

Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

Guilherme Mendes Martins

**PIROGERMANATOS DE LANTANÍDEOS:  
obtenção e investigação das propriedades estruturais, vibracionais, magnéticas e  
luminescentes**

Belo Horizonte

2022

UFMG/ICEX/DQ. 1.503

T. 686

Guilherme Mendes Martins

**PIROGERMANATOS DE LANTANÍDEOS:  
obtenção e investigação das propriedades estruturais, vibracionais, magnéticas e  
luminescentes**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências - Química.

Orientador: Prof. Dr. Anderson Dias

Belo Horizonte

2022

Ficha Catalográfica

M323p Martins, Guilherme Mendes  
2021 Pirogermanatos de lantanídeos [manuscrito]:  
T obtenção e investigação das propriedades estruturais,  
vibracionais, magnéticas e luminescentes / Guilherme  
Mendes Martins. 2022.

210f. : il.

Orientador: Anderson Dias.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses. 2. Luminescência -  
Teses. 3. Metais de terras raras - Teses. 4. Raman,  
Espectroscopia de - Teses. 5. Raio- Difração - Teses.  
6. Propriedades ópticas - Teses. 7. Poliformismo -  
Teses. 8. Microscopia eletrônica de transmissão -  
Teses. 9. Análise térmica - Teses. 10. Propriedades  
magnéticas - Teses. I. Dias, Anderson - Orientador.  
II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Pirogermanatos de Lantanídeos: Obtenção e Investigação das Propriedades Estruturais, Vibracionais, Magnéticas e Luminescentes"**

**Guilherme Mendes Martins**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Anderson Dias - Orientador  
UFMG

Profa. Maria Helena de Araujo  
UFMG

Profa. Renata Diniz  
UFMG

Profa. Rogéria Rocha Gonçalves  
FFCLRP-USP

Prof. Jefferson Luis Ferrari  
UFU

Belo Horizonte, 18 de julho de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Renata Diniz, Professora do Magistério Superior**, em 18/07/2022, às 17:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jefferson Luis Ferrari, Usuário Externo**, em 18/07/2022, às 17:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Anderson Dias, Professor do Magistério Superior**, em 18/07/2022, às 17:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Maria Helena de Araujo, Membro de comissão**, em 18/07/2022, às 17:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Rogéria Gonçalves, Usuário Externo**, em 18/07/2022, às 17:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1598445** e o código CRC **FA982863**.

---

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pelo privilégio da vida. Eterna gratidão aos meus pais, Wagner e Gardênia, pelo incentivo, por serem as bases sólidas e sempre acolhedoras e por me oferecer as melhores condições para eu ser capaz de trilhar o meu caminho. Um agradecimento especial a minha irmã MSc. Ana Luísa Mendes Martins pelo apoio incondicional e à MSc. Amanda Pedroso pelo singular companheirismo e fundamental apoio interestaduais. Não poderia deixar de agradecer às famílias Mendes, Martins e Pedroso pelo suporte e carinho. Aos amigos de Sete Lagoas, Ouro Preto, Ouro Branco e Belo Horizonte, muito obrigado por compreender minhas ausências e pelo benefício da amizade de vocês.

Agradeço enormemente ao professor Dr. Anderson Dias pela orientação, paciência, ensinamentos e toda dedicação desde os tempos de iniciação científica. Muito obrigado a todos os meus professores, desde a educação infantil até o ensino universitário, em especial Vanilda Aguiar, Colégio Impulso e Dr. Cláudio G. dos Santos. Obrigado ao Departamento de Química da UFMG pelo acolhimento.

Aos colegas de laboratório, companheiros na difícil caminhada científica, muito obrigado pelas trocas de conhecimento e pelos momentos agradáveis da rotina, em especial MSc. Jéssica I. Viegas por acompanhar com amizade e profissionalismo toda a minha trajetória no ensino superior. Agradeço aos profissionais Dr. Roberto L. Moreira, Dra. Kisla P. F. Siqueira, MSc. Júlia C. Peixoto, Dra. Silvana Mercene, Dr. Ricardo P. S. M. Lobo, Dr. Cristiano Fantini, Dr. Leandro Malard, Dra. Rogéria R. Gonçalves, Dr. Fábio J. Caixeta e Vitor S. Souza pelas indispensáveis colaborações.

