrama esquemático indicando os principais elementos e princípio de funcionamento do espectrofluorímetro. ....	51
<b>Figura 3.7</b> - Espectro de emissão para o íon $Eu^{3+}$ medido no intervalo de comprimento de onda de 500 nm a 750 nm com excitação fixa em 394 nm. ....	52
<b>Figura 4.1</b> - Espectros de absorção da matriz vítrea $60TeO_2:40ZnO$ : (a) monodopada com íons de $Dy^{3+}$ , (b) monodopada com íons $Pr^{3+}$ e (c) co-dopada com íons de $Dy^{3+}/Pr^{3+}$ . ....	60
<b>Figura 4.2</b> - Espectros de excitação da matriz vítrea $60TeO_2:40ZnO$ monodopada com íons de $Dy^{3+}$ (linha preta) e $Pr^{3+}$ (linha vermelha) para as emissões em 574 nm e 644 nm, respectivamente. ....	61
<b>Figura 4.3</b> - Espectros de luminescência da matriz vítrea $60TeO_2:40ZnO$ monodopada com íons de $Dy^{3+}$ (linha preta) e $Pr^{3+}$ (linha vermelha) sob excitação em 388 nm e 450 nm, respectivamente. ....	63
<b>Figura 4.4</b> - Espectros de luminescência da matriz vítrea $60TeO_2:40ZnO$ co-dopado com íons de $0.50Dy^{3+}/xPr^{3+}$ sob excitação a 388 nm. ....	64
<b>Figura 4.5</b> - Espectros de luminescência da matriz vítrea $60TeO_2:40ZnO$ co-dopada com íons de $0.50 Pr^{3+}/xDy^{3+}$ sob excitação a 437 nm. ....	66
<b>Figura 4.6</b> - Diagrama simplificado de níveis de energia mostrando as emissões e decaimentos observados quando íons de $Dy^{3+}$ são bombeados a 388 nm, originando o mecanismo de TE1, e quando íons $Pr^{3+}$ são bombeados a 437 nm, originando o mecanismo TE2. ....	67
<b>Figura 4.7</b> - Curvas de decaimentos do tempo de vida médio do nível $^3P_0$ dos íons de $Pr^{3+}$ em função da concentração de íons $Dy^{3+}$ ( $0.50Pr^{3+}/xDy^{3+}$ ). ....	70
<b>Figura 4.8</b> - Curvas de decaimentos do tempo de vida médio do nível $^3P_0$ dos íons de $Pr^{3+}$ em função da concentração de íons $Dy^{3+}$ ( $0.50Pr^{3+}/xDy^{3+}$ ). ....	70

<b>Figura 4.9</b> - Representação da Eficiência de Transferência de Energia ( $\eta_{TE}$ ) em função da concentração dos íons ativadores. ....	71
<b>Figura 4.10</b> - Sobreposição do espectro de emissão do íon sensibilizador (S) com o espectro de excitação do íon ativador (A) quando: (a) S = Dy <sup>3+</sup> e A = Pr <sup>3+</sup> (TE1) e (b) S = Pr <sup>3+</sup> e A = Dy <sup>3+</sup> (TE2). ....	72
<b>Figura 5.1</b> - Espectros de absorção da matriz vítrea 60TeO <sub>2</sub> :40ZnO: (a) monodopada com íons de Eu <sup>3+</sup> , (b) monodopada com íons Ho <sup>3+</sup> e (c) co-dopada com íons de Eu <sup>3+</sup> /Ho <sup>3+</sup> . ....	76
<b>Figura 5.2</b> - Espectros de excitação da matriz vítrea 60TeO <sub>2</sub> :40ZnO monodopada com íons de Eu <sup>3+</sup> (linha vermelha) e Ho <sup>3+</sup> (linha azul) para as emissões em 552 nm e 619 nm, respectivamente. ....	77
<b>Figura 5.3</b> - Espectros de luminescência da matriz vítrea 60TeO <sub>2</sub> :40ZnO monodopada com íons de Eu <sup>3+</sup> (linha vermelha) e Ho <sup>3+</sup> (linha azul) sob excitação em 394 nm e 451 nm, respectivamente. ....	78
<b>Figura 5.4</b> - Espectros de luminescência da matriz vítrea 60TeO <sub>2</sub> :40ZnO co-dopada com íons de 0.75Eu <sup>3+</sup> /xHo <sup>3+</sup> sob excitação a 394 nm. A inserção destaca o aumento na intensidade de emissão dos íons de Ho <sup>3+</sup> em 552 nm devido a possível TE. ....	79
<b>Figura 5.5</b> - Ajuste gaussiano das bandas de emissões da região de 530 nm a 570 nm da matriz vítrea 60TeO <sub>2</sub> :40ZnO co-dopada com íons de 0.75Eu <sup>3+</sup> /xHo <sup>3+</sup> . ....	80
<b>Figura 5.6</b> - Razão entre as intensidades de emissão dos íons ativadores (Ho <sup>3+</sup> ) e dos íons sensibilizadores (Eu <sup>3+</sup> ). ....	81
<b>Figura 5.7</b> - Espectros de luminescência da matriz vítrea 60TeO <sub>2</sub> :40ZnO co-dopada com íons de 0.75Ho <sup>3+</sup> /xEu <sup>3+</sup> sob excitação a 438 nm. A inserção destaca o aumento na intensidade de emissão dos íons de Eu <sup>3+</sup> em 619 nm devido a possível TE. ....	82
<b>Figura 5.8</b> - Razão entre as intensidades de emissão dos íons ativadores (Eu <sup>3+</sup> ) e dos íons sensibilizadores (Ho <sup>3+</sup> ). ....	83
<b>Figura 5.9</b> - Diagrama simplificado dos níveis de energia dos íons de Eu <sup>3+</sup> e Ho <sup>3+</sup> mostrando as emissões observadas quando excitados a 394 nm onde é proposto o mecanismo TE3. ....	84
<b>Figura 5.10</b> - Diagrama simplificado dos níveis de energia dos íons de Eu <sup>3+</sup> e Ho <sup>3+</sup> mostrando as emissões observadas quando excitados a 438 nm onde é proposto o mecanismo TE4. ....	85

<b>Figura 5.11</b> - Curvas de decaimentos do tempo de vida médio do nível $^5D_0$ dos íons de $\text{Eu}^{3+}$ em função da concentração de íons $\text{Ho}^{3+}$ ( $0.75\text{Eu}^{3+} / x\text{Ho}^{3+}$ ).....	86
<b>Figura 5.12</b> - Curvas de decaimentos do tempo de vida médio dos níveis $^4S_2$ e $^5F_4$ dos íons de $\text{Ho}^{3+}$ em função da concentração de íons $\text{Eu}^{3+}$ ( $0.75\text{Ho}^{3+}/x\text{Eu}^{3+}$ ).....	87
<b>Figura 5.13</b> - Representação da Eficiência de Transferência de Energia ( $\eta_{TE}$ ) em função da concentração do íon ativador. ....	88

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 2.1** - Número atômico, configurações eletrônicas para o estado neutro e triplamente ionizado, estados de oxidação e raio iônico dos lantanídeos. .... 19

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	17
2.1 Íons Terras – Raras .....	17
2.2 Níveis de energia para os íons TRs <sup>3+</sup> .....	22
2.3 O íon de Disprósio (Dy <sup>3+</sup> ) .....	28
2.4 O íon de Praseodímio (Pr <sup>3+</sup> ) .....	30
2.5 O íon de Európio (Eu <sup>3+</sup> ) .....	32
2.6 O íon de Hólmio (Ho <sup>3+</sup> ) .....	33
2.7 Transferência de energia .....	34
2.8 Vidros .....	40
2.9 Vidros à base de Telúrio e Zinco: TeO <sub>2</sub> :ZnO .....	43
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	45
3.1 Absorção óptica .....	45
3.2 Excitação óptica .....	49
3.3 Luminescência .....	52
3.4 Luminescência resolvida no tempo .....	53
<b>4. GERAÇÃO DE LUZ VISÍVEL E TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM VIDROS TeO<sub>2</sub>:ZnO DOPADOS COM Dy<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup></b> .....	58
4.1 Introdução .....	58
4.2 Resultados e discussões .....	59
4.2.1 Espectros de absorção e excitação óptica .....	59
4.2.2 Espectros de luminescência .....	62
4.2.3 Espectroscopia resolvida no tempo .....	69
4.3 Conclusões .....	73

<b>5. GERAÇÃO DE LUZ VISÍVEL E TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM VIDROS</b>	
<b>TeO<sub>2</sub>:ZnO DOPADOS COM Eu<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup></b> .....	74
5.1 Introdução .....	74
5.2 Resultados e discussões.....	75
5.2.1 Espectros de absorção e excitação óptica.....	75
5.2.2 Espectros de luminescência .....	78
5.2.3 Espectroscopia resolvida no tempo .....	86
5.3 Conclusões .....	89
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	90
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	92
<b>ANEXOS: Artigos publicados</b> .....	100

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

Os elementos Terras – Raras (TRs), devido às suas propriedades ópticas e magnéticas, têm desempenhado um papel importante no aprimoramento e desenvolvimento de novas tecnologias [1,2]. A exploração de suas propriedades possibilitou uma grande variedade de aplicações, contudo, alguns avanços importantes empregando tais elementos, têm se destacado, particularmente, no campo de materiais ópticos – no desenvolvimento de dispositivos fotônicos – onde é desejado o desempenho de absorção e emissão de radiação [2].

Visando o desenvolvimento desses dispositivos, TRs inseridos em cristais e vidros [3,4,5] cerâmicas [4] e em pós [3] têm sido amplamente estudados. Dentre esses hospedeiros, os vidros, devido às suas propriedades termo-ópticas, são conhecidos por serem materiais pertinentes e, portanto, candidatos promissores para o desenvolvimento de tais dispositivos [3, 6-8]. Entre as principais vantagens dos vidros, destacam-se; (1) a sua versatilidade, que permite sua produção em vários formatos e tamanhos; (2) a possibilidade de obter espectros ópticos de absorção e emissão (dos elementos opticamente ativos que são inseridos) com bandas espectrais mais largas [3]; (3) boa estabilidade mecânica e térmica e um baixo custo de produção [8]. Além disso, vidros dopados com TRs são importantes para aplicações laser na região do infravermelho médio (2 – 5  $\mu\text{m}$ ) [9], dispositivos de exibição em cores (“Displays”) [10], fontes de iluminação no estado sólido (LEDs) [11], materiais conversores de radiação do infravermelho para o visível [12], amplificadores de fibra óptica [13], guias de ondas ópticos [14], sensoriamento remoto – LIDA (“light detection and ranging”) [15], termometria óptica [16], dentre outros.

No campo da óptica, o grande potencial de aplicação com TRs, especialmente sob a forma de íon trivalente (TRs<sup>3+</sup>), é decorrente de sua configuração eletrônica, que lhes atribuem características únicas, dentre elas, temos, por exemplo: (1) transições eletrônicas espectralmente estreitas e relativamente insensíveis ao material hospedeiro; (2) um grande número de linhas de emissão e absorção de

radiação na faixa do Ultravioleta (UV), Visível (Vis) e Infravermelho (IR); (3) bem como estados excitados com tempos de vida relativamente longos [3]. Junto a isso, quando mais de uma espécie de TRs é incorporado em um mesmo hospedeiro, há a possibilidade de interação entre eles por meio de processos de transferência de energia. Tais processos são de grande importância, uma vez que eles podem contribuir significativamente para a otimização das propriedades ópticas de um sistema [3]. Assim, no estudo de hospedeiros sólidos incorporando mais de uma espécie de TRs, a possibilidade de transferência de energia pode oferecer propriedades espectroscópicas interessantes e análise e determinação dos possíveis mecanismos e rotas dessa transferência de energia são importantes para aplicação em dispositivos.

Dentro desse contexto, realizamos o estudo espectroscópico do vidro à base dos óxidos de Telúrio e Zinco ( $x\text{TeO}_2:y\text{ZnO}$ ) dopado e co-dopado com os íons trivalentes de Disprósio ( $\text{Dy}^{3+}$ ), Praseodímio ( $\text{Pr}^{3+}$ ), Európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e Hólmio ( $\text{Ho}^{3+}$ ) sob excitação na faixa do UV e Azul. Proposta recentemente, a matriz de vidro  $x\text{TeO}_2:y\text{ZnO}$  com diferentes proporções de óxidos formadores ( $x,y$ ) tem se mostrado uma alternativa interessante para incorporar diferentes pares de íons TRs. Dentre suas propriedades temos que, devido à sua energia máxima de fônon relativamente baixa ( $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ ), ela possibilita luminescência com alto rendimento quântico dos íons dopantes [17,18].

Estudos anteriores com vidros dopados separadamente com os íons de  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  têm mostrado que tais íons apresentam características promissoras para a produção de diferentes tipos de dispositivos emissores de luz [11,19-23]. Em relação ao sistema co-dopado, apenas alguns estudos exploraram suas propriedades ópticas. A exemplo disso, vidros co-dopados com  $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  foram estudados para aplicações em fósforos emissores de luz branca [7,24] e na região do infravermelho médio [25,26]. Contudo, os aspectos qualitativos da eficiência da transferência de energia entre estes íons foram pouco discutidos.

Similarmente, as propriedades ópticas de hospedeiros sólidos co-dopados com os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  também têm sido pouco exploradas. Alguns estudos investigaram este sistema para aplicação em material emissor de luz branca sintonizável [27], lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão e diodos emissores de luz [28]. Além disso, alguns estudos relataram a existência da transferência de



energia na forma  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  [27,29-31], enquanto outros, recentemente, mostraram, por meio de um processo de conversão ascendente de frequência, evidências dessa transferência de energia através do mecanismo  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  [32]. Há também alguns estudos do sistema tri-dopado  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  envolvendo conversão ascendente de frequência, onde é relatado a transferência de energia por meio do mecanismo  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  [33-35]. Acredita-se que em cada um desses estudos ficou evidenciado um único mecanismo de transferência de energia, e até onde se sabe, nenhum estudo foi desenvolvido para investigar um mecanismo de transferência de energia bi-direcional ( $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ) em um mesmo hospedeiro sólido.

Assim, neste trabalho buscou-se explorar as propriedades ópticas e dinâmicas dos mecanismos de transferência de energia entre os íons  $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  como dopantes do vidro  $x\text{TeO}_2:y\text{ZnO}$ . Além de propor o estudo espectroscópico destes íons em um hospedeiro distinto dos que se têm observado na literatura, foi possível fornecer uma discussão quanti/qualitativa para a transferência de energia entre os íons  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$ , bem como detectar um mecanismo de transferência de energia bi-direcional entre os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  e demonstrar a transferência de energia  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  por meio de um processo de conversão descendente de frequência, o que ainda não tinha sido observado na literatura.

Para uma melhor apresentação, análise e discussão dos resultados, este trabalho foi dividido em seis capítulos. Neste primeiro capítulo, enfatizou-se o importante papel dos íons TRs inseridos em hospedeiros sólidos (especialmente em vidros) para o aprimoramento e desenvolvimento de novas tecnologias fotônicas, onde os vários exemplos de aplicações que foram citados refletem a grande importância do estudo das propriedades ópticas do sistema formado por íons TRs - matriz hospedeira, e justificam a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais para aplicação. O segundo capítulo apresenta informações gerais dos elementos TRs e uma revisão teórica dos fenômenos que foram estudados neste trabalho. No terceiro capítulo é discutido os métodos e os fundamentos das técnicas espectroscópicas empregadas no processo de caracterização dos sistemas sob investigação. No quarto e quinto capítulo são apresentados e discutidos todos os resultados experimentais para o sistema constituído, respectivamente, pelo par de íons  $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ . E, por fim, o sexto capítulo é dedicado às conclusões gerais deste estudo.

## CAPÍTULO II

### 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é discutido a fundamentação teórica essencial para o desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, serão apresentadas as propriedades gerais e características espectroscópicas dos íons TRs, onde é dado destaque aos íons de  $Dy^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  e  $Ho^{3+}$ . Em seguida, discutiremos os princípios fundamentais do processo de transferência de energia e a respeito dos vidros, em especial, sobre o vidro à base dos óxidos de Telúrio e Zinco, bem como sua composição e características.

#### 2.1 Íons Terras – Raras (TRs)

O grupo de elementos denominado de TRs é constituído pelos átomos que seguem a série dos Lantanídeos [do Lantânio (La) ao Lutécio (Lu)] junto aos átomos de Escândio (Sc) e Ítrio (Y) [2, 36-39], presentes no grupo 3B da tabela periódica, conforme indicado na figura 2.1. A denominação “Terras – Raras” foi dada a esse grupo de elementos por razões históricas, atribuída, principalmente, a dificuldade para à sua extração, mas que, no entanto, são elementos relativamente abundantes na natureza [2,37-39].

**Figura 2.1** - Tabela periódica com destaque para os íons Terras – Raras.

Sc	La	Ce	Pr	Nd	Pr	Sm	Eu	Gd
Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	Ln							

Fonte: Autor, 2023.

As propriedades dos TRs derivam de sua configuração eletrônica. No estado fundamental, os átomos de Sc e Y apresentam, respectivamente, a configuração eletrônica na forma  $[\text{Ar}] 3d^1, 4s^2$  e  $[\text{Kr}] 4d^1, 5s^2$ . Para os Lantanídeos (Ln) a configuração eletrônica no estado fundamental (em ordem energética) é do tipo  $[\text{Xe}] 4f^N, 6s^2, 5d^x$ , sendo que  $0 \leq N \leq 14$  e temos  $x = 1$  para os átomos de Lantânio (La), Cério (Ce), Gadolínio (Gd) e Lutécio (Lu) e  $x = 0$  para os demais átomos que compõem a série lantanídica [2, 36-40]. Aqui, [Ar], [Kr] e [Xe] são, respectivamente, as configurações eletrônicas dos gases Argônio<sup>1</sup>, Criptônio<sup>2</sup> e Xenônio<sup>3</sup>.

Em um sentido mais restrito, pode-se observar na literatura que o termo TRs tem sido empregado com mais frequência como sinônimo dos Ln, separando-os, assim, dos átomos de Sc e Y. Essa separação pode ser conveniente quando o interesse principal de estudo dos TRs, especialmente sob a forma de íons trivalentes, são suas propriedades físicas (espectroscópica e magnética) decorrentes da ocupação de elétrons no orbital 4f, sendo, portanto, esta característica ausente nos íons de Sc e Y. A tabela 2.1 sumariza as características gerais dos Ln. Ela indica o número atômico Z, as configurações eletrônicas para os estados neutro e trivalente, bem como os estados de oxidação que os Ln podem assumir e seus raios iônicos.

Em uma primeira observação, nota-se na tabela 2.1 que os Ln são caracterizados pelo preenchimento gradativo de elétrons na camada 4f, sendo f o subnível mais energético da distribuição eletrônica. É possível verificar também que os Ln podem ser encontrados sob a forma de íons, nos estados de oxidação bivalente ( $\text{Ln}^{2+}$ ), trivalente ( $\text{Ln}^{3+}$ ) e tetravalente ( $\text{Ln}^{4+}$ ). No entanto, o estado de oxidação mais comum e assumido pela grande maioria dos Ln, além de ser o mais estável termodinamicamente, é o estado de oxidação  $\text{Ln}^{3+}$  [2,38]. Em pesquisas na matéria condensada e quando aplicados em dispositivos ópticos, em sua grande maioria, é neste estado de oxidação que os Ln são geralmente empregados [2], e é por tal motivo que aqui as discussões se restringem aos  $\text{Ln}^{3+}$ .

---

<sup>1</sup>  $[\text{Ar}] = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$

<sup>2</sup>  $[\text{Kr}] = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6$

<sup>3</sup>  $[\text{Xe}] = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6$

**Tabela 2.1** - Número atômico, configurações eletrônicas para o estado neutro e triplamente ionizado, estados de oxidação e raio iônico dos lantanídeos.

Elemento	Número atômico (Z)	Configuração eletrônica neutra	Configuração eletrônica trivalente	Estados de Oxidação	Raio iônico (ppm)
Lantânio (La)	57	[Xe]4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>	3+	103
Cério (Ce)	58	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>	3+,4+	101
Praseodímio (Pr)	59	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>	3+,4+	99
Neodímio (Nd)	60	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>	2+,3+,4+	98
Promécio (Pm)	61	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>	3+	97
Samário (Sm)	62	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>	2+,3+	96
Európio (Eu)	63	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>	2+,3+	95
Gadolínio (Gd)	64	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>	3+	94
Térbio (Tb)	65	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>	3+,4+	92
Disprósio (Dy)	66	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>	3+,4+	91
Hólmio (Ho)	67	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>	3+	90
Érbio (Er)	68	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>	3+	89
Túlio (Tm)	69	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>	2+,3+	88
Ítérbio (Yb)	70	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>	2+,3+	87
Lutécio (Lu)	71	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>	3+	86

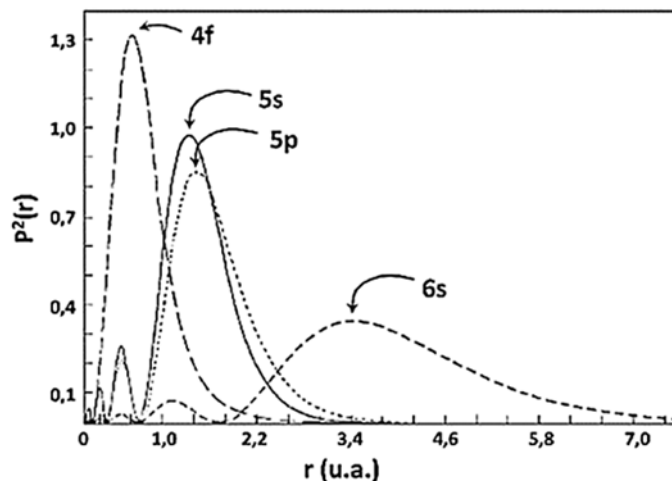
**Fonte:** Adaptado das ref. [36,40].

A predominância para a formação de íons Ln<sup>3+</sup> pode ser facilmente visualizada a partir da configuração eletrônica [Xe] 4f<sup>N</sup>, 6s<sup>2</sup>, 5d<sup>x</sup>. Para o caso de x = 1, o estado trivalente é alcançado com a remoção dos dois elétrons da camada 6s e mais um da camada 5d. Para x = 0, a formação da tripla ionização requer a perda dos dois elétrons da camada 6s e mais um da camada 4f<sup>N</sup>, originando, assim, íons com a configuração eletrônica [Xe]4f<sup>(N-1)</sup> [2,36-38]. Vale mencionar uma outra característica importante dos Ln<sup>3+</sup>, o fenômeno denominado de “*contração lantanídea*”, que consiste na contínua diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico Z (veja a tabela 2.1). Isso ocorre devido ao aumento da carga nuclear efetiva sobre os elétrons da configuração [Xe], assim, estes elétrons são atraídos para mais próximo do núcleo, e conseqüentemente, há uma redução do seu raio iônico [2,36-38].

Observa-se ainda que as configurações eletrônicas assumida pelos Ln<sup>3+</sup> demonstram que os elétrons mais energéticos da distribuição não estão na camada

mais externa dos íons, é isso que os classificam como metais de transição interna. Essa característica pode ser melhor visualizada na figura 2.2, que ilustra a densidade de probabilidade dos elétrons do íon  $Gd^{3+}$  em função do raio atômico  $r$  [41], cuja interpretação é semelhante para os demais  $Ln^{3+}$ .

**Figura 2.2** - Distribuição radial de cargas para os íons  $Gd^{3+}$ .



Fonte: Adaptado da ref. [41].

A distribuição radial dos elétrons apresentada na figura 2.2, mostra mais facilmente a natureza interna dos elétrons da camada 4f em relação aos elétrons da camada 5s, 5p. Assim, nota-se que a probabilidade de encontrar elétrons 4f após a camada 5s, 5p é extremamente pequena.

Devido a essa natureza interna, a camada 4f, onde se encontram os elétrons opticamente ativos, está protegida pela camada mais externa 5s, 5p. Dessa forma, os elétrons da camada 4f, assim como suas propriedades, são fracamente afetados por efeitos do ambiente químico no qual os  $Ln^{3+}$  são inseridos. Assim, estes íons apresentam um comportamento de íon livre, onde consideram-se apenas interações eletrônicas dentro da própria camada 4f.

Em consequência dessa proteção, também conhecida como “*blindagem eletrostática*”, os  $Ln^{3+}$  apresentam aspectos peculiares. Por exemplo, a fraca perturbação (porém essencial) da rede hospedeira nas transições ópticas 4f - 4f possibilita aos íons  $Ln^{3+}$  a produção de espectros com linhas espectrais bastante estreitas (da ordem de 10 nm) e bem definidas. Além disso, o fato de possuírem as camadas eletrônicas externas totalmente preenchidas, faz com que suas

propriedades químicas sejam bastante semelhantes, sendo que as diferenças aparecem apenas nas propriedades físicas, como as magnéticas – proveniente do desaparelhamento de elétrons 4f – e principalmente as ópticas, que resultam de transições entre níveis eletrônicos dentro da camada 4f [2,36-40].

Mediante a regra de Laporte, as transições intraconfiguracionais, 4f - 4f, por não apresentarem mudança de paridade entre estados eletrônicos  $4f^N$ , são ditas proibidas. Todavia, espectros ópticos de íons  $Ln^{3+}$  são obtidos experimentalmente, o que, em princípio, viola a referida regra. Diante disso, em 1962, trabalhando de forma independente, B. Judd [42] e G. Ofelt [43] mostraram que as transições dentro da camada 4f são possíveis devido a mistura de estados da configuração  $4f^N$  com estados de outras configurações opostas  $4f^{N-1}, 5d$ . É a partir dessa interpretação que surge o conceito de transições de dipolo elétrico forçado, caracterizadas por tempos de vida longos, de microssegundos até vários milissegundos [2,37] e tais explicações deram origem a chamada teoria de Judd – Ofelt.

Uma outra característica interessante dos  $Ln^{3+}$  é que as transições 4f - 4f os permitem gerar luminescência tanto pelo processo de conversão descendente de frequência/energia (Downconversion), que consiste em transições que originam emissões de fótons com menor energia comparada aquela absorvida, quanto pelo processo de conversão ascendente de frequência/energia (Upconversion), que é o processo no qual as transições eletrônicas produzem emissões de fótons de maior energia em relação a energia dos fótons absorvidos [40,44]. Dentre os íons TRs<sup>3+</sup>, aqueles que não têm elétrons na camada 4f ( $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ) ou que possuem a camada totalmente preenchida ( $Lu^{3+}$ ) não apresentam níveis de energia para transições eletrônicas que possam gerar processos de absorção e emissão de radiação. Já os íons que detêm a camada 4f parcialmente preenchida de elétrons (casos dos íons  $Ce^{3+}$  até  $Yb^{3+}$ ) possuem muitos níveis de energia, que possibilitam transições eletrônicas e geram uma variedade de espectros de absorção e emissão de radiação compreendidas na faixa do UV-Vis e IR [37,38].

## 2.2 Níveis de energia para os íons TRs<sup>3+</sup>

Na seção anterior discutimos que os espectros ópticos observados dos íons Ln<sup>3+</sup> são provenientes de transições entre níveis eletrônicos dentro da camada 4f<sup>N</sup>, onde 0 ≤ N ≤ 14. Isso significa que determinar os níveis de energia para os Ln<sup>3+</sup> implica em obter níveis eletrônicos para as diferentes configurações N = 0,1,2,3 ...,14. Toda a discussão apresentada nesta seção teve como base os livros de Stefan Hufner, 1978 [36], Michel Digonnet, 2001 [40], Richard Powell, 1998 [44] e Guokui Liu, 2006 [45].

Com exceção da camada 4f, todas as outras camadas dos íons Ln<sup>3+</sup> estão completamente preenchidas eletronicamente. Portanto, na estrutura dos níveis de energia dos íons Ln<sup>3+</sup>, elas não contribuem significativamente para a posição relativa dos níveis energéticos. Assim, o Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  que determina os níveis de energia para um íon com N – elétrons 4f é dado por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{S0} \quad 2.1$$

onde  $\mathcal{H}_0$  é chamado de Hamiltoniano do campo central – que contém as energias cinética e potencial elétrica,  $\mathcal{H}_c$  é o Hamiltoniano que expressa a interação colombiana residual, decorrente da repulsão eletrostática entre os elétrons 4f<sup>N</sup>, e  $\mathcal{H}_{S0}$  representa a interação Spin – Órbita. Estes termos são escritos como:

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad 2.2$$

$$\mathcal{H}_c = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 2.3$$

$$\mathcal{H}_{S0} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad 2.4$$

N é o número de elétrons na camada 4f, Z é a carga blindada do núcleo pelas outras camadas completamente preenchidas eletronicamente,  $r_i$  é a distância entre o núcleo e um elétron  $i$ , bem como  $r_{ij}$  que é a distância entre dois elétrons  $i$  e  $j$ , ambos variam para diferentes estados da mesma configuração,  $\vec{l}_i$  e  $\vec{s}_i$  são, respectivamente, o

momento angular orbital e de spin do  $i$ -ésimo elétron e  $\xi(r_i)$  é a função de acoplamento spin – órbita, dada por:

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2r_i} \frac{\partial U(r_i)}{\partial r_i} \quad 2.5$$

$U(r_i)$  corresponde ao potencial no qual o elétron  $i$  está se movendo.

Convencionalmente, para tratar o Hamiltoniano de um sistema atômico com  $N$  – elétrons, considera-se, em uma primeira abordagem, a aproximação de campo central. Nesta aproximação, presume-se que cada elétron se move de forma independente e assume-se que é possível construir uma função de energia potencial  $U(r_i)$  esfericamente simétrica formada pela energia potencial elétrica do elétron  $i$  no campo do núcleo e pelo potencial médio de todos os outros  $N - 1$ , de modo que  $\mathcal{H}_0$  pode ser reescrito como,

$$\mathcal{H}'_0 = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + U(r_i) \right] \quad 2.6$$

e

$$\sum_{i=1}^N U(r_i) = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \left\langle \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad 2.7$$

o segundo termo do lado direito da equação 2.7 é o potencial médio gerado pelos  $N - 1$  elétrons. Assim,  $\mathcal{H}'_0$  agora contém, respectivamente, a energia cinética associada ao movimento dos elétrons  $4f^N$ , sua interação colombiana com o núcleo e o potencial médio gerado pelos  $N - 1$  elétrons.  $\mathcal{H}_C$  também pode ser reescrito para incluir o potencial médio,

$$\mathcal{H}'_C = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \left\langle \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad 2.8$$

nota-se que agora  $\mathcal{H}'_C$  é de magnitude baixa e, portanto, pode ser tratado junto com  $\mathcal{H}_{S_0}$  como perturbações.

A equação 2.1, definida anteriormente, apresenta as interações que afetam os níveis de energia das configurações  $4f^N$  nos íons  $\text{Ln}^{3+}$ . O termo  $\mathcal{H}'_0$ , de natureza simétrica e esférica, contribui com valores de energia que são iguais para todos os níveis de energia pertencentes a uma mesma configuração, logo, como estamos



interessados na diferença de energia entre níveis eletrônicos,  $\mathcal{H}'_0$ , por não remover nenhuma degenerescência da configuração  $4f^N$ , não contribui para a estrutura dos níveis eletrônicos. Contudo, a degenerescência é removida por  $\mathcal{H}'_C$  (equação 2.8) e  $\mathcal{H}_{S_0}$  (equação 2.4). Esta última – resultado da interação entre o momento magnético de spin do elétron e o momento magnético gerado pelo movimento do elétron ao redor do núcleo – acopla os dois momentos angulares dos elétrons, o orbital e de spin, de modo que é possível expressar um momento angular total, dado por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad 2.9$$

sendo que  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  são, respectivamente, os momentos angulares totais orbital e de spin. Os  $N$  – elétrons  $4f$  contribuem, individualmente, com um número quântico orbital igual a 3 e número quântico de spin igual a  $\pm 1/2$ . Os níveis de energia podem ser determinados ao definir a natureza do acoplamento dos momentos angulares para então obter o momento angular total  $\vec{J}$ , dado pela equação 2.9.

Como nos interessa níveis de energia não degenerados,  $\mathcal{H}'_C$  e  $\mathcal{H}_{S_0}$  são os responsáveis pela estrutura dos níveis eletrônicos, assim, o Hamiltoniano da equação 2.1 pode ser reescrito na seguinte forma:

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}'_C + \mathcal{H}_{S_0} \quad 2.10$$

$\mathcal{H}'_C$  quebra a degenerescência angular, gerando níveis de energia que são caracterizados pelos números quânticos  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$ , e não dependem de  $\vec{J}$ . Enquanto  $\mathcal{H}_{S_0}$  é responsável pela quebra da degenerescência do momento angular total  $\vec{J}$ , de modo a separar os níveis que dependem de  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  em vários níveis  $\vec{J}$  (veja a figura 2.3).

Na espectroscopia atômica, há dois casos limites para tratar a magnitude das interações  $\mathcal{H}'_C$  e  $\mathcal{H}_{S_0}$ . No primeiro caso, referente a átomos leves, temos  $\mathcal{H}'_C \gg \mathcal{H}_{S_0}$ , onde considera-se o acoplamento do tipo Russell – Saunders (LS) e a interação  $\mathcal{H}_{S_0}$  é tratada como uma pequena perturbação na estrutura dos níveis de energia. O segundo caso, considerado para átomos pesados, é referente a  $\mathcal{H}'_C \ll \mathcal{H}_{S_0}$ , e o acoplamento é da forma  $\vec{J}-\vec{J}$ . No entanto, nos íons  $\text{Ln}^{3+}$ , as interações  $\mathcal{H}'_C$  e  $\mathcal{H}_{S_0}$  têm a mesma ordem de magnitude, logo, nenhum dos dois casos podem ser aplicados. Dessa forma, a determinação dos níveis de energia está matematicamente mais

envolvida no acoplamento denominado intermediário, onde os momentos angulares totais, orbital e de spin, são obtidos separadamente por:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \quad 2.11$$

e

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \quad 2.12$$

O momento angular orbital total  $\vec{L}$  é especificado pelos valores 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ... que são representados pelas letras S, P, D, F, G, H, I, K, ..., respectivamente, e os níveis eletrônicos passam a ser rotulados pela notação espectroscópica,

$$(2s+1)L_J \quad 2.13$$

onde o termo  $2s+1$  representa a multiplicidade de spin do elétron e  $J$  obedece a regra de Hund, a qual estabelece que  $J$  assume valores de  $J_{min} = |L - S|$  para a camada que possui um número de elétrons inferior a metade de sua capacidade de preenchimento eletrônico, e valores de  $J_{max} = |L + S|$  para o caso em que o número de elétrons na camada seja superior a metade de sua capacidade eletrônica.

A este ponto, falta conhecer o efeito do material hospedeiro sob os íons  $\text{Ln}^{3+}$ , o que foi ignorado até o momento. Quando inseridos em sólidos, os íons  $\text{Ln}^{3+}$  experimentam, embora relativamente fraco sob os elétrons 4f, um potencial  $\phi_C$  gerado pelo campo cristalino da rede hospedeira, dado por:

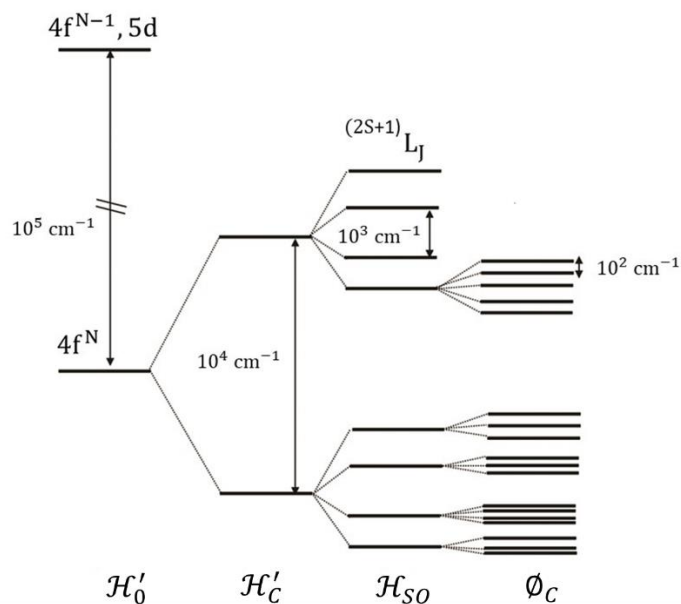
$$\phi_C = \sum_i \sum_j \frac{-eQ}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad 2.14$$

$Q$  é a carga elétrica do núcleo do íon da rede na posição  $\vec{R}_j$  e  $-e$  é a carga do elétron 4f na posição  $\vec{r}_i$ . A ação do campo cristalino distorce a configuração fechada [Xe], enquanto sobre a camada 4f, que apresenta uma distribuição de carga não esférica,  $\phi_C$  causa o desdobramento de cada nível  $J$ , determinado anteriormente por  $\mathcal{H}'$ , em  $2J + 1$  subníveis quando o número de elétrons da camada 4f é par e em  $J + 1/2$  quando o número de elétrons for ímpar.

Este efeito de desdobramento nos níveis eletrônicos, causado pelo campo cristalino sobre os elétrons 4f, é conhecido como *efeito Stark*. A figura 2.3 ilustra a

quebra de degenerescência dos níveis de energia dos elétrons 4f dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  levando em conta as interações  $\mathcal{H}'_C$ ,  $\mathcal{H}_{SO}$  e  $\phi_C$ .

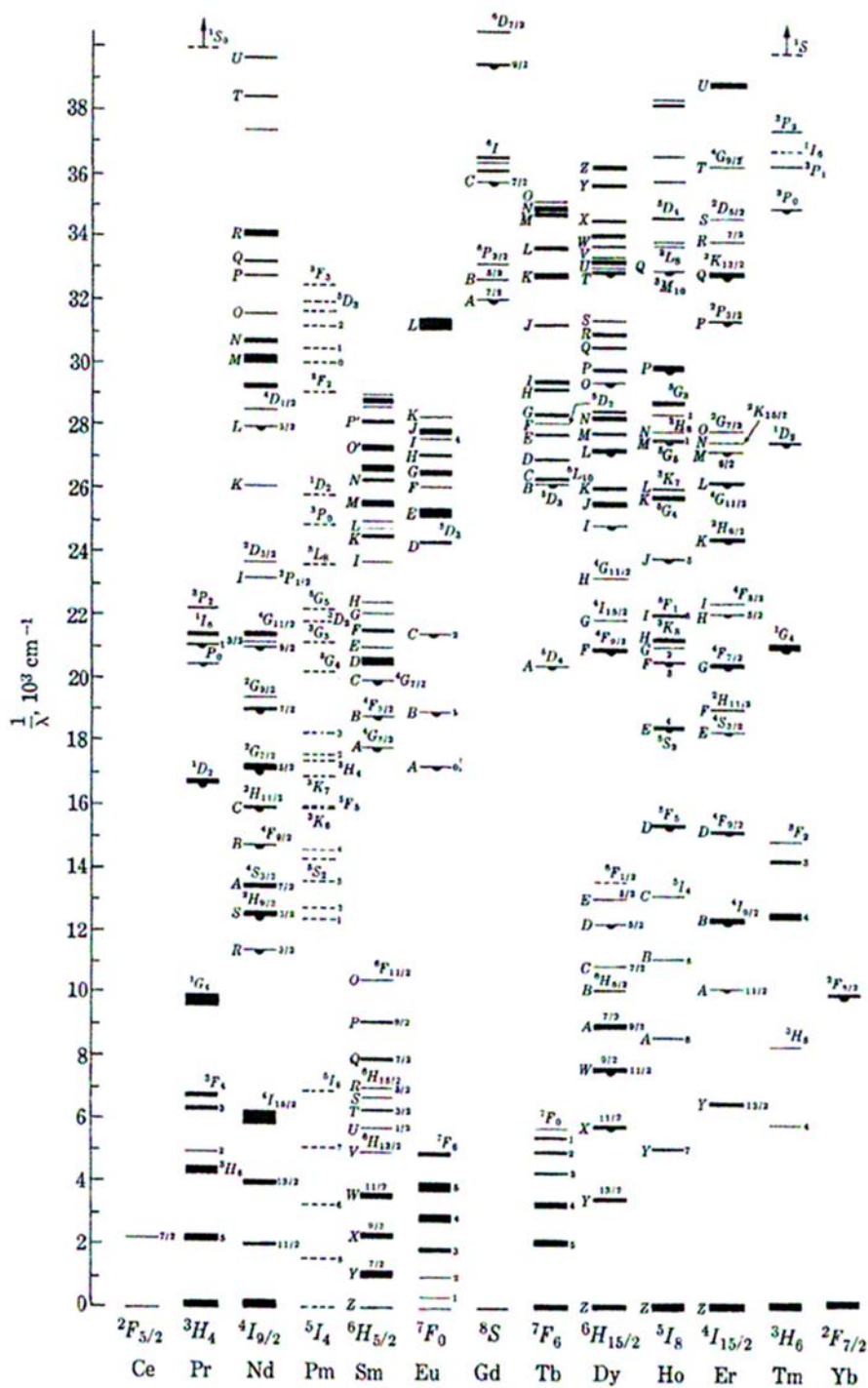
**Figura 2.3** - Diagrama esquemático do desdobramento da camada 4f.



**Fonte:** Adaptado da ref. [40].

Na figura 2.3 também é possível observar que o efeito do campo cristalino possui baixa ordem de magnitude (da ordem de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ ) na quebra da degenerescência dos níveis de energia para os elétrons 4f dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ . Isso significa que a posição relativa dos níveis de energia destes elétrons não sofre muita alteração em virtude do ambiente químico quando inseridos em diferentes matrizes hospedeiras. Com isso, foi possível criar um diagrama representativo para os diferentes níveis de energia dos  $\text{Ln}^{3+}$ . Este diagrama foi apresentado, inicialmente, por Dieke [46], Dieke e Crosswhite [47] e posteriormente complementada por Carnall et al [48], além de outros colaboradores, e que hoje é muito útil para a análise de espectros ópticos dos  $\text{Ln}^{3+}$ . A figura 2.4 mostra o diagrama com os níveis de energia para os diferentes íons  $\text{Ln}^{3+}$ .

Figura 2.4 - Diagrama esquemático dos níveis de energia dos elétrons 4f dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ .



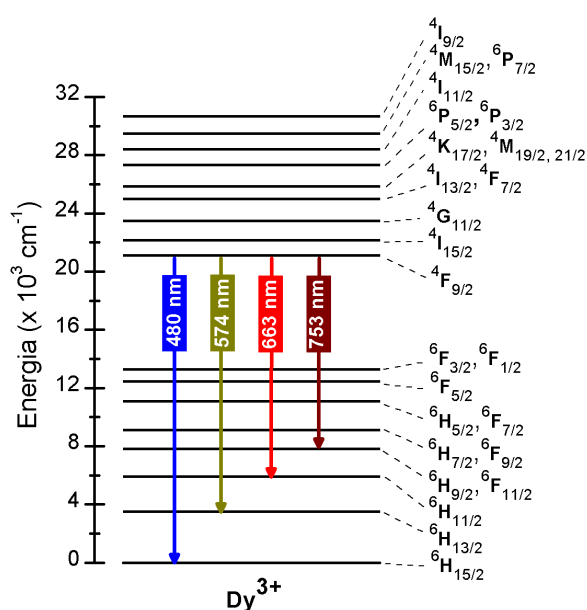
Fonte: Retirado da ref. [45].