Gostaria de deixar registrado também o agradecimento a todos os profissionais envolvidos nos laboratórios de caracterização: Lab. de Microscopia Óptica e Difractometria de Raios X (DEMIN/UFOP), LabCri (DF/UFMG), Lab. de Difração de Raios X (DEMET/UFMG), Centro de Microscopia da UFMG, Lab. de Materiais Cerâmicos e Espectroscopia Raman (DEQUI/UFOP), Lab. de Espectroscopia Raman (DF/UFMG), LCPNano (DF/UFMG), Dr. Luiz O. Faria (CDTN), Lab. de Materiais Luminescentes Micro e Nanoestruturados (Departamento de Química/USP – Ribeirão Preto), locais de excelência e que mostram o valor da pesquisa brasileira.

Finalmente, agradeço às agências de fomento FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento do projeto.

## RESUMO

Pirogermanatos de lantanídeos ( $Ln_2Ge_2O_7$  –  $Ln$  = lantanídeos com exceção do Ce e Pm) foram preparados via síntese em sal fundido (NaCl como fluxo) na temperatura de 900°C por 4h. As cerâmicas produzidas foram caracterizadas do ponto de vista estrutural, químico, morfológico, óptico-vibracional, luminescente, magnético e térmico. Os materiais obtidos apresentaram elevada pureza e cristalinidade, sendo pertencentes a duas fases estruturais: triclinica ( $P1$ , #1) para lantanídeos de maior raio iônico (La-Eu), e tetragonal ( $P4_12_12$ , #92) para lantanídeos de menor raio iônico (Gd-Lu). Foram obtidos espectros vibracionais das amostras com estrutura triclinicas, onde foi possível observar todos os 63 fônons previstos pela teoria de grupos; assim como para as cerâmicas tetragonais, onde foram determinados 53 modos de um total de 81 bandas previstas. A caracterização completa e inédita das propriedades ópticas através de reflectância difusa (DRS) foi realizada, podendo-se observar várias transições eletrônicas e determinar os valores de *band gap* para toda a série de pirogermanatos. Esse estudo auxiliou na investigação das propriedades luminescentes desses compostos, que apresentaram emissões relevantes tanto no visível quanto no infravermelho. Foram produzidos pirogermanatos pelo método de síntese em estado sólido, em temperaturas entre 900 e 1300 °C por 4h, para comparação entre as rotas de síntese e investigação de polimorfismo a altas temperaturas em algumas composições químicas já conhecidas. Somente o  $Gd_2Ge_2O_7$  apresentou polimorfismo com o aumento da temperatura. A transformação polimórfica foi observada também por espalhamento Raman e DRS, de forma coerente com a caracterização por difração de raios X. O polimorfismo do  $Gd_2Ge_2O_7$  foi investigado também utilizando  $Eu^{3+}$  como sonda estrutural. Finalmente, foram realizados estudos em soluções sólidas de  $Eu_{2-x}Gd_xGe_2O_7$  ( $x=0-2$ ), obtidas a 1100 °C por 4h. O intuito desse estudo foi entender as mudanças nas propriedades estruturais, vibracionais e ópticas em decorrência da troca do íon  $Ln^{3+}$ . A transformação polimórfica também foi observada nesse conjunto de materiais de forma inédita por espectroscopia Raman, DRS e luminescência. As propriedades luminescentes foram estudadas em diferentes pirogermanatos dopados com outros íons  $Ln^{3+}$ . Foi possível perceber a vasta gama de opções de propriedades luminescentes, resultado de processos de *downshifting* ou conversão ascendente de energia, o que permite propor esses materiais para aplicação fotônica como dispositivos emissores e termômetros ópticos.

Palavras-chave: Pirogermanato. Lantanídeo. Síntese em sal fundido. Raman. Polimorfismo. Luminescência.