### 2.3 O íon de Disprósio (Dy<sup>3+</sup>)

O átomo de Disprósio, representado pelo símbolo Dy e de número atômico  $Z = 66$ , é o décimo elemento da série dos Lantanídeo, cuja configuração eletrônica no estado fundamental é  $[\text{Xe}] 4f^{10}, 6s^2$ . Frequentemente, o Dy é encontrado no estado de oxidação trivalente (Dy<sup>3+</sup>), no entanto, também pode apresentar o estado tetravalente (Dy<sup>4+</sup>).

O Dy é um dos elementos dos TRs que possui aplicações importantes na indústria e tecnologia. Devido ao seu alto poder de magnetização, que é superior a do elemento ferro, ele é largamente empregado na produção de ímãs permanentes, e estes ímãs apresentam alta resistência frente a grandes valores de temperatura (230° C), sendo, portanto, útil no mercado de motores de alta eficiência, tais como em veículos híbridos e elétricos, geradores de turbina eólica e unidade de disco rígido [49]. Na forma de íon, no estado de oxidação Dy<sup>3+</sup>, com a configuração eletrônica do tipo  $[\text{Xe}] 4f^9$ , o Disprósio desempenha um papel importante no desenvolvimento de diferentes materiais emissores de luz, uma vez que ele é considerado um forte emissor de radiação na região visível do espectro eletromagnético [50-52]. A figura 2.5 ilustra o diagrama de níveis de energia simplificado do Dy<sup>3+</sup> e suas possíveis emissões quando excitado no UV.

Figura 2.5 - Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon Dy<sup>3+</sup>.

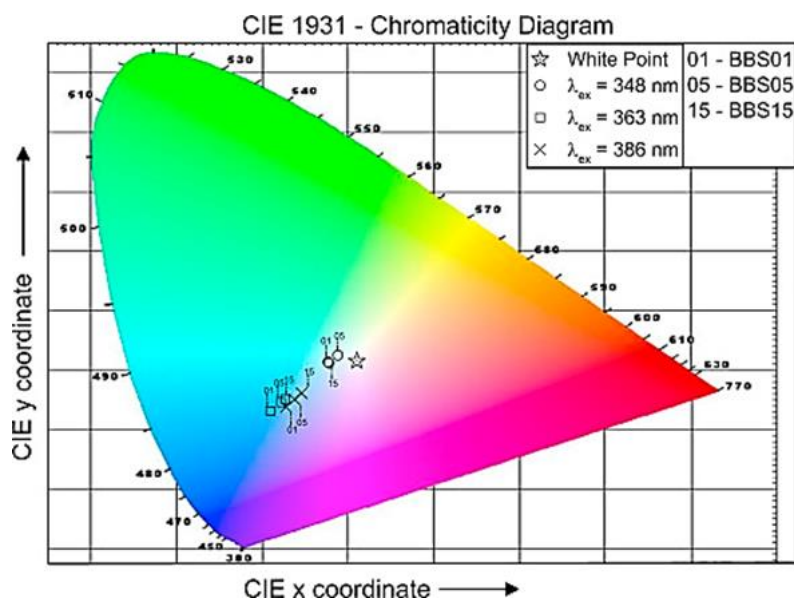


Fonte: Autor, 2023.

Sob excitação UV, o  $Dy^{3+}$  pode exibir luminescência com picos de emissão característicos na região do azul ( $\lambda \sim 480$  nm), amarelo ( $\lambda \sim 574$  nm) e vermelho ( $\lambda \sim 663$  nm). Estas emissões são originadas pelas respectivas transições  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ . Dentre estas, sua emissão proeminente (observada visualmente em laboratório) é na região do amarelo. Além dessas emissões, o  $Dy^{3+}$  ainda apresenta uma emissão no IR ( $\lambda \sim 1.3$   $\mu$ m), oriunda da transição  $^4F_{11/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ , que é de grande interesse para aplicações em sistemas de transmissão óptica [50,51].

Uma outra característica interessante do íon  $Dy^{3+}$ , e que o torna peculiar dentre os outros elementos TRs, é a sua capacidade de produzir luz branca. Isso se deve ao fato de que, as linhas que unem as coordenadas de cores dos comprimentos de onda da região azul e amarelo no diagrama de cromaticidade CIE – 1931, normalmente passam pela região de luz branca. Logo, as coordenadas cromáticas de materiais dopados com  $Dy^{3+}$  podem ser ajustadas sistematicamente, resultando, assim, na possível geração luz branca, como mostrado na figura 2.6. Essa particularidade do  $Dy^{3+}$  tem sido bastante explorada para o desenvolvimento de LEDs [50,51].

**Figura 2.6** - Diagrama de cromaticidade para diferentes valores de concentração do íon  $Dy^{3+}$  excitado por diferentes comprimentos de onda.



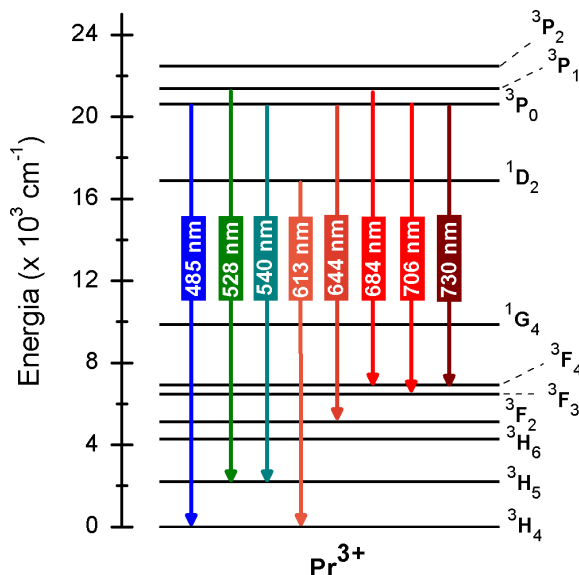
Fonte: Retirada da ref. [51].

## 2.4 O íon de Praseodímio (Pr<sup>3+</sup>)

O Praseodímio (Pr) é o elemento químico cujo número atômico é  $Z = 59$ . Em sua forma elementar, ele possui a configuração eletrônica  $[\text{Xe}] 4f^3, 6s^2$  e pode apresentar-se nos estados de oxidação trivalente ( $\text{Pr}^{3+}$ ) e tetravalente ( $\text{Pr}^{4+}$ ), sendo este último o mais instável. Na indústria tecnológica, o Pr tem aplicações em Ligas de bateria, ligas metálicas, catalisadores automotivos, pós de polimento, aditivos de vidro, cerâmicas de coloração, dentre outros [49,53].

No campo de materiais ópticos, o grande interesse no íon  $\text{Pr}^{3+}$  está na sua grande variedade de emissões, dentre elas, ele pode oferecer simultaneamente as componentes espectrais do sistema RGB (Red, Green e Blue) [54]. A figura 2.7 apresenta o diagrama simplificado dos níveis de energia para o íon  $\text{Pr}^{3+}$ , onde pode-se observar as transições eletrônicas relacionadas às suas principais emissões quando é excitado com um comprimento de onda na região do azul.

**Figura 2.7** - Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon  $\text{Pr}^{3+}$ .



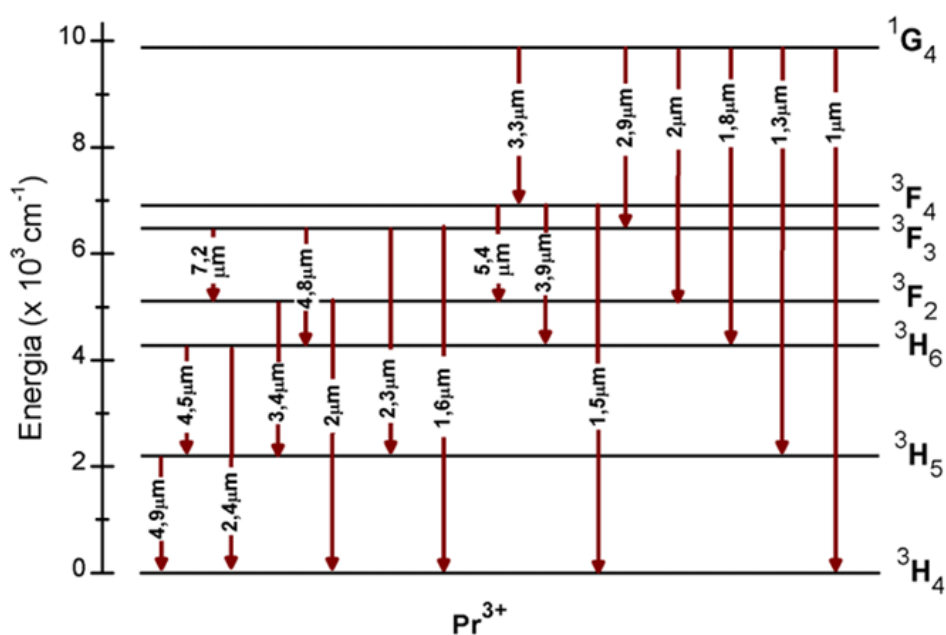
Fonte: Autor, 2023.

Quando excitado por fontes que operem em comprimentos de onda na faixa do azul, o íon  $\text{Pr}^{3+}$  pode emitir luminescência nas regiões azul ( $\lambda \sim 485$  nm), verde ( $\lambda \sim 528$  nm e  $\lambda \sim 540$  nm), laranja ( $\lambda \sim 613$  nm), vermelho ( $\lambda \sim 644$  nm,  $\lambda \sim 684$  nm e  $\lambda \sim$

706 nm) e no infravermelho próximo ( $\lambda \sim 730$  nm), devido às respectivas transições  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ ,  $^3P_{1,0} \rightarrow ^3H_5$ ,  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ,  $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ ,  $^3P_1 \rightarrow ^3F_4$ ,  $^3P_0 \rightarrow ^3F_3$  e  $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ .

Uma das características apresentadas pelo  $Pr^{3+}$  é que, com o aumento de sua concentração ou da temperatura, alguns de seus níveis emissores, tais como  $^3P_0$  e  $^1D_2$ , são afetados pela supressão da luminescência [54]. Isso ocorre porque alguns dos seus níveis de energia são separados por valores de energia próximos, o que favorece o processo de relaxação cruzada, e assim, acaba afetando diretamente a eficiência de algumas transições. Uma outra característica é que, além do seu rico espectro de emissão na região visível, ele também oferece várias transições no IR (indicado na figura 2.8), equivalente aos comprimentos de onda de 1 a 7  $\mu m$ . Destas, as bandas de 3 a 5  $\mu m$  são de grande interesse para aplicação em lasers e fibras ópticas como amplificadoras de sinal [55]. Por outro lado, as transições  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  ( $\lambda \sim 1,3$   $\mu m$ ) [56] e  $^3F_{3,4} \rightarrow ^3H_4$  ( $\lambda \sim 1,6$   $\mu m$ ; 1,5  $\mu m$ ) [57] foram amplamente investigadas e se mostram promissoras na amplificação óptica.

**Figura 2.8** - Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon  $Pr^{3+}$  na região do IR.



Fonte: Adaptado da ref. [55].

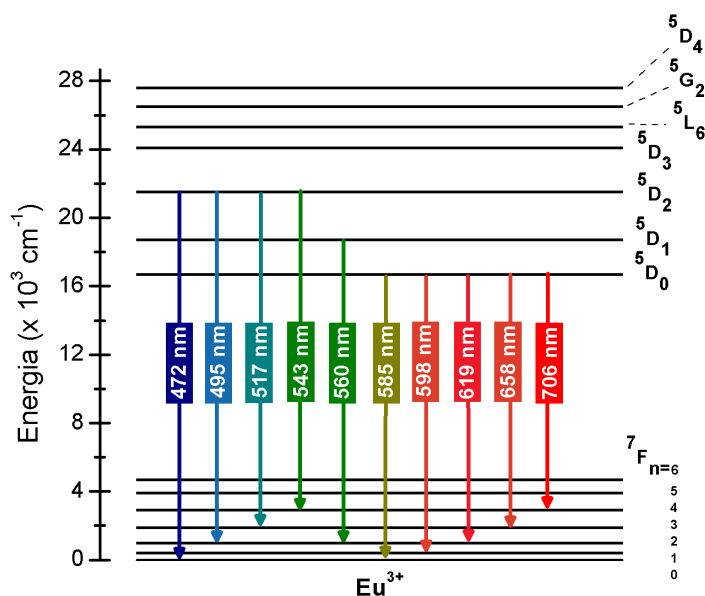


## 2.5 O íon de Európio (Eu<sup>3+</sup>)

O átomo de Európio (Eu) apresenta número atômico  $Z = 63$  e sua distribuição eletrônica para o estado neutro é  $[\text{Xe}] 4f^7, 6s^2$ . Em diversas aplicações, ele é geralmente empregado no estado de oxidação com valência 3+, apresentando a configuração eletrônica  $[\text{Xe}] 4f^6$ .

Dentre as várias aplicações, na indústria tecnológica o  $\text{Eu}^{3+}$  é útil para a produção de TV em cores, telas de computadores e lâmpadas fluorescentes. Sua luminescência também se mostrou importante para aplicações médicas, cirúrgicas e bioquímicas [49]. Por outro lado, por ser o elemento mais reativo dentre os TRs, há estudos do Európio com viés de aplicação em reatores nucleares [49]. As transições eletrônicas relacionadas as principais emissões do  $\text{Eu}^{3+}$  são mostradas na figura 2.9, que ilustra o seu diagrama de níveis de energia simplificado.

**Figura 2.9** - Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .



Fonte: Autor, 2023.

A excitação do  $\text{Eu}^{3+}$  por absorção de radiação UV pode resultar em transições entre níveis de energia responsáveis por emissões no azul ( $\lambda \sim 472$  nm e  $\lambda \sim 495$  nm), verde – azulado ( $\lambda \sim 517$  nm), verde ( $\lambda \sim 543$  nm e  $\lambda \sim 560$  nm), amarelo ( $\lambda \sim 585$  nm), alaranjado ( $\lambda \sim 598$  nm) e vermelho ( $\lambda \sim 612$  nm,  $\lambda \sim 658$  nm,  $\lambda \sim 706$  nm). A sua intensa emissão relacionada a transição  $5D_0 \rightarrow 7F_{4,3}$  apresenta alta eficiência de

luminescência comparado a muitos outros íons [58,59]. Essa característica do  $\text{Eu}^{3+}$  o torna um dos melhores candidatos para a produção de materiais emissores de luz nesta região espectral, e por isso, materiais dopados com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  têm recebido bastante atenção.

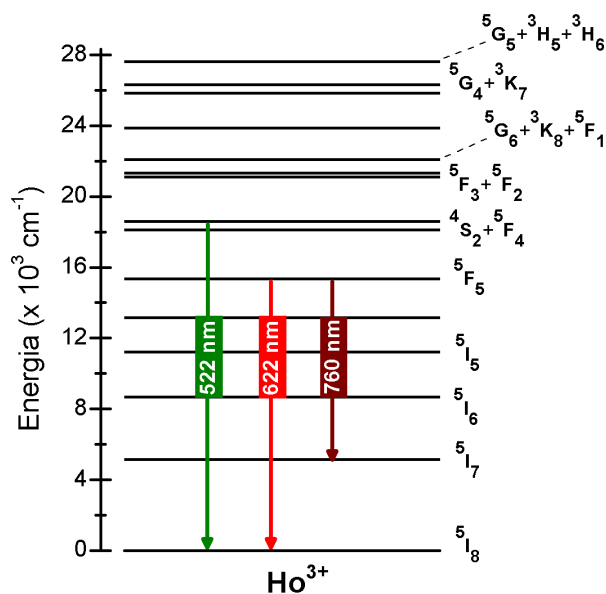
## 2.6 O íon de Hólmio ( $\text{Ho}^{3+}$ )

O Hólmio (Ho) é o elemento químico que no estado fundamental é caracterizado pelo número atômico  $Z = 67$  e configuração eletrônica dada por  $[\text{Xe}] 4f^{11}, 6s^2$ . Na natureza ele assume, predominantemente, o estado de oxidação com valência 3+ com a configuração eletrônica na forma  $[\text{Xe}] 4f^{10}$ .

Dentre os átomos que constituem os TRs, o Ho é o que apresenta maior momento magnético [49]. Essa propriedade possibilita sua aplicação como polo ou concentrador de fluxo magnético para gerar os maiores campos magnéticos já conhecidos. Além disso, esta propriedade magnética também é útil em lasers de Ítrio – Ferro – Granada (YIG) para aplicação em micro-ondas [49,53], assim como em lasers de Hólmio de estado sólido de Ítrio – Alumínio – Granada (YAG) e Lantânio – Ítrio – Fluoreto (YLF) para aplicações nas áreas médica e dentária [49].

No campo da óptica, as componentes espectrais apresentadas pelo íon  $\text{Ho}^{3+}$  têm possibilitado várias aplicações [23,32]. A figura 2.10 apresenta o diagrama de níveis de energia simplificado para o íon  $\text{Ho}^{3+}$  com suas possíveis emissões quando excitado na faixa do azul. Pode-se observar que as emissões visíveis do íon  $\text{Ho}^{3+}$  concentram-se principalmente na faixa espectral do verde ( $\lambda \sim 522$  nm) e vermelho ( $\lambda \sim 622$  nm), que são ocasionadas pelas transições  $^4\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$  e  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ , respectivamente. Além disso, ele também pode emitir na região do IR próximo, em torno de  $\lambda \sim 760$  nm, devido a transição  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$ . Outras emissões do  $\text{Ho}^{3+}$  no IR possibilitam aplicações importantes, como por exemplo, a emissão em  $2 \mu\text{m}$ , correspondente a transição  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ , tem sido encontrada em aplicações na área da medicina, comunicação por fibra óptica e sensores de gás [23], assim como a emissão em  $3,9 \mu\text{m}$ , relacionada a transição  $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6$ , que tem se mostrado bem útil para aplicação laser [32].

**Figura 2.10** - Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon  $\text{Ho}^{3+}$ .



Fonte: Autor, 2023.

## 2.7 Transferência de energia

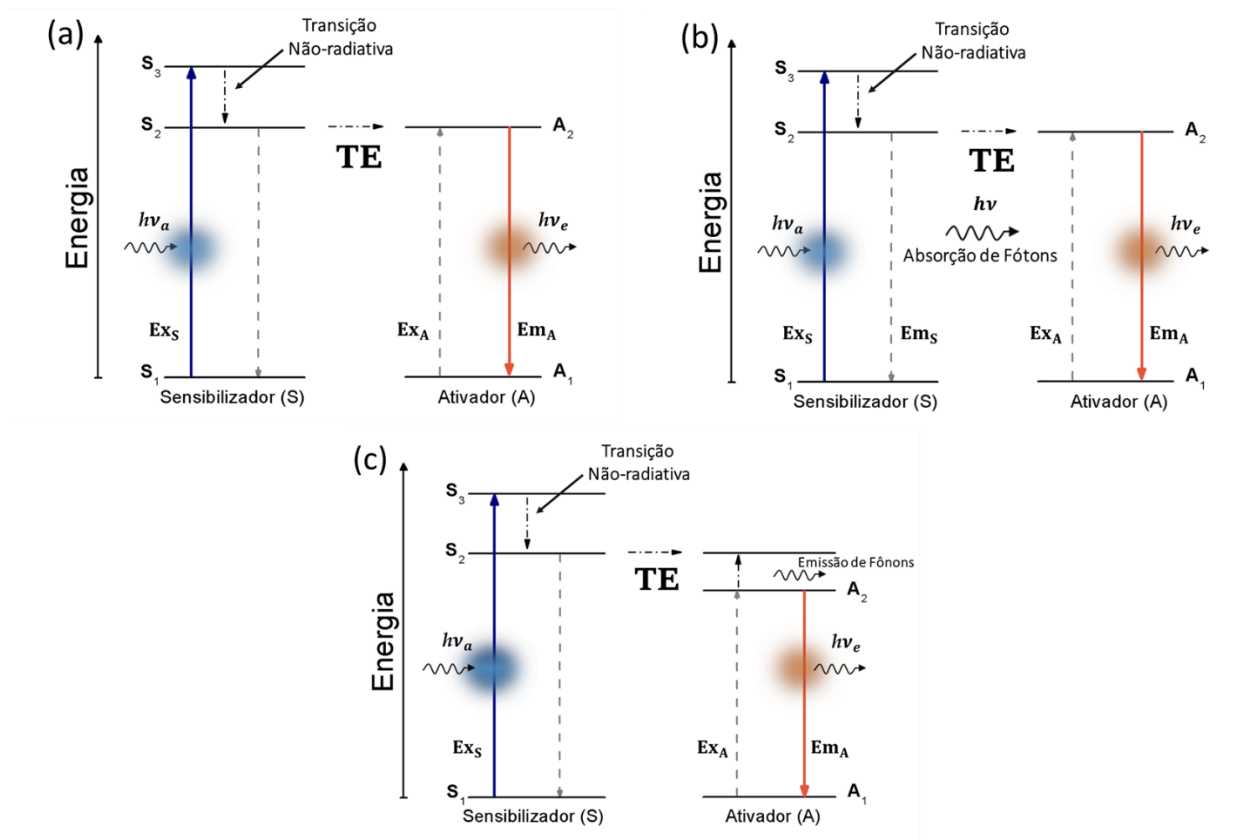
O processo de emissão consiste, inicialmente, na absorção de radiação eletromagnética pelo átomo, que a partir disso, seus elétrons podem ser promovidos do estado fundamental para níveis mais energéticos (excitados). Uma vez no estado de maior energia, e após ter decorrido um certo tempo, os elétrons podem retornar para o estado fundamental e devolver a energia de excitação em forma de luz (fótons). Esta é, essencialmente, a descrição do fenômeno de luminescência [60-62].

Aqui, cabe chamar a atenção que quando nos referimos ao processo de emissão dos  $\text{Ln}^{3+}$ , deve-se empregar o termo “luminescência” em lugar de “fluorescência” ou “fosforescência” [63]. A razão para isto é simples; estes dois últimos refletem a natureza do mecanismo envolvido no processo de emissão. “Fluorescência” é a emissão originada por uma transição permitida por spin entre níveis eletrônicos singlete – singlete; e a “fosforescência” é uma emissão gerada por uma transição proibida por spin entre níveis eletrônicos tripleto – singlete [60,62] (ambos os processos são mais bem descritos em moléculas orgânicas), enquanto no caso dos  $\text{Ln}^{3+}$ , os processos de emissão são originados por transições intraconfiguracionais f – f, isto é, transições eletrônicas dentro da camada 4f.

Além do fenômeno da luminescência, há outros mecanismos, envolvendo processos radiativos e não-radiativos, que também podem remover a população de elétrons do estado excitado do átomo após a absorção de radiação, um desses processos é a transferência de energia (TE). O termo TE é usado para descrever fenômenos relacionados a transferência de energia entre átomos, moléculas, íons, etc [64]. Nesse processo, pode-se observar, por exemplo, que um íon, mesmo sem banda de excitação apreciável em uma dada região espectral, pode emitir radiação como resultado da energia transferida por um íon vizinho [44].

Para exemplificar alguns dos principais mecanismos de TE, considere, inicialmente, os diagramas da figura 2.11, que ilustram a estrutura dos níveis de energia para um sistema constituído por duas espécies de íons diferentes, denominados de S e A.

**Figura 2.11** - Diagrama esquemático dos mecanismos de transferência de energia (TE) entre os íons sensibilizador (S) e ativador (A): (a) TE não-radiativa ressonante, (b) TE radiativa ressonante, (c) TE não-radiativa assistida por fônons.



Fonte: Autor, 2023.

A princípio, suponha que o sistema seja bombeado por um comprimento de onda ( $\lambda_{ex}$ ) em que somente o íon S seja capaz de absorver fótons com energia  $h\nu_a$ , suficiente para promover seus elétrons do estado fundamental  $S_1$  para o estado excitado  $S_3$ . Após a excitação, através de uma transição não-radiativa, seus elétrons relaxam para o nível excitado  $S_2$ , sendo que neste momento, os íons S e A apresentam em sua estrutura de níveis eletrônicos uma relação de ressonância entre os níveis de energia  $S_2$  e  $A_2$  (veja as figuras 2.11a e 2.11b). Assim, os elétrons do íon S, ao retornarem do estado excitado  $S_2$  para o estado fundamental  $S_1$ , transferem sua energia para levar o íon A do estado fundamental  $A_1$  para o estado excitado  $A_2$ , que posteriormente pode decair para o estado fundamental  $A_1$  emitindo fótons com energia  $h\nu_e$ .

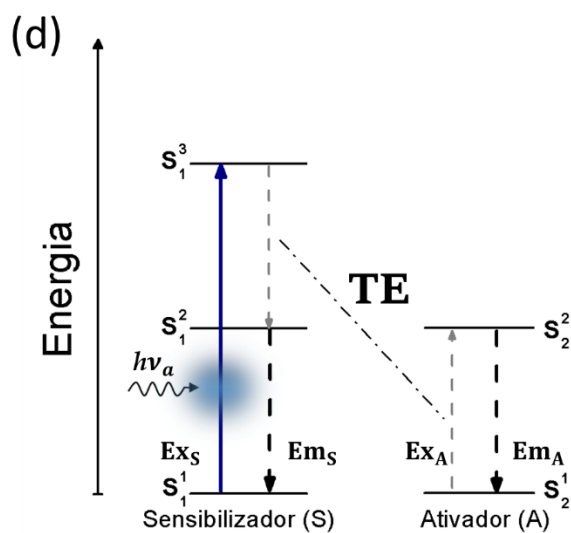
Esse processo de TE pode ser de natureza radiativa ou não-radiativa, conforme mostrado nas figuras 2.11a e 2.11b. Quando o processo ocorre em apenas uma etapa: envolvendo, simultaneamente, o decaimento do íon S e a excitação do íon A, “sem a emissão de fótons”, dizemos que a TE é não-radiativa e ressonante (figura 2.11a). Nesse caso, a TE entre os íons é alcançada unicamente pela interação de Coulomb [45]. Por outro lado, quando o processo ocorre em duas etapas: requerendo a emissão de fótons pelo íon S seguido da absorção pelo íon A, denomina-se TE radiativa ressonante (2.11b). Esta última ocorre particularmente em amostras altamente dopadas e de volumes relativamente grandes [40]. Nesses processos, o íon que absorve energia da fonte externa e a transfere é chamado de sensibilizador (S) e o que recebe a energia transferida é o ativador (A) [44].

A TE também pode ocorrer em um sistema não-ressonante, como indicado na figura 2.11c. Nesse caso, quando os íons envolvidos no processo não apresentam a condição de ressonância entre níveis eletrônicos, fônons da rede podem ser criados ou aniquilados para compensar a incompatibilidade de energia entre as transições eletrônicas e permitir que a TE ocorra [36,40,44,45].

Para o caso em que os íons envolvidos no processo são da mesma espécie, temos a TE por relaxação cruzada. Este mecanismo é do tipo ressonante não-radiativo e está esquematizado na figura 2.12. Nesse processo, a energia de excitação, originada pelo sistema de bombeio e inicialmente absorvida pelo íon S, é parcialmente transferida para o íon A ( $A = S$ ), a partir dos níveis  $S_2$  e  $A_2$ , deixando ambos os íons ao final do processo em níveis de energia intermediário, de onde

podem decair rapidamente de forma não-radiativa para seus respectivos estados fundamentais. O resultado deste processo é a conversão da energia de excitação em calor. Este mecanismo é o principal responsável por ocasionar um efeito de redução da eficiência quântica da luminescência quando a concentração do íon é superior a um determinado valor crítico, e tal efeito é conhecido como *quenching por concentração* [40,65].

**Figura 2.12** - Diagrama esquemático do mecanismo de transferência de energia (TE) por relaxação cruzada entre íons idênticos  $S = A$ .



Fonte: Autor, 2023.

No processo não-radiativo, a TE resulta na redução do tempo de vida do estado excitado e também da intensidade do espectro de emissão do íon sensibilizador. A redução do tempo de vida distingue claramente o processo radiativo do não-radiativo, sendo que no primeiro, o tempo de vida do estado excitado do sensibilizador não muda [66]. Informações do tempo de vida do estado excitado podem ser obtidas através da espectroscopia de luminescência resolvida no tempo, uma vez que ela permite observar a dinâmica do sistema durante o tempo de permanência no estado excitado. Discutiremos mais sobre o tempo de vida do estado excitado na seção 3.3 do capítulo 3.

A TE do tipo ressonante não-radiativa é comumente observada em hospedeiros sólidos dopados com íons TRs [40] e apresenta um papel relevante em uma ampla variedade de propriedades físicas [44]. O modelo teórico para tratar quantitativamente

o processo de TE ressonante, foi desenvolvido, inicialmente por Föster [67], que, partindo de princípios da Mecânica Quântica e considerando que a interação predominante entre o íon sensibilizador e o ativador é do tipo dipolo – dipolo elétrico, determinou uma equação para a probabilidade de TE. Posteriormente, a teoria foi ampliada por Dexter [68], que incluiu interações multipolares de ordem superiores e interações de troca, e por isso, a teoria ficou conhecida como o modelo de TE do tipo Föster – Dexter [44].

Neste modelo, a equação geral para a probabilidade de TE, envolvendo interações do tipo dipolo – dipolo elétrico, é dada por [36,68]:

$$P_{SA} = \frac{3c^4 \hbar^4}{4\pi n^4 \tau_{S^*}} \left( \frac{1}{R_{SA}} \right)^6 Q_S \int \frac{f_{S^*}(\varepsilon) f_A(\varepsilon)}{\varepsilon^4} d\varepsilon \quad 2.15$$

$C$  é a velocidade da luz,  $\hbar$  é constante de Planck,  $n$  é o índice de refração do material,  $f_{S^*}(\varepsilon)$  e  $f_A(\varepsilon)$  são funções forma de linha do íon sensibilizador e do ativador,  $\tau_{S^*}$  e  $Q_S$  são, respectivamente, o tempo de vida do estado excitado do íon sensibilizador e a sua seção de choque de absorção integrada, dada por:

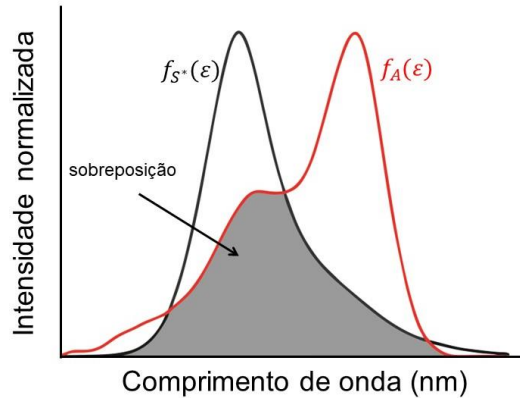
$$Q_S = \int \sigma_S(\varepsilon) d\varepsilon \quad 2.16$$

onde  $\varepsilon$  é a energia do fóton.  $R_{SA}$  é a distância de separação entre os íons, que usualmente é dada em função da concentração total de íons ( $N_S + N_A$ ), conforme a equação abaixo [36,69]:

$$R_{SA} = \left[ \frac{3}{4\pi \cdot (N_S + N_A)} \right]^{\left(\frac{1}{3}\right)} \quad 2.17$$

A partir da equação 2.15 pode-se resumir toda a teoria de TE ressonante. Ela mostra que a probabilidade de ocorre a TE entre dois íons é proporcional à sobreposição dos espectros de emissão do sensibilizador  $f_{S^*}(\varepsilon)$  e de absorção do ativador  $f_A(\varepsilon)$  normalizados ( $\int f_{S^*}(\varepsilon) d\varepsilon = \int f_A(\varepsilon) d\varepsilon = 1$ ), conforme exemplificado a na figura 2.13. Essa sobreposição carrega informações sobre o grau da ressonância entre os níveis de energia envolvidos no processo. Uma discussão mais detalhada do formalismo matemático para a dedução da equação 2.15 pode ser encontrada nas referências [44,69].

**Figura 2.13** - Sobreposição entre os espectros de emissão do íon sensibilizador (S) e absorção do íon ativador (A).



Fonte: Autor, 2023.

A equação 2.15 ainda pode ser simplificada em termos do parâmetro definido como distância de interação crítica  $R_0$ , que incorpora todas as informações, exceto  $\tau_{S^*}$  e  $R_{SA}$ , e assume a forma [36,66]:

$$P_{SA} = \frac{1}{\tau_{S^*}} \left( \frac{R_0}{R_{SA}} \right)^6 \quad 2.18$$

$R_0$  é definido como a distância para a qual a TE e o decaimento espontâneo do sensibilizador têm probabilidades iguais. A equação 2.18 mostra que há uma forte dependência da probabilidade de TE com o inverso da sexta potência da distância de separação entre os íons S e A, e de acordo com a equação 2.17, essa distância de separação iônica pode ser reduzida com o aumento de concentração de íons na matriz hospedeira.

Por outro lado, a partir das contribuições de Dexter, para incluir interações multipolares e formular um modelo ainda mais geral, a probabilidade de TE pode ser escrita na forma [36,68]:

$$P_{SA} = \frac{1}{\tau_{S^*}} \left( \frac{R_0}{R_{SA}} \right)^\gamma \quad 2.19$$

$\gamma$  indica a natureza da interação e pode assumir os seguintes valores:

- $\gamma = 6$  para interações do tipo dipolo – dipolo,
- $\gamma = 8$  para interações do tipo dipolo – quadrupolo,
- $\gamma = 10$  para interações do tipo quadrupolo – quadrupolo.



O modelo discutido acima descreve apenas os processos de TE do tipo ressonante. Para o caso em que não se verifica a condição de ressonância entre as transições eletrônicas envolvidas, a integral de sobreposição na equação 2.15 tende a zero, e conseqüentemente, a probabilidade de TE ( $P_{SA}$ ) também. No entanto, conforme discutido anteriormente, verifica-se experimentalmente que a TE também pode ocorrer como um processo não-ressonante, desde que a energia total seja conservada pela criação ou aniquilação de fônons com energias próximas de  $K_B\theta_d$  ou  $K_B T$ , sendo  $K_B$  a constante de Boltzmann,  $\theta_d$  a temperatura de Debye e  $T$  a temperatura absoluta da rede hospedeira [66]. O modelo teórico para descrever o processo de TE não-ressonante foi desenvolvido por Miyakawa e Dexter, que mostraram que a probabilidade de TE não-radiativa assistida por fônons é dada por [70]:

$$P_{SA} = P(0) e^{-\alpha\Delta\varepsilon} \quad 2.20$$

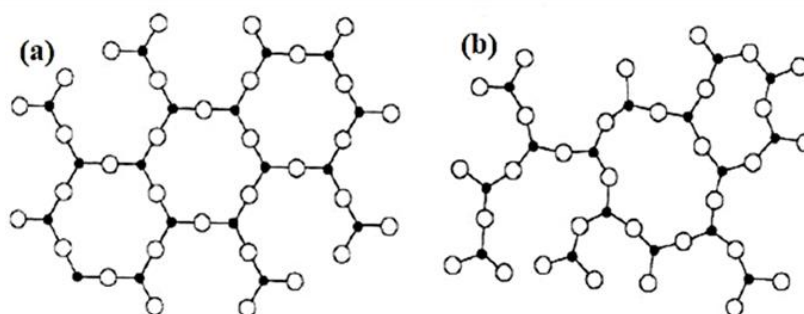
$P(0)$  é a probabilidade da TE com sobreposição de fônons zero entre o íon sensibilizador e o ativador, isto é, um caso em que não há incompatibilidade de energia entre os dois íons.  $\alpha$  é um parâmetro que depende da energia e do número de fônons envolvidos no processo e  $\Delta\varepsilon$  é a diferença de energia entre os níveis excitados de ambos os íons. Portanto, observa-se que a probabilidade de TE não-radiativa assistida por fônons diminui à medida que  $\Delta\varepsilon$  aumenta. Nota-se também que, para o caso de  $\Delta\varepsilon = 0$ , a equação 2.20 se transforma na equação 2.15.

## 2.8 Vidros

De um modo geral, pode-se definir que qualquer material inorgânico, orgânico ou metal que apresente o fenômeno de transição vítrea pode formar uma matriz vítrea [71]. Contudo, considerando aspectos estruturais, na literatura é possível encontrar algumas definições para os vidros, das quais pode-se destacar: “sólidos” não-cristalinos ou materiais “amorfo”. Nestas definições, vale esclarecer que, entende-se por “sólido” um material rígido que não escoia quando sujeito a forças moderadas, e por “amorfo”, um meio que é caracterizado pela ausência de simetria e não periodicidade translacional em seus constituintes moleculares [71,72]. A figura 2.14 mostra a comparação entre o arranjo estrutural de uma rede simétrica e periódica de

um sólido cristalino e a rede desordenada de um sólido vítreo (amorfo), onde pode-se observar a ausência de simetria e periodicidade estrutural.

**Figura 2.14** - Representação esquemática bidimensional do (a) arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição  $A_2O_3$  e (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica evidenciado a ausência de simetria e periodicidade estrutural.

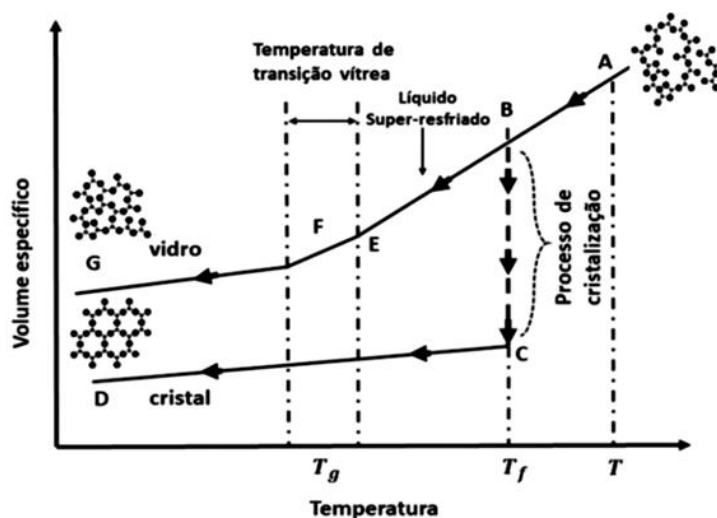


Fonte: Retirada da ref. [71]

Os vidros podem ser produzidos por vários métodos: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons, processo sol – gel, dentre outros. No entanto, em termos práticos, usa-se o método clássico de fusão – resfriamento, que consiste na fusão da mistura dos materiais de partida em altas temperaturas, seguido do resfriamento brusco. Durante o processo de resfriamento, em uma dada faixa de temperatura, em que o material se encontra entre o estado sólido e líquido, ocorre o fenômeno conhecido como transição vítrea, o qual é responsável por provocar mudanças nas taxas de variações das propriedades físicas e termodinâmicas do material [70,71].

O fenômeno de transição vítrea, considerando o método de fusão – resfriamento, é exemplificado no diagrama da figura 2.15, onde é possível observar a ocorrência da transição vítrea e o efeito da cristalização, ao analisar a variação do volume específico do material em relação à diminuição de temperatura. Muitos materiais apresentam uma temperatura de cristalização ( $T_f$ ), a qual, se mantida por muito tempo, permite a solidificação do material com um arranjo molecular ordenado e periódico. Assim, para que o vidro seja formado, a cristalização deve ser evitada.

**Figura 2.15** - Diagrama da variação de volume em função da temperatura para a solidificação de materiais cristalinos e vítreos.  $T_g$  é temperatura de transição vítrea e  $T_f$  é a temperatura de fusão para a cristalização.



Fonte: Adaptado da ref. [71].

A princípio, considera-se que o material fundido se encontra no estado líquido (ponto A do diagrama) e de acordo com a taxa de resfriamento do líquido, a partir do ponto B, há duas possibilidades para a formação do arranjo estrutural molecular do material ao final do resfriamento, o cristalino ou o vítreo.

No processo de cristalização, o material experimenta uma diminuição descontínua em seu volume, sem, no entanto, variação de temperatura (segmento BC), de modo a permitir que ocorra a organização do arranjo atômico e a formação de núcleos. Com a temperatura fixa em  $T_f$ , o material sofrerá uma mudança de estado e com um posterior resfriamento ele será solidificado, dando origem a formação de um cristal (ponto D). Contudo, se a taxa de resfriamento do material for rápida, tão rápida de modo que não haja tempo para a organização do arranjo atômico e a formação de núcleos, o material passará a apresentar uma diminuição contínua em seu volume e passará do estado líquido para um estado com viscosidade, conhecido como líquido super-resfriado (segmento BE). Com a contínua diminuição de temperatura, e conseqüentemente da agitação molecular, chegará a um determinado valor de temperatura em que a viscosidade do material será bastante elevada, impossibilitando, assim, a movimentação molecular (ponto F). Esse ponto apresentará uma faixa de temperatura característica denominada de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e a partir dele, o material, embora mantenha as características estruturais

de um líquido, adquire o comportamento de um sólido [39,40], dando, assim, origem ao vidro (ponto G) [71,72].

## 2.9 Vidros à base de Telúrio e Zinco: TeO<sub>2</sub>:ZnO

A excitação direta dos íons TRs é pouco atrativa, isso porque seus coeficientes de absorvidade molar – que é um parâmetro que está relacionado ao quanto um átomo absorve fótons em determinada frequência – são extremamente baixos, o que resulta em baixas intensidades de absorção e emissão de radiação. No entanto, este problema pode ser superado com o emprego de ligantes ou matrizes hospedeiras, que sejam transparentes aos comprimentos de onda de excitação de interesse. Assim, a rede hospedeira incorpora e melhora o processo de absorção de energia por parte do íon. A descrição deste efeito foge do propósito desta tese, no entanto, é válido mencionar que na literatura esse efeito é conhecido como *efeito antena*, e sua eficiência depende da natureza da rede hospedeira [38,62].

Das matrizes hospedeiras disponíveis, tais como cristais, vidros ou cerâmicas, as vítreas dopadas com íons TRs mostraram-se promissoras e têm desempenhado um papel relevante em diversas aplicações em dispositivos ópticos [3,6-8]. Com isso, uma variedade de família de vidros foi desenvolvida, e, entre elas, os vidros baseados em óxidos de telúrio (TeO<sub>2</sub>), devido à sua importância tecnológica e científica, têm sido intensamente estudados [8].

Entre suas propriedades, estes vidros apresentam uma larga janela de transmissão (0,4 ~ 5 µm), baixa energia de fônon (~ 600 a 800 cm<sup>-1</sup>) e maior índice de refração (1,8 ~ 2,3), se comparado aos vidros silicatos e fosfatos. Em relação aos vidros fluoretos, que também apresentam diversas aplicações em fotônica, eles apresentam uma maior estabilidade química, térmica e mecânica [73,74]. Além disso, os vidros teluretos possuem baixo ponto de fusão (~800 °C) e de temperatura vítrea (300 a 360 °C) e excelente solubilidade com os íons TRs [73-75].

A formação estrutural dos vidros à base de TeO<sub>2</sub> é obtida mais facilmente com a adição de outros óxidos formadores, dentre eles, o óxido de zinco (ZnO) tem sido bastante utilizado na formação da estrutura vítrea das mais diversas composições de vidros teluretos [73]. Isso porque a adição do ZnO na rede do vidro telureto produz baixas taxas de cristalização, contribuindo para a habilidade de formação do vidro e

para a estabilidade química do mesmo [76]. Portanto, a matriz vítrea sob investigação é constituída pelos óxidos de telúrio e zinco, formando o sistema  $x\text{TeO}_2:y\text{ZnO}$ , onde  $x$  e  $y$  representam as proporções estequiométricas de cada substância formadora.

A matriz utilizada neste estudo foi desenvolvida e sintetizada pelo Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas do IF-UFAL. Tal matriz emprega os óxidos formadores na razão molar 60:40 ( $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$ ). A descrição detalhada do método de síntese e das propriedades desta matriz podem ser encontradas nas referências [17,18]. No entanto, aqui vale mencionar que a presente matriz vítrea apresenta ampla região de transparência (400 nm - 2800 nm), boa estabilidade contra a umidade atmosférica e energia máxima de fônons da ordem de  $760\text{ cm}^{-1}$ . Essa baixa energia de modos vibracionais da matriz hospedeira proporciona aos íons TRs baixas taxas de transições não-radiativas, bem como um maior alcance de sua janela de transmissão na região do IR próximo.

## CAPÍTULO III

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, os instrumentos e as técnicas espectroscópicas, bem como seus fundamentos e os métodos empregados para a obtenção dos resultados.

#### 3.1 Absorção óptica

Quando um determinado feixe de radiação eletromagnética monocromática incide sobre uma amostra dopada com íons TRs, ele pode ser transmitido pela amostra sem perda de intensidade. No entanto, em frequências selecionadas, a intensidade da radiação pode ser atenuada. Essa atenuação é denominada de absorção. Assim, define-se que, a absorção óptica é o processo físico que consiste na atenuação da intensidade de um feixe de radiação eletromagnético ao passar por uma amostra dopada com centros absorvedores. E a medição dessa atenuação é conhecida como absorbância [77].

Observa-se, então, que o processo de absorção está intimamente relacionado com duas grandezas: a Transmitância  $T$ , definida pela razão entre as intensidades de radiação eletromagnética  $I$  que sai da amostra e  $I_0$  que incide na amostra [77,60]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 3.1$$

e a Absorbância  $A$ , que é definida por [77,60],

$$A = -\log T = -\log \left( \frac{I}{I_0} \right) = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad 3.2$$

Além da absorção por parte do dopante, outros fenômenos adicionais, tais como a reflexão e espalhamento, relacionados aos componentes que constituem a matriz hospedeira, contribuem para a atenuação total da radiação eletromagnética. Para corrigir este problema usa-se o *method blank*, que consiste em medir,

inicialmente, a absorção de uma amostra livre de dopantes para servir como referência para as medidas das amostras dopadas [77].

Experimentalmente, verificou-se que a atenuação da intensidade de um feixe de luz  $dI'$ , após atravessar uma camada infinitesimalmente fina de uma amostra de espessura  $dx$ , é proporcional a concentração  $C$  de centros absorvedores de radiação, a espessura da amostra e a intensidade  $I'$ , podendo ser escrita matematicamente como [77,60]:

$$-dI' = \alpha C I' dx \quad 3.3$$

$I'$  é a intensidade de radiação que chega na camada fina e  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade, conhecida como coeficiente de absorção. Integrando a equação 3.3 nos limites  $I'=I$  a  $I_0$  e  $x = 0$  a  $b$ , onde  $b$  é a espessura total da amostra, temos:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI'}{I'} = -\alpha C \int_0^b dx \quad 3.4$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha C b \quad 3.5$$

de onde segue que:

$$\left(\frac{I}{I_0}\right) = e^{-\alpha C b} \quad 3.6$$

$$I = I_0 e^{-\alpha C b} \quad 3.7$$

Portanto, a intensidade da radiação  $I$  decresce exponencialmente à medida que a concentração de absorvedores  $C$  aumenta no hospedeiro. Esta equação é conhecida como a lei de Lambert – Beer. Alternativamente, fazendo a mudança de base na equação 3.5 [ $\ln(I/I_0) = 2,303 \log(I/I_0)$ ] e combinando com a equação 3.2, a lei de Lambert – Beer ainda pode ser expressa em termos da absorbância e da transmitância [77,60]:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon b C \quad 3.8$$

$\epsilon$  ( $\epsilon = \alpha/2,303$ ) é o coeficiente de absorvidade molar dos centros absorvedores [ $L \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ ],  $C$  é a concentração (mol/L) e  $b$  é a espessura total da amostra (cm). Os

espectrofotômetros utilizados para as medidas de absorção geralmente estão adaptados com esta forma matemática da lei de Lambert – Beer.

Agora, se considerarmos uma amostra que contenha diferentes tipos de centros absorvedores de radiação, a equação 3.8 assume a forma [77]:

$$A = \sum_{i=1}^n A_i = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i b C_i \quad 3.9$$

Assim, nota-se que a absorbância de uma amostra contendo diferentes tipos de dopantes absorvedores é determinada pela soma das absorbâncias de todos os dopantes.

As medidas de absorção óptica das amostras vítreas dopadas com os íons de  $Dy^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  e  $Ho^{3+}$  foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin – Elmer Lambda 1050 Uv/Vis/IR, do tipo indicado na figura 3.1. Este instrumento espectroscópico consegue realizar medidas de absorção em uma ampla janela espectral, que varia de 175 nm a 3300 nm.

**Figura 3.1** - Espectrofotômetro Perkin – Elmer Lambda 1050 UV/Vis/IR do laboratório de pesquisa de dispositivos fotônicos integrados do IF-UFAL.

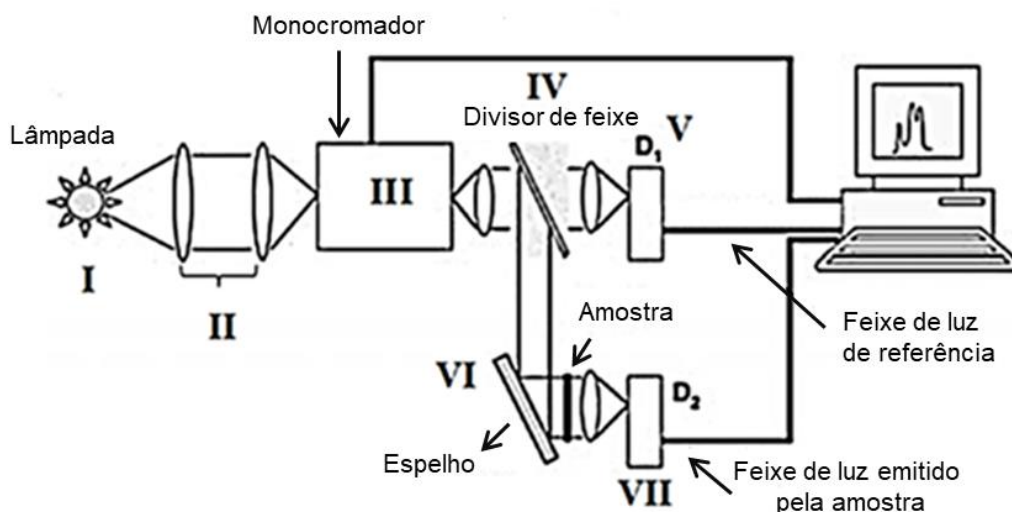


**Fonte:** Autor, 2023.

Na figura 3.2 é possível observar um diagrama esquemático com os componentes básicos de um espectrofotômetro e seu princípio de funcionamento.



**Figura 3.2** - Diagrama esquemático indicando os componentes básicos de um espectrofotômetro e seu princípio de funcionamento.



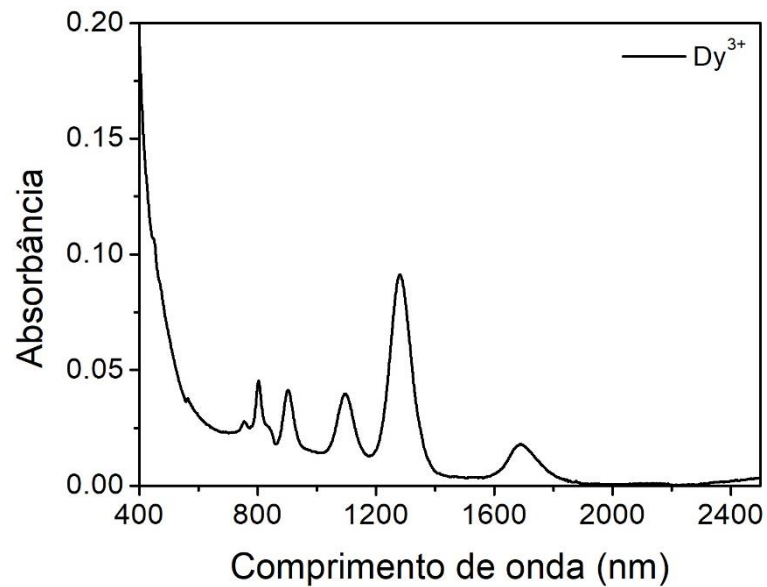
Fonte: Adaptado da ref. [78].

O espectrofotômetro utilizado, dentre os seus componentes básicos, integra uma fonte de excitação (I) capaz de cobrir a faixa espectral do UV, Vis e IR – 250 nm a 2500 nm (usam-se duas lâmpadas: uma de deutério para a faixa espectral do UV e outra de tungstênio para as regiões espectrais do Vis e IR). A luz emitida pela lâmpada, passa, inicialmente, por duas lentes (II) que a focalizam em um monocromador (III), o qual é responsável em selecionar uma única frequência ou comprimento de onda de todas aquelas advindas da lâmpada, bem como realizar a varredura das medidas de absorção em uma faixa espectral desejada. Posteriormente, o feixe de luz que sai do monocromador passa por uma lente e é direcionado para o divisor de feixe (IV) que permite a passagem de uma parte do feixe, e em seguida é focalizado por uma lente em um detector (V), e a outra parte é refletido em direção a um espelho (VI) que então o direcionado para excitar a amostra. Uma vez excitada, a luz emitida pela amostra é focalizada por uma lente em um detector (VII), geralmente uma fotomultiplicadora. Por fim, usa-se um computador para coletar e fazer a razão entre as intensidades dos sinais dos feixes de referência e o proveniente da amostra, dando, assim, o espectro de absorbância.

Para as amostras dopadas e co-dopadas com  $Dy^{3+}$  e  $Pr^{3+}$  as medidas de absorção foram realizadas em uma janela espectral de 400 nm – 2500 nm, enquanto para as amostras dopadas e co-dopadas com  $Eu^{3+}$  e  $Ho^{3+}$  as medidas foram

realizadas na faixa espectral de 350 nm a 800 nm. A figura 3.3 mostra um exemplo de espectro de absorbância obtido pelo espectrofotômetro mencionado acima, nela é possível verificar bandas de absorção óptica típicas do íon de  $Dy^{3+}$ .

**Figura 3.3** - Espectro de absorbância para o íon de  $Dy^{3+}$  medido no intervalo de varredura de 400 nm a 2500 nm.

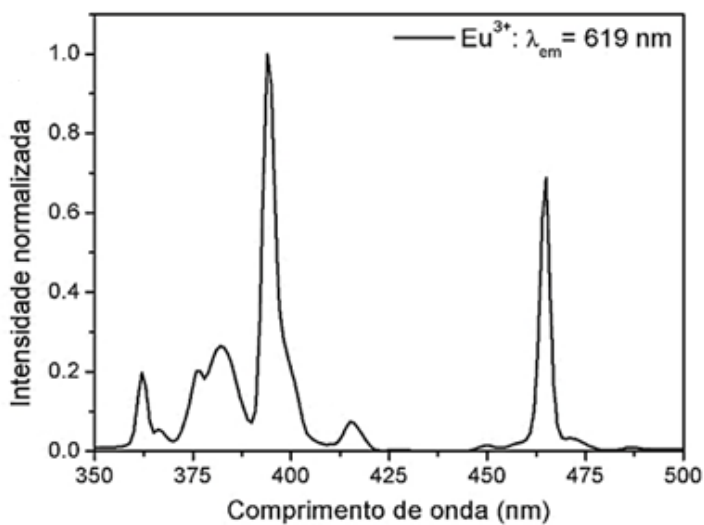


Fonte: Autor, 2023.

### 3.2 Excitação óptica

Na medida de excitação, monitora-se a emissão de um determinado comprimento de onda de um íon, enquanto varia-se o comprimento de onda de excitação em uma determinada faixa espectral [77,78]. Assim, a excitação representa o comportamento de uma determinada emissão (em único comprimento de onda) para cada comprimento de onda de excitação, conforme o exemplo mostrado na figura 3.4.

**Figura 3.4** - Espectro de excitação para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  medido no intervalo de varredura de 350 nm a 500 nm para a sua emissão em 619 nm.



**Fonte:** Autor, 2023.

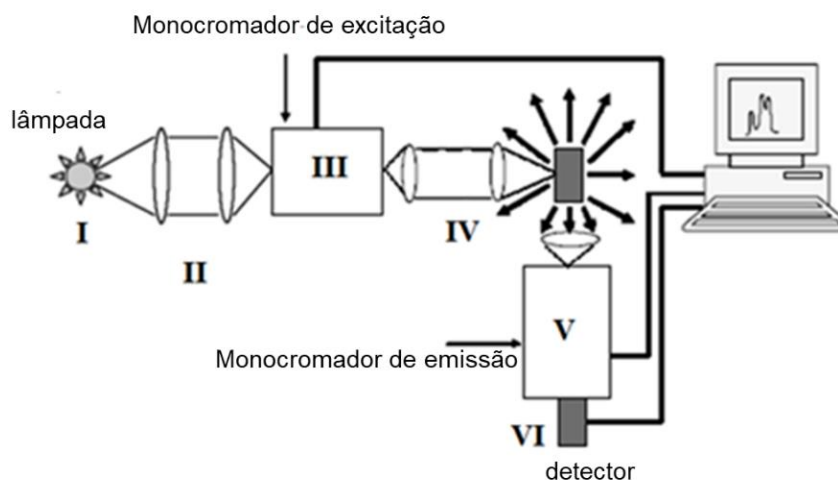
Para as medidas de excitação óptica utilizou-se um espectrofluorímetro Horiba NanoLog do tipo ilustrado na figura 3.5. Seus principais elementos e princípio de funcionamento também são mostrados na figura 3.6.

**Figura 3.5** - Espectrofluorímetro Horiba NanoLog.



**Fonte:** [https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/UserArea/Fluorescence/Manuals/Total\\_Fluorolog-3\\_Manual\\_J81014\\_rev\\_G\\_\\_May\\_2014\\_.pdf](https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/UserArea/Fluorescence/Manuals/Total_Fluorolog-3_Manual_J81014_rev_G__May_2014_.pdf).

**Figura 3.6** - Diagrama esquemático indicando os principais elementos e princípio de funcionamento do espectrofluorímetro.



**Fonte:** Adaptado da ref. [78].

Na figura acima, a fonte de excitação é constituída por uma lâmpada (I). A luz emitida por ela é focalizada por duas lentes (II) em um monocromador (III) – monocromador de excitação. Em seguida, a luz selecionada é focalizada por duas lentes (IV) para excitar a amostra. A luz emitida pela amostra é recolhida por uma lente de focagem e analisada por meio de um segundo monocromador (V), o monocromador de emissão. Nesta etapa, o monocromador de emissão é fixado em um comprimento de onda de emissão, enquanto o comprimento de onda de excitação é varrido em uma determinada faixa espectral. E assim, por meio de um detector ligado a um computador, pode-se registrar os espectros.

Os dados foram coletados no intervalo de varredura de 300 nm – 510 nm com emissão fixa em 574 nm e 644 nm para as amostras dopadas com os íons de  $Dy^{3+}$  e  $Pr^{3+}$ , respectivamente. Para as amostras dopadas com  $Eu^{3+}$  e  $Ho^{3+}$  as emissões monitoradas foram, respectivamente, em 619 nm e 552 nm no intervalo de varredura de 300 nm – 500 nm.

As medidas de excitação são particularmente importantes, pois seus espectros fornecem informações para selecionar o melhor comprimento de onda de excitação para uma determinada análise quantitativa ou qualitativa. Uma observação a ser feita e que pode ser útil em alguns casos é que, estes espectros, quando corrigidos com relação às variações na intensidade da fonte e na resposta do detector, são quase idênticos aos espectros de absorbância [77].

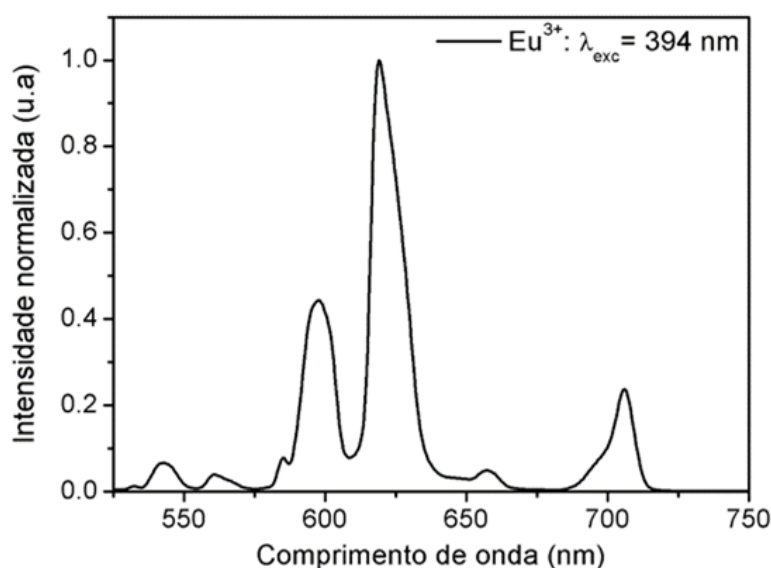
### 3.3 Luminescência

Em contraste ao espectro de excitação, o espectro de emissão (ou fotoluminescência) consiste na distribuição do comprimento de onda de emissão medido em um único comprimento de onda de excitação fixo [60]. Isto é, na emissão usa-se um comprimento de onda fixo para excitar a amostra, e a intensidade da radiação emitida é monitorada em função do comprimento de onda em uma dada faixa espectral [77,78], como ilustrado na figura 3.7.

As medidas de emissão foram obtidas por meio do espectrofluorímetro do tipo mostrado na figura 3.5 acoplado a um módulo de aquisição de dados (SpectrAcq2, Horiba, Japão), um tubo fotomultiplicador como detector e um computador com o *software fluorescence*. Para a medida de luminescência, na etapa (III) da figura 3.6 o comprimento de onda de excitação é fixado e a intensidade da luz emitida é medida em diferentes comprimentos de onda ao varrer o monocromador de emissão (V).

Com base nos espectros de excitação, diferentes comprimentos de onda de excitação foram empregados para coletar e analisar a emissões das amostras dopadas e co-dopadas. Tais medidas foram realizadas com a janela espectral de 500 nm – 750 nm.

**Figura 3.7** - Espectro de emissão para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  medido no intervalo de comprimento de onda de 500 nm a 750 nm com excitação fixa em 394 nm.



Fonte: Autor, 2023.

### 3.4 Luminescência resolvida no tempo

Na seção 2.7 discutimos que, o átomo, quando excitado, seus elétrons são promovidos do estado fundamental para níveis eletrônicos com maior energia e que após ter decorrido um determinado tempo, a população eletrônica retorna do estado excitado (de maior energia) para o estado fundamental, via processos radiativos (emissão de luz) e não-radiativos (como fônons ou TE não-radiativa). Esse tempo de permanência da população eletrônica no estado excitado é definido como tempo médio de vida útil ou simplesmente tempo de vida do estado excitado ( $\tau$ ).

Nas técnicas espectroscópicas discutidas anteriormente, em geral, emprega-se uma fonte de bombeio cuja intensidade seja mantida constante em cada comprimento de onda, isto é, utiliza-se comprimentos de onda contínuos, o que leva o sistema em análise ao estado estacionário quase que instantaneamente, gerando, portanto, espectros com intensidades que permanecem constante com o tempo. Nas medidas de luminescência resolvidas no tempo, pode-se empregar a excitação como onda pulsada. Este tipo de excitação promove uma densidade populacional de elétrons não estacionária no estado excitado, que ao retornarem para o estado fundamental fornecem uma curva de decaimento da intensidade com o tempo [78]. Assim, o tempo de vida de uma espécie excitada pode ser obtida experimentalmente pela curva de decaimento da intensidade de emissão em função do tempo.

A TE pode ser mais bem estudada por meio da luminescência resolvida no tempo [60], pois tais medidas fornecem informações espectrais e dinâmicas do sistema. Suponha que uma amostra dopada com um determinado íon TR seja excitada com um pulso de luz infinitamente curto (do tipo função delta -  $\delta$ ), isso resultará em uma densidade inicial  $n_0$  de íons no estado excitado em um tempo  $t = 0$ . Após um tempo  $t > 0$ , a densidade de população do estado excitado decai de acordo com a taxa [60,78]:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -P_T n(t) \quad 3.10$$

$n(t)$  é a densidade de íons no estado excitado em um tempo  $t$  após a excitação e  $P_T$  é a taxa de decaimento total, dada por:

$$P_T = A_r + A_{nr} \quad 3.11$$

$A_r$  é a taxa de decaimento radiativo e  $A_{nr}$  é a taxa de decaimento não-radiativo.

Para a solução da equação 3.10, temos que,

$$\int \frac{dn(t)}{n(t)} = -P_T \int dt \quad 3.12$$

$$\ln n(t) = -P_T t + K \quad 3.13$$

onde  $K$  é uma constante a ser determinada. A equação 3.13 ainda pode ser escrita como:

$$n(t) = e^{(-P_T t + K)} \quad 3.14$$

$$n(t) = e^{(-P_T t)} e^K \quad 3.15$$

como  $K$  é uma constante,  $e^K$  também é uma constante e será determinada a seguir.

Note que para  $t = 0$ , temos  $n(0) = e^K = n_0$ , que é a densidade inicial de íons promovidos ao estado excitado logo após o pulso de luz ter sido absorvido. Portanto, a densidade de íons no estado excitado para qualquer tempo  $t$  é dada por:

$$n(t) = n_0 e^{(-P_T t)} \quad 3.16$$

A equação acima mostra que a densidade de íons excitados decai com um comportamento exponencial. Contudo, experimentalmente, não se observa o decaimento da densidade de íons do estado excitado em função do tempo, mas sim a intensidade da luz emitida  $I_m(t)$ , que por sua vez, é proporcional a densidade de íons excitados por unidade de tempo  $(dn(t)/dt)_{radiativa} = A_r n(t)$  [78]. Assim, a equação 3.16 pode ser reescrita como:

$$I(t) = I_0 e^{(-P_T t)} \quad 3.17$$

$I_0$  é a intensidade de emissão no tempo  $t = 0$ .

A equação 3.17 representa a lei de um único decaimento exponencial da intensidade de emissão para uma dada densidade de íon em função do tempo, sendo o tempo de vida  $\tau$  definido pelo inverso da taxa de decaimento total:

$$\tau = \frac{1}{P_T} = \frac{1}{A_r + A_{nr}} \quad 3.18$$

Experimentalmente,  $\tau$  pode ser obtido a partir do cálculo do coeficiente angular do gráfico linear  $\log I(t) \times t$ . Vale ressaltar que o tempo de vida fornece a taxa de decaimento total (radiativo e não-radiativo) [78]. Assim, a equação 3.11 pode assumir a forma:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A_{nr} \quad 3.19$$

onde  $\tau_0$  é definido como o tempo médio de vida útil radiativo, isto é, é o tempo de vida medido para um decaimento por meio de um processo puramente radiativo ( $A_{nr} = 0$ ). Mas de modo geral, a taxa não-radiativa  $A_{nr}$  é diferente de zero, pois  $\tau < \tau_0$ .

Uma quantidade experimental particularmente interessante é a eficiência quântica de luminescência ( $\eta$ ) que pode ser expressa em termos do tempo de vida  $\tau_0$  e  $\tau$  da seguinte forma [52]:

$$\eta = \frac{A_r}{A_r + A_{nr}} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad 3.20$$

Para o caso de TE não-radiativa, onde o tempo de vida da luminescência do íon sensibilizador ( $\tau_S$ ) é diretamente afetado pela presença do íon ativador, a equação 3.19 deve ser reescrita como:

$$\frac{1}{\tau_S} = \frac{1}{\tau_{S,0}} + A_{nr} + A_{TE} \quad 3.21$$

de modo que  $\tau_{S,0}$  é o tempo de vida radiativo do íon sensibilizador,  $A_{nr}$  é taxa de decaimento não-radiativa (relaxamentos multifônicos) e  $A_{TE}$  é a taxa de transferência de energia. Nesse contexto, a eficiência da transferência de energia ( $\eta_{TE}$ ) é dada por [79,80]:

$$\eta_{TE} = 1 - \frac{\tau_{SA}}{\tau_{S,0}} \quad 3.22$$

$\tau_{SA}$  é o tempo de vida do íon sensibilizador na presença do íon ativador e  $\tau_{S,0}$  é o tempo de vida do íon sensibilizador na ausência do íon ativador.



As medidas do tempo de vida da luminescência dos íons foram obtidas por meio de um sistema constituído por um espectrofluorímetro NanoLog, uma lâmpada de xenônio pulsada (FL1040- 1457B-3714, Horiba, Japão) como fonte de excitação, um espectrômetro (iHR 320, Horiba, Japão), um módulo de aquisição de dados (SpectrAcq2, Horiba, Japão), um tubo fotomultiplicador como detector e um computador com o *software dadastation* para a coleta dos dados. As medidas foram realizadas para as bandas de emissão em 574 nm para o íon Dy<sup>3+</sup>, 644 nm para o íon Pr<sup>3+</sup>, 619 nm para o íon Eu<sup>3+</sup> e 552 nm para o íon Ho<sup>3+</sup>.

Por simplicidade, para o cálculo do tempo de vida experimental, empregamos o método alternativo de integração do espectro da curva de decaimento,  $I(t) \times t$ , normalizada [81,82]. Matematicamente, a normalização do espectro pode ser representada na reforma:

$$I_N = \frac{I(t)}{I_0} \quad 3.23$$

onde  $I_N$  é a intensidade normalizada. Usando a equação 3.17 podemos reescrever a equação anterior como:

$$I_N = \frac{I_0 e^{(-t/\tau)}}{I_0} \quad 3.24$$

agora, fazendo a seguinte integração em relação a  $t$ ,

$$\int_0^{\infty} I_N dt = \int_0^{\infty} e^{(-t/\tau)} dt \quad 3.25$$

$$\int_0^{\infty} I_N dt = -\tau \left[ e^{(-t/\tau)} \right]_0^{\infty} \quad 3.26$$

como no limite superior a função exponencial tende a zero, obtemos a equação:

$$\int_0^{\infty} I_N dt = \tau \quad 3.27$$

que é, portanto, o tempo de vida da luminescência do íon sensibilizador.

Este estudo foi realizado com quatro grupos de amostras, as quais foram organizadas em termos de suas concentrações na seguinte forma:

- G1:  $0.50\text{Dy}^{3+}/x\text{Pr}^{3+}$ ;  $x = 0.0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0$  e  $3.0$ .
- G2:  $0.50\text{Pr}^{3+}/x\text{Dy}^{3+}$ ;  $x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 2.0$  e  $3.0$ .
- G3:  $0.75\text{Eu}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$ ;  $x = 0.00; 0.25; 0.50; 0.75$ .
- G4:  $0.75\text{Ho}^{3+}/x\text{Eu}^{3+}$ ;  $x = 0.00; 0.25; 0.50; 0.75$ .

Todas as concentrações foram empregadas em mol%. A formação destes grupos de amostras foi uma estratégia para investigar diferentes vias de transferência de energia e a relação sensibilizador/ativador entre os íons dopantes da matriz de vidro  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$ . Vale ressaltar que os grupos G1 e G2 formam um único sistema, assim como G3 e G4. Seus resultados são discutidos, respectivamente, nos capítulos 4 e 5.

## CAPÍTULO IV

### 4. GERAÇÃO DE LUZ VISÍVEL E TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM VIDROS $\text{TeO}_2\text{:ZnO}$ DOPADOS COM $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$

#### 4.1 Introdução

Várias pesquisas têm mostrado que o estudo de sistemas constituídos por TRs dopados ou co-dopados em matrizes hospedeiras são de grande interesse tecnológico. O reflexo disso é uma grande variedade de aplicações que podem ser encontradas na literatura, tais como em fósforos para produzir lâmpadas de LED que gerem luz branca [37,81-85], luz azul, vermelha e no IR para o cultivo de plantas [86] ou luz verde para regular o ritmo circadiano humano [87]. Também há aplicações em células solares para produzir energia limpa [37], guias de onda para a telecomunicação [37,14], sensores para monitoramento ambiental [15], termometria óptica [16], etc.

No que tange o estudo destes sistemas, uma etapa crucial e que tem sido objeto de intensas investigações são os processos de TE [88]. Isso porque em relação a sistemas co-dopados, ou seja, o emprego de dois ou mais íons em uma única matriz, os íons podem interagir por meio desses processos. E nesse contexto, a intensidade de emissão, que a princípio depende da concentração, é afetada pelos efeitos dessa interação [89]. Assim, a sintonização da emissão desses sistemas não depende apenas das emissões, que são dependentes das concentrações, mas também do grau dessa interação interiônica [90]. Diante disso e visto que, dependendo da aplicação óptica pretendida, tal efeito pode ser desejável ou indesejável, o estudo de possíveis rotas de TE é, portanto, um dos requisitos essenciais para a otimização da luminescência de um dado sistema [40]. Nesse sentido, uma análise quali/quantitativa dos processos de TE, assim como também de sua eficiência, é de extrema importância para determinar as rotas de TE predominantes e a viabilidade da aplicação do sistema em questão.

Como exemplo, o sistema  $Dy^{3+}/Pr^{3+}$  já foi investigado para aplicações como um fósforo emissor de luz branca ajustável [7,24] e amplificador de fibra óptica na região do IR médio [25,26]. Nestes estudos foi relatado a TE segundo os mecanismos  $Dy^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$  e  $Pr^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ . No entanto, uma análise simultânea e quantitativa de ambas as rotas de TE neste par de íons não foi proposta até o presente momento. Além disso, ambos os processos de TE mostraram-se dependentes do método de fabricação da matriz [91]. Dessa forma, deve-se propor uma matriz hospedeira apropriada e amostras com concentrações de íons adequadas para investigar e comparar as possíveis vias de TE.

## 4.2 Resultados e discussões

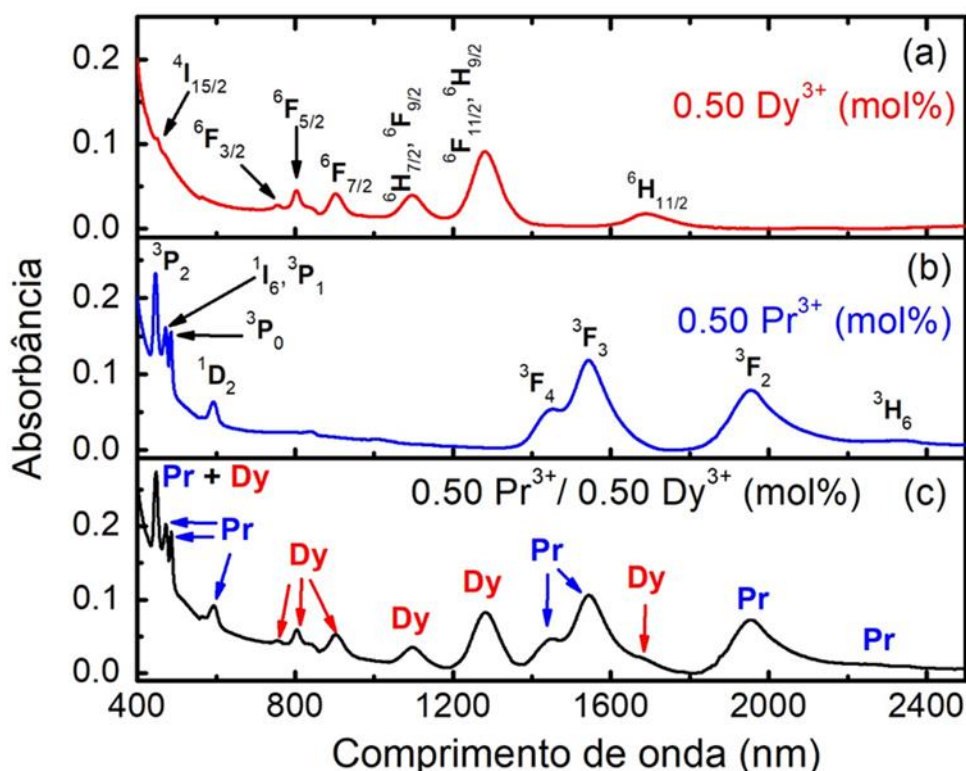
Nesta seção, serão apresentados todos os resultados experimentais do sistema vítreo  $60TeO_2:40ZnO$  dopado e co-dopado com os íons  $Dy^{3+}/Pr^{3+}$  sob excitação no UV e azul. A princípio, serão discutidos os resultados obtidos mediante os espectros de absorção e excitação, e em seguida os espectros de luminescência. Em um segundo momento, as análises se concentrarão em identificar possíveis vias de TE entre os íons, onde teremos como base os espectros de luminescência, os diagramas de níveis de energia e medidas de tempo de vida. Por fim, é feita uma análise quantitativa e qualitativa das rotas de TE, onde serão discutidos os valores obtidos para a eficiência da TE e a sobreposição espectral entre os íons.

### 4.2.1 Espectros de absorção e excitação óptica

A figura 4.1 mostra os espectros de absorção óptica, medidos em temperatura ambiente na região espectral de 400 a 2500 nm, da matriz vítrea  $60TeO_2:40ZnO$  dopado e co-dopado com os íons  $Dy^{3+}/Pr^{3+}$ . A figura 4.1a apresenta as bandas de absorção características dos íons de  $Dy^{3+}$ , bem como suas respectivas transições eletrônicas a partir do estado fundamental  ${}^6H_{15/2}$ , que podem ser observadas em 452 nm ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ), 754 nm ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$ ), 803 nm ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$ ), 903 nm ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ ), 1098 nm ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ,  ${}^6F_{9/2}$ ), 1280 nm ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ ,  ${}^6H_{9/2}$ ) e 1690 nm ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ ). Na figura 4.1b são observadas as bandas de absorção provenientes dos íons de  $Pr^{3+}$ . Foram identificadas, a partir do estado fundamental  ${}^3H_4$ , transições

eletrônicas na região de 447 nm ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ ), 480 nm ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^1I_6, {}^3P_1$ ), 594 nm ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ ), 1021 nm ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$ ), 1450 nm ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ ), 1545 nm ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$ ), 1955 nm ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$ ) e 2355 nm ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ ).

**Figura 4.1** - Espectros de absorção da matriz vítrea 60TeO<sub>2</sub>:40ZnO: (a) monodopada com íons de Dy<sup>3+</sup>, (b) monodopada com íons Pr<sup>3+</sup> e (c) co-dopada com íons de Dy<sup>3+</sup>/ Pr<sup>3+</sup>.



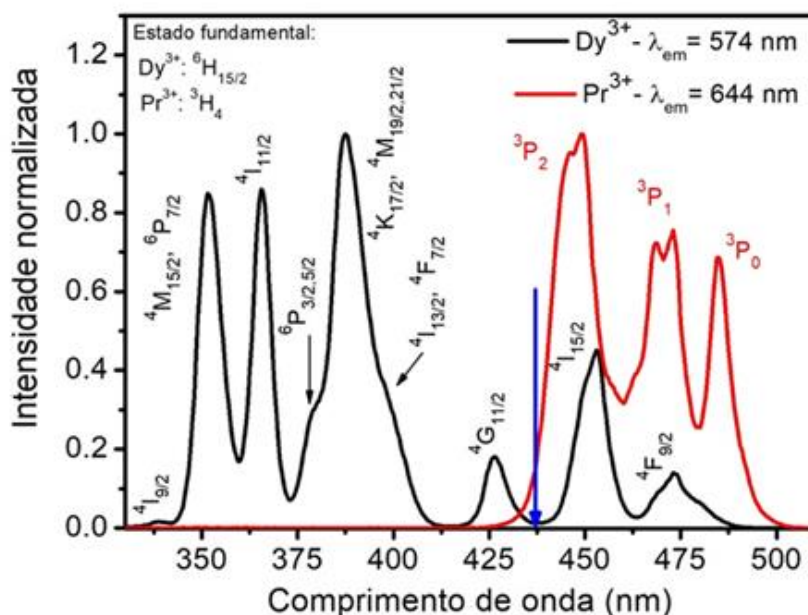
Fonte: Autor, 2023.

O espectro da figura 4.1c exibe as bandas de absorção de uma amostra co-dopada, que como esperado, é resultado da combinação das bandas de absorção de ambos os íons. A tendência de aumento na intensidade da absorbância na região abaixo de 600 nm deve-se ao meio hospedeiro que nesta região deixa de ser transparente. No entanto, mesmo assim, pode-se observar claramente as regiões nas quais os íons são responsáveis em absorver radiação.

Ainda com relação a figura 4.1c, uma atenção especial deve ser dada à sobreposição espectral que ocorreu em torno de 450 nm (Dy<sup>3+</sup>:  ${}^4I_{15/2}$  e Pr<sup>3+</sup>:  ${}^3P_2$ ), a qual indica que estes íons absorvem energia em níveis eletrônicos que são ressonantes ou quase-ressonantes, e que, portanto, revela a possibilidade de interação interiônica por meio de um mecanismo de TE.

A fim de analisar quais comprimentos de onda melhor excitam os níveis eletrônicos que originam as emissões características de cada íon,  $\text{Dy}^{3+}$ ;  $\lambda_{em}$ : 574 nm ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ ) e  $\text{Pr}^{3+}$ ;  $\lambda_{em}$ : 644 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ), realizamos medidas de excitação óptica. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 4.2.

**Figura 4.2** - Espectros de excitação da matriz vítrea 60TeO<sub>2</sub>:40ZnO monodopada com íons de  $\text{Dy}^{3+}$  (linha preta) e  $\text{Pr}^{3+}$  (linha vermelha) para as emissões em 574 nm e 644 nm, respectivamente.



Fonte: Autor, 2023.

Para o íon de  $\text{Dy}^{3+}$  é possível notar bandas de excitação em torno de 338 nm ( $^4\text{I}_{9/2}$ ), 352 nm ( $^4\text{M}_{15/2}$ ,  $^6\text{P}_{7/2}$ ), 365 nm ( $^4\text{I}_{11/2}$ ), 378 nm ( $^6\text{P}_{3/2,5/2}$ ), 388 nm ( $^4\text{K}_{17/2}$ ,  $^4\text{M}_{19/2, 21/2}$ ), 398 nm ( $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$ ), 426 nm ( $^4\text{G}_{11/2}$ ), 453 nm ( $^4\text{I}_{15/2}$ ), e 473 nm ( $^4\text{F}_{9/2}$ ). Enquanto para o íon de  $\text{Pr}^{3+}$  observou-se bandas de excitação ao redor de 450 nm ( $^3\text{P}_2$ ), 470 nm ( $^3\text{P}_1$ ) e 485 nm ( $^3\text{P}_0$ ). A partir desta análise nota-se que, para estas emissões específicas, as bandas de excitação mais eficientes estão em torno de 388 nm (para os íons de  $\text{Dy}^{3+}$ ) e 450 nm (para os íons de  $\text{Pr}^{3+}$ ) – ambos comprimentos de onda foram utilizados para normalizar os espectros da figura 4.2. A partir destes resultados, pode-se concluir que bombear ressonantemente o grupo de amostras 1 (G1: 0.50  $\text{Dy}^{3+}/\text{xPr}^{3+}$ ) com o comprimento de onda em 388 nm é ideal para investigar a possibilidade do mecanismo de TE:  $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ . Isso porque este comprimento de onda excita somente os íons de  $\text{Dy}^{3+}$ , assim, podemos isolar os possíveis efeitos da TE de energia.

Contudo, para o grupo de amostras 2 (G2: 0.50 Pr<sup>3+</sup>/yDy<sup>3+</sup>), a excitação em 450 nm não é interessante, uma vez que, ocasionalmente, excitaríamos ambos os íons, tornando impossível isolar os efeitos da TE através do mecanismo Pr<sup>3+</sup> → Dy<sup>3+</sup>. Portanto, um comprimento de onda de excitação não-ressonante, em 437 nm, foi escolhido (indicado pela linha azul vertical na figura 4.2) para excitar apenas íons de Pr<sup>3+</sup> no grupo de amostras 2.

Ainda é possível verificar na figura 4.2 a existência de uma grande sobreposição espectral entre os níveis de energia <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> e <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> dos íons de Dy<sup>3+</sup> e <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub> e <sup>3</sup>P<sub>2</sub> dos íons de Pr<sup>3+</sup>, revelando mais uma vez a possibilidade de TE.

Chama-se atenção para o fato de que, a análise do espectro de excitação ajudará a compreender as variações apresentadas pela intensidade da luminescência dos íons, quando mudarmos a fonte de excitação e variarmos as concentrações dos íons na matriz hospedeira.