## ABSTRACT

Lanthanide pyrogermanates ( $Ln_2Ge_2O_7$  –  $Ln$  = lanthanides except for Ce and Pm) were prepared via synthesis in molten salt (NaCl as flow) at 900°C for 4h. The ceramics produced were characterized from the structural, chemical, morphological, optical-vibrational, luminescent, magnetic and thermal point of view. The materials obtained presented high purity and crystallinity, belonging to two structural phases: triclinic ( $P1$ , #1) for higher ionic radius lanthanides (La-Eu), and tetragonal ( $P4_12_12$ , #92) for lower ionic radius lanthanides (Gd-Lu). Raman spectra were obtained for both crystalline phases. In the case of samples with triclinic structure, it was possible to observe all 63 phonons predicted by group theory; for tetragonal ceramics, 53 modes of a total of 81 predicted were determined. The complete and first-time characterization of optical properties through DRS was performed, in addition to obtaining the band gap values for the entire series. This study assisted in the luminescent investigation of these compounds that presented relevant emissions in both visible and IV. Pyrogermanates were produced by the solid-state synthesis method, at temperatures between 900 and 1300 °C for 4h, for comparison between the synthesis routes and investigation of polymorphism at high temperatures in some known chemical compositions. Only  $Gd_2Ge_2O_7$  presented polymorphism with increasing temperature polymorphic transition was also observed by Raman spectroscopy and DRS, presenting great coherence with the characterization by XRD. The polymorphism of  $Gd_2Ge_2O_7$  was also investigated using  $Eu^{3+}$  as a structural probe. Studies were conducted on solid solutions of  $Eu_{2-x}Gd_xGe_2O_7$  ( $x=0-2$ ) at 1100 °C in 4h. The purpose of this study was to understand the changes in structural, vibrational and optical properties due to the exchange of  $Ln^{3+}$ . Polymorphic transformation was also observed in this set in an unprecedented way by Raman, DRS and luminescence spectroscopy, both in accordance with previous studies. Finally, the last study was luminescence measurements in different pyrogermanates doped with other  $Ln^{3+}$  ions. It was possible to observe the wide range of options of luminescent materials by both downshifting and up conversion energy process, which allows the proposed use of these materials as emitting devices and optical thermometers.

Keywords: Pyrogermanate. Lanthanide. Molten salt synthesis. Raman. Polymorphism. Luminescence.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema de redes com geometrias (a) quadrada, (b) triangular e (c) tetraédrica, nas quais são dispostos spin tipo Ising, acoplados antiferromagneticamente <sup>49</sup> .....	21
<b>Figura 2</b> – Esquema das estruturas triclínica $PI$ e tetragonal $P4_12_12$ para compostos do tipo $Ln_2Ge_2O_7$ . .....	24
<b>Figura 3</b> - Quadro contendo as configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes no estado fundamental, raio iônico, momento de spin ( $S$ ), momento angular orbital total ( $L$ ), momento angular total ( $J$ ) e níveis de energia $^{2S+1}L_J$ <sup>62</sup> .....	28
<b>Figura 4</b> - Diagrama de Dieke para os níveis de energia para cada íon $Ln^{3+}$ na matriz de $LaCl_3$ , até a $40.000\text{ cm}^{-1}$ <sup>109</sup> .....	29
<b>Figura 5</b> – Representação esquemática para os diferentes mecanismos propostos de conversão descendente. (a) Conversão descendente em um único íon (I) ; (b-d) Processos envolvendo transferência de energia entre dois íons diferentes (I e II) <sup>129-132</sup> .....	31
<b>Figura 6</b> – Representação de diferentes mecanismos de conversão ascendente de energia: conversão ascendente por transferência de energia; absorção em dois passos; sensibilização cooperativa; luminescência cooperativa; geração de segundo harmônico (GSH) e excitação por absorção de dois fótons <sup>129,131,132</sup> .....	32
<b>Figura 7</b> - Padrões de DRX em temperatura ambiente para os $Ln_2Ge_2O_7$ produzidos via síntese em sal fundido a $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Os difratogramas são divididos em dois grupos: (a) amostras pertencentes ao grupo espacial triclínico $PI$ ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$ ) e (b) amostras cujo grupo espacial é o tetragonal ( $Ln = Gd-Lu$ ). Fichas de referências e os respectivos índices de Miller foram adicionadas para melhor visualização e comparação dos resultados, em vermelho a referência correspondente a $Eu_2Ge_2O_7$ triclínico e em azul a ficha de referência para $Lu_2Ge_2O_7$ tetragonal.....	44
<b>Figura 8</b> – Parâmetros de rede e volumes das células unitárias para os $Ln_2Ge_2O_7$ em função do raio iônico, evidenciando a mudança estrutural triclínico-tetragonal entre Gd e Eu. Note que para a fase tetragonal foi plotado também $a(=b)/Z$ .....	47
<b>Figura 9</b> – Sinal de GSH coletados a partir das amostras de $Ln_2Ge_2O_7$ triclínicas, sendo os lasers incidentes em comprimentos de onda iguais a $810\text{ nm}$ (La) e $830\text{ nm}$ (Pr, Nd, Sm, Eu), potência do laser de $200\text{ mW}$ após a objetiva e tempo de aquisição de $1\text{ s}$ . No detalhe a imagem de GSH coletada a partir da amostra $La_2Ge_2O_7$ , Cores mais brilhantes significam maior intensidade de GSH no pó suportado em lâmina de vidro.....	48
<b>Figura 10</b> – (a) Imagens de MET/HRTEM e padrões de SAED para a amostra de $La_2Ge_2O_7$ (b) Espectro de EELS para a mesma amostra, onde as energias eletrônicas de todos os íons presentes na estrutura foram claramente identificadas. ....	50
<b>Figura 11</b> – (a) Imagens de MET/HRTEM e padrão SAED para a amostra de $Gd_2Ge_2O_7$ com as distâncias interplanares identificadas $2,35$ e $3,30\text{ \AA}$ , relacionadas aos planos (105) e (021) do grupo	