#### 4.2.2 Espectros de luminescência

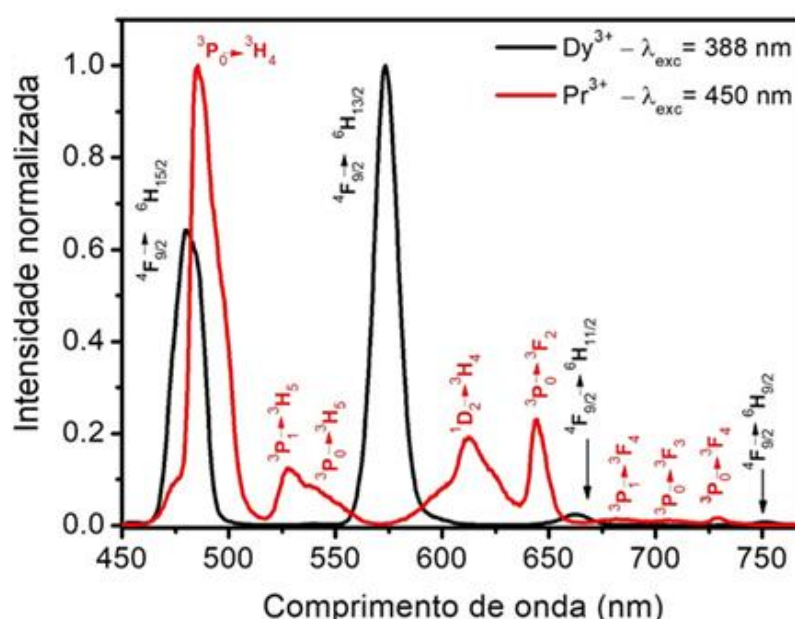
A seguir, analisaremos os espectros de luminescência do sistema vítreo 60TeO<sub>2</sub>:40ZnO dopado e co-dopado com os íons de Dy<sup>3+</sup> e Pr<sup>3+</sup>. Inicialmente, a fim de identificar as emissões e as transições eletrônicas características de cada íon, serão apresentados os espectros das amostras monodopadas. Em seguida, serão discutidos os espectros das amostras co-dopadas, onde faremos uma análise da dependência da intensidade de emissão da luminescência em função da concentração dos íons.

Nossas análises se concentram na região visível do espectro eletromagnético. Assim, os resultados dos espectros de emissão para as amostras monodopadas, medidos na região de comprimento de onda de nosso interesse, estão presentes na figura 4.3. Aqui, os espectros foram normalizados nos picos mais intensos de ambos os íons, a saber, 574 nm (Dy<sup>3+</sup>) e 485 nm (Pr<sup>3+</sup>).

Observa-se na figura 4.3, que, sob excitação a 388 nm, a amostra dopada com íons de Dy<sup>3+</sup> mostrou bandas de emissões bem definidas em torno de 480 nm (azul), 574 nm (amarelo), 663 nm (vermelho) e 750 nm (IR próximo). Tais emissões são associadas as transições eletrônicas <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> e <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>9/2</sub>, respectivamente [7,24,37,81,92]. Por outro lado, a amostra dopada com íons

de  $\text{Pr}^{3+}$ , quando bombeada a 450 nm, exibiu bandas de emissões localizadas em 485 nm (azul), 528 e 540 nm (verde), 613 nm (alaranjado), 644 nm, 684 nm, 706 nm (vermelho) e 730 nm (IR próximo), que são originadas pelas respectivas transições  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{P}_{1,0} \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ,  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$  [7,24,26]. Destaca-se também que ambos os íons emitem na região do azul e tal observação será importante nas análises futuras.

**Figura 4.3** - Espectros de luminescência da matriz vítrea  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$  monodopada com íons de  $\text{Dy}^{3+}$  (linha preta) e  $\text{Pr}^{3+}$  (linha vermelha) sob excitação em 388 nm e 450 nm, respectivamente.



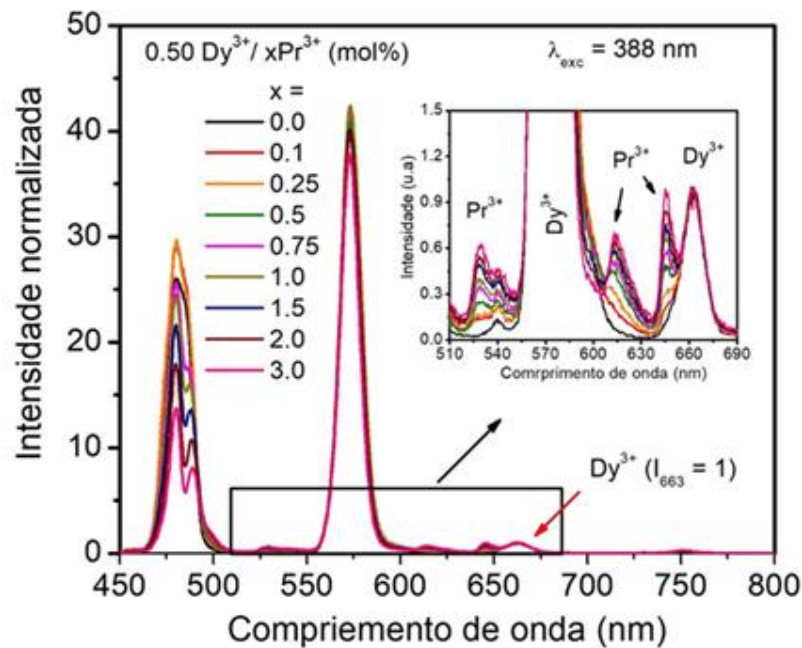
Fonte: Autor, 2023.

Para explorar a dependência da intensidade de emissão em função da concentração de íons co-dopantes, assim como as possíveis rotas/vias de TE, os sistemas co-dopados foram excitados e o comportamento da luminescência foi coletado. A emissão característica do sistema co-dopado para o grupo de amostras G1 ( $0.50 \text{Dy}^{3+}/x\text{Pr}^{3+}$ ) foi investigada sob a excitação de 388 nm, os resultados são apresentados na figura 4.4, onde todos os espectros foram normalizados para um pico de emissão predominantemente relacionado ao íon de  $\text{Dy}^{3+}$  (663 nm,  $I_{663}=1$ ). Este procedimento de normalização é proposto para melhor visualizar o comportamento da intensidade de emissão dos íon co-dopante  $\text{Pr}^{3+}$  (íon com a concentração variável) em relação a emissão do íon de  $\text{Dy}^{3+}$  (íon com a concentração fixa).



Deve-se ainda esclarecer que, uma vez que os fótons de excitação em 388 nm promovem apenas os íons de  $\text{Dy}^{3+}$  a altos níveis de energia (na faixa do UV), de modo que as emissões observadas são geradas por conversão descendente de frequência e – de acordo com os resultados observados nos espectros de absorção e excitação – existem níveis eletrônicos ressonantes ou quase ressonantes na faixa do azul (450 nm), assume-se que as vias de TE são mais prováveis de ocorrer próximo a estas regiões espectrais, longe do pico de emissão escolhido para aplicar o procedimento de normalização. Portanto, este procedimento pode ajudar com segurança na visualização de variações inesperadas na intensidade de emissão dos íons de  $\text{Pr}^{3+}$ .

**Figura 4.4** - Espectros de luminescência da matriz vítrea  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$  co-dopada com íons de  $0.50\text{Dy}^{3+}/x\text{Pr}^{3+}$  sob excitação a 388 nm.



**Fonte:** Autor, 2023.

Devido a concentração fixa dos íons de  $\text{Dy}^{3+}$  e ao procedimento de normalização, a intensidade de suas emissões deveriam permanecer inalteradas. No entanto, os resultados da figura 4.4 mostram uma diminuição na intensidade de suas emissões na região do azul (480 nm) e amarelo (574 nm), quando a concentração de íons de  $\text{Pr}^{3+}$  é aumentado na matriz. Além disso, estas diminuições são acompanhadas pelo aumento na intensidade das emissões características dos íons de  $\text{Pr}^{3+}$ . Tal comportamento pode ser mais bem visualizado na inserção da figura 4.4,

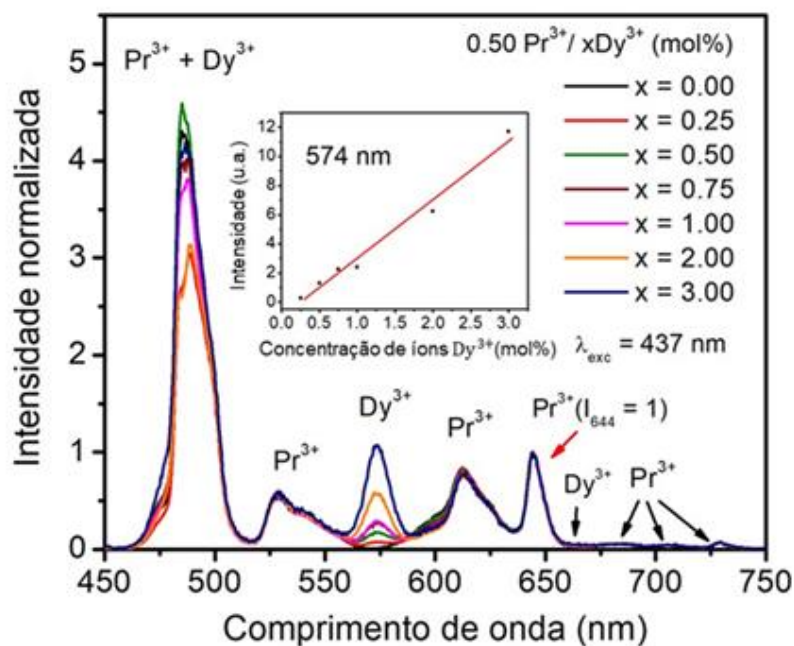
que mostra com mais detalhes o aumento nas intensidades de emissões dos íons de  $\text{Pr}^{3+}$  em 528 nm e 540 nm ( $^3\text{P}_{1,0} \rightarrow ^3\text{H}_5$ ), 613 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) e 644 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ). Este último comportamento também não era esperado. Isso porque nenhuma emissão significativa da amostra monodopada com íons de  $\text{Pr}^{3+}$  foi observada quando excitada a 388 nm (dado omitido). Aqui, por uma questão de simplicidade, este resultado foi omitido como uma figura, no entanto, para tal compreensão, é válido analisar novamente os resultados da figura 4.2.

Na figura 4.4, devemos ainda destacar o comportamento da intensidade de emissão na região azul. Observa-se que na amostra monodopada com  $\text{Dy}^{3+}$  (figura 4.3), a emissão no azul apresenta um único pico em 480 nm. No entanto, quando íons de  $\text{Pr}^{3+}$  são adicionados a matriz, uma banda de emissão composta por dois picos é observada (figura 4.4). O primeiro é referente aos íons de  $\text{Dy}^{3+}$  em 480 nm, já o segundo, em torno de 488 nm, está relacionado a transição  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  dos íons de  $\text{Pr}^{3+}$ . Assim, não se espera que o comportamento da intensidade da banda azul siga um padrão sistemático, uma vez que ambos os íons emitem nesta região, e a energia trocada é convertida em mais de uma emissão. De forma semelhante, observa-se também que devido à proximidade das emissões verde e vermelha dos íons de  $\text{Pr}^{3+}$ , o comportamento da emissão dos íons de  $\text{Dy}^{3+}$  em 574 nm não segue um padrão.

Como os fótons de excitação não são absorvidos pelos íons de  $\text{Pr}^{3+}$ , o comportamento geral da intensidade de emissão do sistema co-dopado ( $0.50 \text{ Dy}^{3+}/x\text{Pr}^{3+}$ ) corrobora com a hipótese da possível TE. E de acordo com os resultados observados até aqui, esta TE deve ocorrer segundo o mecanismo  $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ , onde os íons de  $\text{Dy}^{3+}$  desempenham o papel de sensibilizadores e os íons de  $\text{Pr}^{3+}$  de ativadores. Além disso, embora seja relatado na literatura a extinção da luminescência dos íons de  $\text{Pr}^{3+}$  por relaxação cruzada  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$  [93,94], nenhuma evidência de tal processo foi observada em nossos resultados, embora a concentração de íons de  $\text{Pr}^{3+}$  aumente até 3.0 mol%.

Também buscamos explorar um segundo mecanismo de TE. Para isto, investigamos o comportamento da luminescência das amostras do grupo G2 ( $0.50 \text{ Pr}^{3+}/x\text{Dy}^{3+}$ ) usando um comprimento de onda de excitação em 437 nm. Os resultados podem ser observados na figura 4.5. Estes espectros foram medidos na faixa espectral de 450 nm a 800 nm e pelas mesmas razões discutidas anteriormente, foram normalizados em um pico de emissão característico do íon de  $\text{Pr}^{3+}$  em 644 nm ( $I_{644}=1$ ).

**Figura 4.5** - Espectros de luminescência da matriz vítrea  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$  co-dopada com íons de  $0.50\text{Pr}^{3+}/x\text{Dy}^{3+}$  sob excitação em  $437\text{ nm}$ .



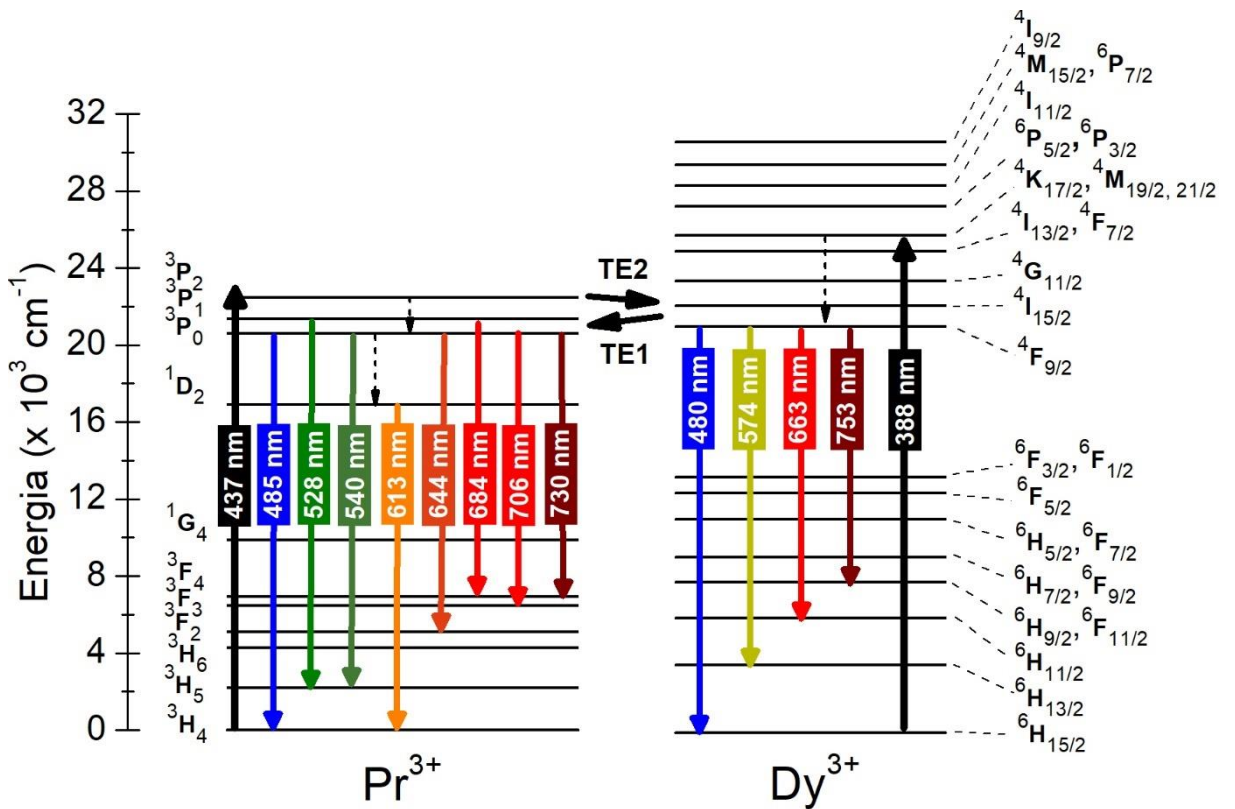
Fonte: Autor, 2023.

Nos resultados da figura 4.5 pode-se observar bandas de emissões características de ambos os íons. Além disso, estes resultados mostram que as bandas de emissões verde, laranja e vermelho, atribuídas aos íons de  $\text{Pr}^{3+}$ , apresentam uma pequena, mas detectável, diminuição de intensidade. Tal comportamento sinaliza para uma mudança na dinâmica populacional nos níveis eletrônicos dos íons de  $\text{Pr}^{3+}$ , o que, a princípio, não era esperado devido à sua concentração fixa. Junto a isso, também é possível verificar que quando íons de  $\text{Dy}^{3+}$  são adicionados a matriz, ocorre um aumento sistemático e significativo de intensidade na sua banda de emissão em  $574\text{ nm}$ . Este aumento notável também é inesperado, uma vez que nenhuma emissão significativa foi observada quando bombeamos os íons de  $\text{Dy}^{3+}$  a  $437\text{ nm}$  (dado omitido por simplicidade). A inserção na figura 4.5 resume o aumento mencionado na intensidade da emissão em  $574\text{ nm}$  em função da concentração dos íons de  $\text{Dy}^{3+}$ . Assim, por razões semelhantes as discutidas para o grupo de amostras G1, o comportamento da luminescência do grupo de amostras G2 apontam evidências para levantarmos a hipótese de uma possível TE através do mecanismo  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ .

Um outro ponto importante que também deve ser mencionado é que, a bem conhecida extinção da luminescência dos íons de  $Dy^{3+}$ , por meio de relaxação cruzada  $Dy^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$  [95,96], não foi observada em nossos espectros, embora a concentração de íons de  $Dy^{3+}$  aumente até 3.0 mol%. Uma hipótese para explicar a ausência dos mecanismos de relaxação cruzada  $Dy^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$  e  $Pr^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$  é devido a excitação indireta do íon ativador, tanto no grupo G1 quanto no grupo G2. Isto é, o íon ativador (G1:  $Pr^{3+}$  e G2:  $Dy^{3+}$ ) é excitado via TE, desse modo, assume-se uma baixa probabilidade de ocorrer a TE seguido por um mecanismo de relaxação cruzada.

Para melhor discutirmos a dinâmica de população dos níveis eletrônicos responsáveis pela luminescência dos sistemas co-dopados, bem como propor e melhor visualizar os possíveis mecanismos e vias de TE, na figura 4.6, tendo como base os resultados discutidos até aqui, é apresentado o diagrama simplificado com os níveis de energia mais relevantes dos íons de  $Pr^{3+}$  e  $Dy^{3+}$ , suas emissões observadas e os respectivos comprimentos de onda de excitação empregados.

**Figura 4.6** - Diagrama simplificado dos níveis de energia mostrando as emissões e decaimentos observados quando íons de  $Dy^{3+}$  são bombeados a 388 nm, originando o mecanismo de TE1, e quando íons  $Pr^{3+}$  são bombeados a 437 nm, originando o mecanismo TE2.



Fonte: Autor, 2023.

No diagrama, as setas tracejadas representam transições não-radiativas e as contínuas identificam as transições eletrônicas radiativas relacionadas as bandas de emissões observadas experimentalmente de ambos os íons. As vias de TE propostas para os grupos de amostras G1 e G2 são identificadas por TE1 e TE2, respectivamente.

Sob excitação a 388 nm, os íons de  $\text{Dy}^{3+}$  absorvem fótons ressonantes e seus elétrons são promovidos, a partir do estado fundamental  $^6\text{H}_{15/2}$ , para os estados excitados de mais alta energia  $^4\text{K}_{17/2}$ ,  $^4\text{M}_{19/2,21/2}$ . Em seguida, por meio de subsequentes decaimentos não-radiativos, a população eletrônica decai a partir destes níveis de energia para popular o estado excitado  $^4\text{I}_{15/2}$  e posteriormente o estado  $^4\text{F}_{9/2}$ . Aqui, devido à proximidade entre os níveis eletrônicos  $^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ) e  $^3\text{P}_{0,1,2}$  ( $\text{Pr}^{3+}$ ) – já observados nos espectros de absorção e excitação – é proposto a TE1, representada por:  $\text{Dy}^{3+}[^4\text{F}_{9/2}] + \text{Pr}^{3+}[^3\text{H}_4] \rightarrow \text{Dy}^{3+}[^6\text{H}_{15/2}] + \text{Pr}^{3+}[^3\text{P}_{1,0}]$ , que excita os níveis emissores dos íons de  $\text{Pr}^{3+}$  ( $^3\text{P}_{0,1}$ ) e dá origem as suas emissões características. Finalmente, a população restante no nível  $^4\text{F}_{9/2}$  gera as emissões observadas para os íons de  $\text{Dy}^{3+}$ .

De modo semelhante, quando os íons de  $\text{Pr}^{3+}$  são excitados a 437 nm, os fótons são absorvidos de forma não-ressonante e seus elétrons são elevados do estado fundamental  $^3\text{H}_4$  para o estado excitado  $^3\text{P}_2$ . A partir deste nível, os elétrons decaem de modo não-radiativo para popular os estados excitados inferiores  $^3\text{P}_1$  e  $^3\text{P}_0$ . Do estado  $^3\text{P}_1$ , originam-se as transições eletrônicas observadas na região verde (528 nm) e vermelho (684 nm), e a partir do estado  $^3\text{P}_0$  são geradas as emissões no azul (485 nm), verde (540 nm), vermelho (644 nm, 706 nm) e no IR (730 nm). Além disso, devido à proximidade entre os níveis eletrônicos  $^3\text{P}_{0,1,2}$  ( $\text{Pr}^{3+}$ ) e  $^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ) é proposto a TE2, representada pela via:  $\text{Pr}^{3+}[^3\text{P}_0] + \text{Dy}^{3+}[^6\text{H}_{15/2}] \rightarrow \text{Pr}^{3+}[^3\text{H}_4] + \text{Dy}^{3+}[^4\text{F}_{9/2}]$ , responsável por popular o nível  $^4\text{F}_{9/2}$  dos íons de  $\text{Dy}^{3+}$  e gerar suas emissões então observadas. Por fim, do nível  $^3\text{P}_0$  os elétrons decaem não-radiativamente para popular o estado excitado inferior  $^1\text{D}_2$ , de onde se origina a emissão observada na região laranja (613 nm).

Estas vias de TE podem explicar a diminuição inesperada na intensidade de emissão observada nas figuras 4.4 e 4.5. Além disso, estes mecanismos de TE são de natureza não-radiativas. Isso porque as amostras utilizadas aqui são relativamente pequenas e de baixas concentrações, e a TE radiativa só é possível em condições

específicas, como em amostras altamente dopadas e relativamente volumosas [40]. Por outro lado, quando a TE é de natureza radiativa, o tempo de vida do estado excitado do íon sensibilizador não é afetado, essa variação só é esperada no caso de processos de TE de natureza não radiativa [66], semelhantes as aqui relatadas. Tal comportamento no tempo de vida do estado excitado será apresentado a seguir.

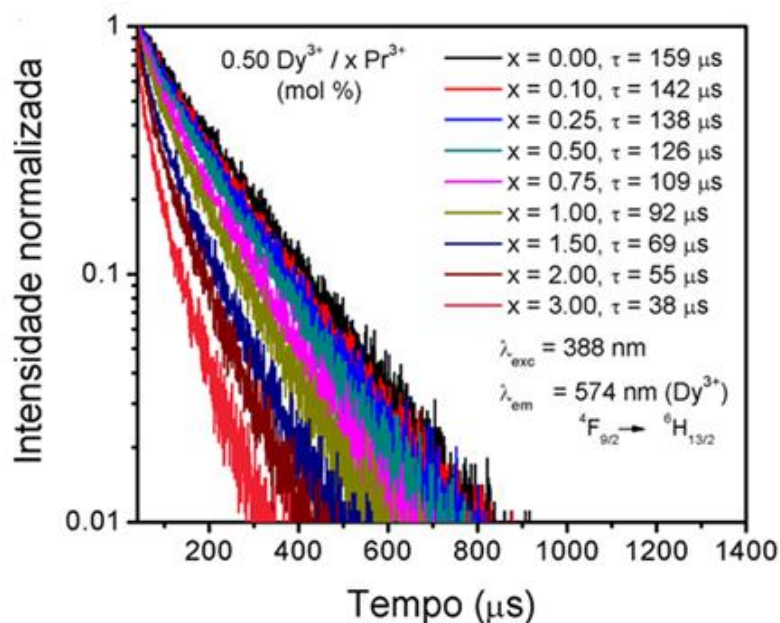
#### 4.2.3 Espectroscopia resolvida no tempo

Investigar a dinâmica temporal dos níveis eletrônicos que são responsáveis pela luminescência característica dos íons de  $Dy^{3+}$  ( $^4F_{9/2}$ ) e  $Pr^{3+}$  ( $^3P_0$ ) e que, portanto, segundo nossas análises, são afetados diretamente pelas TE1 e TE2, nos dará base para confirmar os mecanismos e vias de TE que aqui foram sugeridos. Assim, nesta seção será apresentado os resultados alcançados a partir das medidas de tempo de vida para ambos os grupos de amostras. Ao realizar tal investigação nos grupos de amostras  $0.50Dy^{3+}/xPr^{3+}$  e  $0.50Pr^{3+}/xDy^{3+}$ , espera-se observar uma redução no tempo de vida médio, respectivamente, dos íons de  $Dy^{3+}$  e  $Pr^{3+}$  com o aumento de concentração  $x$  do seu co-dopante.

Para examinar a dinâmica envolvida na luminescência dos sistemas co-dopados, sob os efeitos dos processos de TE1:  $Dy^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$  e TE2:  $Pr^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ , medimos a evolução temporal da emissão em 574 nm ( $Dy^{3+}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ ) no grupo de amostras  $0.50Dy^{3+}/xPr^{3+}$  e da emissão em 644 nm ( $Pr^{3+}$ ,  $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ ) para o grupo de amostras  $0.50Pr^{3+}/xDy^{3+}$ . Para tais medidas foram usadas as respectivas excitações em 388 nm e 437 nm, e os resultados são mostrados, respectivamente, nas figuras 4.7 e 4.8.

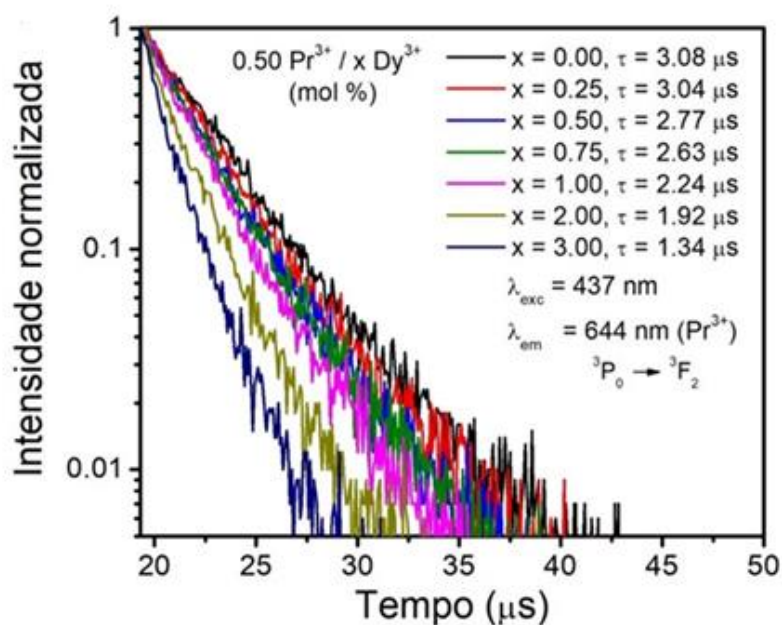
As análises dos resultados da figura 4.7, indicam que o tempo de vida médio do nível  $^4F_{9/2}$  ( $Dy^{3+}$ ), responsável pela emissão em 574 nm, é significativamente reduzido de 159  $\mu s$  para 38  $\mu s$ , quando íons de  $Pr^{3+}$  são adicionados a matriz. De modo análogo, na figura 4.8, os resultados revelaram que o tempo de vida médio do nível  $^3P_0$  ( $Pr^{3+}$ ), que dá origem a emissão em 644 nm, é consideravelmente reduzido de 3.08  $\mu s$  para 1.34  $\mu s$ , à medida que a concentração de íons de  $Dy^{3+}$  é aumentada na matriz.

**Figura 4.7** - Curvas de decaimentos do tempo de vida médio do nível  $^4F_{9/2}$  dos íons de  $Dy^{3+}$  em função da concentração de íons  $Pr^{3+}$  ( $0.50Dy^{3+}/xPr^{3+}$ ).



Fonte: Autor, 2023.

**Figura 4.8** - Curvas de decaimentos do tempo de vida médio do nível  $^3P_0$  dos íons de  $Pr^{3+}$  em função da concentração de íons  $Dy^{3+}$  ( $0.50Pr^{3+}/xDy^{3+}$ ).

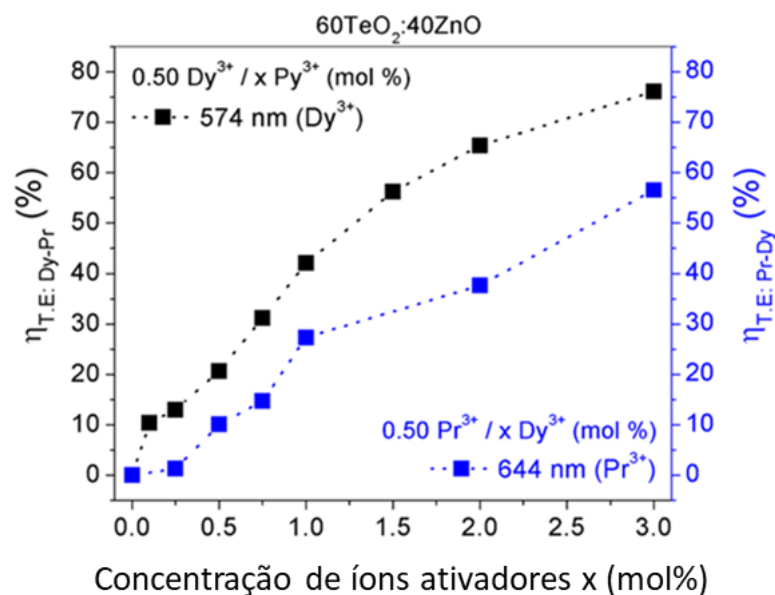


Fonte: Autor, 2023.

Deve-se chamar atenção para o fato de que os resultados observados nas figuras 4.7 e 4.8 refletem as discussões da seção 2.7, onde tratamos sobre os processos de TE. Na referida seção, destacamos que há uma forte dependência da probabilidade da TE ( $P_{SA}$ ), do tipo dipolo-dipolo, em função do inverso da sexta potência da distância de separação entre o íon sensibilizador e ativador ( $R_{SA}$ ) - conforme indicado pela equação 2.18. Além disso, vimos também que  $R_{SA}$  pode ser reduzida aumentando-se a concentração de íons na matriz hospedeira (indicado pela equação 2.17). Dessa forma,  $P_{SA}$  deve aumentar à medida que se aumenta a concentração de íons na matriz hospedeira, e conseqüentemente, com esse aumento de concentração, espera-se maiores variações no tempo de vida médio dos íons sensibilizadores. Portanto, os resultados observados a partir das medidas de tempo de vida estão de acordo com as discussões da seção 2.7 e representam uma assinatura que confirmam os mecanismos de TE aqui propostos.

Com base nos valores de tempo de vida das emissões apresentadas nas figuras 4.7 e 4.8, que foram medidos em função da concentração dos íons ativadores, calculamos a eficiência da TE ( $\eta_{TE}$ ) para ambos os grupos de amostras usando a equação 3.22. Os resultados desta análise, levando em consideração a matriz vítrea 60TeO<sub>2</sub>:40ZnO, são mostrados na figura 4.9.

**Figura 4.9** - Representação da Eficiência da Transferência de Energia ( $\eta_{TE}$ ) em função da concentração de íons ativadores.



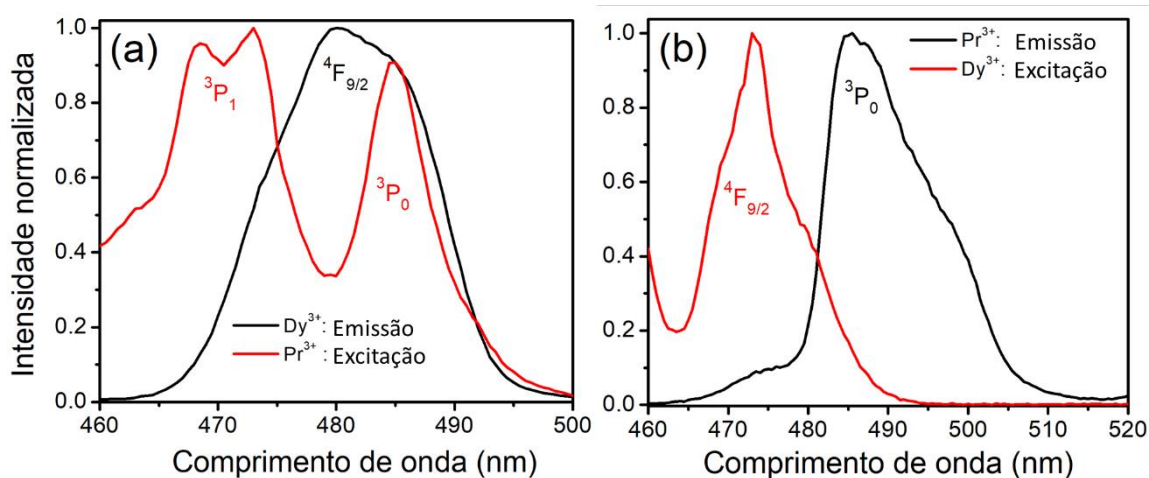
Fonte: Autor, 2023.



Para o caso da TE1, quando somente os íons de  $Dy^{3+}$  são excitados a 388 nm, os resultados da figura 4.9 mostram que o maior valor de eficiência de TE observado é de aproximadamente 76,1%, quando  $x = 3,00$  mol% de íons de  $Pr^{3+}$ . Em contraste, o maior valor de eficiência para a TE2, quando somente os íons de  $Pr^{3+}$  são excitados em 437 nm, é de 56,5% quando  $x = 3,00$  mol% de íons de  $Dy^{3+}$ . Contudo, nota-se que este decréscimo percentual em relação a concentração de co-dopantes  $x$ , não é tão visível nos espectros de emissão das figuras 4.4 e 4.5. Isso acontece porque foi aplicado o procedimento de normalização, que faz com que a luminescência dos íons ativadores aumente de uma forma que não corresponda exatamente a diminuição da luminescência dos íons sensibilizadores. No entanto, tal comportamento é mais visível nas curvas de decaimento das figuras 4.7 e 4.8.

Os resultados apresentados pela figura 4.9 indicam que a TE, para o caso da matriz vítrea considerada, é mais eficiente quando ocorre por meio do mecanismo  $Dy^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$ . Uma possível causa que pode explicar formalmente este comportamento na  $\eta_{TE}$ , é uma maior sobreposição espectral entre a banda de emissão  $^4F_{9/2}$  dos íons de  $Dy^{3+}$  e as bandas de excitação  $^3P_{0,1}$  dos íons de  $Pr^{3+}$  (figura 4.10a) em relação a área obtida ao sobrepor a banda de emissão  $^3P_0$  dos íons de  $Pr^{3+}$  com a banda de excitação  $^4F_{9/2}$  dos íons de  $Dy^{3+}$  (figura 4.10b). Nestas sobreposições, os espectros de excitação representam os comprimentos de onda absorvidos na região espectral de interesse.

**Figura 4.10** - Sobreposição do espectro de emissão do íon sensibilizador (S) com o espectro de excitação do íon ativador (A) quando: (a) S =  $Dy^{3+}$  e A =  $Pr^{3+}$ (TE1) e (b) S =  $Pr^{3+}$  e A =  $Dy^{3+}$ (TE2).



Fonte: Autor, 2023.

Do ponto de vista da figura 4.10, estes resultados estão de acordo com a equação 2.15, a qual expressa a  $P_{SA}$  em termos da sobreposição espectral, e indica que a  $P_{SA}$  é proporcional ao grau de sobreposição dos espectros normalizados de emissão do íon sensibilizador e absorção do íon ativador. Assim, uma maior sobreposição espectral indica uma maior  $P_{SA}$ , e conseqüentemente um aumento na  $\eta_{TE}$ . Logo, a maior sobreposição espectral, visualizada na figura 4.10a, causou o aumento na  $\eta_{TE:Dy \rightarrow Pr}$  observado experimentalmente.

### 4.3 Conclusões

O estudo espectroscópico dos íons de  $Dy^{3+}$  e  $Pr^{3+}$  como dopantes da matriz vítrea  $60TeO_2:40ZnO$  foi realizado, onde a luminescência do sistema e os mecanismos de transferência de energia  $Dy^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$  e  $Pr^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$  foram explorados em função da concentração de co-dopantes e sob excitação na região do UV e azul. O comportamento da emissão dos íons de  $Dy^{3+}$ , quando excitados em 388 nm, foram localizadas em torno de 480 nm, 574 nm, 663 nm e 750 nm, e auxiliaram na identificação da TE1. Da mesma forma, a TE2 foi identificada a partir da análise do comportamento das emissões 485 nm, 528 nm, 540 nm, 613 nm, 644 nm, 684 nm e 706 nm, quando os íons de  $Pr^{3+}$  foram excitados em 437 nm. Ambos os mecanismos e as vias de TE foram confirmadas por medidas de tempo de vida das emissões em 574 nm ( $Dy^{3+}$ ) e 644 nm ( $Pr^{3+}$ ). A análise das eficiências de transferência de energia indicou uma maior probabilidade de ocorrência da TE1. Tal resultado foi explicado em termos das sobreposições espectrais de ambos os íons e em ordem de magnitude dos tempos de vida obtidos experimentalmente. A geração das emissões na região vermelha, verde e azul confirma o interesse de pesquisa em fósforos emissores de luz branca usando o sistema de dopagem  $Dy^{3+}/Pr^{3+}$ . Portanto, os presentes resultados justificam a importância de caracterizar as rotas de transferência de energia e sua influência nas propriedades ópticas a serem exploradas em futuras aplicações fotônicas.

## CAPÍTULO V

### 5. GERAÇÃO DE LUZ VISÍVEL E TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM VIDROS TeO<sub>2</sub>:ZnO DOPADOS COM Eu<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>

#### 5.1 Introdução

As propriedades luminescentes de hospedeiros monodopados com os íons de Eu<sup>3+</sup> e Ho<sup>3+</sup> vêm sendo objeto de intensas investigações, e tais estudos mostraram que, devido à sua rica estrutura de níveis de energia, estes íons são altamente adequados para a construção de diferentes tipos de dispositivos fotônicos [22,23,58,97-100]. Nesse contexto, a concentração de íons dopantes, as propriedades do hospedeiro e o comprimento de onda de excitação influenciam na eficiência das emissões.

Com relação ao estudo das propriedades luminescentes de hospedeiros dopados com ambos os íons, alguns estudos mostraram sua viabilidade para aplicação como dispositivo emissor de luz branca sintonizável [27], lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão e diodos emissores de luz [28]. Além disso, com viés de aplicação, a TE entre este par de íons também recebe atenção especial. Isso porque a avaliação quantitativa de tais fenômenos é muito importante para entender sua extensão e seu efeito nas emissões ópticas a serem investigadas.

Até o presente momento, verifica-se que alguns estudos relataram a TE segundo o mecanismo  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  [27,29,30,31]. Recentemente, outras investigações mostraram, por meio de um processo de conversão ascendente de frequência, evidências dessa TE através do mecanismo  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  [32]. Há também alguns estudos do sistema tri-dopado  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  envolvendo conversão ascendente de frequência, onde é relatado a TE por meio do mecanismo  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  [33,34,35]. Contudo, até onde se sabe, nenhum estudo se propôs a investigar evidências da possibilidade de um mecanismo de TE bi-direcional ( $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ) em um mesmo hospedeiro. Portanto, tal investigação, com uma análise simultânea e comparativa das possíveis vias de TE, ainda é necessário.

## 5.2 Resultados e discussões

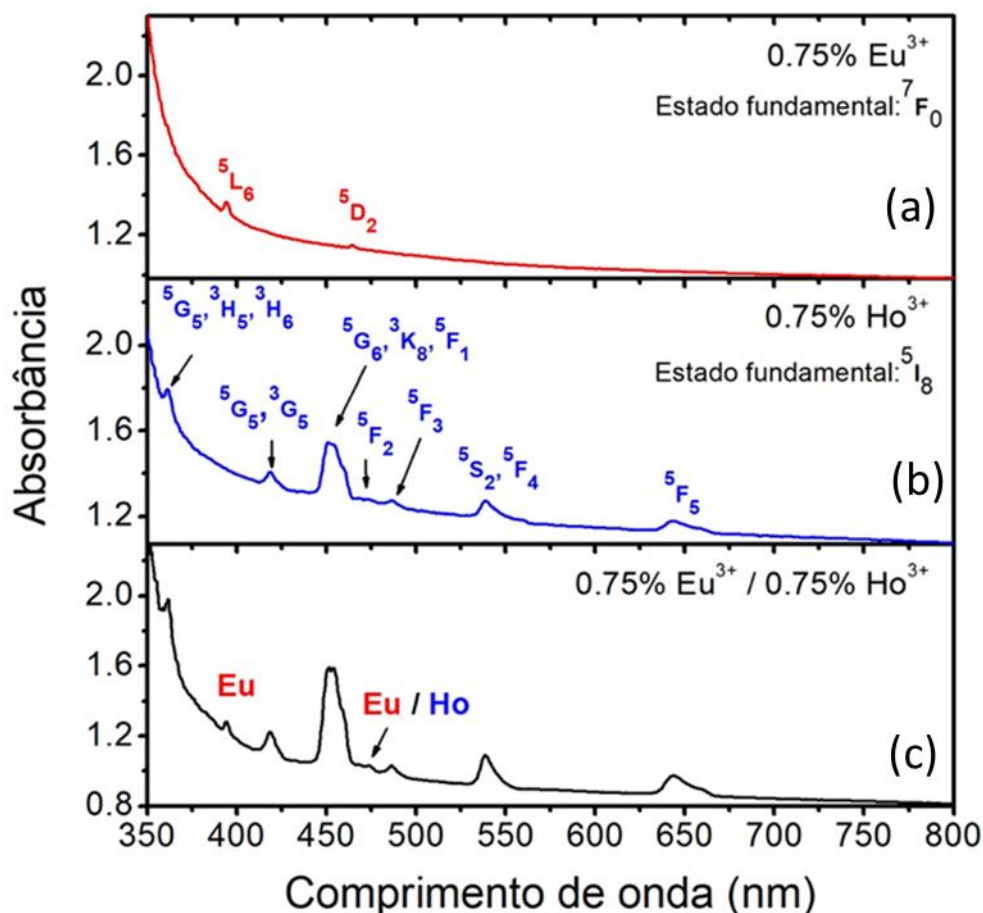
Nas próximas subseções serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos a partir do sistema vítreo 60TeO<sub>2</sub>:40ZnO dopado e co-dopado com os íons de Eu<sup>3+</sup> e Ho<sup>3+</sup> sob excitação no UV e azul. Aqui, a ordem das discussões segue a mesma estrutura de apresentação do capítulo anterior. Dessa forma, inicialmente serão discutidos os resultados observados nos espectros de absorção, excitação e luminescência das amostras monodopadas. Posteriormente, para buscarmos indícios de TE, as análises se concentrarão nos espectros de luminescência e em medidas de tempo de vida do sistema co-dopado.