especial $P4_12_12$ (b) espectros de EDS/EELS para essa amostra, onde as energias eletrônicas de todos os íons presentes na estrutura foram identificadas.....	52
<b>Figura 12</b> – Espectros Raman para as amostras tetragonais (a) $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ e (b) $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ sob <i>lasers</i> de excitação em diferentes comprimentos de onda: 488,0 nm (azul), 514,5 nm (verde), 568,2 nm (amarelo) e 632,8 nm (vermelho). .....	55
<b>Figura 13</b> – Espectros Raman para as amostras de $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ obtidas em diferentes condições experimentais: linha de excitação em 568,2 nm usada para os compostos de La, Pr, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu e linha de excitação em 488,0 nm utilizada para as amostras de Nd, Eu e Gd. (a) Amostras de $\text{Ln} = \text{La-Eu}$ pertencentes ao grupo de espaço triclínico $PI$ (b) Compostos de $\text{Ln} = \text{Gd-Lu}$ cujo grupo de espaço é o tetragonal $P4_12_12$ . .....	56
<b>Figura 14</b> – Espectros Raman para típicas estruturas triclínica ( $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , em vermelho) e tetragonal ( $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , em preto) com os correspondentes modos identificados e numerados (a) 40 a 145 $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 140 a 250 $\text{cm}^{-1}$ ; (c) 250 a 635 $\text{cm}^{-1}$ ; (d) 635 a 890 $\text{cm}^{-1}$ . .....	58
<b>Figura 15</b> - Comportamento atípico de amolecimento dos modos Raman de baixa frequência para os não centrossimétricos $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ triclínicos. À esquerda: número de onda dos fônons em função do raio iônico dos lantanídeos (a linha pontilhada está somente como guia da tendência). À direita: espectros Raman do conjunto triclínico na faixa de 40 a 105 $\text{cm}^{-1}$ . .....	61
<b>Figura 16</b> – Espectro normalizado da absorvância em função do comprimento de onda na região do UV 200 – 340 nm para os $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (a) triclínicos e (b) tetragonais. Os comprimentos de onda onde a absorvância máxima foi observada estão indicados. ....	63
<b>Figura 17</b> - <i>Band gap</i> ( $E_g$ ) para os pirogermanatos de estrutura triclínica (a) $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , (b) $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , (c) $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , (d) $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , e (e) $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .....	64
<b>Figura 18</b> – <i>Band gap</i> ( $E_g$ ) para o primeiro conjunto de pirogermanatos de estrutura tetragonal: (a) $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , (b) $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , (c) $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , e (d) $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . .....	65
<b>Figura 19</b> – Relação entre o <i>band gap</i> e o respectivo íon lantanídeo presente na matriz pirogermanato. ....	66
<b>Figura 20</b> - Espectro de reflectância difusa para a amostra de $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ na faixa de 200 a 800 nm com as transições intraconfiguracionais $f \rightarrow f$ do $\text{Nd}^{3+}$ identificadas. ....	68
<b>Figura 21</b> - Espectro de reflectância difusa para a amostra de $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ na faixa de 200 a 800 nm com as transições intraconfiguracionais $f \rightarrow f$ do $\text{Dy}^{3+}$ identificadas. ....	73
<b>Figura 22</b> - Espectros de reflectância difusa para as amostras de $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (a) La, Pr, Nd, Sm, Eu; (b) Gd, Tb, Dy, Ho e (c) Er, Tm, Yb, Lu na faixa de 930 a 1800 nm. Aqueles lantanídeos com transições s intraconfiguracionais $f \rightarrow f$ observadas estão com identificadas seguindo a cor da linha do espectro. ..	76
<b>Figura 23</b> – Espectro de excitação na região de 250 a 900 nm para a amostra de $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ com emissão centrada em $\lambda_{\text{em}} = 1058 \text{ nm}$ ( ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ) com as respectivas transições identificadas. ....	78

<b>Figura 24</b> – Espectros de emissão na região de 900 a 1700 nm para a amostra de Nd <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> com excitação em $\lambda_{ex} = 357$ nm ( $^4D_{1/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ ) e $\lambda_{ex} = 357$ nm ( $^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ ) com as bandas de emissão identificadas. ....	79
<b>Figura 25</b> – (a) Espectros de emissão na região de 440 a 720 nm para a amostra de Sm <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> com excitação em $\lambda_{ex} = 401$ nm, referente a transição $^6P_{3/2} \leftarrow ^6H_{5/2}$ (linha preta) e $\lambda_{ex} = 270$ nm relacionada a CTB (linha vermelha) com as bandas de emissão identificadas. (b) Zoom do diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de Sm <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> excitada em 401 nm (●) e em 270 nm (■). ....	81
<b>Figura 26</b> - Espectro de excitação na região de 250 a 550 nm para a amostra de Eu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> com emissão centrada em $\lambda_{em} = 610$ nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) com as respectivas transições identificadas. ....	83
<b>Figura 27</b> – (a) Espectros de emissão na região de 405 a 720 nm para a amostra de Eu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> com excitação em 362 e 394 nm, (b) Zoom do diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de Eu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> excitada em 394 nm (●) e em 362 nm (■). ....	84
<b>Figura 28</b> - Diagrama de energia para o íon Eu <sup>3+</sup> representando as emissões observadas <sup>101,109,185</sup> . ....	86
<b>Figura 29</b> - Espectro de excitação na região de 250 a 900 nm para a amostra de Er <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> com emissão centrada em $\lambda_{em} = 1527$ nm ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) com as respectivas transições identificadas. ....	90
<b>Figura 30</b> - Espectros de emissão na região de 900 a 1700 nm para a amostra de Er <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> com excitação em 257 (vermelho), 378 (preto) e 520 nm (verde). ....	91
<b>Figura 31</b> - Espectro de PLE na região de 250 a 500 nm para a amostra de Er <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> com emissão centrada em $\lambda_{em} = 556,5$ nm ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) com as respectivas transições identificadas. ....	92
<b>Figura 32</b> - (a) Espectros de emissão na região de 405 a 735 nm para a amostra de Er <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> com excitação em 257, 364,5 e 378 nm, as bandas observadas somente na excitação em 257 nm estão identificadas em vermelho (b) Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de Er <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> excitada em 378 nm (●), 365 nm (■) e 257 nm (◆). ....	93
<b>Figura 33</b> - Diagrama de energia para o íon Er <sup>3+</sup> representando as emissões observadas para excitação em 365 e 378 nm <sup>109,233</sup> . ....	95
<b>Figura 34</b> - (a) Espectros de emissão por conversão ascendente na região de 450 a 850 nm para a amostra de Er <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> com excitação utilizando um laser de 980 nm em diferentes potências. (b) Zoom da região de 475 a 580 nm para observar a emissão do Er <sup>3+</sup> na região de 484 nm. ....	96
<b>Figura 35</b> - Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de Er <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> excitada em 980 nm utilizando diferentes potências. À direita o zoom da região do diagrama contendo a localização das cores obtidas. ....	97
<b>Figura 36</b> – Gráfico do log(I) em função do log(P) para a amostra de Er <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> para as emissões $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (vermelho), $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (verde) e $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (azul). ....	98
<b>Figura 37</b> – Mecanismos de conversão ascendente de energia (a) Absorção em dois passos (b) Transferência de energia envolvendo dois íons Er <sup>3+</sup> (c) Emissão no vermelho para n = 1,5 envolvendo a relaxação cruzada de dois íons Er <sup>3+</sup> , a representação da excitação do íon Er <sup>3+</sup> A é via absorção em dois	