### 5.2.1 Espectros de absorção e excitação óptica

Os espectros de absorção óptica da matriz vítrea 60TeO<sub>2</sub>:40ZnO dopada e co-dopada com os íons de Eu<sup>3+</sup> e Ho<sup>3+</sup>, medidos na faixa espectral de 350 nm a 800 nm, e suas respectivas transições eletrônicas a partir dos estados fundamentais <sup>7</sup>F<sub>0</sub> e <sup>5</sup>I<sub>8</sub>, são mostrados nas figuras 5.1a, b e c da página seguinte. A figura 5.1a consiste em bandas de absorção características dos íons de Eu<sup>3+</sup>, enquanto a figura 5.1b apresenta bandas de absorção típicas dos íons de Ho<sup>3+</sup>. O espectro da figura 5.1c mostra as bandas de absorção da matriz dopada com ambos os íons.

Para a amostra dopada com os íons de Eu<sup>3+</sup> (figura 5.1a), são observados dois picos de absorção localizados em 394 nm (<sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>L<sub>6</sub>) e 465 nm (<sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>2</sub>) [58,100,101]. Para os íons de Ho<sup>3+</sup> (figura 5.1b), é possível identificar sete bandas de absorção, a saber, em 362 nm (<sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>G<sub>5</sub> + <sup>3</sup>H<sub>5</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub>), 419 nm (<sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>G<sub>5</sub> + <sup>3</sup>G<sub>5</sub>), 452 nm (<sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>G<sub>5</sub> + <sup>3</sup>H<sub>5</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub>), 471 nm (<sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>F<sub>2</sub>), 486 nm (<sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>F<sub>3</sub>), 539 nm (<sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>S<sub>2</sub> + <sup>5</sup>F<sub>4</sub>) e 643 nm (<sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>F<sub>5</sub>) [23,100]. No espectro da amostra co-dopada (figura 5.1c) pode-se observar a combinação das bandas de absorção de ambos os íons. Nota-se também que existe uma pequena, mas detectável, sobreposição espectral em torno de 470 nm, indicando que ambos os íons absorvem energia nessa região. Assim, assume-se uma primeira hipótese para a probabilidade de TE devido a ressonância ou quase-ressonância entre os níveis eletrônicos <sup>5</sup>D<sub>2</sub> (Eu<sup>3+</sup>) e <sup>5</sup>F<sub>2</sub> (Ho<sup>3+</sup>).

**Figura 5.1** - Espectros de absorção da matriz vítrea 60TeO<sub>2</sub>:40ZnO: (a) monodopada com íons de Eu<sup>3+</sup>, (b) monodopada com íons Ho<sup>3+</sup> e (c) co-dopada com íons de Eu<sup>3+</sup>/ Ho<sup>3+</sup>.

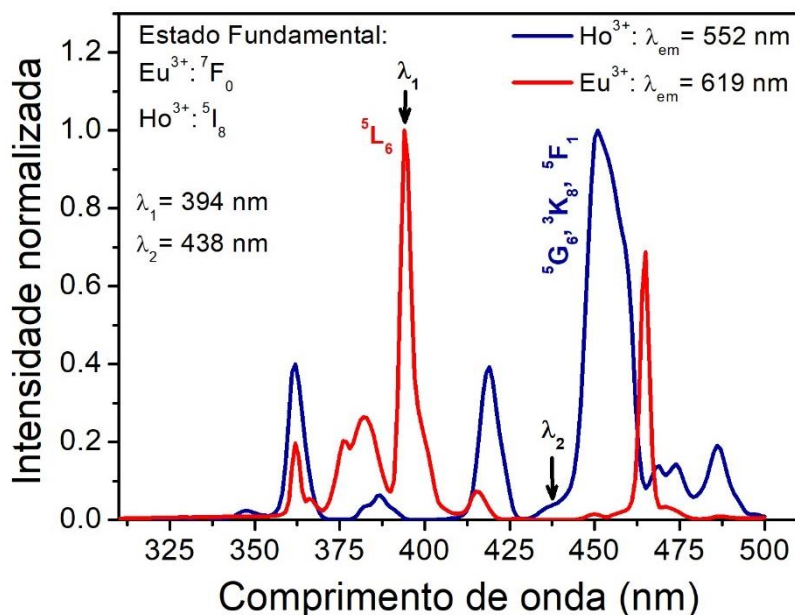


Fonte: Autor, 2023.

Para identificar qual comprimento de onda é mais eficiente para gerar as emissões típicas de ambos os íons ativos, foram realizadas medidas de excitação óptica para as amostras monodopadas. Os resultados podem ser observados na figura 5.2. Os espectros foram coletados monitorando-se a banda de emissão em 619 nm (vermelho) para os íons de Eu<sup>3+</sup> e em 552 nm (verde) para os íons de Ho<sup>3+</sup>. A estas emissões são atribuídas as respectivas transições  $^5D_0 \rightarrow ^5F_2$  e  $^4S_2 + ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ .

Na figura 5.2, nota-se que as bandas mais intensas estão localizadas em 394 nm e 451 nm, reconhecidas, portanto, como os comprimentos de onda mais eficientes para promover, respectivamente, os íons de Eu<sup>3+</sup> e Ho<sup>3+</sup> aos estados excitados responsáveis pelas emissões em questão. Assim, os espectros de luminescência das amostras monodopadas foram coletados usando estes comprimentos de onda de excitação.

**Figura 5.2** - Espectros de excitação da matriz vítrea 60TeO<sub>2</sub>:40ZnO monodopada com íons de Eu<sup>3+</sup> (linha vermelha) e Ho<sup>3+</sup> (linha azul) para as emissões em 552 nm e 619 nm, respectivamente.



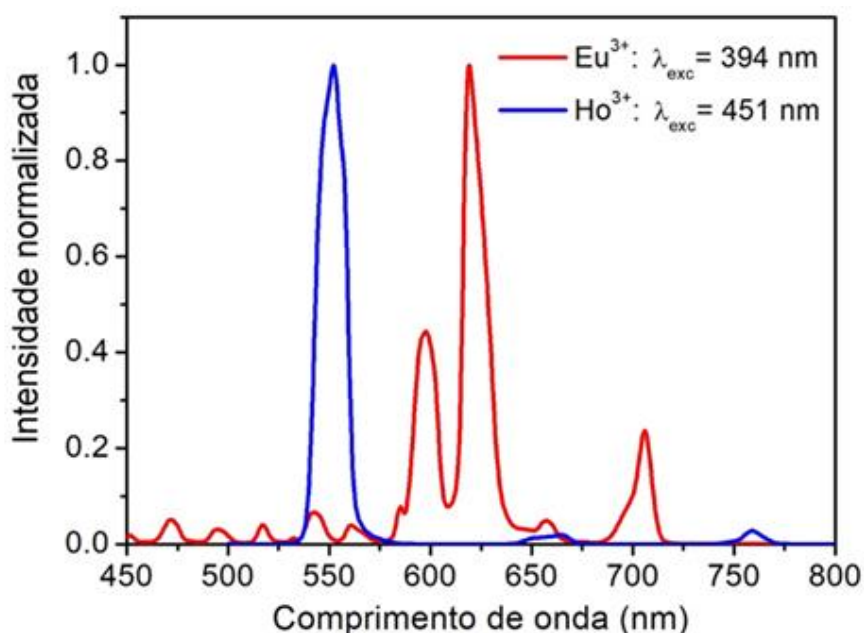
Fonte: Autor, 2023.

Para as análises de possíveis evidências de TE entre os íons Eu<sup>3+</sup> e Ho<sup>3+</sup>, o comprimento de onda  $\lambda_1$  (394 nm) é apropriado para investigarmos o comportamento da luminescência das amostras do grupo 3 (G3: 0.75Eu<sup>3+</sup>/xHo<sup>3+</sup>), pois os fótons de bombeio excitam os íons de Eu<sup>3+</sup> sem serem absorvidos pelos íons de Ho<sup>3+</sup>. Dessa forma, podemos isolar os possíveis efeitos da TE através do mecanismo Eu<sup>3+</sup> → Ho<sup>3+</sup>. No entanto, para as amostras do grupo 4 (G4: 0.75 Ho<sup>3+</sup>/xEu<sup>3+</sup>), a excitação em 451 nm casualmente excitaria ambos os íons, o que não é desejado para a referida análise. Logo, um comprimento de onda  $\lambda_2$  (438 nm) não-ressonante foi empregado para estudarmos o comportamento da luminescência deste grupo de amostras e buscarmos os primeiros indícios do possível mecanismo da TE Ho<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup>. Esta escolha teve como base uma pequena (mas detectável) emissão do Eu<sup>3+</sup> quando bombeado em 451 nm, que por simplicidade, este resultado não foi mostrado aqui.

## 5.2.2 Espectros de luminescência

Os espectros de luminescência normalizados da matriz  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$  monodopada com os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$ , medidos na região espectral de 450 nm a 800 nm, são mostrados na figura 5.3. Nessa primeira análise, busca-se identificar os comprimentos de onda de emissão típicos de cada íon, bem como suas respectivas transições eletrônicas.

**Figura 5.3** - Espectros de luminescência da matriz vítrea  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$  monodopada com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  (linha vermelha) e  $\text{Ho}^{3+}$  (linha azul) sob excitação em 394 nm e 451 nm, respectivamente.



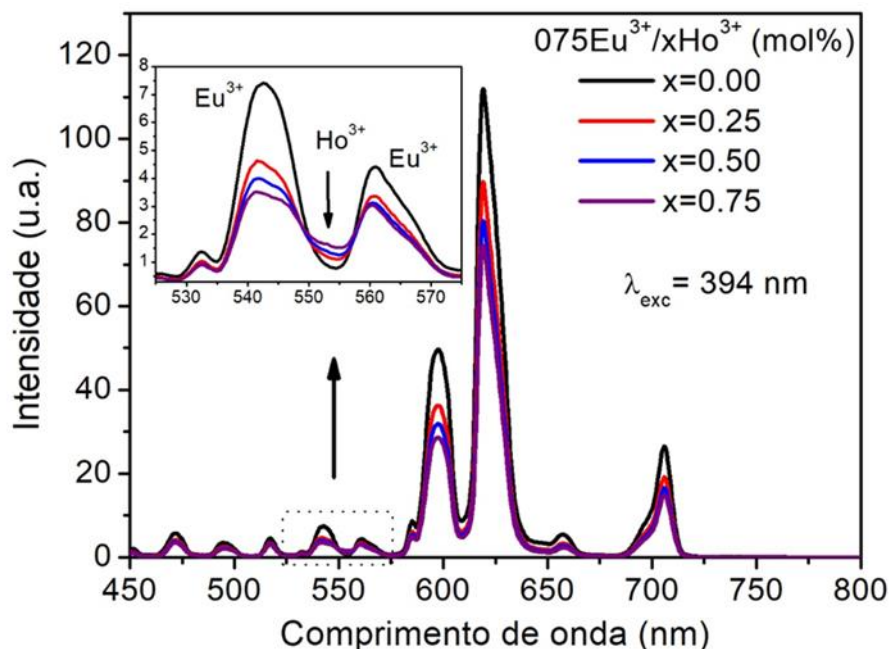
Fonte: Autor, 2023.

Na figura 5.3 observa-se que os íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , excitados em 394 nm, mostraram bandas de emissões visíveis em 472 nm, 495 nm, 517 nm, 543 nm, 560 nm, 585 nm, 598 nm, 619 nm, 658 nm e 706 nm. Estas emissões são geradas a partir das respectivas transições eletrônicas  $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ,  $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ,  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  [58,100]. Devido ao grande número de bandas de emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e a fim de não sobrecarregar a figura com muita informação, tais transições foram omitidas na figura 5.3. Por outro lado, quando excitados em 451 nm, os íons de  $\text{Ho}^{3+}$  exibiram bandas de emissão em 552 nm, 662 nm e 760 nm, que têm origem nas transições  $^4\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ,  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  e  $^4\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$ , respectivamente [23,27].

Com base nos resultados discutidos nos espectros de excitação, usamos os comprimentos de onda  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  para melhor explorarmos os possíveis efeitos da TE nos sistemas co-dopados. Assim, as análises a seguir têm como objetivo observar o comportamento da intensidade de emissão da luminescência destes sistemas em função da concentração do co-dopante.

A figura 5.4 mostra os resultados obtidos para o grupo de amostras G3 ( $0.75 \text{Eu}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$ ) quando excitadas em 394 nm.

**Figura 5.4** - Espectros de luminescência da matriz vítrea  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$  co-dopada com íons de  $0.75\text{Eu}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$  sob excitação a 394 nm. A inserção destaca o aumento na intensidade de emissão dos íons de  $\text{Ho}^{3+}$  em 552 nm devido a possível TE.



Fonte: Autor, 2023.

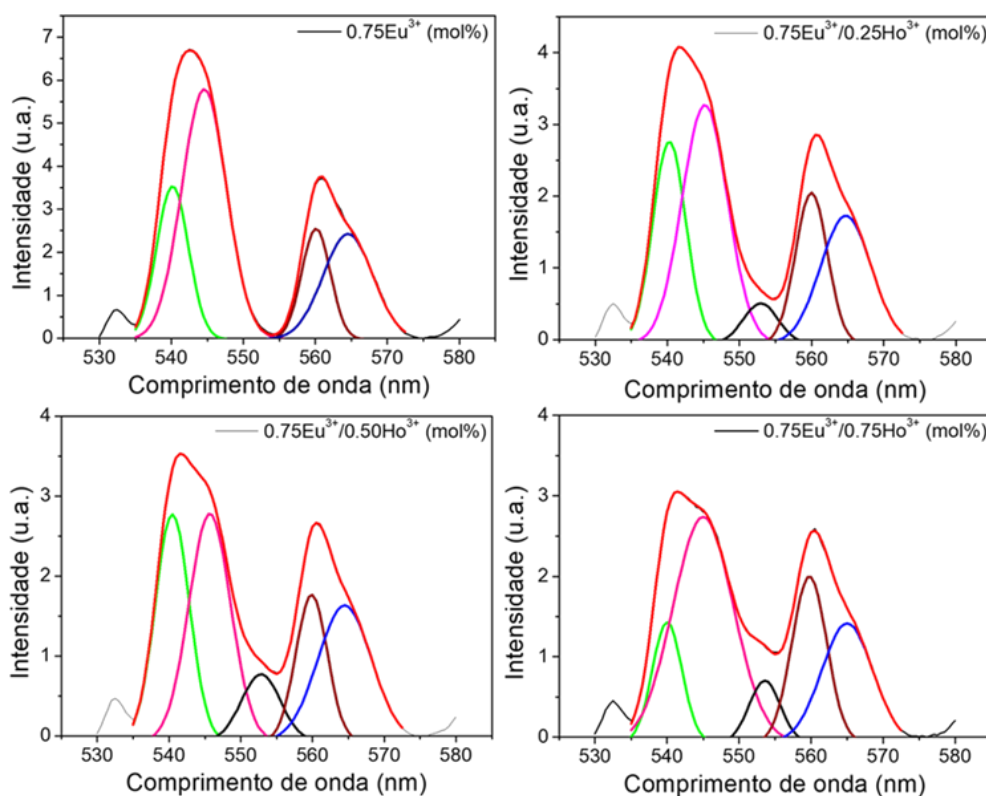
Para o grupo de amostras G3, embora não seja esperado que a intensidade das bandas de emissão relacionadas aos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  variem devido a sua concentração fixa, os resultados apresentados na figura 5.4 mostram que, quando íons de  $\text{Ho}^{3+}$  são adicionados a matriz, uma diminuição substancial na intensidade de emissão dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  é observada. Junto a isso, a inserção na figura 5.4 demonstra que essa redução na intensidade de emissão dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  é acompanhada de um pequeno aumento na intensidade da emissão centrada em 552 nm, que é atribuída a transição  $^4\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$  dos íons de  $\text{Ho}^{3+}$ . Esta banda de emissão é bastante conhecida e geralmente apresenta um perfil espectral gaussiano. No entanto, tal aspecto não



pôde ser observado nos espectros de luminescência, pois esta emissão está muito próxima a intensas bandas de emissão dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  (543 nm e 560 nm).

Com o objetivo separar a contribuição espectral de cada íon e evidenciar a emissão do  $\text{Ho}^{3+}$  em 552 nm, a figura 5.5 exibe o ajuste gaussiano da região espectral de 530 nm a 570 nm e mostra com mais detalhe o comportamento de tal emissão. Pode-se observar que a intensidade da linha espectral de cor preta, centrada em 552 nm, varia à medida que íons de  $\text{Ho}^{3+}$  são adicionados a matriz.

**Figura 5.5** - Ajuste gaussiano das bandas de emissões da região de 530 nm a 570 nm da matriz vítrea  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$  co-dopada com íons de  $0.75\text{Eu}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$ .

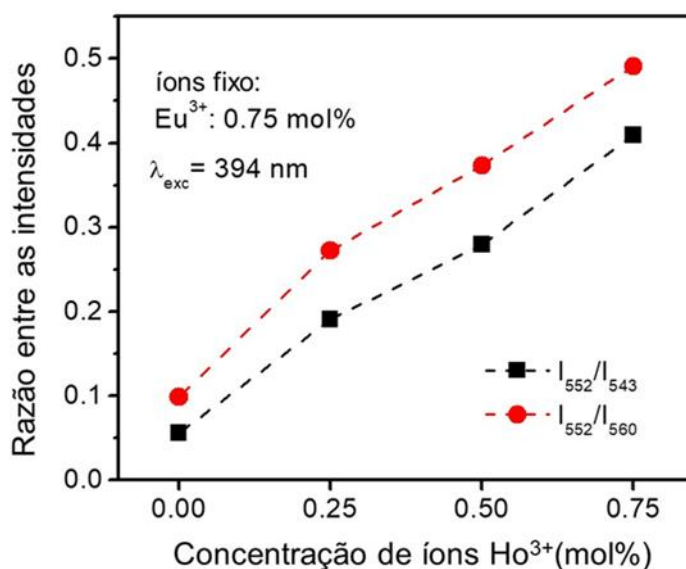


Fonte: Autor, 2023.

Uma vez que os íons de  $\text{Ho}^{3+}$  não são excitados pelos fótons deste comprimento de onda, para explicar a existência da emissão em 552 nm e a diminuição de população nos níveis emissores dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , assume-se a hipótese da possível TE através do mecanismo  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ . Uma vez que os espectros da figura 5.4 não foram normalizados, o próximo passo é analisar a razão entre as intensidades de emissão dos íons  $\text{Ho}^{3+}$  (552 nm) e  $\text{Eu}^{3+}$  (543 nm e 560 nm). Esta análise foi realizada por meio da área integrada das bandas de emissões obtidas

no ajuste gaussiano. Os resultados indicaram que a razão entre as intensidades é claramente aumentada, conforme pode-se observar na figura 5.6, e esse comportamento corrobora com a hipótese da transferência de energia  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ . Nesse caso, os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  desempenham o papel de íons sensibilizadores, enquanto os íons de  $\text{Ho}^{3+}$  são os íons ativadores.

**Figura 5.6** - Razão entre as intensidades de emissão dos íons ativadores ( $\text{Ho}^{3+}$ ) e dos íons sensibilizadores ( $\text{Eu}^{3+}$ ).

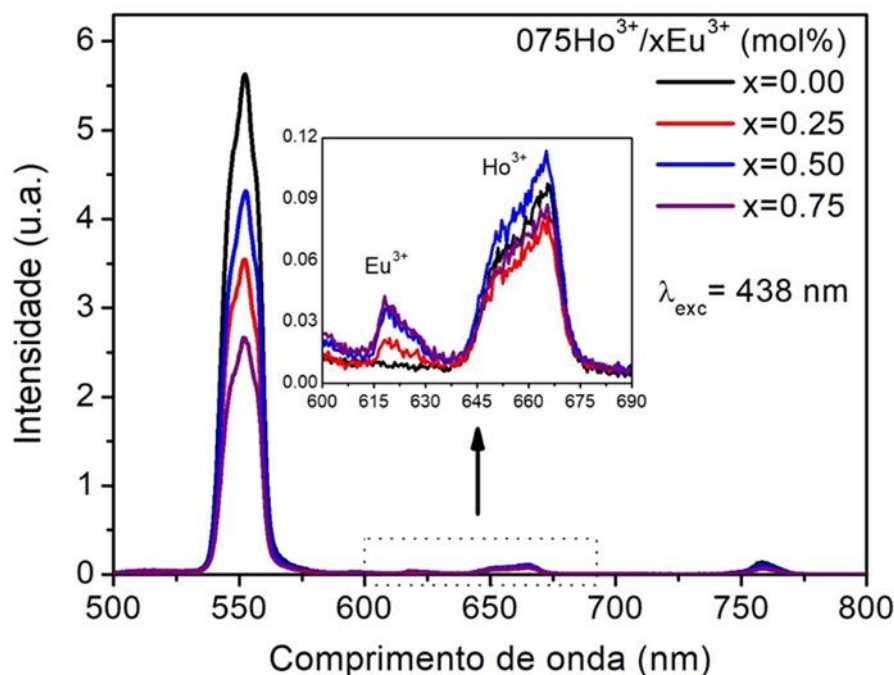


Fonte: Autor, 2023.

Observa-se também, nos espectros da figura 5.4, que a redução na intensidade de emissão dos íons sensibilizadores não corresponde adequadamente ao aumento na intensidade de emissão dos íons ativadores. Uma possível explicação para a pequena intensidade de emissão dos íons  $\text{Ho}^{3+}$ , sob efeitos da possível TE, é que grande parte da energia transferida a partir dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  pode ser perdida por processos não-radiativos (como decaimentos por multifônons). Em outras palavras, a energia transferida não é necessariamente convertida em emissões óptica dos íons ativadores.

Uma evidência semelhante de TE foi observado ao analisarmos o comportamento das intensidades de emissão dos íons de  $\text{Ho}^{3+}$  em função da concentração dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  no grupo de amostras G4 ( $0.75 \text{ Ho}^{3+}/x\text{Eu}^{3+}$ ). Os resultados obtidos estão apresentados na figura 5.7.

**Figura 5.7** - Espectros de luminescência da matriz vítrea  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$  co-dopada com íons de  $0.75\text{Ho}^{3+}/x\text{Eu}^{3+}$  sob excitação a 438 nm. A inserção destaca o aumento na intensidade de emissão dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  em 619 nm devido a possível TE.



Fonte: Autor, 2023.

Nos espectros da figura 5.7, quando somente os íons de  $\text{Ho}^{3+}$  são excitados a 438 nm, nota-se uma considerável redução de intensidade em suas bandas de emissão, que, a priori, devido a sua concentração fixa, deveriam permanecer inalteradas com o aumento da concentração de íons de  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz. Além disso, bandas características dos íons de  $\text{Ho}^{3+}$  são observadas ao lado da banda de emissão vermelha (619 nm) dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , conforme indicado pela inserção na figura 5.7. Tal comportamento também é inesperado, visto que, nenhuma emissão considerável foi observada quando a amostra dopada com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  foi excitada em 438 nm. Assim, assumimos que a emissão dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  só pode ocorrer se a energia for transferida a partir dos íons de  $\text{Ho}^{3+}$ .

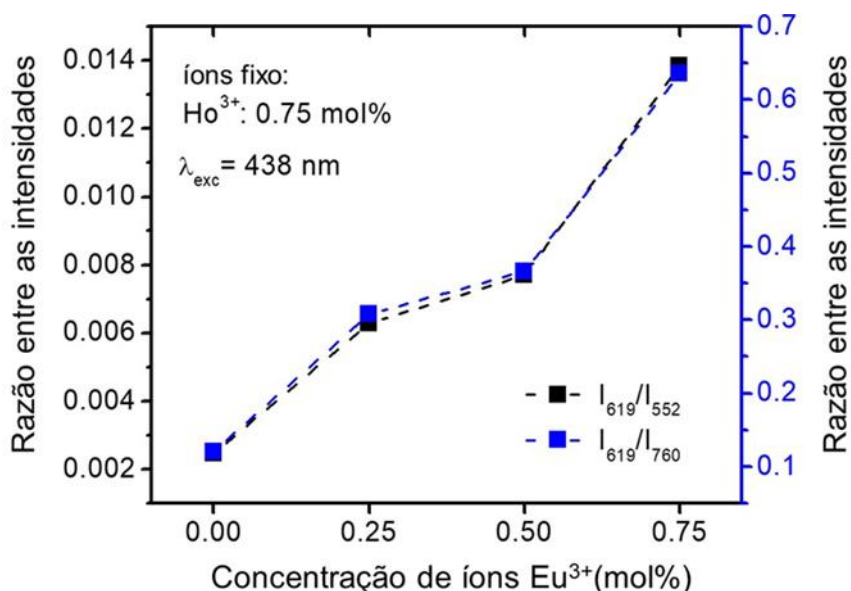
Portanto, esse comportamento dinâmico nas intensidades de emissão em função da concentração do co-dopante, sinaliza para a possível TE pelo mecanismo  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . Neste caso, a relação sensibilizador – ativador é alterada, os íons de  $\text{Ho}^{3+}$  são reconhecidos como sensibilizadores e os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  como ativadores. Contudo, assume-se também que a energia transferida dos íons de  $\text{Ho}^{3+}$  não é totalmente convertida em emissões ópticas pelos íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , uma vez que a

emissão observada em 619 nm é muito pequena (vide inserção da figura 5.7). Dessa forma, pode-se entender que a maior parte da energia deve ser perdida em decaimentos não-radiativos.

Por outro lado, conforme mostrado pela figura 5.7, embora o efeito global da adição de íons de  $\text{Eu}^{3+}$  a matriz tenha causado a redução das intensidades de emissão relacionadas aos íons de  $\text{Ho}^{3+}$ , tal redução não segue um comportamento sistemático com a concentração, isto é, somente uma tendência de redução. Neste caso, o comportamento não sistemático das bandas em torno de 550 nm e 660 nm é esperado, pois ambos os íons emitem nesta região espectral ( $\text{Eu}^{3+}$ : 543, 560 e 658 nm;  $\text{Ho}^{3+}$ : 552 e 662 nm). No entanto, o aumento da intensidade da banda vermelha do  $\text{Eu}^{3+}$  é sistemático com a concentração. Isso é explicado pelo fato de que apenas os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  emitem nesta região do espectro.

Ao analisar a razão entre as intensidades de emissão dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  ( $I_{619}/I_{552}$  e  $I_{619}/I_{760}$ ), verificou-se a predominância de um comportamento crescente, conforme indicado na figura 5.8, que também sugere a presença de uma possível rota de TE.

**Figura 5.8** - Razão entre as intensidades de emissão dos íons ativadores ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e dos íons sensibilizadores ( $\text{Ho}^{3+}$ ).

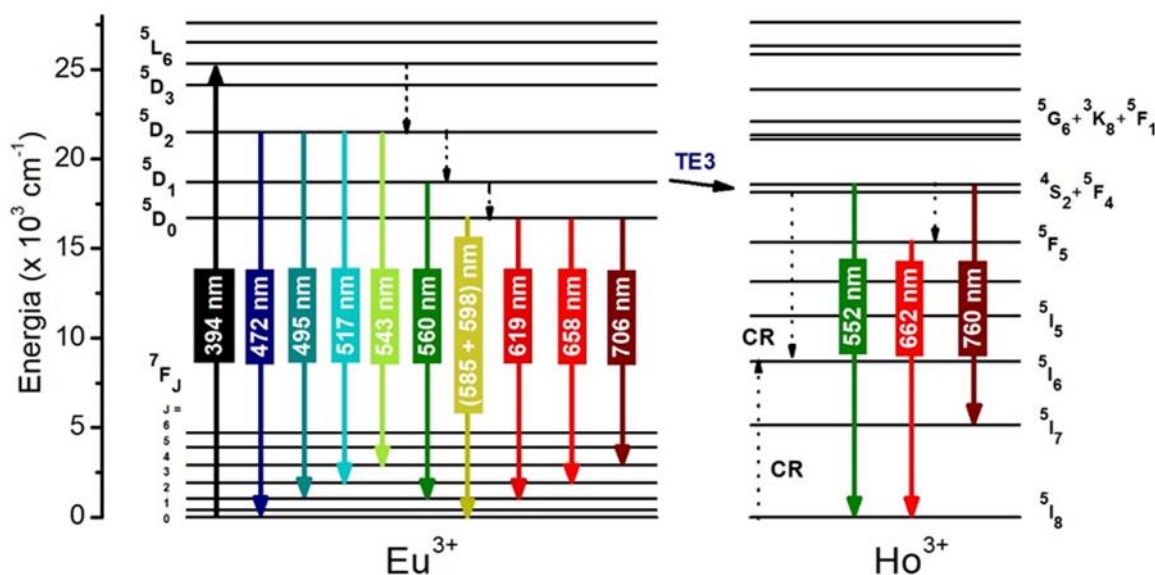


Fonte: Autor, 2023.

As variações de população eletrônica nos níveis de emissão dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$ , as quais podem ser responsáveis pelo comportamento inesperado nas

intensidades de emissão da luminescência apresentada, respectivamente, nas figuras 5.4 e 5.7, podem ser mais bem discutidas e visualizadas a partir do diagrama de níveis de energia, onde, com base nos resultados observado até aqui, também podemos propor as possíveis vias de TE. Assim, as figuras 5.9 e 5.10 apresentam os níveis de energia simplificado dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  e seus comprimentos de onda de excitação específicos, bem como as transições eletrônicas responsáveis por cada emissão observada experimentalmente. As flechas tracejadas indicam decaimentos eletrônicos não-radiativos e as contínuas caracterizam transições eletrônicas radiativas. A partir daqui os mecanismos de TE que foram propostos serão denominados de TE3:  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  e TE4:  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$

**Figura 5.9** - Diagrama simplificado dos níveis de energia dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  mostrando as emissões observadas quando excitados a 394 nm onde é proposto o mecanismo TE3.

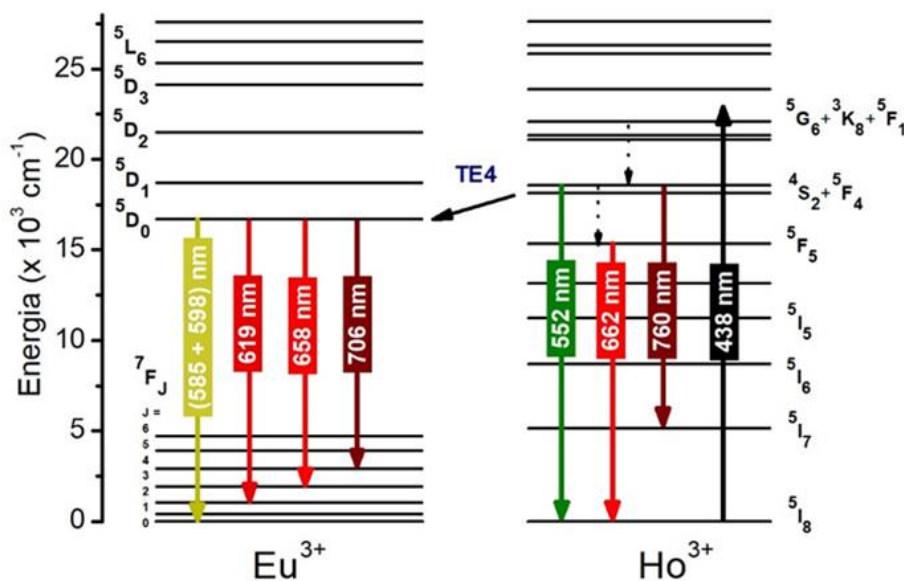


Fonte: Autor, 2023.

Primeiramente, na figura 5.9, quando somente os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  absorvem fótons em 394 nm, seus elétrons são promovidos do estado fundamental  ${}^7\text{F}_0$  para o estado excitado  ${}^5\text{L}_6$ . Após sucessivos decaimentos não-radiativos, os níveis  ${}^5\text{D}_2$ ,  ${}^5\text{D}_1$  e  ${}^5\text{D}_0$  são populados eletronicamente. A partir de  ${}^5\text{D}_2$  originam-se as emissões na região azul - verde, isto é, em 472 nm ( ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ), 495 nm ( ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ), 517 nm ( ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ) e 543nm ( ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ), e do nível  ${}^5\text{D}_1$  é gerada a emissão verde em 560 nm ( ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ). Além disso, esse nível eletrônico também pode perder população pela primeira TE que aqui foi proposta (TE3), representada na forma:  $\text{Eu}^{3+} [{}^5\text{D}_1] + \text{Ho}^{3+} [{}^5\text{I}_8] \rightarrow \text{Eu}^{3+} [{}^7\text{F}_0]$

+ Ho<sup>3+</sup> [<sup>4</sup>S<sub>2</sub> + <sup>5</sup>F<sub>4</sub>]. E por fim, o restante das emissões observadas na região do vermelho e IR são originadas por transições a partir do nível <sup>5</sup>D<sub>0</sub> para os níveis de mais baixa energia <sup>7</sup>F<sub>2</sub> (619 nm), <sup>7</sup>F<sub>3</sub> (658 nm) e <sup>7</sup>F<sub>4</sub> (706 nm). No diagrama, possíveis mecanismos de relaxação cruzada Ho<sup>3+</sup> → Ho<sup>3+</sup> também são considerados [29].

**Figura 5.10** - Diagrama simplificado dos níveis de energia dos íons de Eu<sup>3+</sup> e Ho<sup>3+</sup> mostrando as emissões observadas quando excitados a 438 nm onde é proposto o mecanismo TE4.



Fonte: Autor, 2023.

Similarmente, na figura 5.10, quando os íons de Ho<sup>3+</sup> são excitados de forma não-ressonante a 438 nm, seus elétrons são elevados a partir do estado fundamental <sup>5</sup>I<sub>8</sub> para níveis eletrônicos de mais alta energia, que, em seguida, sofrem sucessivos decaimentos não-radiativos para popular o par de níveis acoplado <sup>4</sup>S<sub>2</sub> + <sup>5</sup>F<sub>4</sub>. A partir desses níveis, ocorrem duas transições radiativas bem conhecidas: <sup>4</sup>S<sub>2</sub> + <sup>5</sup>F<sub>4</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8,7</sub>, que geram, respectivamente, as emissões observadas em 552 nm e 760 nm. Além disso, um segundo mecanismo de TE é proposto a partir deste nível, denominado por TE4 e representado como: Ho<sup>3+</sup> [<sup>4</sup>S<sub>2</sub> + <sup>5</sup>F<sub>4</sub>] + Eu<sup>3+</sup> [<sup>7</sup>F<sub>0</sub>] → Ho<sup>3+</sup> [<sup>5</sup>I<sub>8</sub>] + Eu<sup>3+</sup> [<sup>5</sup>D<sub>0</sub>]. Por último, os níveis acoplados <sup>4</sup>S<sub>2</sub> + <sup>5</sup>F<sub>4</sub> também podem ser desativados por um decaimento não-radiativo para popular o estado <sup>5</sup>F<sub>5</sub>, de onde é gerada a emissão vermelha em 662 nm (<sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>).

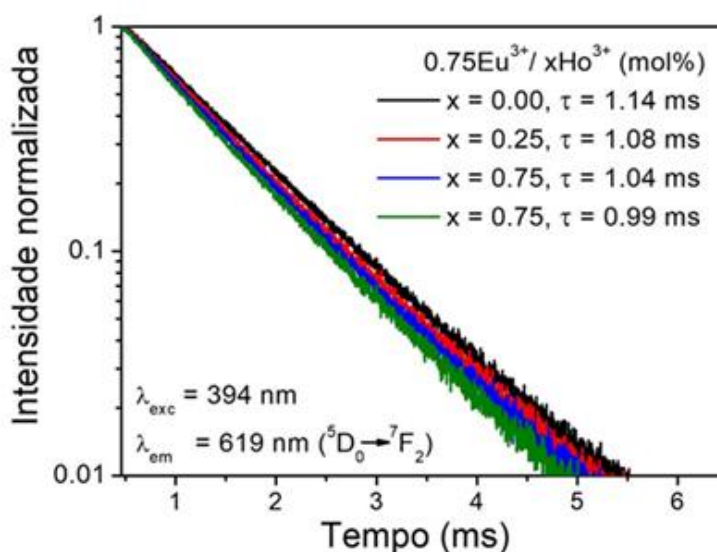
Deve-se notar que TE3 preenche eletronicamente os níveis <sup>4</sup>S<sub>2</sub> + <sup>5</sup>F<sub>4</sub> (vide figura 5.9), permitindo, assim, a possibilidade de obtenção de todas as bandas de emissão dos íons de Ho<sup>3+</sup> dentro da faixa espectral considerada (552 nm, 662 nm e 760 nm).

No entanto, quando os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  são excitados via TE4, seu nível eletrônico favorecido é o  $^5\text{D}_0$  (vide figura 5.10). Logo, as emissões que partem dos níveis superiores ( $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_2$  e assim por diante) não podem ser observados. Portanto, a faixa espectral abaixo de 500 nm da figura. 5.10 foi cortada por questão de simplicidade. Nota-se também que na figura 5.10 não são considerados processos de relaxação cruzada  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ , pois a concentração de  $\text{Ho}^{3+}$  é fixa em 0,75 mol%.

### 5.2.3 Espectroscopia resolvida no tempo

Embora apenas emissões de baixos valores de intensidade dos íons ativadores tenham sido observadas em ambos os resultados apresentados nas figuras 5.4 e 5.7, as hipóteses dos mecanismos de TE aqui propostos podem ser confirmados pela análise da evolução temporal dos níveis emissores destes íons. Assim, realizamos medidas de tempo de vida das emissões em 619 nm ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  - para o grupo de amostras  $0.75\text{Eu}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$ ) e em 552 nm ( $\text{Ho}^{3+}$ ,  $^4\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$  - para as o grupo de amostras  $0.75\text{Ho}^{3+}/x\text{Eu}^{3+}$ ) em função da concentração de co-dopantes. Os respectivos comprimentos de onda de excitação empregados para estas medidas foram os mesmos usados para obter os espectros das figuras 4.7 e 5.4. Os resultados são mostrados nas figuras 5.11 e 5.12.

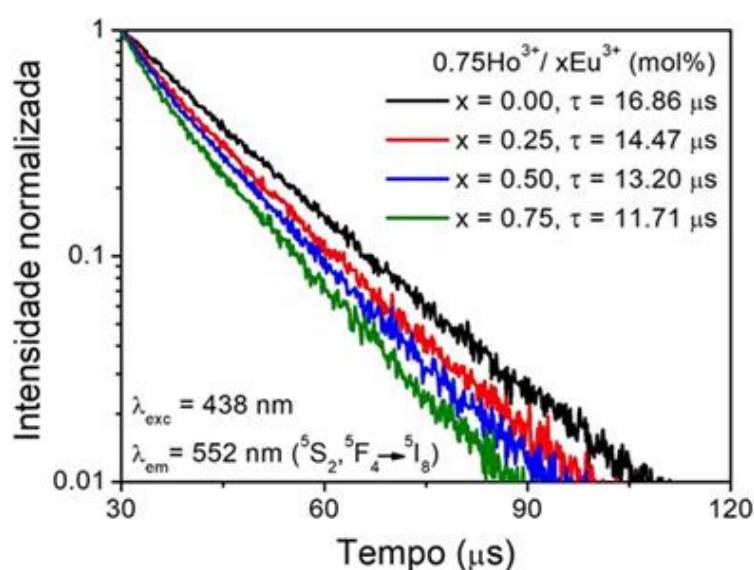
**Figura 5.11** - Curvas de decaimentos do tempo de vida médio do nível  $^5\text{D}_0$  dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  em função da concentração de íons  $\text{Ho}^{3+}$  ( $0.75\text{Eu}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$ ).



Fonte: Autor, 2023.

Na figura 5.11 observou-se uma redução de 1,14 ms para 0,99 ms no tempo de vida médio da emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  em 619 nm, relativo ao nível  $^5\text{D}_0$ , quando a concentração de íons de  $\text{Ho}^{3+}$  é aumentada na matriz até 0,75 mol%. Da mesma forma, na figura 5.12, pode-se observar que o tempo de vida médio da emissão do  $\text{Ho}^{3+}$  em 552 nm, originada a partir dos níveis  $^4\text{S}_2 + ^5\text{F}_4$ , é reduzido de 16,86  $\mu\text{s}$  para 11,71  $\mu\text{s}$  quando a concentração de íons de  $\text{Eu}^{3+}$  é aumentada na matriz até 0,75 mol%.

**Figura 5.12** - Curvas de decaimentos do tempo de vida médio dos níveis  $^4\text{S}_2$  e  $^5\text{F}_4$  dos íons de  $\text{Ho}^{3+}$  em função da concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$  ( $0.75\text{Ho}^{3+}/x\text{Eu}^{3+}$ ).

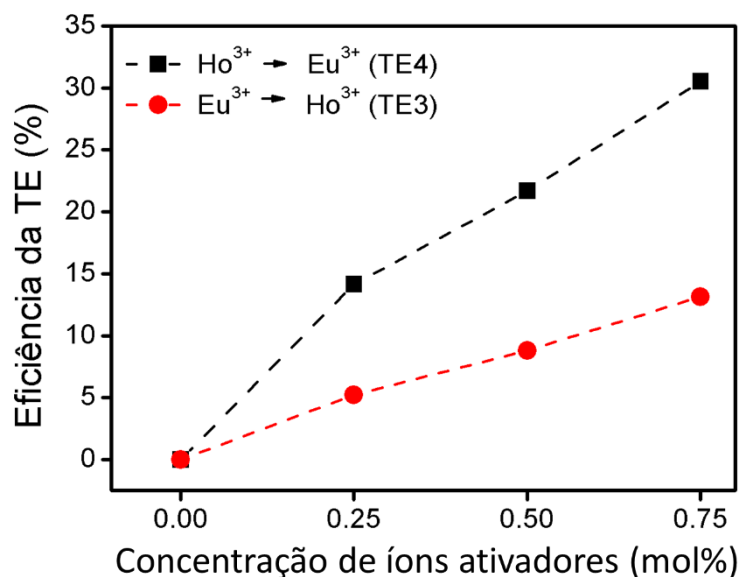


Fonte: Autor, 2023.

Deve-se notar que a maior variação no tempo de vida médio dos íons sensibilizadores ocorre para os maiores valores de concentração do co-dopante, como deveria ser. Pois a adição de concentração diminui a distância interiônica e consequentemente aumenta a probabilidade de TE, conforme já discutido no capítulo anterior. Portanto, estes resultados indicam que está provado a existência da TE bidirecional entre os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  na matriz de vítrea  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$ . A partir dos valores de tempo de vida médio obtidos experimentalmente, pôde-se calcular a eficiência da TE ( $\eta_{TE}$ ) para os dois grupos de amostras. O comportamento dessa análise pode ser visto na figura 5.13.



**Figura 5.13** - Representação da Eficiência de Transferência de Energia ( $\eta_{TE}$ ) em função da concentração de íons ativadores.