passos, mas, esse íon pode ser excitado também por transferência de energia com contribuição do $\text{Er}^{3+}$ $B^{252,254}$ .....	100
<b>Figura 38</b> – Dependência da susceptibilidade $dc$ em relação a temperatura para as amostras de $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) com diferentes campos magnéticos aplicados. Em detalhe, o inverso da susceptibilidade $dc$ em função da temperatura e do ajuste Curie-Weiss.....	101
<b>Figura 39</b> – (a) Dependência do campo de magnetização para as quatro amostras em baixas temperaturas ( $T = 2-3 \text{ K}$ ) (b) Magnetização na saturação experimental obtida a partir do gráfico em (a) em função do número atômico dos átomos lantanídeos.....	103
<b>Figura 40</b> – Dados de DSC para os materiais de $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ e $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ na faixa entre $-60$ e $500 \text{ }^\circ\text{C}$ mostrando que não houve nenhum fenômeno térmico de relevância, confirmando, então, a estabilidade estrutural das fases triclinica e tetragonal. ....	105
<b>Figura 41</b> – (a) Resultados de DRX e fichas ICDD para os $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ obtidos via síntese no estado sólido em temperaturas entre $1100$ e $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ e (b) Padrões de DRX na região $25-35^\circ 2\theta$ para as fases puras tetragonal ( $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , azul) e triclinica ( $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) com os picos identificados com os respectivos índices de Miller.....	108
<b>Figura 42</b> – Espectros Raman para as amostras de $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ obtidas por reação no estado sólido mostrando a transformação polimórfica: $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (estrutura tetragonal, linha azul), $1200$ e $1220 \text{ }^\circ\text{C}$ (mistura das duas fases, linhas roxas) e $1240$ a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (polimorfo triclinico, linhas vermelhas). ....	109
<b>Figura 43</b> – Espectros Raman dos polimorfos tetragonal (linha azul) e triclinico (linha vermelha) de $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ com os modos identificados e numerados (a) $40-140 \text{ cm}^{-1}$ ; (b) $135-285 \text{ cm}^{-1}$ ; (c) $280-635 \text{ cm}^{-1}$ ; (d) $635-880 \text{ cm}^{-1}$ . ....	111
<b>Figura 44</b> – Espectros de reflectância difusa para os polimorfos de $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ tetragonal (azul) e triclinico (vermelho), com destaque para as transições eletrônicas em $246, 253, 274, 301, 306$ e $312 \text{ nm}$ . ....	113
<b>Figura 45</b> - (a) Curvas após aplicação da função Kubelka-Munk normalizadas e (b) perfil dos valores de band gap calculados para os polimorfos de $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ obtidos pela reação em estado sólido na faixa de temperatura entre $1100$ e $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	114
<b>Figura 46</b> - Espectros de emissão na região de $520$ a $720 \text{ nm}$ para as amostras de $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ obtidas por reação no estado sólido mostrando a emissão do $\text{Eu}^{3+}$ em matrizes de diferentes fases cristalinas, excitadas em $275 \text{ nm}$ : $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (estrutura tetragonal, linha azul), $1200$ e $1220 \text{ }^\circ\text{C}$ (mistura das duas fases, linhas roxas) e $1240$ e $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (polimorfo triclinico, linhas vermelhas). ....	116
<b>Figura 47</b> - Espectros de excitação na região de $250$ a $550 \text{ nm}$ para as amostras de $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ produzidas em (a) $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (c) $1220 \text{ }^\circ\text{C}$ ; e (d) $1240 \text{ }^\circ\text{C}$ monitoradas na emissão do $\text{Eu}^{3+}$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com transições eletrônicas identificadas. ....	118