**Fonte:** Autor, 2023.

Para esta matriz vítrea específica, observou-se que a TE4 é mais eficiente que a TE3. Os resultados da figura 5.13 indicam que para a amostra co-dopada  $0.75\text{Ho}^{3+}/0.75\text{Eu}^{3+}$  em relação a amostra monodopada  $0.75\text{Ho}^{3+}$ , a TE4 possui eficiência de até 30,5%. Em contraste, a eficiência da TE3 atingiu 13,15% para a mesma amostra co-dopada em relação a monodopada  $0.75\text{Eu}^{3+}$ . Deve-se também chamar a atenção que, pelos mesmos motivos discutidos no capítulo anterior, estas TE são de natureza não-radiativas.

Vale ressaltar que poucos estudos exploraram a TE pelo mecanismo:  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  (TE4), e os registros que encontramos descrevem tais observações no sistema co-dopado  $\text{Ho}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  [32] e triplamente dopado  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  [33,34,35] por meio de um processo de conversão ascendente de frequência. Por outro lado, quando as emissões são descritas por um processo descendente de frequência, o principal mecanismo de TE relatado é  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  (TE3) [27,29,30,31]. No presente estudo, conseguimos encontrar evidências de ambos os processos de TE no mesmo hospedeiro. Além disso, não somente mostramos evidências da TE4:  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  por um processo de conversão descendente de frequência, mas também, que este mecanismo é duas vezes mais eficiente do que a TE3:  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ . Esses resultados podem impactar significativamente aplicações que explorem as propriedades ópticas

de sistemas dopados com os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$ , tais como em fósforos emissores de luz.

### 5.3 Conclusões

A luminescência na região azul, verde, laranja, vermelho e no IR dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  como dopantes da matriz vítrea  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$  foi observada sob dois comprimentos de onda de excitação específicos (394 nm e 438 nm). Os resultados obtidos confirmaram nossas hipóteses iniciais, verificamos que o comportamento das emissões observadas experimentalmente é fortemente dependente do comprimento de onda de excitação, o qual é responsável por mudar a relação sensibilizador - ativador entre os íons. Quando o sistema é excitado a 394 nm, os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  atuam como sensibilizadores, e ocorre a TE3:  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ . Por outro lado, sob excitação a 438 nm, os íons de  $\text{Ho}^{3+}$  são quem atuam como sensibilizadores, e, assim, ocorre a TE4:  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , raramente relatada na literatura. Aqui, a TE4 foi observada por meio de um processo de conversão descendente de frequência, e sua eficiência no hospedeiro em questão é mais de duas vezes mais eficiente que a TE3. Como o comprimento de onda de excitação determina a relação sensibilizador – ativador no processo de transferência de energia, este estudo traz contribuições que podem impactar futuros estudos que visem explorar as propriedades ópticas deste par de íons para a aplicação de dispositivos ópticos.

## CAPÍTULO VI

### 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, exploramos as características espectroscópicas da matriz vítrea 60TeO<sub>2</sub>:40ZnO dopada e co-dopada com os íons TRs de Dy<sup>3+</sup>/ Pr<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>/ Ho<sup>3+</sup> na região visível do espectro eletromagnético. E para tanto, realizamos medidas de absorção óptica, onde identificamos claramente as regiões e comprimentos de onda nos quais os íons são responsáveis em absorver radiação, bem como a presença de níveis eletrônicos ressonantes ou quase-ressonantes.

A identificação dos melhores comprimentos de onda para popular os níveis de emissão de cada íon foram observados a partir da análise das medidas de excitação, de onde também verificamos a excitação mais apropriada para investigarmos possíveis efeitos da transferência de energia nos sistemas co-dopados. Dessa forma, a luminescência das amostras foi obtida sob diferentes comprimentos de onda de excitação.

Nos sistemas co-dopados, a luminescência foi obtida e analisada em função da concentração de co-dopantes, onde o seu comportamento global indicou a presença de interações interiônicas por meio de mecanismos de transferência de energia. Assim, os mecanismos de transferência de energia entre os íons presentes na matriz foram investigados e confirmados a partir de medidas de tempo de vida.

Com relação ao par de íons Dy<sup>3+</sup>/ Pr<sup>3+</sup>, quando excitados a 388 nm e 437 nm, verificou-se, respectivamente, a presença dos mecanismos TE1: Dy<sup>3+</sup> → Pr<sup>3+</sup> e TE2: Pr<sup>3+</sup> → Dy<sup>3+</sup>, sendo que nesse caso, as análises da eficiência da transferência de energia indicaram que TE1 é mais eficiente. Já com relação ao par de íons Eu<sup>3+</sup>/ Ho<sup>3+</sup>, quando bombeados em 394 nm e 438 nm, foi possível observar os respectivos mecanismos TE3: Eu<sup>3+</sup> → Ho<sup>3+</sup> e TE4: Ho<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup>, onde TE4 é mais eficiente.

Em ambos os pares de íons, ficou observado que o comprimento de onda de excitação empregado altera a relação sensibilizador – ativador no processo de transferência de energia, mostrando que o perfil espectral das emissões é uma função não somente da concentração dos íons, mas também da excitação empregada.

Portanto, a luz emitida pode ser otimizada através dos mecanismos de transferência de energia, e tais resultados aqui apresentados podem impactar estudos que explorem as propriedades ópticas de dispositivos baseados na luz emitida pelos pares de íons  $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ .

## REFERÊNCIAS

- [1] FENG, P. et al. Energy transfer between rare earths in layered rare-earth hydroxides. *RSC advances*, v. 8, n. 7, p. 3592-3598, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7RA12206C>.
- [2] SOUSA, P. C. D.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. From lighting to photoprotection: fundamentals and applications of rare earth materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, n. 12, p. 2471-2495, 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150328>.
- [3] MINISCALCO, W. J. Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses. *Optical Engineering*, New York, v. 71, p. 17-112, 2001. <https://doi.org/10.1201/9780203904657>.
- [4] DEJNEKA, M.; SAMSON, B. Rare-earth-doped fibers for telecommunications applications. *MRS Bulletin*, v. 24, n. 9, p. 39-45, 1999. <https://doi.org/10.1557/S0883769400053057>.
- [5] HAGER, I. Z.; EL-MALLAWANY, R.; BULOUE, A. Luminescence spectra and optical properties of TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O glasses doped with Nd, Sm and Er rare earth ions. *Physica B: Condensed Matter*, v. 406, n. 4, p. 972-980, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.12.041>.
- [6] SOGA, K.; INOUE, H.; MAKISHIMA, A. Calculation and simulation of spectroscopic properties for rare earth ions in chloro-fluorozirconate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, v. 274, n. 1-3, p. 69-74, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00203-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00203-9).
- [7] BASHAR, K. A. et al. Tunable white-light emission from Pr<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> co-doped B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub>-PbO-ZnO-Li<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O. *Optical Materials*, v. 88, p. 558-569, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.028>.
- [8] GUO, C. et al. High-power and widely tunable Tm-doped fiber laser at 2 μm. *Chinese Optics Letters*, v. 10, n. 9, p. 091406-091406, 2012. DOI: [10.3788/COL201210.091406](https://doi.org/10.3788/COL201210.091406).
- [9] HUANG, F. et al. Spectroscopic properties and energy transfer parameters of Er<sup>3+</sup> - doped fluorozirconate and oxyfluoroaluminate glasses. *Scientific reports*, v. 4, n. 1, p. 1-9, 2014. <https://doi.org/10.1038/srep05053>.
- [10] BIAN, Z. P. et al. Multi-peak emissions of Pr<sup>3+</sup> - doped heavy metal tellurite glasses for laser-driven illumination. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 151, p. 126-132, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.05.029>.
- [11] ZANG, X. M. et al. Dy<sup>3+</sup> doped borate glasses for laser illumination. *Optical Materials Express*, v. 7, n. 6, p. 2040-2054, 2017. <https://doi.org/10.1364/OME.7.002040>.
- [12] CASTRO, T.; MANZANI, D.; RIBEIRO, S. J. L. Up-conversion mechanisms in Er<sup>3+</sup> - doped fluoroindate glasses under 1550 nm excitation for enhancing photocurrent of

crystalline silicon solar cell. *Journal of Luminescence*, v. 200, p. 260-264, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.028>.

[13] LAKSHMINARAYANA, G. et al. Nd<sup>3+</sup> - doped heavy metal oxide based multicomponent borate glasses for 1.06 μm solid-state NIR laser and O-band optical amplification applications. *Optical Materials*, v. 78, p. 142-159, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.02.011>.

[14] SANTOS, S. N. C. et al. Fabrication of waveguides by fs-laser micromachining in Dy<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> doped barium borate glass with broad emission in the visible spectrum. *Optics Communications*, v. 427, p. 33-36, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2018.06.026>.

[15] JHA, A. A review of visible, near-IR, and mid-IR transitions in rare-earth doped glass waveguides for remote sensing and LIDAR. In: *Lidar Remote Sensing for Environmental Monitoring VII*. International Society for Optics and Photonics, 2006. p. 640918. <https://doi.org/10.1117/12.697985>.

[16] CHEN, Y. et al. Down-conversion luminescence and optical thermometric performance of Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> doped phosphate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 484, p. 111-117, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.027>.

[17] ALVES, R. T. et al. Luminescence and Tm<sup>3+</sup>-to-Dy<sup>3+</sup> energy transfer in TeO<sub>2</sub>: ZnO glass under NIR/UV excitation. *Journal of Luminescence*, v. 215, p. 116706, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116706>.

[18] TRINDADE, C. M. et al. Tunable greenish to reddish luminescence and two-way energy transfer in Ho<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> doped TeO<sub>2</sub>: ZnO glass. *Optical Materials*, v. 99, p. 109574, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109574>.

[19] NARWAL, P. et al. Improved white light emission in Dy<sup>3+</sup> doped LiF-CaO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 498, p. 470-479, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.042>.

[20] LAKSHMINARAYANA, G. et al. Concentration dependent structural, thermal, and optical features of Pr<sup>3+</sup> - doped multicomponent tellurite glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 686, p. 769-784, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.069>.

[21] LAKSHMINARAYANA, G. et al. Laser induced elasto-optics in novel Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped tellurite rich glasses. *Materials Letters*, v. 183, p. 322-324, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.129>.

[22] SWAPNA, K. et al. Luminescence characterization of Eu<sup>3+</sup> doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for visible red emission applications. *Journal of luminescence*, v. 156, p. 80-86, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.07.022>.

[23] NEELIMA, G. et al. Optical and spectroscopic properties of Ho<sup>3+</sup> - doped fluorophosphate glasses for visible lighting applications. *Materials Research Bulletin*, v. 124, p. 110753, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110753>.

[24] PAWAR, P. P.; MUNISHWAR, S. R.; GEDAM, R. S. Physical and optical properties of Dy<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> Co-doped lithium borate glasses for W-LED. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 660, p. 347-355, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.087>.

- [25] ARI, J. et al. Co-doped Dy<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> fibers for mid-infrared broad emission. *Optics letters*, v. 43, n. 12, p. 2893-2896, 2018. <https://doi.org/10.1364/OL.43.002893>.
- [26] SOJKA, L. et al. Ultra-broadband mid-infrared emission from a Pr<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> co-doped selenide-chalcogenide glass fiber spectrally shaped by varying the pumping arrangement. *Optical Materials Express*, v. 9, n. 5, p. 2291-2306, 2019. <https://doi.org/10.1364/OME.9.002291>.
- [27] BUA, Y.; WANG, X.; YAN, X. Green, yellow, red tunable luminescence from Eu<sup>3+</sup> Ho<sup>3+</sup> doped TeO<sub>2</sub>GeO<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, v. 7, n. May-June 2013, p. 325-328, 2013.
- [28] ZHONGFEI, M. U.; YIHUA, H. U.; GUIFANG, J. Luminescence properties of Eu<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> in Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. *Journal of Rare Earths*, v. 30, n. 8, p. 744-747, 2012. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60122-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60122-7).
- [29] TRIPATHI, H. B. et al. Energy transfer from Eu<sup>3+</sup>→ Ho<sup>3+</sup> in calibo glass. *Chemical Physics Letters*, v. 57, n. 1, p. 50-53, 1978. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(78\)80349-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(78)80349-2).
- [30] RODRIGUEZ, V. D. et al. Site selective spectroscopy of Eu<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> - Ho<sup>3+</sup> doped glasses. *Radiation effects and defects in solids*, v. 135, n. 1-4, p. 105-108, 1995. <https://doi.org/10.1080/10420159508229816>.
- [31] LAVIN, V. et al. Optical properties of Eu<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> in fluoride glasses. *Journal of Applied Spectroscopy*, v. 62, n. 4, p. 766-770, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF02606528>.
- [32] ZHANG, Z. et al. Enhanced 3.9 μm emission from diode pumped Ho<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> codoped fluorindate glasses. *Optics Letters*, v. 46, n. 9, p. 2031-2034, 2021. <https://doi.org/10.1364/OL.423399>.
- [33] WANG, Lili et al. Upconversion emissions from high-energy states of Eu<sup>3+</sup> sensitized by Yb<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> in β-NaYF<sub>4</sub> microcrystals under 980 nm excitation. *Optics express*, v. 19, n. 25, p. 25471-25478, 2011. <https://doi.org/10.1364/OE.19.025471>.
- [34] SHENG, Y. Q. et al. Improving monochromaticity of upconversion luminescence by codoping Eu<sup>3+</sup> ions in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> nanocrystals. *Journal of luminescence*, v. 130, n. 2, p. 338-341, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.09.014>.
- [35] KUMAR, V.; WANG, G. Tuning green-to-red ratio of Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> activated GdPO<sub>4</sub> upconversion luminescence through Eu<sup>3+</sup> doping. *Journal of Luminescence*, v. 199, p. 188-193, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.037>.
- [36] HÜFNER, S. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compound*. Academic Press, New York, 1978. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-360450-7.X5001-0>.
- [37] DWIVEDI, Y.; ZILIO, S. C. *Advances in rare earth spectroscopy and applications*. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 14, n. 2, p. 1578-1596, 2014. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9104>.
- [38] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100020>.

- [39] ZEPF, V. Rare earth elements: a new approach to the nexus of supply, demand and use: exemplified along the use of neodymium in permanent magnets. Springer Science & Business Media. Germany, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-35458-8>.
- [40] DIGONNET, M. J. F. Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Revised and Expanded. (2nd ed.). CRC Press. New York, 2001. <https://doi.org/10.1201/9780203904657>.
- [41] FREEMAN, A. J.; WATSON, R. E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. Physical Review, v. 127, n. 6, p. 2058, 1962. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.2058>.
- [42] JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. Physical review, v. 127, n. 3, p. 750, 1962. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>.
- [43] OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. The journal of chemical physics, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1701366>.
- [44] POWELL, R. C. Physics of solid-state laser materials. Springer Science & Business Media, New York, 1998.
- [45] LIU, G.; JACQUIER, B. Spectroscopic properties of rare earths in optical materials. Springer Science & Business Media. New York, 2006. <https://doi.org/10.1007/3-540-28209-2>.
- [46] DIEKE, G. H.; SATTEN, R. A. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. American Journal of Physics, v. 38, n. 3, p. 399-400, 1970. <https://doi.org/10.1119/1.1976350>.
- [47] DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. C. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. Applied optics, v. 2, n. 7, p. 675-686, 1963. <https://doi.org/10.1364/AO.2.000675>.
- [48] CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels in Trivalent Lanthanide Aquo Ions  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ . Journal of Chemical Physics, v. 49, p. 4450-4455, 1968. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1669893>.
- [49] FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. Terras raras: aplicações atuais e reciclagem. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1827>.
- [50] KRISHNAIAH, K. V.; KUMAR, K. U.; JAYASANKAR, C. K. Spectroscopic properties of  $\text{Dy}^{3+}$  - doped oxyfluoride glasses for white light emitting diodes. Materials Express, v. 3, n. 1, p. 61-70, 2013. <https://doi.org/10.1166/mex.2013.1094>.
- [51] MISHRA, L. et al. White light emission and color tunability of dysprosium doped barium silicate glasses. Journal of luminescence, v. 169, p. 121-127, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.063>.
- [52] BABU, B. H; KUMAR, V. V. R. K. Warm white light generation in  $\gamma$ -irradiated  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  codoped sodium aluminoborate glasses. Journal of luminescence, v. 169, p. 16-23, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.058>.



- [53] GANGULI, R.; COOK, D. R. Rare earths: A review of the landscape. *MRS Energy & Sustainability*, v. 5, 2018. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.7>.
- [54] BALDA, R. et al. Spectroscopic properties of Pr<sup>3+</sup> ions in lead germanate glass. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 11, n. 38, p. 7411, 1999. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/38/317>.
- [55] SHAW, L. B. et al. Spectroscopy of the IR transitions in Pr<sup>3+</sup> doped heavy metal selenide glasses. *Optics Express*, v. 1, n. 4, p. 87-96, 1997. <https://doi.org/10.1364/OE.1.000087>.
- [56] OHISHI, Y. et al. Pr<sup>3+</sup>-doped fluoride fiber amplifier operating at 1.31 μm. *Optics letters*, v. 16, n. 22, p. 1747-1749, 1991. <https://doi.org/10.1364/OL.16.001747>.
- [57] CHOI, Y. G. et al. 1.6 μm emission from Pr<sup>3+</sup>:(<sup>3</sup>F<sub>3</sub>, <sup>3</sup>F<sub>4</sub>) → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> transition in Pr<sup>3+</sup>- and Pr<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>-doped selenide glasses. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 9, p. 1249-1251, 2001. <https://doi.org/10.1063/1.1350958>.
- [58] RAJAGUKGUK, J. et al. Structural and optical characteristics of Eu<sup>3+</sup> ions in sodium-lead-zinc-lithium-borate glass system. *Journal of Molecular Structure*, v. 1121, p. 180-187, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.048>.
- [59] ARYAL, P. et al. Development of Eu<sup>3+</sup> -doped phosphate glass for red luminescent solid-state optical devices. *Journal of Luminescence*, v. 227, p. 117564, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117564>.
- [60] LAKOWICZ, J. R. Principles Of Fluorescence Spectroscopy, third edition. Springer, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>.
- [61] VALEUR, B. Molecular Fluorescence: Principles And Applications, Wiley VCH, USA, 2002. DOI:10.1002/9783527650002.
- [62] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. Luminescent Materials. Springer, Berlin, Heidelberg, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>.
- [63] BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical reviews*, v. 109, n. 9, p. 4283-4374, 2009. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>.
- [64] BERLMAN, I. Energy transfer parameters of aromatic compounds. Elsevier, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-092640-4.X5001-1>.
- [65] CAIRD, J. A.; RAMPONI, A. J.; STAVER, P. R. Quantum efficiency and excited-state relaxation dynamics in neodymium-doped phosphate laser glasses. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 8, n. 7, p. 1391-1403, 1991. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.8.001391>.
- [66] AUZEL, F. E. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer". In: *Proceedings of the IEEE*, vol. 61, no. 6, pp. 758-786, June. <https://doi.org/10.1109/PROC.1973.9155>.
- [67] FÖRSTER, T. Transfer mechanisms of electronic excitation energy. *Radiation Research Supplement*, p. 326-339, 1960. <https://doi.org/10.2307/3583604>.
- [68] DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *The journal of chemical physics*, v. 21, n. 5, p. 836-850, 1953. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1699044>.

- [69] SINGH, J. Excitation energy transfer processes in condensed matter: theory and applications. Springer Science & Business Media, New York, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0996-1>.
- [70] MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. L. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids. *Physical Review B*, v. 1, n. 7, p. 2961, 1970. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.2961>.
- [71] SHELBY, J. E. Introduction to glass Science and technology. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997. <https://doi.org/10.1039/9781847551160>.
- [72] ZARZYCKI, J. Glasses and Vitreous State. Cambridge: Cambridge University Press, Solid State Science Series, New York, 1991.
- [73] SIDEK, H. A. A. et al. Synthesis and optical properties of ZnO-TeO<sub>2</sub> glass system. *American Journal of Applied Sciences*, v. 6, n. 8, p. 1489, 2009. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2009.1489.1494>.
- [74] SOUZA, R. F. et al. Femtosecond nonlinear optical properties of tellurite glasses. *Applied physics letters*, v. 89, n. 17, p. 171917, 2006. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2364467>.
- [75] EL-MALLAWANY, R. A.H. Tellurite glasses handbook: physical properties and data. CRC press, 2014. <https://doi.org/10.1201/9781420042085>.
- [76] PANDARINATH, M. A. et al. Thermal, optical and spectroscopic studies of borotellurite glass system containing ZnO. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 433, p. 60-67, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.11.028>.
- [77] HARVEY, D. Química analítica moderna. Nova York: McGraw-Hill, 2000. Disponível em: Disponível em: [https://gtu.ge/Agro-Lib/Harvey%20D.%20Modern%20analytical%20chemistry%20\(MGH,%202000\)\(816s\).pdf](https://gtu.ge/Agro-Lib/Harvey%20D.%20Modern%20analytical%20chemistry%20(MGH,%202000)(816s).pdf)
- [78] SOLÉ, J.; BAUSA, L.; JAQUE, D. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. Universidad autónoma de Madrid, Spain, John Wiley & Sons, 2005. DOI:10.1002/0470016043.
- [79] TRIPATHI, G.; RAI, V. K.; RAI, S. B. Spectroscopic studies of Eu<sup>3+</sup> doped calibo glass: Effect of the addition of barium carbonate, energy transfer in the presence of Sm<sup>3+</sup>. *Optics communications*, v. 264, n. 1, p. 116-122, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2006.02.008>.
- [80] REISFELD, R.; KALISKY, Y. Nd<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> vidros germanato e telurito para coletores de energia solar fluorescentes. *Chemical Physics Letters*, v. 80, n. 1, pág. 178-183, 1981. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(81\)80084-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)80084-X).
- [81] DE SOUSA, J.F. et al. Erbium-to-dysprosium energy-transfer mechanism and visible luminescence in lead-cadmium-fluorogermanate glass excited at 405 nm. *Chemical Physics Letters*, v.723, p. 28-32. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.03.017>.
- [82] JACINTO, C. et al. Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses—A review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 32-35, p. 3582-3597, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.04.025>.

- [83] LI, B. et al. Dy<sup>3+</sup> doped tellurium-borate glass phosphors for laser-driven white illumination. *Journal of Luminescence*, v. 206, p. 70-78, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.016>.
- [84] MEZA-ROCHA, A. N. et al. Reddish-orange and neutral/warm white light emitting phosphors: Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> in potassium-zinc phosphate glasses. *Journal of Luminescence*, v. 183, p. 341-347, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.068>.
- [85] CALDIÑO, U. et al. Cold and warm white light generation using Zn (PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> glasses activated by Ce<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and Mn<sup>3+</sup>. *Journal of luminescence*, v. 132, n. 8, p. 2077-2081, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.03.045>.
- [86] CHEN, J. et al. Li<sub>2</sub>SrSiO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> phosphor with blue, red, and near-infrared emissions used for plant growth LED. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 99, n. 1, p. 218-225, 2016. <https://doi.org/10.1111/jace.13952>.
- [87] BISPO-JR, A. G. et al. Phosphor-based green-emitting coatings for circadian lighting. *Journal of Luminescence*, v. 224, p. 117298, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117298>.
- [88] E SILVA, F. R. G.; CAPELO, R. G.; ALBUQUERQUE, R. Q. Recent advances in lanthanide spectroscopy in Brazil. *Journal of Luminescence*, v. 170, p. 472-483, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.047>.
- [89] VAN UITERT, L. G.; JOHNSON, L. F. Energy transfer between rare-earth ions. *Journal of Chemical Physics*, v. 44, n. 9, p. 3514-3522, 1966. <https://doi.org/10.1063/1.1727258>.
- [90] SOARES, A. C. C. et al. Energy-transfer Er<sup>3+</sup> to Eu<sup>3+</sup> and frequency upconversion visible emission in PbGeO<sub>3</sub>: PbF<sub>2</sub>: CdF<sub>2</sub> glass. *Chemical Physics Letters*, v. 706, p. 367-370, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cpl.2018.08.017>.
- [91] OGUGUA, S. N.; SWART, H. C.; NTWAEABORWA, O. M. The influence of post-preparation annealing atmospheres on the optical properties and energy transfer between Pr<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup> in mixed lanthanum-yttrium oxyorthosilicate hosts. *Optical Materials*, v. 76, p. 125-140, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.12.032>.
- [92] SALEEM, S. A. et al. Luminescent studies of Dy<sup>3+</sup> ion in alkali lead tellurofluoroborate glasses. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 112, n. 1, p. 78-84, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2010.08.017>.
- [93] NACCACHE, R. et al. Cross-relaxation and upconversion processes in Pr<sup>3+</sup> singly doped and Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped nanocrystalline Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: the sensitizer/activator relationship. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 20, p. 7750-7756, 2008. <https://doi.org/10.1021/jp711494d>.
- [94] COLLINS, J. et al. Dependence of cross-relaxation on temperature and concentration from the <sup>1</sup>D<sub>2</sub> level of Pr<sup>3+</sup> in YPO<sub>4</sub>. *Journal of luminescence*, v. 132, n. 10, p. 2626-2633, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.04.027>.
- [95] CHEMINGUI, S. et al. Synthesis and luminescence characteristics of Dy<sup>3+</sup> doped KLa (PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. *Journal of Luminescence*, v. 166, p. 82-87, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.018>.

- [96] SUN, X. Y. et al. Spectroscopic properties and simulation of white-light in Dy<sup>3+</sup>-doped silicate glass. *Journal of non-crystalline solids*, v. 356, n. 2, p. 98-101, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.10.009>.
- [97] DEY, C.; KARMAKAR, B. Enhanced green and orange photoluminescence of nanostructured CdS in glass nanocomposites by energy transfer From Ho<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions. *Semiconductor Science and Technology*, v. 32, n. 1, p. 015003, 2016. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/32/1/015003>.
- [98] WANG, F. et al. Broadband fluorescence emission of Eu<sup>3+</sup> doped germanotellurite glasses for fiber-based irradiation light sources. *Optical Materials Express*, v. 3, n. 11, p. 1931-1943, 2013. <https://doi.org/10.1364/OME.3.001931>.
- [99] FENG, L. et al. Optical properties of Ho<sup>3+</sup>-doped novel oxyfluoride glasses. *Journal of Luminescence*, v. 124, n. 2, p. 187-194, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.02.017>.
- [100] LAVÍN, V. et al. Infrared-to-visible photon avalanche upconversion dynamics in Ho<sup>3+</sup>-doped fluorozirconate glasses at room temperature. *Optical Materials*, v. 27, n. 11, p. 1754-1761, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.046>.

## ANEXOS: Artigos publicados

- [1] J.F. SOUSA; et al. Luminescence and energy-transfer analysis in Dy<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>-codoped TeO<sub>2</sub>:ZnO glass, Journal of Luminescence, Volume 226, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117466>.
- [2] J.F. SOUSA; et al. The effect of two-way energy-transfer on the luminescence properties of Eu<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> codoped 60TeO<sub>2</sub>:40ZnO glass, Journal of Solid State Chemistry, Volume 305, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122693>.



# The effect of two-way energy-transfer on the luminescence properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ codoped $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$ glass



J.F. Sousa<sup>a</sup>, C.M. Trindade<sup>a</sup>, N.O. Dantas<sup>a</sup>, A.C.A. Silva<sup>a</sup>, F.G. Rego-Filho<sup>b,\*</sup>, A.S. Gouveia-Neto<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, s/n., 57072-900, Maceió, AL, Brazil

<sup>b</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas (IFAL) - Campus Penedo, Rod. Eng. Joaquim Gonçalves, s/n., 57200-000, Penedo, AL, Brazil

## ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Spectroscopy  
Rare-earth  
Energy-transfer  
Glass

## ABSTRACT

Optical emission and energy-transfer  $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Ho}^{3+}$  process is investigated in  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$  glass. Absorption and excitation spectra were collected, and photoluminescence was investigated as a function of concentration using excitations at 394 and 438 nm. The emissions were sensitive to the excitation wavelength, which determined the donor/acceptor role in the energy transfer mechanism. Two-way  $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Ho}^{3+}$  energy-transfer was observed in the same host, with the  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  route being the most efficient. This result may impact future studies exploring the properties of  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -based phosphors.

## 1. Introduction

The luminescent properties of rare-earth (RE) doped hosts have been widely investigated over the last few decades, revealing potential applications in optical temperature sensors, lasers, color displays, optical communication, optical amplifiers, W-LEDs, etc. [1–6]. Among them,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  stand out due to their rich energy level structure, whose electronic transitions produce characteristic emissions that are highly suitable in building UV-VIS-NIR photonic devices [7–10]. In this context, the dopant ions content, host properties, and the excitation wavelength influence the quantum efficiency of the targeted emissions. Nonradiative energy-transfer (ET), cross relaxation (CR), and nonradiative decays may also detrimentally affect the luminescence emissions. Radiative energy-transfer is also possible, under specific conditions, such as highly doped and relatively voluminous samples [11]. Therefore, the quantitative assessment of such phenomena is highly important to understand their extent and their effect on the pursued optical emissions.

Up to this date, a few of studies have investigated the luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Ho}^{3+}$  codoped samples and their related energy-transfer pathways. Studies have already proposed a  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  energy-transfer in different hosts, such as in  $\text{CaO}:\text{LiO}:\text{B}_2\text{O}_3$  glass [12] and  $\text{TeO}_2$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  glass under 458 nm excitation [13]. Other studies have investigated  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  energy-transfer mechanisms, such as in IR region [14], or during a frequency upconversion excitation route in a  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  tri-doped system [15]. However, these studies explored only a single  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  energy-transfer process at a time. The evidence

of both ( $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ) energy-transfer mechanisms under the same conditions (i.e., same host, concentration, similar UV-VIS excitation, etc.) is still demanding, which is important to understand their predominance over the other. In this sense, the present study proposes to explore the  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  energy-transfer processes, under similar conditions, in codoped  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$  glass.

## 2. Experimental

The  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$   $\text{TeO}_2$ :ZnO single-doped and co-doped phosphors, were synthesized by a conventional solid-state reaction at high temperature, in which the forming oxides were mixed in a 60:40 M ratio ( $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$ ). RE-doped glass phosphors have been extensively studied over the years. Among them,  $\text{TeO}_2$ -based matrices present several advantages, such as: large transmission window (0,35–5  $\mu\text{m}$ ), low maximum phonon energy ( $\sim 600$ – $850 \text{ cm}^{-1}$ ), and high refraction index (1,8–2,3) in comparison to borate silicate, and phosphate glasses. Such features enhance the radiative transition probabilities. They also present higher chemical, thermal and mechanical stability in comparison to fluoride glass [16,17]. Besides, telluride glass presents a relatively low melting point ( $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), glass transition temperatures (300 a  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and an excellent RE ion solubility [16–18]. Finally, the addition of ZnO as a forming oxide reduces the crystallization rate, which enhances the glass formation and its chemical stability [19]. The detailed description of the synthesis method and the properties of this glass matrix can be found elsewhere [20–22]. Aiming to evaluate the possible  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  and

\* Corresponding author.

E-mail address: [francisco.rego@ifal.edu.br](mailto:francisco.rego@ifal.edu.br) (F.G. Rego-Filho).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122693>

Received 27 July 2021; Received in revised form 23 October 2021; Accepted 25 October 2021

Available online xxx

0022-4596/© 2021 Elsevier Inc. All rights reserved.

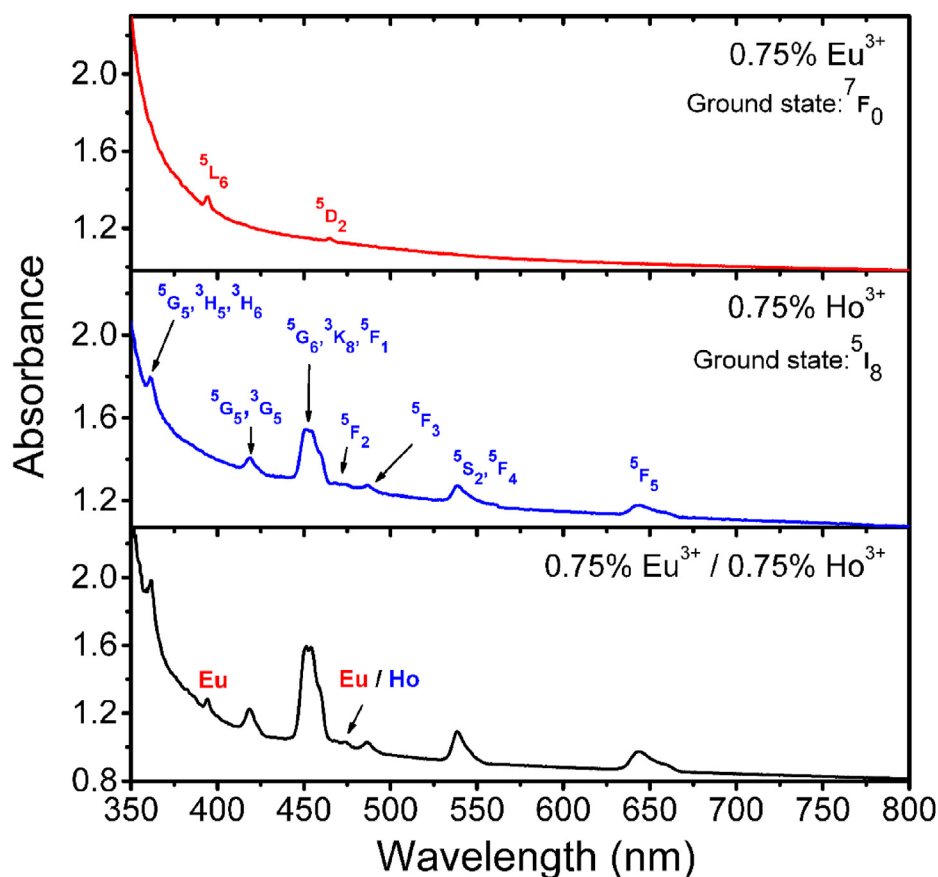


Fig. 1. Absorption spectra of the samples single-doped with  $\text{Eu}^{3+}$  (top),  $\text{Ho}^{3+}$  (center) and  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  (bottom).

$\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  energy-transfer pathways, two sets of samples were prepared: the first with a fixed  $\text{Eu}^{3+}$  concentration ( $0.75 \text{ Eu}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$ ), and the second with fixed  $\text{Ho}^{3+}$  ( $0.75 \text{ Ho}^{3+}/y\text{Eu}^{3+}$ ), in which  $x, y = 0.00; 0.25; 0.50; 0.75$ . All concentrations were defined in mol%.

The optical absorption spectra were obtained using a LAMBDA 1050 UV-VIS-NIR spectrophotometer (PerkinElmer, USA), in the 350–800 nm spectral range. The photoluminescence excitation spectra (PLE) of the single-doped samples were measured using a spectrofluorometer (TCSPC NanoLog, Horiba), in the 300–500 nm range, using an appropriate bandpass filter. The excitation measurements monitored the most intense emission of each ion ( $\text{Eu}^{3+}$  - 619 nm,  $\text{Ho}^{3+}$  - 552 nm). This characterization is important in establishing the positions of the excited states in the energy level diagram, as well as in defining the excitation wavelengths to be used in the study.

The photoluminescence (PL) measurements were first performed with the single-doped samples using a spectrofluorometer (Fluorolog FL3-11, Horiba, Japan), in the 500–800 nm range, using appropriate bandpass filters. Based on the excitation spectra, the 394-nm and 451-nm pump wavelengths were used to excite  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$ , respectively. For the codoped sample groups, the 394-nm excitation was maintained for the  $0.75 \text{ Eu}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$ . However, a non-resonant excitation wavelength at 438 nm was chosen to excite  $\text{Ho}^{3+}$  ions in the  $0.75 \text{ Ho}^{3+}/y\text{Eu}^{3+}$  group. Both choices were made to ensure that pump photons are mainly absorbed by the ion with fixed concentration. Therefore, if any emission from the second dopant is observed, it can be considered evidence of energy transfer, and the target ion can be recognized as the donor.

Time-resolved fluorescence measurements were employed using a spectrofluorometer system (TCSPC Nanolog, Horiba), consisting of a pump source (FL1040-1457B-3714 pulsed xenon lamp, Horiba, Japan), a spectrometer (iHR 320, Horiba, Japan), a data acquisition module (SpectraAcq2, Horiba, Japan) and a photomultiplier tube detector (R928P

PMT, Hamamatsu, Japan). The temporal dynamics of the 619-nm emission from  $\text{Eu}^{3+}$  were analyzed when pumped at 394 nm as a function of  $\text{Ho}^{3+}$  concentration, while the 552-nm emission from  $\text{Ho}^{3+}$  were analyzed pumped at 438 nm as a function of the  $\text{Eu}^{3+}$  content. The average lifetime of both electronic transitions was calculated using the expression  $\tau_{\text{eff}} = \int_0^{\infty} [I_{\text{em}}(t) dt] / I_{\text{em}}(0)$ , in which  $\tau_{\text{eff}}$  is the effective lifetime,  $I_{\text{em}}(t)$  is the time-dependent emission intensity and  $I_{\text{em}}(0)$  is the emission intensity in  $t = 0$  [23,24]. All measurements were performed at room temperature with spectral resolution of 0.5 nm.

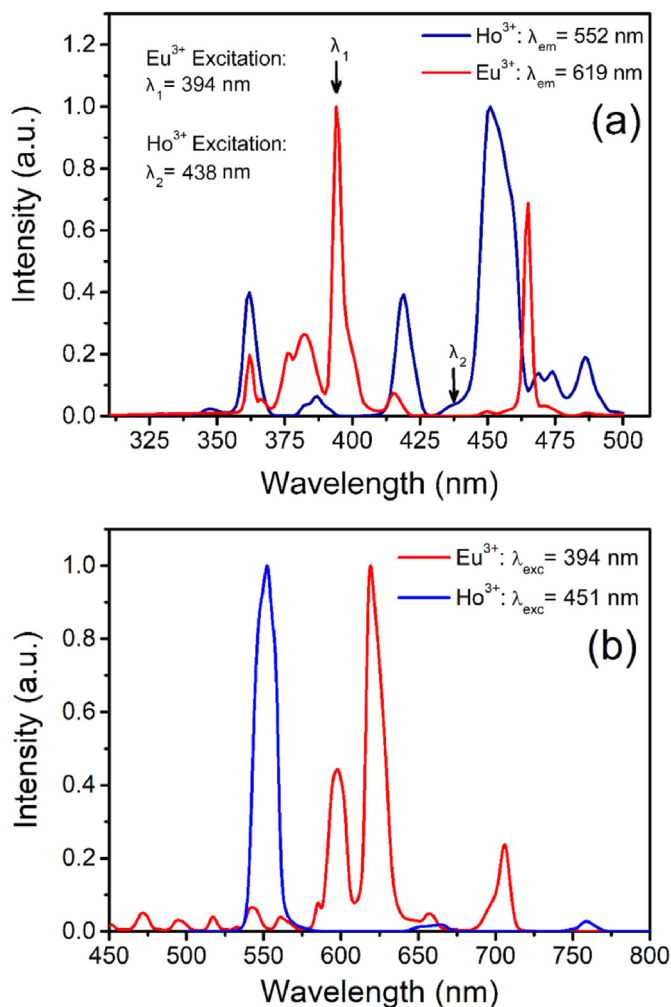
### 3. Results and discussion

The optical absorption spectra of the single-doped and co-doped samples are shown in Fig. 1.

For the  $\text{Eu}^{3+}$ -doped sample, two absorption peaks are observed in the UV-blue region, related to the  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  (394 nm) and  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  (465 nm) transitions [7–9]. For  $\text{Ho}^{3+}$ , it is possible to observe seven absorption bands near the UV, blue, green, and red spectral regions. These bands are assigned to transitions from the ground state  ${}^5\text{I}_8$  to  ${}^5\text{G}_5 + {}^3\text{H}_5 + {}^3\text{H}_6$  (362 nm),  ${}^5\text{G}_5 + {}^3\text{G}_5$  (419 nm),  ${}^5\text{G}_6 + {}^3\text{K}_8 + {}^5\text{F}_1$  (452 nm),  ${}^5\text{F}_2$  (471 nm),  ${}^5\text{F}_3$  (486 nm),  ${}^5\text{S}_2 + {}^5\text{F}_4$  (539 nm),  ${}^5\text{F}_5$  (643 nm) [9,10]. The spectrum for the co-doped sample exhibits the combination of the absorption peaks from both ions. Since both ions absorb radiation around 470 nm, it is assumed the possibility of resonant energy-transfer between the  ${}^5\text{D}_2$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) and  ${}^5\text{F}_2$  ( $\text{Ho}^{3+}$ ) in co-doped samples.

The photoluminescence excitation spectra (PLE) of the single-doped samples were acquired by monitoring the most intense emission band of each ion ( $\text{Eu}^{3+}$ : 619 nm and  $\text{Ho}^{3+}$ : 552 nm) and are shown in Fig. 2a.

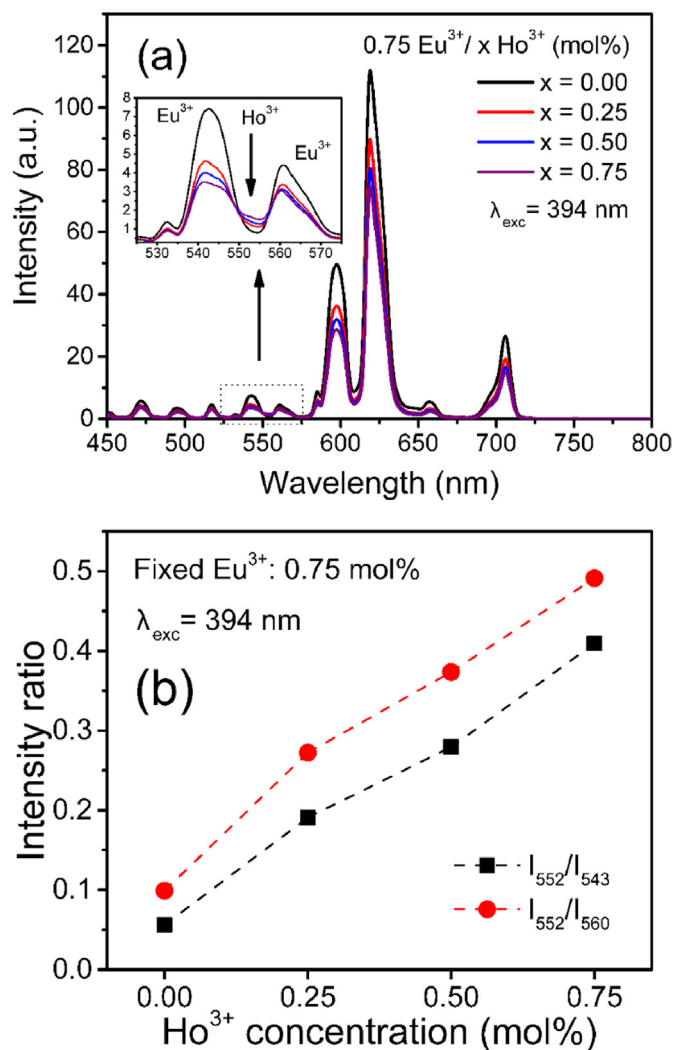
The most intense bands are located at 394 nm and 452 nm, acknowledged as the most efficient wavelengths to promote,



**Fig. 2.** (a) Normalized excitation spectra of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped (red line) and  $\text{Ho}^{3+}$ -doped (blue line) single-doped samples, in which  $\lambda_1$  is the chosen wavelength to excite  $\text{Eu}^{3+}$ , and  $\lambda_2$  to excite  $\text{Ho}^{3+}$ , within their respective codoped sample group. (b) Characteristic luminescence of both ions in single-doped samples. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

respectively,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  ions to their excited states. Therefore, they were used to excite the samples single-doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$ , and further record their photoluminescence (PL) spectra. Fig. 2b shows the normalized emission spectra of the  $\text{Eu}^{3+}$ -doped (red line) and  $\text{Ho}^{3+}$ -doped (blue line) samples, in the 450–800 nm spectral range. The  $\text{Eu}^{3+}$  PL spectrum shows visible bands at 472 nm ( $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ), 495 nm ( $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ), 517 nm ( $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ), 543 nm ( $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ), 560 nm ( $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ), 585 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ), 598 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ), 619 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ), 658 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ), and 706 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ) [7,8]. The  $\text{Ho}^{3+}$  spectrum, exhibits emission bands at 552 nm ( $^4\text{S}_2, ^5\text{F}_4, \rightarrow ^5\text{I}_8$ ), 662 nm ( $^5\text{F}_5, \rightarrow ^5\text{I}_8$ ), and 760 nm ( $^4\text{S}_2, ^5\text{F}_4, \rightarrow ^5\text{I}_7$ ) [10,13].

In order to investigate the occurrence of energy transfer between  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$ , one uses  $\lambda_1$  (394 nm) as the excitation wavelength to investigate the emissions from the 0.75  $\text{Eu}^{3+}/\text{xHo}^{3+}$  group, since it excites  $\text{Eu}^{3+}$  ions without being absorbed by  $\text{Ho}^{3+}$ . However, because an excitation at 452 nm would eventually excite both ions, a non-resonant  $\lambda_2$  (438 nm) was employed for the 0.75  $\text{Ho}^{3+}/\text{yEu}^{3+}$  sample group. This choice was based on a small (but detectable)  $\text{Eu}^{3+}$  emission when pumped at 452 nm (data not shown). Based upon that, the dependence of the emission intensity as a function of the co-dopant concentration was analyzed and the results are shown in Figs. 3 and 4. Fig. 3a shows the PL from the 0.75 $\text{Eu}^{3+}/\text{xHo}^{3+}$  group when excited at 394 nm. Although the

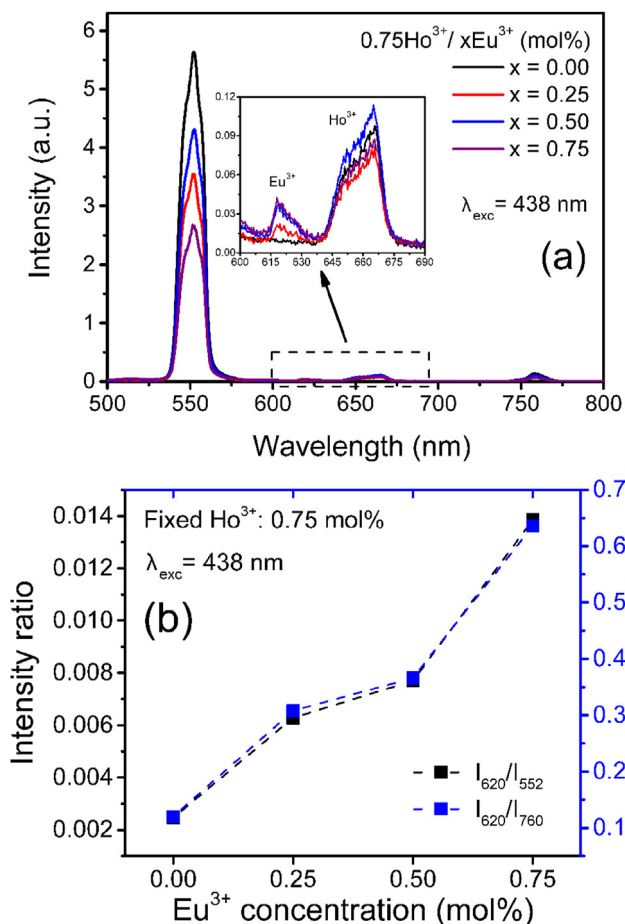


**Fig. 3.** (a) Luminescence from samples with fixed  $\text{Eu}^{3+}$  and varying  $\text{Ho}^{3+}$  concentration, excited at 394 nm. The inset highlights the increase of  $\text{Ho}^{3+}$  emission increase due to energy transfer. (b) The ratio between the acceptor ion ( $\text{Ho}^{3+}$ ) and the donor ion ( $\text{Eu}^{3+}$ ) emission intensities.

$\text{Eu}^{3+}$ -related emission bands should not vary in intensity when  $\text{Ho}^{3+}$  is added to the matrix, a strong decrease in  $\text{Eu}^{3+}$  emission was observed. The inset of Fig. 3a shows a small increase in intensity, centered at 552 nm, which is attributed to the well-known  $^4\text{S}_2, ^5\text{F}_4, \rightarrow ^5\text{I}_8$  transition from  $\text{Ho}^{3+}$ . This band usually present a gaussian spectral profile, but such aspect could not be observed since the emission is surrounded by more intense  $\text{Eu}^{3+}$  bands (543 nm and 560 nm). Since  $\text{Ho}^{3+}$  ions are not excited at this pump wavelength, the very existence of this emission can only be explained by an occurring  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  energy-transfer mechanism (referred to as E.T.1), also responsible for decreasing the  $\text{Eu}^{3+}$  population in its emitting levels. Consequently, the ratio between  $\text{Ho}^{3+}$  (552 nm) and  $\text{Eu}^{3+}$  (543 nm or 560 nm) emission intensities is clearly increased, as shown in Fig. 3b. In this case,  $\text{Eu}^{3+}$  is the donor ion, while  $\text{Ho}^{3+}$  is the acceptor ion. However, one possible explanation for the small  $\text{Ho}^{3+}$  emission intensity is that the energy transferred from  $\text{Eu}^{3+}$  may be lost via nonradiative processes (such as multiphonon decays). In other words, the transferred energy is not necessarily converted into optical emission from the acceptor ion ( $\text{Ho}^{3+}$ ).

A similar energy transfer evidence was found when analyzing the behavior of  $\text{Ho}^{3+}$  emission intensities as a function of  $\text{Eu}^{3+}$  concentration for the 0.75  $\text{Ho}^{3+}/\text{yEu}^{3+}$  sample group. These results are shown in Fig. 4a, where a considerable reduction in intensity was observed for the

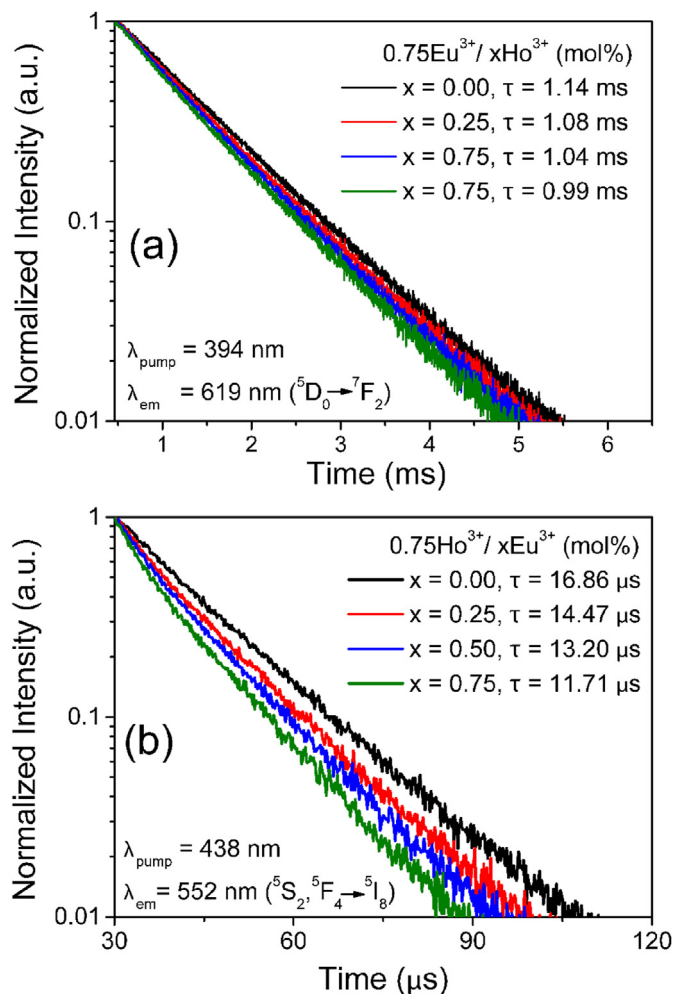




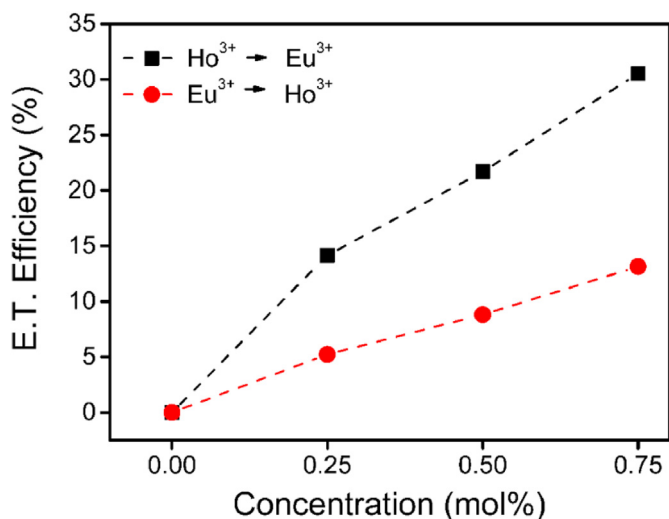
**Fig. 4.** (a) Luminescence from samples with fixed  $\text{Ho}^{3+}$  and varying  $\text{Eu}^{3+}$  concentration, excited at 438 nm. The inset highlights the increase of  $\text{Eu}^{3+}$  emission intensity due to energy transfer. (b) The ratio between the acceptor ion ( $\text{Eu}^{3+}$ ) and the donor ion ( $\text{Ho}^{3+}$ ) emission intensities.

$\text{Ho}^{3+}$  emission bands. In this case,  $\text{Ho}^{3+}$ -related bands are observed, alongside the  $\text{Eu}^{3+}$  red band at 619 nm (for codoped samples only). This behavior is unexpected (see Fig. 2a), since no significant emission at 619 nm was observed when the  $\text{Eu}^{3+}$  single-doped sample was pumped at 438 nm (data not shown). Therefore, we acknowledge that the very existence of such  $\text{Eu}^{3+}$  emission can only occur if energy is transferred to it from  $\text{Ho}^{3+}$ .

This  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  energy-transfer mechanism is here referred to as E.T.2. In this case, the donor-acceptor relationship is changed, and  $\text{Ho}^{3+}$  is acknowledged as the donor ion, while  $\text{Eu}^{3+}$  is the acceptor ion. Also, similarly as in E.T.1, the energy transferred from  $\text{Ho}^{3+}$  in E.T.2 is not all converted into  $\text{Eu}^{3+}$  optical emissions, since the observed emission at 619 nm is very small. Therefore, most of the energy must be lost in nonradiative decays. We could say that, although the overall effect of adding  $\text{Eu}^{3+}$  to the matrix caused the reduction of  $\text{Ho}^{3+}$ -related emission intensities, such reduction follows a nonstandard behavior (Fig. 4a inset). In this case, the non-standard behavior of the bands around 550 nm and 660 nm is expected since both ions emit in this region ( $\text{Eu}^{3+}$ : 543, 560 and 658 nm;  $\text{Ho}^{3+}$ : 552 and 662 nm). In contrast, however, the increase in intensity of  $\text{Eu}^{3+}$  red band is monotonic. This is explained since only  $\text{Eu}^{3+}$  emit around this region. Because the increase in  $\text{Eu}^{3+}$  intensity is small, attempting to spectrally distinguish its band from the  $\text{Ho}^{3+}$  emission is not reliable. Therefore, we chose to analyze the emission ratio between  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  intensities ( $I_{619}/I_{552}$  and  $I_{619}/I_{760}$ ), in which the increasing behavior related to  $\text{Eu}^{3+}$  predominates (Fig. 4b).



**Fig. 5.** (a) Time-resolved fluorescence of the 619-nm band ( $\text{Eu}^{3+}$ ) for the  $0.5\text{Eu}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$  concentration group, and (b) Time-resolved fluorescence of the 552-nm band ( $\text{Ho}^{3+}$ ) for the  $0.5\text{Ho}^{3+}/y\text{Eu}^{3+}$  concentration group.



**Fig. 6.** Calculated energy-transfer efficiencies for E.T.1 ( $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ , red dots) and E.T. 2 ( $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , black dots). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

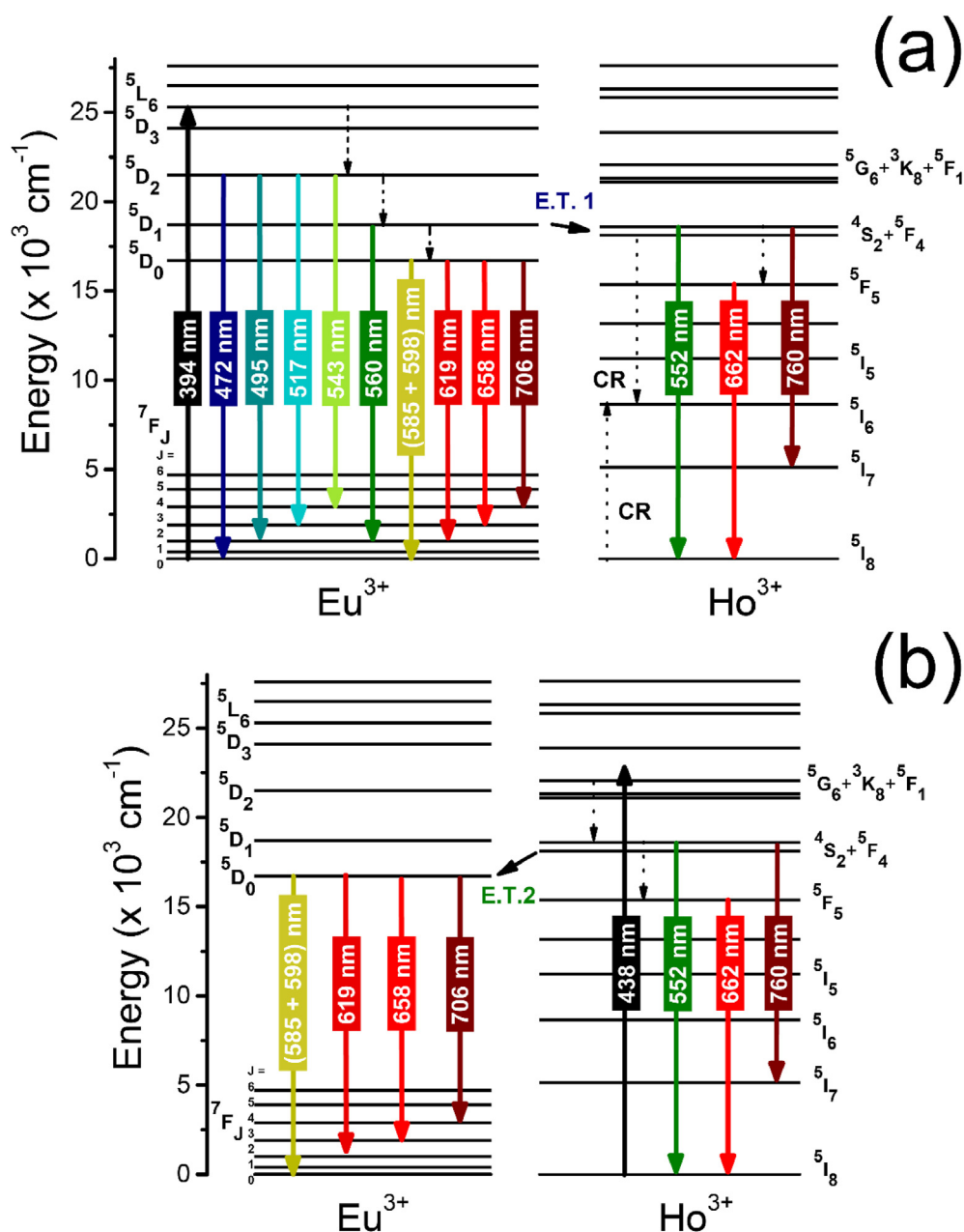


Fig. 7. Simplified energy-level diagram showing the observed emissions and decays when (a)  $\text{Eu}^{3+}$  ions are pumped at 394 nm, originating the E.T.1 route, and (b) when  $\text{Ho}^{3+}$  ions are pumped at 438 nm, originating only the E.T.2 route.

Even though only discrete emissions from the acceptor ions were observed in both cases, the hypothesis of both energy-transfer mechanisms can be confirmed by time-resolved spectroscopy. This also helps to isolate the effect of ET from other possible occurring quenching mechanisms (such as cross-relaxation). The radiative lifetimes of the 619 nm ( $\text{Eu}^{3+}$ ) and 552 nm ( $\text{Ho}^{3+}$ ) emissions as a function of the co-dopant concentration are shown in Fig. 5a and b, respectively. In Fig. 5a, a reduction from 1.14 ms to 0.99 ms in the average lifetime of the  $\text{Eu}^{3+}$  emission (related to the  $^5\text{D}_0$  level) was observed when the  $\text{Ho}^{3+}$  concentration is increased up to 0.75 mol%. Likewise, in Fig. 5b it can be seen that the average lifetime of the  $\text{Ho}^{3+}$  emission originated from the  $^4\text{S}_2, ^5\text{F}_4$  levels is reduced from 16.86  $\mu\text{s}$  to 11.71  $\mu\text{s}$  when  $\text{Eu}^{3+}$  concentration is increased up to 0.75 mol%. From the lifetime results in Fig. 5, one can calculate the energy transfer efficiency ( $\eta_{D/A}$ ) for the two groups of samples using the following equation [23]:

$$\eta_{D-A} = \left(1 - \frac{\tau_{D/A}}{\tau_D}\right) \times 100, \quad (1)$$

where  $\tau_{D/A}$  is the radiative lifetime of the donor-ion emission in the presence of the acceptor ion (measured in the co-doped samples) and  $\tau_D$  is the radiative lifetime of the donor-ion emission in the absence of the acceptor ion (measured in the single-doped samples). The behavior of this analysis can be seen in Fig. 6.

For this specific host matrix, E.T.2 is more efficient than E.T.1, reaching up to 30.5% for the 0.75 $\text{Ho}^{3+}$ /0.75 $\text{Eu}^{3+}$  sample when compared to the  $\text{Ho}^{3+}$  single-doped sample, even though a non-resonant excitation was applied. In contrast, the  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  efficiency reached 13.15% for the same sample when excited at 394 nm, even though a resonant excitation was used to excite  $\text{Eu}^{3+}$  ions. It should be highlighted that both E.T. pathways are nonradiative in nature. Firstly, because of the

small size of the samples and the low concentrations used [11]. Secondly, when a radiative E.T. process occurs, increasing the acceptor ion concentration do not affect the excited-state lifetime of the donor ion [25]. Such variation is only expected in the case of nonradiative energy transfer, similar to those herein reported.

Based on the results discussed so far, Fig. 7 presents the simplified energy level diagram, aiming to summarize and better visualize all the processes and transitions that generate and/or influence the experimentally observed emissions. Firstly, in Fig. 7a, when  $\text{Eu}^{3+}$  is excited at 394 nm, it undergoes a ground-state absorption  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ . After successive nonradiative decays, the levels  ${}^5\text{D}_2$ ,  ${}^5\text{D}_1$ , and  ${}^5\text{D}_0$  are populated. Parting from  ${}^5\text{D}_2$ , emissions in the blue-green region are originated:  ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  (472 nm),  ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (495 nm),  ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  (517 nm) and  ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  (543 nm). From  ${}^5\text{D}_1$ , the  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  transition generates the green emission at 560 nm. Additionally, this level may also be unpopulated by the first proposed nonradiative energy transfer, here named as E.T.1:  $\text{Eu}^{3+} [{}^5\text{D}_1] + \text{Ho}^{3+} [{}^5\text{I}_8] \rightarrow \text{Eu}^{3+} [{}^7\text{F}_0] + \text{Ho}^{3+} [{}^4\text{S}_2+{}^5\text{F}_4]$ . Finally, the rest of the observed emissions in the red and NIR regions are originated from  ${}^5\text{D}_0$ :  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (619 nm),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  (658 nm), and  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  (706 nm). In the diagram, possible  $\text{Ho}^{3+}$ - $\text{Ho}^{3+}$  cross-relaxation mechanisms are also considered [12].

Similarly in Fig. 7b, when  $\text{Ho}^{3+}$  ions are non-resonantly excited at 438 nm, a ground state absorption occurs ( ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{G}_6+{}^3\text{K}_8+{}^5\text{F}_1$ ), followed by successive multiphonon decays to the coupled pair of levels  ${}^4\text{S}_2+{}^5\text{F}_4$ . From these levels, two well-known radiative transitions are described:  ${}^4\text{S}_2+{}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$  (552 nm) and  ${}^4\text{S}_2+{}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_7$  (760 nm). Here, a second nonradiative energy transfer channel is proposed, named as E.T.2:  $\text{Ho}^{3+} [{}^4\text{S}_2+{}^5\text{F}_4] + \text{Eu}^{3+} [{}^7\text{F}_0] \rightarrow \text{Ho}^{3+} [{}^5\text{I}_8] + \text{Eu}^{3+} [{}^5\text{D}_0]$ . Finally, the coupled levels  ${}^4\text{S}_2+{}^5\text{F}_4$  may also be unpopulated by multiphonon decay, populating the  ${}^5\text{F}_5$  state, from which the red emission at 662 nm is generated ( ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ ). It should be noticed that E.T.1 populates the  $\text{Ho}^{3+}$  pair of levels  ${}^4\text{S}_2, {}^5\text{F}_4$  (Fig. 7a), allowing all of the  $\text{Ho}^{3+}$  bands within the considered range (552 nm, 662 nm, and 760 nm) to be obtained. When  $\text{Eu}^{3+}$  ions are pumped via E.T. 2, the  $\text{Eu}^{3+}$  level populated by this process is  ${}^5\text{D}_0$  (Fig. 7b). Therefore, the emissions parting from upper levels ( ${}^5\text{D}_1$ ,  ${}^5\text{D}_2$ , and so on) cannot be observed. Therefore, the spectral range below 500 nm in Fig. 4 were cut off for the sake of simplicity. Here, CR is not considered since the  $\text{Ho}^{3+}$  concentration is fixed.

It is worth highlighting that only a few number of studies explore the  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  energy transfer (E.T.2), and the record we found described it during energy upconversion [14]. When downconversion emissions are described, the mainly reported route is E.T.1. The present study not only shows evidence of a  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  energy-transfer mechanism during energy downconversion, but that it was two times more efficient than the well-known  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  transfer. Also, we were able to find evidence of both processes in the same glass host. These results might impact applications that explore the spectroscopic properties of this doping system, such as in white-light emitting phosphors. For example, the color coordinates would be strongly sensitive to the pump wavelength, i.e., if the both ions are pumped at the same wavelength, energy transfer and energy back-transfer would simultaneously affect the observed emissions.

#### 4. Conclusion

Blue-green-orange-red-NIR luminescence from  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  ions were observed in  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$  glass when two individual excitation wavelengths (394 and 438 nm) were applied. The behavior of the observed emissions is strongly dependent on the pump wavelength, which is responsible for switching the donor-acceptor ion relationship. When pumped at 394 nm,  $\text{Eu}^{3+}$  ion acts as the donor, and the well-known  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  energy-transfer route (E.T.1) takes place. When pumped at 438 nm,  $\text{Ho}^{3+}$  acts as the donor, and the rarely reported  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  energy-transfer mechanism (E.T.2) takes place. Here, E.T.2 was observed during energy downconversion, and its efficiency on the present glass host was more than two times more efficient than E.T.1. The excitation wavelength determined the  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  role as the donor/acceptor

during energy transfer, which might impact future studies exploring the optical properties of  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -based devices.

#### CRediT authorship contribution statement

**J.F. Sousa:** Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Visualization. **C.M. Trindade:** Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Visualization. **N.O. Dantas:** Resources, Project administration, Funding acquisition. **A.C.A. Silva:** Resources, Project administration, Funding acquisition. **F.G. Rego-Filho:** Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Visualization, Supervision. **A.S. Gouveia-Neto:** Conceptualization, Methodology, Validation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

We are grateful to CNPq (grant 483338/2013-9), FINEP, CTInfra, Infraspq 11 and 12, and CAPES (grant PVE-AO77/2013) for the financial support to this research. The work of J. F. Sousa and C. M. Trindade was supported by CAPES graduate studentships. The supporting agencies had no participation in the study design, data collection and analysis, the writing of the manuscript or the decision to submit.

#### References

- [1] M. Pollnau, J.D.B. Bradley, Optically pumped rare-earth-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  distributed-feedback lasers on silicon, *Opt Express* 26 (2018) 24164–24189, <https://doi.org/10.1364/OE.26.024164>.
- [2] J. Hu, C.R. Menyuk, C. Wei, L.B. Shaw, J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal, Highly efficient cascaded amplification using  $\text{Pr}^{3+}$ -doped mid-infrared chalcogenide fiber amplifiers, *Opt. Lett.* 40 (2015) 3687–3690, <https://doi.org/10.1364/OL.40.003687>.
- [3] G.S. Maciel, A. Biswas, R. Kapoor, P.N. Prasad, Blue cooperative upconversion in  $\text{Yb}^{3+}$ -doped multicomponent sol-gel-processed silica glass for three-dimensional display, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1978–1980, <https://doi.org/10.1063/1.126228>.
- [4] M. Bettinelli, Upconversion nanocrystals: bright colours ahead, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 203–204, <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.31>.
- [5] C.M. Trindade, R.T. Alves, F.A. Rego-Filho, A.S. Gouveia-Neto, White light generation via sequential stepwise absorption and energy-transfer frequency upconversion in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -codoped glass, *J. Solid State Chem.* 255 (2017) 13–16, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.07.036>.
- [6] X. Wang, Q. Liu, Y. Bu, C.-S. Liu, T. Liu, X. Yan, Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors, *RSC Adv.* 5 (2015) 86219–86236, <https://doi.org/10.1039/C5RA16986K>.
- [7] F. Wang, L.F. Shen, B.J. Chen, E.Y.B. Pun, H. Lin, Broadband fluorescence emission of  $\text{Eu}^{3+}$  doped germanotellurite glasses for fiber-based irradiation light sources, *Opt. Mater. Express* 3 (2013) 1931–1943, <https://doi.org/10.1364/OME.3.001931>.
- [8] J. Rajagukguk, J. Kaewkhao, M. Djamal, R. Hidayat, Suprijadi, Y. Ruangtaweep, Structural and optical characteristics of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in sodium-lead-zinc-lithium-borate glass system, *J. Mol. Struct.* 1121 (2016) 180–187, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.048>.
- [9] C. Dey, B. Karmakar, Enhanced green and orange photoluminescence of nanostructured CdS in glass nanocomposites by energy transfer from  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions, *Semicond. Sci. Technol.* 32 (2016), 015003, <https://doi.org/10.1088/0268-1242/32/1/015003>.
- [10] T. Jayachandra Prasad, G. Neelima, N. Ravi, N. Kiran, Nanda Kumar Reddy Nallabala, Venkata Krishnaiah Kummara, K. Suresh, Paramesh Gadige, Optical and spectroscopic properties of  $\text{Ho}^{3+}$ -doped fluorophosphate glasses for visible lighting applications, *Mater. Res. Bull.* 124 (2020) 110753, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110753>.
- [11] M.J.F. Digonnet, Rare-earth-doped Fiber Lasers and Amplifiers, second ed., CRC Press, Boca Raton, 2001 <https://doi.org/10.1201/9780203904657>.
- [12] H.B. Tripathi, H.C. Kandpal, A.K. Agarwal, R. Belwal, Energy transfer from  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  in calibo glass, *Chem. Phys. Lett.* 57 (1978) 50–53, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(78\)80349-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(78)80349-2).

- [13] B. Yanyan, W. Xiangfu, Y. Xiaohong, Green-yellow-Red tunable luminescence from  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Ho}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  glass, *Optoelectron, Adv. Mater. Rapid Commun.* 7 (2013) 325–328.
- [14] Z. Zhang, R. Wang, M. Liu, S. Wang, J. Zhang, G. Brambilla, S. Jia, P. Wang, Enhanced 3.9  $\mu\text{m}$  emission from diode pumped  $\text{Ho}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  codoped fluorindate glasses, *Opt. Lett.* 46 (2021) 2031–2034, <https://doi.org/10.1364/OL.423399>.
- [15] L. Wang, Z. Liu, Z. Chen, D. Zhao, G. Qin, W. Qin, Upconversion emissions from high-energy states of  $\text{Eu}^{3+}$  sensitized by  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  in  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  microcrystals under 980 nm excitation, *Opt Express* 19 (2011) 25471–25478, <https://doi.org/10.1364/OE.19.025471>.
- [16] H.A.A. Sidek, S. Rosmawati, Z.A. Talib, M.K. Halimah, W.M. Daud, Synthesis and optical properties of  $\text{ZnO}$ - $\text{TeO}_2$  glass system, *Am. J. Appl. Sci.* 6 (2009) 1489–1494, <https://doi.org/10.3844/ajassp.2009.1489.1494>.
- [17] R.F. Souza, M.A.R.C. Alencar, J.M. Hickmann, R. Kobayashi, L.R.P. Kassab, Femtosecond nonlinear optical properties of tellurite glasses, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 171917, <https://doi.org/10.1063/1.2364467>.
- [18] Raouf A.H. El-Mallawany, *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data*, first ed., CRC Press, Boca Raton, 2014 <https://doi.org/10.1201/9781420042085>.
- [19] M.A. Pandarinath, G. Uppender, K. Narasimha Rao, D. Suresh Babu, Thermal, optical and spectroscopic studies of boro-tellurite glass system containing  $\text{ZnO}$ , *J. Non-Cryst. Solids* 433 (2016) 60–67, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2015.11.028>.
- [20] C.M. Trindade, R.T. Alves, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.S. Gouveia-Neto, Tunable greenish to reddish luminescence and two-way energy transfer in  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  doped  $\text{TeO}_2/\text{ZnO}$  glass, *Opt. Mater.* 99 (2020) 109574, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109574>.
- [21] I.R.S.C. da Paz, C.M. Trindade, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.S. Gouveia-Neto, F.G. Rego Filho, Spectroscopic evaluation of  $\text{Er}^{3+}$ -to- $\text{Sm}^{3+}$  energy transfer in  $\text{TeO}_2/\text{ZnO}$  glass under NIR/VIS excitation, *Chem. Phys. Lett.* 739 (2020) 136971, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136971>.
- [22] R.T. Alves, F.G. Rego Filho, F.P.S. Santos, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, M.V.D. Vermelho, A.S. Gouveia-Neto, Luminescence and  $\text{Tm}^{3+}$ -to- $\text{Dy}^{3+}$  energy transfer in  $\text{TeO}_2/\text{ZnO}$  glass under NIR/UV excitation, *J. Lumin.* 215 (2019) 116706, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116706>.
- [23] J.F. Sousa, R.T. Alves, F.G. Rego-Filho, A.S. Gouveia-Neto, Erbium-to-dysprosium energy-transfer mechanism and visible luminescence in lead-cadmium-fluorogermanate glass excited at 405 nm, *Chem. Phys. Lett.* 723 (2019) 28–32, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.03.017>, 2019.
- [24] C. Jacinto, S.L. Oliveira, L.A.O. Nunes, J.D. Myers, M.J. Myers, T. Catunda, Normalized-lifetime thermal-lens method for the determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: application to  $\text{Nd}^{3+}$ -doped glasses, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 125107, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.125107>.
- [25] F.E. Auzel, Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer, *Proc. IEEE* 61 (1973) 758–786, <https://doi.org/10.1109/PROC.1973.9155>.



# Luminescence and energy-transfer analysis in Dy<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>-codoped TeO<sub>2</sub>:ZnO glass

J.F. Sousa<sup>a</sup>, A.C.A. Silva<sup>a</sup>, N.O. Dantas<sup>a</sup>, F.G. Rego-Filho<sup>b,\*</sup>, A.S. Gouveia-Neto<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 57072-900, Brazil

<sup>b</sup> Campus Penedo, Instituto Federal de Alagoas, Penedo, AL, 57200-000, Brazil

## ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Rare-earth  
Photoluminescence  
Energy transfer  
Phosphors

## ABSTRACT

Luminescence and energy-transfer mechanisms in 60TeO<sub>2</sub>:40ZnO glass codoped with Dy<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> is investigated. Two sets of Dy<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> codoped samples were synthesized, each with a fixed donor-ion concentration. The photoluminescence under UV-VIS excitation revealed emissions in 437, 485, 528, 540, 613, 644, 684, 706, and 730 nm (Pr<sup>3+</sup>), and in 480, 574 663, and 753 nm (Dy<sup>3+</sup>). The emission intensity behavior with the codopant concentration indicated possible Dy<sup>3+</sup>-to-Pr<sup>3+</sup> (Dy<sup>3+</sup> [<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>] + Pr<sup>3+</sup> [<sup>3</sup>H<sub>4</sub>] → Dy<sup>3+</sup> [<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>] + Pr<sup>3+</sup> [<sup>3</sup>P<sub>1,0</sub>]) energy-transfer route, as well as one Pr<sup>3+</sup>-to-Dy<sup>3+</sup> (Pr<sup>3+</sup> [<sup>3</sup>P<sub>0</sub>] + Dy<sup>3+</sup> [<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>] → Pr<sup>3+</sup> [<sup>3</sup>H<sub>4</sub>] + Dy<sup>3+</sup> [<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>]). Both routes were further confirmed by time-resolved spectroscopy. Two-way energy-transfer between Dy<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> was observed, which can influence future photonic applications using this pair of ions.

## 1. Introduction

Trivalent rare-earth (RE<sup>3+</sup>) ions inserted into solid-state materials have been extensively studied over the past few decades. These materials show sharp, efficient, and intense emission bands from UV to IR regions that result from 4f-4f and 4f-5d intra-center electronic transitions [1–3], shielded by 5s and 5p outer orbitals [4]. Their intrinsic optical properties generate a diverse set of optical phenomena, which can be combined by adding two or more RE<sup>3+</sup> ions into a host matrix, and tuned by managing the dopants concentration. Some examples of RE-based photonic applications are white-light emitting diodes (WLEDs) [5], color displays [6], wavelength-division multiplexing (WDM) [7], fiber optical amplifiers [8], temperature sensing [9], solid state lighting (e.g. “smart light”) [10], nanobiophotonics [11], mid-infrared (MIR) lasers [12], fingerprint acquisition [13], anti-counterfeiting agents [14], amongst many.

When a doping system, i.e. the combination of two or more dopants, is added to the host matrix, concentration-dependent quenching of the emission intensity can occur due to radiative or nonradiative energy transfer [15]. In this context, color tunability in the VIS region is not only a product of the concentration-dependent emissions, but is also affected by such interionic interactions [16]. Depending on the intended optical application, such effect can be either desirable or undesirable. Therefore, a quantitative analysis of the occurring energy-transfer

processes is of extreme importance to determine the predominant energy-transfer routes and the feasibility of the application at hand.

As an example, the Dy<sup>3+</sup>-Pr<sup>3+</sup> doping system has already been investigated as a tunable white-light emitting phosphor [17,18] and fiber optic amplifiers in the mid-infrared region [19,20]. These studies report possibilities of energy-transfer routes from Pr<sup>3+</sup>-to-Dy<sup>3+</sup> and from Dy<sup>3+</sup>-to-Pr<sup>3+</sup>. However, a simultaneous and quantitative analysis of both routes in this pair of ions has not been proposed to the present date. Also, both energy-transfer processes have shown to be dependent upon the matrix fabrication method [21]. Therefore, one should propose an appropriate host matrix and samples with suitable ion concentrations to investigate and compare the Pr<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> energy-transfer pathways.

Glasses are interesting hosts to incorporate RE<sup>3+</sup> ions when compared to other materials (e.g. crystals and ceramics) due to their low synthesis cost, the possibility of being produced in massive scale, a very diverse list of forming compounds, good thermal, chemical and mechanical stability, among others [22]. A recently proposed Zinc-Tellurite glass matrix (xTeO<sub>2</sub>:yZnO, where x,y represent the forming oxides proportions) has been used to study other RE<sup>3+</sup> ion pairs [23–25]. Its high luminescence quantum yields, due to its relatively low maximum phonon energy, is then ideal to investigate the Dy<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> system properties. The aim of this paper is to quantitatively describe and compare the occurring Pr<sup>3+</sup>-to-Dy<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup>-to-Pr<sup>3+</sup> energy-transfer pathways in 60TeO<sub>2</sub>:40ZnO glass. To sustain the analysis, optical

\* Corresponding author.

E-mail address: [francisco.rego@ifal.edu.br](mailto:francisco.rego@ifal.edu.br) (F.G. Rego-Filho).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117466>

Received 24 April 2020; Received in revised form 9 June 2020; Accepted 11 June 2020

Available online 18 June 2020

0022-2313/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

absorption, excitation spectra, photoluminescence emission intensity, and radiative lifetime measurements were measured with respect to the ions concentrations. Such dependence was used to describe the donor-acceptor relationship in both routes, as well as to calculate their energy-transfer efficiencies.

## 2. Experimental

The TeO<sub>2</sub>:ZnO glass samples were prepared via the conventional fusion method, with the forming oxides combined at a 60:40 M ratio, (60TeO<sub>2</sub>:40ZnO). The synthesis methodology has been widely described in detail in previous publications [23–25]. It is worth mentioning that the present glass matrix presents a wide transparency region (400 nm–2800 nm), good stability against atmospheric moisture, and a maximum phonon energy of the order of 760 cm<sup>-1</sup>. The maximum phonon energy has already shown to be dependent on the proportion between the forming oxides in the glass matrix [22,26]. Two sample groups were prepared, one with a fixed Dy<sup>3+</sup> concentration (0.50 Dy<sup>3+</sup>/xPr<sup>3+</sup>, x = 0.0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 and 3.0, Group 1) and another with a fixed Pr<sup>3+</sup> concentration (0.50 Pr<sup>3+</sup>/xDy<sup>3+</sup>, x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 2.0 and 3.0, Group 2). All concentrations are given in mol%. The concentration of the samples was proposed in such a way to isolate the effects of the occurring energy-transfer routes, i.e. when one of the dopants are at a fixed concentration and is the only one excited by the pump source.

First, optical absorption (400 nm–2500 nm) was measured using a LAMBDA 1050 UV/VIS/NIR spectrophotometer (PerkinElmer, USA). Photoluminescence excitation spectra (PLE) were also obtained in the 300–510 nm spectral range using a spectrofluorometer (TCSPC Nanolog, Horiba, Japan), and observing different emissions: 574 nm for the 0.50 Dy<sup>3+</sup> doped sample and 644 nm for the 0.50 Pr<sup>3+</sup> doped one. Afterwards, photoluminescence (PL) spectra were collected using a spectrofluorometer (Fluorolog FL3-11, Horiba, Japan). Based on the PLE spectra, different excitation wavelengths were employed: 385 nm for the Dy<sup>3+</sup> single-doped sample, and 445 nm for the Pr<sup>3+</sup> single-doped one. PL spectra were also obtained for the samples groups 1 and 2 to be analyzed as a function of the concentration using similar parameters.

Time-resolved optical spectroscopy was finally employed to analyze the radiative lifetime and their dependence on the codopant concentration. For these measurements, a TCSPC Nanolog spectrofluorometer system (Horiba, Japan) was employed, consisting of a pulsed pump xenon lamp (FL1040-1457B-3714), a spectrometer (iHR 320), a data acquisition module (SpectraAcq2), and a photomultiplier tube as the detector. The decay curves of the 574-nm emission band of Dy<sup>3+</sup>, and the 644-nm emission band of Pr<sup>3+</sup> were collected. The effective lifetime of the electronic transitions, corresponding to the mentioned emissions, were calculated using the expression  $\tau_{eff} = \int_0^{\infty} [I_{em}(t)dt]/I_{em}(0)$ , in which  $\tau_{eff}$  is the effective lifetime,  $I_{em}(t)$  is the time-dependent emission intensity and  $I_{em}(0)$  is the emission intensity in  $t = 0$  [23,24,27,28].

## 3. Results and discussion

Fig. 1 shows optical absorption spectra, recorded at room temperature from 400 to 2500 nm, of the single-doped and Pr<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> codoped 60TeO<sub>2</sub>:40ZnO glass samples. Fig. 1a shows the well-known Dy<sup>3+</sup> bands at 452 nm (<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>), 754 nm (<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> → <sup>6</sup>F<sub>3/2</sub>), 803 nm (<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> → <sup>6</sup>F<sub>5/2</sub>), 903 nm (<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> → <sup>6</sup>F<sub>7/2</sub>), 1098 nm (<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub>, <sup>6</sup>F<sub>9/2</sub>), 1280 nm (<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> → <sup>6</sup>F<sub>11/2</sub>, <sup>6</sup>H<sub>9/2</sub>), and 1690 nm (<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub>). The Pr<sup>3+</sup> absorption bands are shown in Fig. 1b, located at 447 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>P<sub>2</sub>), 480 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>1</sup>I<sub>6</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub>), 594 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>1</sup>D<sub>2</sub>), 1021 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>1</sup>G<sub>4</sub>), 1450 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>), 1545 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>3</sub>), 1955 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2</sub>), and 2355 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>). As expected, the spectrum of Fig. 1c exhibits the absorption of both ions in a codoped sample. Here, special attention should be devoted to the spectral overlap of energy levels around 450 nm (<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, of Dy<sup>3+</sup>, and <sup>3</sup>P<sub>2</sub>, of Pr<sup>3+</sup>), indicating the possibility of

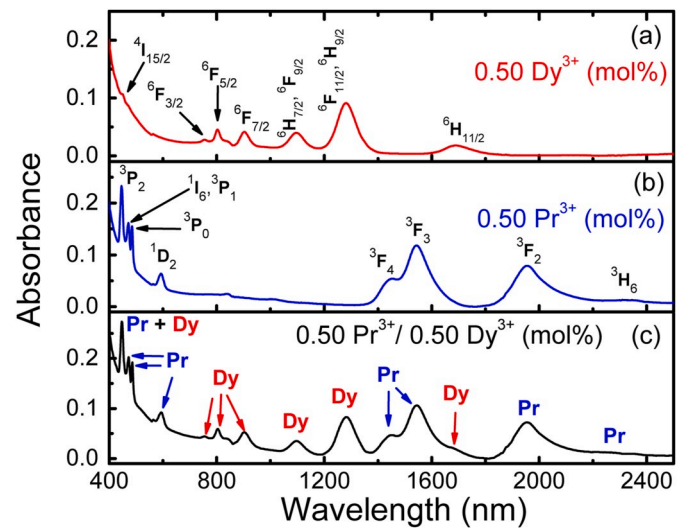


Fig. 1. Optical absorption spectra of the samples single-doped with 0.50 mol% of Dy<sup>3+</sup> (a), 0.50 mol% of Pr<sup>3+</sup> (b) and codoped with 0.50 mol% of Pr<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup> (c).

interionic interaction through energy-transfer mechanisms.

Fig. 2a and b indicate, respectively, the excitation and emission spectra of the samples single-doped with 0.50 mol% Dy<sup>3+</sup> (black line) and 0.50 mol% Pr<sup>3+</sup> (red line). In Fig. 2a, it can be seen that the most effective excitation bands are around 385 nm (for the Dy<sup>3+</sup> ion) and 450 nm (for the Pr<sup>3+</sup> ion), both used to normalize the collected signals. The observed bands are spectrally wide as expected for glass hosts, suggesting the possibility of both ions to exchange energy between <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> and <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> energy levels of Dy<sup>3+</sup> with <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub>, and <sup>3</sup>P<sub>2</sub> energy levels of Pr<sup>3+</sup>. Based on these results, resonantly pumping the sample group 1 with a wavelength around 385 nm is ideal to investigate the Dy<sup>3+</sup>-to-Pr<sup>3+</sup> energy-transfer mechanism. However, tuning the excitation source near 450 nm for the sample group 2 would excite both ions, making it impossible to isolate the effects of the Pr<sup>3+</sup>-to-Dy<sup>3+</sup> energy transfer. Therefore, a non-resonant pump wavelength at 437 nm was chosen (indicated by vertical blue line in Fig. 2a) to solely excite Pr<sup>3+</sup> ions from sample group 2.

The emission spectra of the samples single-doped with Dy<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> are shown in Fig. 2b. Here, the spectra were normalized to most intense peaks of both ions, namely 485 nm (Pr<sup>3+</sup>) and 574 nm (Dy<sup>3+</sup>). Under the excitation at 385 nm, the Dy<sup>3+</sup>-doped sample displayed visible emission bands around 480 nm (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>, blue), 574 nm (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>, yellow), 663 nm (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub>, red), and 753 nm (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>9/2</sub>, NIR) [23,27–29]. When pumping at 445 nm, the emission spectrum of the Pr<sup>3+</sup>-doped sample showed emission peaks located at 485 nm (<sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, blue), 528 and 540 nm (<sup>3</sup>P<sub>1,0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub>, green), 613 nm (<sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, orange), 644, 684 nm, and 706 nm (<sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, and <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>F<sub>3</sub>, red), and 730 nm (<sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, NIR) [17,30]. The 574-nm Dy<sup>3+</sup> peak is known have a major electric-dipole contribution, while the 480-nm Dy<sup>3+</sup> peak is mainly composed by magnetic-dipole contribution. This intensity ratio between these two peaks is affected by this property, depending on the lattice symmetry, which is important when used as white light phosphors [27,29,31–33]. Similarly, the most intense Pr<sup>3+</sup> emissions (i.e. 485 nm, 613 nm and 644 nm) are electric-dipole in nature [34].

In order to verify the PL dependence on the concentration and possible energy-transfer pathways, the characteristic emission of the codoped samples (0.50 Dy<sup>3+</sup>/xPr<sup>3+</sup>, group 1), was investigated under a non-resonant excitation at 388 nm, and the results are depicted in Fig. 3. All spectra were normalized to an emission peak predominantly related to Dy<sup>3+</sup> (663 nm, I<sub>663</sub> = 1). This procedure is proposed to better visualize the intensity behavior of the codopant Pr<sup>3+</sup> (acceptor ion with varying

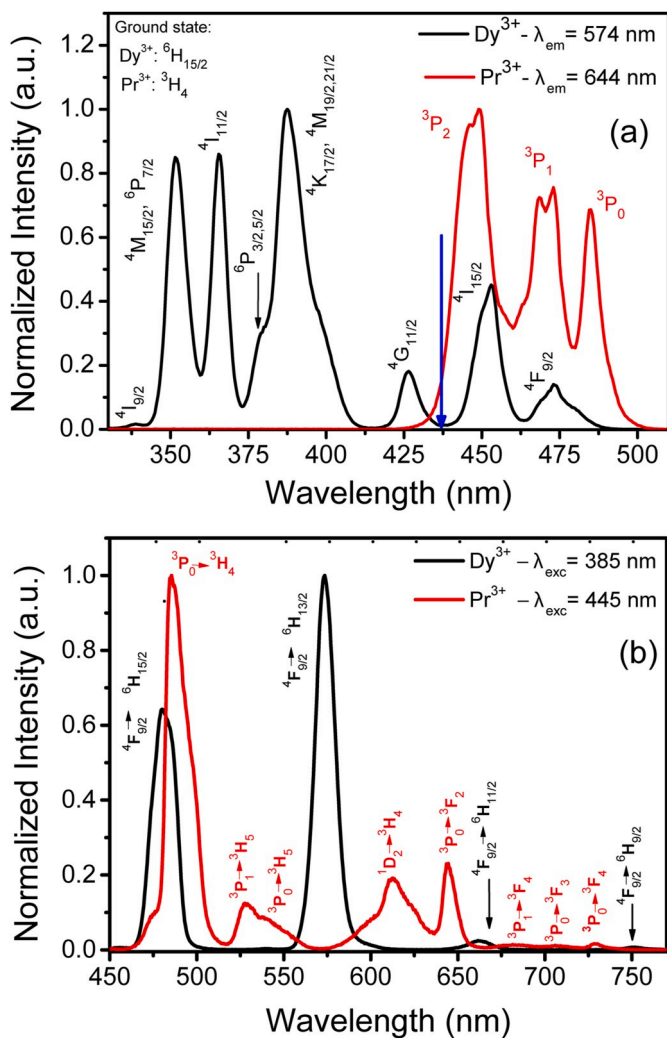


Fig. 2. Excitation (a) and emission (b) spectra of  $\text{Dy}^{3+}$ -doped (black line) and  $\text{Pr}^{3+}$ -doped (red line) samples.

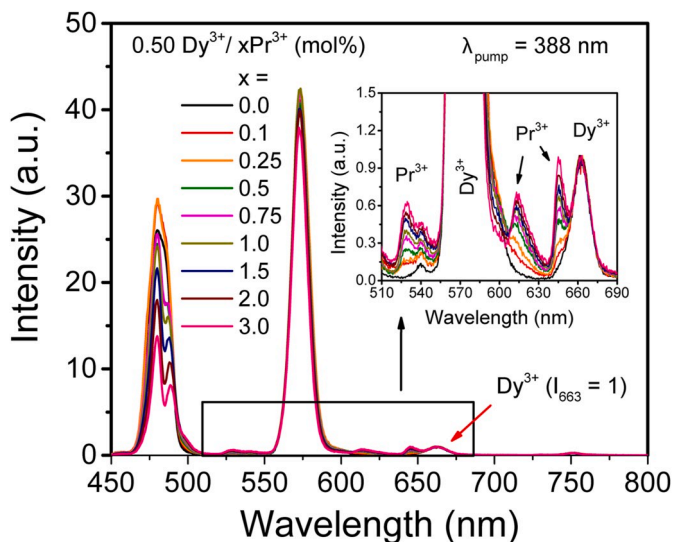


Fig. 3. Emission spectra of the sample group 1 excited at 388 nm and normalized to the 663-nm  $\text{Dy}^{3+}$  emission. The inset highlights the intensity increase of the  $\text{Pr}^{3+}$  emission bands at 528 nm, 540 nm, 613 nm and 644 nm due to energy transfer.

concentration), with respect to  $\text{Dy}^{3+}$  (donor ion, with fixed concentration). The 388-nm excitation photons promote the  $\text{Dy}^{3+}$  ions to high energy levels, in the UV range. Since the observed emissions are generated by frequency downconversion, it is assumed that the energy-transfer pathways are more likely to occur in this spectral region, far from the peak chosen to apply the normalization procedure. Hence, this procedure can safely aid the visualization of unexpected variations in intensity from  $\text{Pr}^{3+}$ .

The behavior for group 1, when the  $\text{Dy}^{3+}$  ions are solely excited and the  $\text{Pr}^{3+}$  content is increased, is better visualized in Fig. 3 inset, which indicates an increase in the  $\text{Pr}^{3+}$  emission intensities at 528 and 540 nm ( $^3\text{P}_{1,0} \rightarrow ^3\text{H}_5$ ), 613 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) and 644 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ). It is worth mentioning that no significant emission was observed when pumping the  $\text{Pr}^{3+}$  single-doped sample at 388 nm, and this information was omitted as a figure for the sake of simplicity (data not shown). Also, despite the reports on fluorescence quenching due to  $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Pr}^{3+}$  cross relaxation [35,36], no evidence of such processes was observed, even though the  $\text{Pr}^{3+}$  concentration increases up to 3.0 mol%.

It is noted that, due to the  $\text{Dy}^{3+}$  fixed concentration and the normalization procedure, the intensity of all  $\text{Dy}^{3+}$  emissions should remain unchanged. However, a slight decrease in intensity of the blue and yellow bands are observed. Such changes are accompanied by the increase of  $\text{Pr}^{3+}$  characteristic emissions in the spectra. Since the pump photons are not absorbed by  $\text{Pr}^{3+}$ , this overall behavior can only be explained by a transfer of energy from  $\text{Dy}^{3+}$  to  $\text{Pr}^{3+}$  ions. In the present case, the intensity behavior of the blue emission band should be highlighted. It is observed that for the sample single-doped with  $\text{Dy}^{3+}$ , the blue emission presents a single peak at 480 nm ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ ). However, when  $\text{Pr}^{3+}$  is added to the matrix, an emission band composed of two peaks is observed: the first is the already-mentioned  $\text{Dy}^{3+}$  emission at 480 nm, and the second is related to the  $\text{Pr}^{3+}$  electronic transition at 488 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ). Although both peaks are present, the intensity behavior of the combined blue band is not expected to follow a pattern since both ions emit in this region, and the exchanged energy are converted in more than one  $\text{Pr}^{3+}$  emission. Also, for similar reasons, the behavior of the 574-nm  $\text{Dy}^{3+}$  emission does not follow a pattern, due to the proximity of the  $\text{Pr}^{3+}$  green and red emissions.

A second energy-transfer mechanism was investigated when exploring the emissions from group 2 (fixed concentration of  $\text{Pr}^{3+}$  and variable for  $\text{Dy}^{3+}$ ) using a 437-nm excitation wavelength, as displayed in Fig. 4. Here the emission spectra were measured in the spectral range from 450 nm to 800 nm and normalized to the fixed peak of  $\text{Pr}^{3+}$

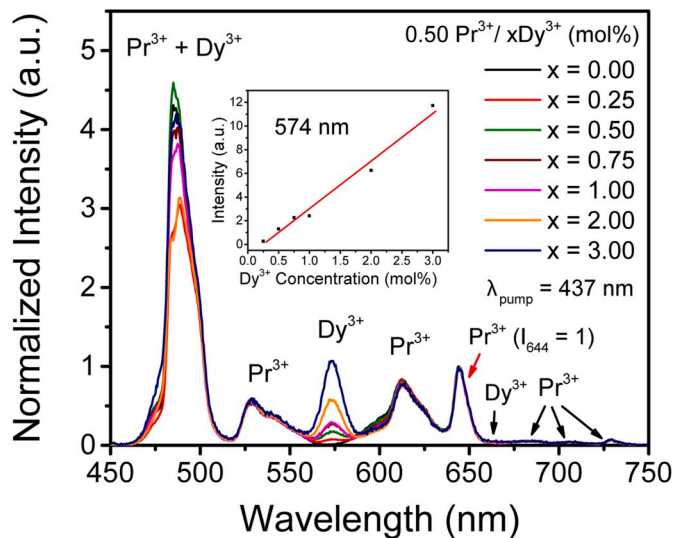


Fig. 4. Emission spectra of the sample group 2 excited at 437 nm, normalized to the 644-nm  $\text{Pr}^{3+}$  emission. The inset highlights the intensity increase of the  $\text{Dy}^{3+}$  band at 574 nm due to energy transfer.

emission in the IR region 644 nm ( $I_{644} = 1$ ), as done in Fig. 3.

In the figure, the characteristic bands of both ions were observed. The results show that the green, orange, and red emission bands from  $\text{Pr}^{3+}$  presented a small but detectable decrease in intensity. Such result point to a change in the population dynamics of  $\text{Pr}^{3+}$  ions, which is not expected due to its fixed concentration. Moreover, a significant increase on intensity of the  $\text{Dy}^{3+}$  emission band at 574 nm ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ) is observed when one adds  $\text{Dy}^{3+}$  ions to the matrix. This notable increase is also unexpected because no significant emission at 574 nm is observed when  $\text{Dy}^{3+}$  ions are pumped at 437 nm (see Fig. 2a). To confirm, the  $\text{Dy}^{3+}$  single-doped sample was pumped at 437 nm (data not shown) and no significant emission was observed. The inset in Fig. 4 summarizes the mentioned increase in intensity of the emission at 574 nm. Therefore, for similar reasons as in group 1, the luminescence behavior in the present PL measurements constitutes an evidence for a  $\text{Pr}^{3+}$ -to- $\text{Dy}^{3+}$  energy-transfer mechanism. The behavior of the blue emission in intensity was also not taken into account, as in Fig. 3, since both ions emit in this region, and the exchanged energy are converted in more than one  $\text{Dy}^{3+}$  emission. Also, the well-known fluorescence quenching due to  $\text{Dy}^{3+}$ - $\text{Dy}^{3+}$  cross relaxation (CR) [37,38] was not observed in our spectra, even though the  $\text{Dy}^{3+}$  concentration increases up to 3.0 mol%. A hypothesis to explain the absence of  $\text{Dy}^{3+}$ - $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Pr}^{3+}$  cross relaxation mechanisms is the excitation of the acceptor ion via energy transfer (ET), i.e. it is assumed a low probability of occurring ET followed by a CR mechanism.

In order to confirm and measure the efficiency of the energy-transfer mechanisms between  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  ions, time-resolved spectroscopy was performed. The temporal dynamics of the  $\text{Dy}^{3+}$  emission at 574 nm ( ${}^4\text{F}_{9/2}$ ) and the 644-nm emission from  $\text{Pr}^{3+}$  ( ${}^3\text{P}_0$ ), was measured and the results are shown respectively in Fig. 5a and b. In Fig. 5a, the average lifetime of the  ${}^4\text{F}_{9/2}$  level is reduced from 159 to 38  $\mu\text{s}$  when comparing the single-doped sample with the 0.50 $\text{Dy}^{3+}$ /3.00 $\text{Pr}^{3+}$  (mol%) doped-sample. Similarly, Fig. 5b reveals a reduction from 3.08 to 1.34  $\mu\text{s}$  in the average lifetime for the  ${}^3\text{P}_0$  level of the  $\text{Pr}^{3+}$  ion, comparing the sample singly-doped with  $\text{Pr}^{3+}$  and the one with highest codopant concentration (3.00 mol% of  $\text{Dy}^{3+}$ ).

Based on the discussion held so far, Fig. 6 shows the simplified energy-level diagram for the both active ions under, and their respective excitation wavelengths. The diagram also identifies the electronic transitions related to the emission bands observed experimentally from both ions and the proposed energy-transfer pathways. When  $\text{Dy}^{3+}$  ions are excited at 388 nm, the ions initially raise from the ground state  ${}^6\text{H}_{15/2}$ , to the higher excited states  ${}^4\text{I}_{13/2}$  and  ${}^4\text{F}_{7/2}$ . Subsequent nonradiative decays occur from these levels to populate the excited state  ${}^4\text{F}_{9/2}$ . Here, it is proposed that a  $\text{Dy}^{3+}$ -to- $\text{Pr}^{3+}$  nonradiative energy transfer takes place, here named as E.T.1:  $\text{Dy}^{3+} [{}^4\text{F}_{9/2}] + \text{Pr}^{3+} [{}^3\text{H}_4] \rightarrow \text{Dy}^{3+} [{}^6\text{H}_{15/2}] + \text{Pr}^{3+} [{}^3\text{P}_{1,0}]$ . Finally, the remaining population at the level  ${}^4\text{F}_{9/2}$  generate the observed  $\text{Dy}^{3+}$  emissions.

Similar electronic transitions occur when  $\text{Pr}^{3+}$  ions are excited at 437 nm, where the pump photons are non-resonantly absorbed and promote the electrons from the  ${}^3\text{H}_4$  ground state to the  ${}^3\text{P}_2$  excited state. From  ${}^3\text{P}_2$ , successive phonon decays occur to the  ${}^3\text{P}_1$  and  ${}^3\text{P}_0$  lower excited states. The first level ( ${}^3\text{P}_1$ ) is the parting point of the electronic transitions that originate the green (528 nm) and red (684 nm) observed emissions. Additionally, from  ${}^3\text{P}_0$ , the blue (485 nm), green (540 nm), red (644 nm, 706 nm), and IR (730 nm) are originated. Due to the proximity of the  ${}^3\text{P}_0$  emitting level to the  $\text{Dy}^{3+}$  level  ${}^4\text{F}_{9/2}$ , a nonradiative  $\text{Pr}^{3+}$ -to- $\text{Dy}^{3+}$  energy transfer is proposed, here named as E.T.2:  $\text{Pr}^{3+} [{}^3\text{P}_0] + \text{Dy}^{3+} [{}^6\text{H}_{15/2}] \rightarrow \text{Pr}^{3+} [{}^3\text{H}_4] + \text{Dy}^{3+} [{}^4\text{F}_{9/2}]$  [18]. Finally, also parting from ( ${}^3\text{P}_0$ ), multiphonon decays populate the lower excited state  ${}^1\text{D}_2$ , from which the observed emission in the orange region (613 nm) is originated.

Special attention is drawn to the fact that E.T.1 explain the decrease of population of the level  ${}^4\text{F}_{9/2}$  and the radiative lifetime of the 574-nm emission of  $\text{Dy}^{3+}$ , as well as the energy-transfer route E.T.2 explain the decrease of population of the level  ${}^3\text{P}_0$  and the radiative lifetime of the

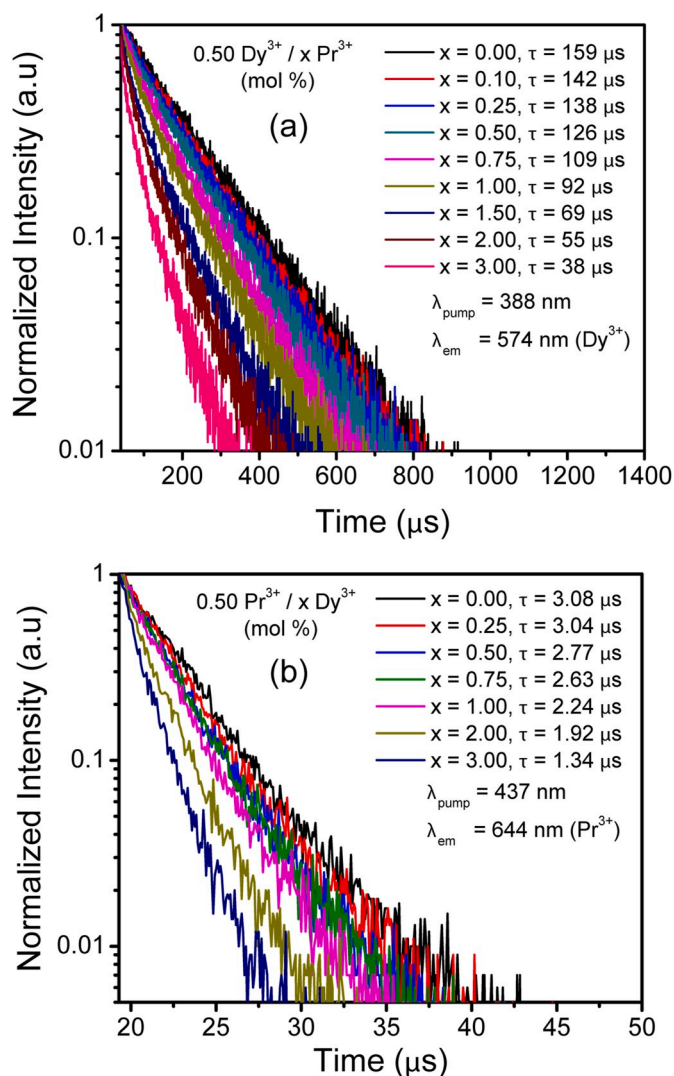


Fig. 5. Time-resolved spectroscopy of the emission bands at (a) 574 nm of  $\text{Dy}^{3+}$ , for the sample group 1 excited at 388 nm, and (b) 644 nm of  $\text{Pr}^{3+}$ , for the sample group 2 excited at 437 nm.

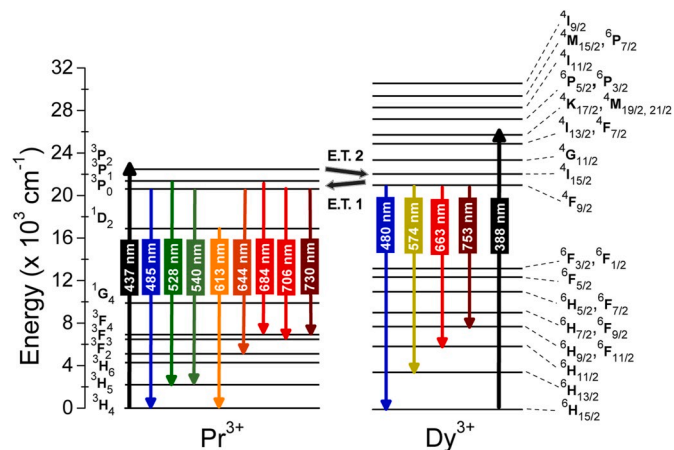


Fig. 6. Simplified diagram of the energy levels of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  ions, indicating the excitation wavelengths, the observed emissions of both ions and the energy-transfer mechanisms.



644-nm emission of  $\text{Pr}^{3+}$ , seen in Fig. 5. With the measured average lifetime of the emissions in Fig. 5 as a function of the concentration of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$ , the energy-transfer efficiency ( $\eta_{D-A}$ ) was calculated for both sample groups using the following expression [28]:

$$\eta_{D-A} = \left(1 - \frac{\tau_{D/A}}{\tau_D}\right) \times 100$$

Here,  $\tau_{D/A}$  is the radiative lifetime of the donor-ion emission in the presence of the acceptor ion (measured in the codoped samples) and  $\tau_D$  is the radiative lifetime of the donor-ion emission in the absence of the acceptor ion (measured in the single-doped samples). The results of this analysis, for the  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$  glass matrix in consideration, are shown in Fig. 7. The results show that the highest observed energy-transfer efficiency, for  $\text{Dy}^{3+}$  ions pumped at 388 nm (E.T.1), is approximately 76.1% when  $x = 3.00$  in mol% of  $\text{Pr}^{3+}$ . In contrast, the highest observed energy-transfer efficiency observed for  $\text{Pr}^{3+}$  ions, pumped at 437 nm (E.T.2), is 56.5% when  $x = 3.00$  mol% of  $\text{Dy}^{3+}$ . One should notice that the percentile decrease with respect to the codopant concentration is more visible in the decay curves of Fig. 5. However, this behavior was not observed in the emission spectra of Figs. 3 and 4, since a normalization procedure was applied. This caused the luminescence of the acceptor to increase in a way that does not exactly match the weak decrease in the luminescence of the donor ion.

These results indicate that energy transfer, in the considered glass matrix, is more efficient when occurring from  ${}^4\text{F}_{9/2}$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ) to the levels  ${}^3\text{P}_{1,0}$  ( $\text{Pr}^{3+}$ ). One possible cause for the different behavior in ET efficiencies is the greater spectral overlap between the  ${}^4\text{F}_{9/2}$  emission band of  $\text{Dy}^{3+}$  and the  ${}^3\text{P}_{1,0}$  excitation bands of  $\text{Pr}^{3+}$  (shown in Fig. 8a). This overlap area contrasts with that obtained when overlaying the  ${}^3\text{P}_0$  emission band of  $\text{Pr}^{3+}$  and the  ${}^4\text{F}_{9/2}$  excitation band of  $\text{Dy}^{3+}$  (shown in Fig. 8b). Here, the excitation spectra represent the absorbed wavelengths in the spectral region of interest. Therefore, since the mentioned spectral overlap indicate a higher energy-transfer probability, it enhanced the experimentally observed energy-transfer efficiency. Another considered property that may contribute to this behavior is that the measured  $\text{Dy}^{3+}$  lifetimes are two to three orders magnitude higher than the ones measured in  $\text{Pr}^{3+}$ , meaning that energy has a higher probability to be transferred from  $\text{Dy}^{3+}$ -to-  $\text{Pr}^{3+}$  than in the inverse manner.

#### 4. Conclusion

In conclusion, evidence of  $\text{Dy}^{3+}$ -to-  $\text{Pr}^{3+}$  (E.T.1), as well as  $\text{Pr}^{3+}$ -to-

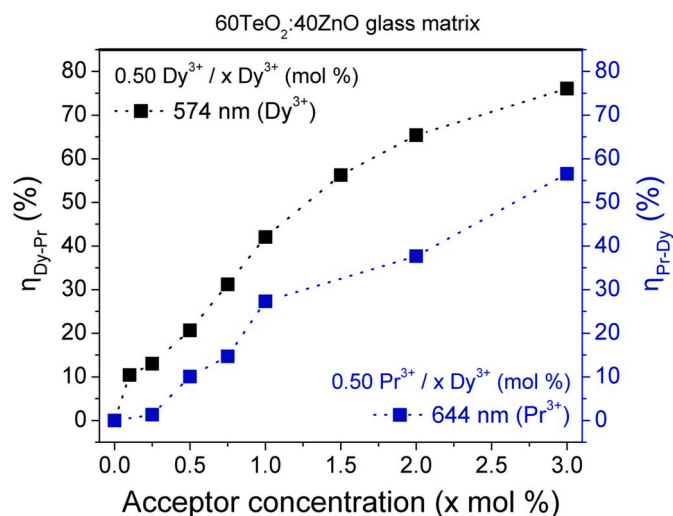


Fig. 7. Representation of energy-transfer efficiency ( $\eta$ ) as a function of acceptor-ion concentration.

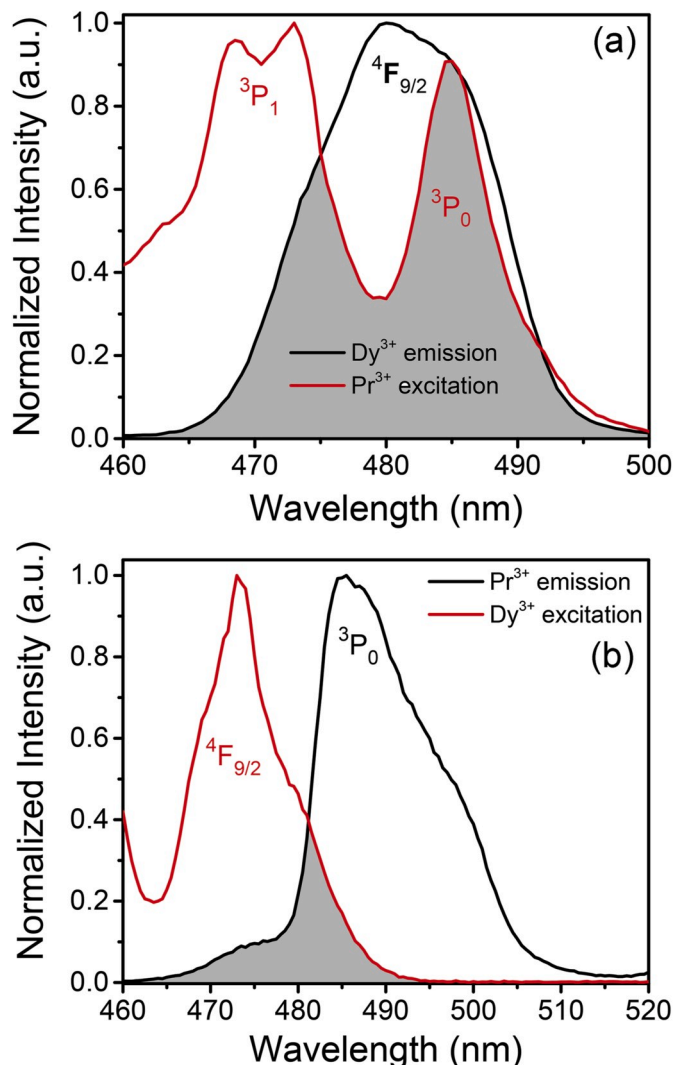


Fig. 8. Overlap of the donor (D) emission with the acceptor (A) excitation spectra when (a) D =  $\text{Dy}^{3+}$  and A =  $\text{Pr}^{3+}$  in E.T.1 and (b) D =  $\text{Pr}^{3+}$  and A =  $\text{Dy}^{3+}$  in E.T.2.

$\text{Dy}^{3+}$  (E.T.2) energy-transfer mechanisms was thoroughly investigated in a  $60\text{TeO}_2:40\text{ZnO}$  glass matrix. The behavior of the emissions around 480, 574, 663, and 753 nm ( $\text{Dy}^{3+}$ , pumped at 388 nm) aided the identification of E.T.1. Similarly, E.T.2 was identified by analyzing the behavior of the emissions located at 485, 528, 540, 613, 644, 684, and 706 nm ( $\text{Pr}^{3+}$ , pumped at 437 nm). Both routes were confirmed by time-resolved spectroscopy of the emissions at 574 nm ( $\text{Dy}^{3+}$ ) and 644 nm ( $\text{Pr}^{3+}$ ) as a function of the respective codopant concentration. The analysis of the energy-transfer efficiencies indicated a higher probability of the second route (E.T.1) to occur, explained in terms of the excitation spectra (PLE) and the order of magnitude of the measured lifetimes. The generation of red, green and blue emissions confirms the research interest in white light emitting phosphors using the  $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Dy}^{3+}$  doping system. Therefore, the present results justify the importance of characterizing the energy-transfer routes and their influence on the optical properties to be explored in future photonic applications.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## CRedit authorship contribution statement

**J.F. Sousa:** Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing - original draft, Visualization. **A.C.A. Silva:** Resources, Project administration, Funding acquisition. **N.O. Dantas:** Resources, Project administration, Funding acquisition. **F.G. Rego-Filho:** Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing - original draft, Writing - review & editing, Visualization, Supervision. **A.S. Gouveia-Neto:** Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - original draft, Writing - review & editing, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

## Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial support for this research, granted by CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, grant number 483338/2013–9), FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) CTInfra, Infraseq 11 and 12, and CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior, grant number PVE-AO77/2013). The work of J. F. Sousa is supported by a graduate studentship from CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior).

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117466>.

## References

- G. Lakshminarayana, R. Yang, J.R. Qiu, M.G. Brik, G.A. Kumar, I.V. Kityk, White light emission from  $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  codoped oxyfluoride aluminosilicate glasses under UV light excitation, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42 (2009) 015414, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/1/015414>.
- Y. Li, J. van Steen, J. van Krevel, G. Botty, A. Delsing, F. DiSalvo, G. de With, H. Hintzen, Luminescence properties of red-emitting  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) LED conversion phosphors, *J. Alloys Compd.* 417 (2006) 273–279, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.041>.
- M. Ilhan, M.K. Ekmekçi, Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{Dy}^{3+}$  doped white light emitting  $\text{CdTa}_2\text{O}_6$  phosphors, *J. Solid State Chem.* 226 (2015) 243–249, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.02.023>.
- D.D. Ramteke, R.S. Gedam, Spectroscopic properties of dysprosium oxide containing lithium borate glasses, *Spectrosc. Lett.* 48 (2014) 417–421, <https://doi.org/10.1080/00387010.2014.901976>.
- X.M. Zang, D.S. Li, E.Y.B. Pun, H. Lin,  $\text{Dy}^{3+}$  doped borate glasses for laser illumination, *Opt. Mater. Express* 7 (2017) 2040–2054, <https://doi.org/10.1364/OME.7.002040>.
- M. Bettinelli, Upconversion nanocrystals: bright colours ahead, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 203–204, <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.31>.
- L.F. Shen, B.J. Chen, H. Lin, E.Y.B. Pun, Praseodymium ion doped phosphate glasses for integrated broadband ion-exchanged waveguide amplifier, *J. Alloys Compd.* 622 (2015) 1093–1097, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.033>.
- N.K. Goel, G. Pickrell, R. Stolen, An optical amplifier having 5cm long silica-clad erbium doped phosphate glass fiber fabricated by “core-suction” technique, *Opt. Fiber Technol.* 20 (2014) 325–327, <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2014.03.006>.
- P.V. dos Santos, M.T. de Araujo, A.S. Gouveia-Neto, J.A. Medeiros Neto, A.S. B. Sombra, Optical thermometry through infrared excited upconversion fluorescence emission in  $\text{Er}^{3+}$ - and  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ -doped chalcogenide glasses, *IEEE J. Quant. Electron.* 35 (1999) 395–399, <https://doi.org/10.1109/3.748846>.
- M.X. Façanha, F.F. do Carmo, J.P.C. do Nascimento, T.O. Sales, W.Q. Santos, A.S. Gouveia-Neto, C.J. da Silva, A.S.B. Sombra, A novel white-light emitting  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Li}^{+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  upconversion phosphor, *J. Lumin.* 204 (2018) 539–547, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.016>.
- G. Tian, Z. Gu, L. Zhou, W. Yin, X. Liu, L. Yan, S. Jin, W. Ren, G. Xing, S. Li, Y. Zhao,  $\text{Mn}^{2+}$  dopant-controlled synthesis of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  upconversion nanoparticles for in vivo imaging and drug delivery, *Adv. Mater.* 24 (2012) 1226–1231, <https://doi.org/10.1002/adma.201104741>.
- F.F. Huang, X.Q. Liu, L.L. Hu, D.P. Chen, Spectroscopic properties and energy transfer parameters of  $\text{Er}^{3+}$ -doped fluorozirconate and oxyfluoroaluminate glasses, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5053, <https://doi.org/10.1038/srep05053>.
- J. Ruan, Z. Yang, Y. Wen, M. Li, Y. Ren, J. Qiu, Z. Song, Y. Wang, Laser induced thermochromism and reversible upconversion emission modulation of a novel  $\text{WO}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  ceramic: dual-modal fingerprint acquisition application, *Chem. Eng. J.* 383 (2020) 123180, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123180>.
- Y. Ren, Z. Yang, M. Li, J. Ruan, J. Zhao, J. Qiu, Z. Song, D. Zhou, Reversible upconversion luminescence modification based on photochromism in  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  ceramics for anti-counterfeiting applications, *Adv. Optical Mater.* 7 (2019) 1900213, <https://doi.org/10.1002/adom.201900213>.
- L.G. Van Uitert, L.F. Johnson, Energy transfer between rare-earth ions, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 3514–3522, <https://doi.org/10.1063/1.1727258>.
- A.C.C. Soares, F.G. Rego-Filho, L.A. Bueno, A.S. Gouveia-Neto, Energy-transfer  $\text{Er}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$  and frequency upconversion visible emission in  $\text{PbGeO}_3:\text{PbF}_2:\text{CdF}_2$  glass, *Chem. Phys. Lett.* 706 (2018) 367–370, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.06.035>.
- P.P. Pawar, S.R. Munishwar, R.S. Gedam, Physical and optical properties of  $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  Co-doped lithium borate glasses for W-LED, *J. Alloys Compd.* 660 (2016) 347–355, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.087>.
- Kh.A. Bashar, G. Lakshminarayana, S.O. Baki, Al-B.F.A. Mohammed, U. Caldiño, A. N. Meza-Rocha, V. Singh, I.V. Kityk, M.A. Mahdi, Tunable white-light emission from  $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  co-doped  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-PbO-ZnO-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O}$  glasses, *Opt. Mater.* 88 (2019) 558–569, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.028>.
- J. Ari, F. Starecki, C. Boussard-Plédel, Y. Ledemi, Y. Messaddeq, J.-L. Doualan, A. Braud, B. Bureau, V. Nazabal, Co-doped  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$   $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  fibers for mid-infrared broad emission, *Opt. Lett.* 43 (2018) 2893–2896, <https://doi.org/10.1364/OL.43.002893>.
- L. Sojka, Z. Tang, D. Jayasuriya, M. Shen, D. Furniss, E. Barney, T. Benson, A. Seddon, S. Szejczi, Ultra-broadband mid-infrared emission from a  $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  co-doped selenide-chalcogenide glass fiber spectrally shaped by varying the pumping arrangement [Invited], *Opt. Mater. Express* 9 (2019) 2291–2306, <https://doi.org/10.1364/OME.9.002291>.
- S.N. Ogugua, H.C. Swart, O.M. Ntwaeaborwa, The influence of post-preparation annealing atmospheres on the optical properties and energy transfer between  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  in mixed lanthanum-yttrium oxyorthosilicate hosts, *Opt. Mater.* 76 (2018) 125–140, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.12.032>.
- G. Lakshminarayana, Kh.A. Bashar, S.O. Baki, A. Lira, U. Caldiño, A.N. Meza-Rocha, C. Falcony, E. Camarillo, I.V. Kityk, M.A. Mahdi,  $\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  codoped  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-PbO-ZnO-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O}$  glasses: optical absorption and fluorescence features study for visible and near-infrared fiber laser applications, *J. Non-Cryst. Solids* 503/504 (2019) 366–381, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.025>.
- R.T. Alves, F.G. Rego Filho, F.P.S. Santos, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, M.V. D. Vermelho, A.S. Gouveia-Neto, Luminescence and  $\text{Tm}^{3+}$ -to- $\text{Dy}^{3+}$  energy transfer in  $\text{TeO}_2:\text{ZnO}$  glass under NIR/UV excitation, *J. Lumin.* 215 (2019) 116706, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116706>.
- I.R.S.C. da Paz, C.M. Trindade, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.S. Gouveia-Neto, F. G. Rego Filho, Spectroscopic evaluation of  $\text{Er}^{3+}$ -to- $\text{Sm}^{3+}$  energy transfer in  $\text{TeO}_2:\text{ZnO}$  glass under NIR/VIS excitation, *Chem. Phys. Lett.* 739 (2020) 136971, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136971>.
- C.M. Trindade, R.T. Alves, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.S. Gouveia-Neto, Tunable greenish to reddish luminescence and two-way energy transfer in  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  doped  $\text{TeO}_2:\text{ZnO}$  glass, *Opt. Mater.* 99 (2020) 109574, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109574>.
- V.G. Plotnichenko, V.O. Sokolov, V.V. Koltashev, E.M. Dianov, I.A. Grishin, M. F. Churbanov, Raman band intensities of tellurite glasses, *Opt. Lett.* 30 (2005) 1156–1158, <https://doi.org/10.1364/OL.30.001156>.
- S.A. Sallem, B.C. Jamalajah, M. Jayasimhadri, A. Srinivasa Rao, Kiwan Jang, L. Raman Moorthy, Luminescent studies of  $\text{Dy}^{3+}$  ion in alkali lead tellurofluoroborate glasses, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 112 (2011) 78–84, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2010.08.017>.
- J.F. Sousa, R.T. Alves, F.G. Rego-Filho, A.S. Gouveia-Neto, Erbium-to-dysprosium energy-transfer mechanism and visible luminescence in lead-cadmium-fluorogermanate glass excited at 405 nm, *Chem. Phys. Lett.* 723 (2019) 28–32, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.03.017>.
- K.V. Krishnaiah, K.U. Kumar, C.K. Jayasankar, Spectroscopic properties of  $\text{Dy}^{3+}$ -doped oxyfluoride glasses for white light emitting diodes, *Mater. Express* 3 (2013) 61–70, <https://doi.org/10.1166/mex.2013.1094>.
- M. Venkateswarlu, M.V.V.K.S. Prasad, K. Swapna, Sk Mahamuda, A. Srinivasa Rao, A. Mohan Babu, D. Haranath,  $\text{Pr}^{3+}$  doped lead tungsten tellurite glasses for visible red lasers, *Ceram. Int.* 40 (2014) 6261–6269, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.084>.
- K. Linganna, Ch Srinivasa Rao, C.K. Jayasankar, Optical properties and generation of white light in  $\text{Dy}^{3+}$ -doped lead phosphate glasses, *J. Quant. Spectrosc. Ra.* 118 (2013) 40–48, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.12.002>.
- J. Li, J. Li, J.-G. Li, S. Liu, X. Li, X. Sun, Y. Sakka, Greatly enhanced  $\text{Dy}^{3+}$  emission via efficient energy transfer in gadolinium aluminate garnet ( $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) stabilized with  $\text{Lu}^{3+}$ , *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 7614–7622, <https://doi.org/10.1039/c3tc31413h>.
- Z. Xiu, S. Liu, M. Ren, J. Liu, J. Pan, X. Cui, Preparation and photoluminescence of  $\text{Dy}^{3+}$ -doped  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{Cl}$  nanorods, *J. Alloys Compd.* 425 (2006) 261–263, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.010>.
- A.M. Srivastava, M. Jennings, J. Collins, The interconfigurational ( $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ ) luminescence of  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{LuPO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ , *Opt. Mater.* 34 (2012) 1347–1352, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.02.016>.
- R. Naccache, F. Vetroni, A. Speghini, M. Bettinelli, J.A. Capobianco, Cross-Relaxation and upconversion processes in  $\text{Pr}^{3+}$  singly doped and  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped nanocrystalline  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ : the sensitizer/activator relationship, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 7750–7756, <https://doi.org/10.1021/jp711944d>.

- [36] J. Collins, M. Geen, M. Bettinelli, B. Di Bartolo, Dependence of cross-relaxation on temperature and concentration from the  $^1D_2$  level of  $Pr^{3+}$  in  $YPO_4$ , *J. Lumin.* 132 (2012) 2626–2633, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.04.027>.
- [37] S. Chemingui, M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Férid, Synthesis and luminescence characteristics of  $Dy^{3+}$  doped  $KLa(PO_3)_4$ , *J. Lumin.* 166 (2015) 82–87, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.018>.
- [38] X.-Y. Sun, S.-M. Huang, X.-S. Gong, Q.-C. Gao, Z.-P. Ye, C.-Y. Cao, Spectroscopic properties and simulation of white-light in  $Dy^{3+}$ -doped silicate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 98–101, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.10.009>.