<b>Figura 48</b> – Espectros de emissão para as amostras de $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$ na faixa de 405 a 520 nm: <b>(a)</b> 1100 - tetragonal; <b>(b)</b> 1200 – mistura; <b>(c)</b> 1220 – mistura; <b>(d)</b> 1240 – triclínica excitadas em 230, 260, 275 e 394 nm com as emissões do $Eu^{3+}$ identificadas para essa região. ....	120
<b>Figura 49</b> – Espectros de emissão para as amostras de $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$ na faixa de 520 a 570 nm: <b>(a)</b> 1100 - tetragonal; <b>(b)</b> 1200 – mistura; <b>(c)</b> 1220 – mistura; <b>(d)</b> 1240 – triclínica excitadas em 230, 260, 275 e 394 nm com as emissões do $Eu^{3+}$ identificadas para essa região. ....	122
<b>Figura 50</b> – Espectros de emissão para as amostras de $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$ na faixa de 570 a 605 nm: <b>(a)</b> 1100 - tetragonal; <b>(b)</b> 1200 – mistura; <b>(c)</b> 1220 – mistura; <b>(d)</b> 1240 – triclínica excitadas em 230, 260, 275 e 394 nm com as emissões do $Eu^{3+}$ identificadas para essa região. ....	124
<b>Figura 51</b> – Espectros de emissão para as amostras de $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$ na faixa de 605 a 635 nm: <b>(a)</b> 1100 - tetragonal; <b>(b)</b> 1200 – mistura; <b>(c)</b> 1220 – mistura; <b>(d)</b> 1240 – triclínica excitadas em 230, 260, 275 e 394 nm com as emissões do $Eu^{3+}$ identificadas para essa região. ....	127
<b>Figura 52</b> – Espectros de emissão para as amostras de $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$ na faixa de 635 a 720 nm: <b>(a)</b> 1100 - tetragonal; <b>(b)</b> 1200 – mistura; <b>(c)</b> 1220 – mistura; <b>(d)</b> 1240 – triclínica excitadas em 230, 260, 275 e 394 nm com as emissões do $Eu^{3+}$ identificadas para essa região. ....	129
<b>Figura 53</b> - Zoom do diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões das amostras de $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$ preparadas na faixa de temperatura de 1100 a 1300 °C excitadas em <b>(a)</b> 275 nm e <b>(b)</b> 394 nm.....	130
<b>Figura 54</b> - Diagrama de energia para os íons $Gd^{3+}$ e $Eu^{3+}$ representando as emissões observadas na excitação em 275 nm com alguns dos principais níveis eletrônicos identificados. A seta tracejada indica transferência de energia da emissão em 312 nm do $Gd^{3+}$ para o $Eu^{3+}$ ( $^5H_1$ ), originando as emissões a partir dos níveis $^5D_J$ ( $J = 0,1,2,3$ ). Os decaimentos não radiativos não são representados <sup>79,130,131</sup> . ....	131
<b>Figura 55</b> – <b>(a)</b> Curvas de decaimento do estado emissor $^5D_0$ do íon $Eu^{3+}$ excitado em 275 (preto), 330 (vermelho) e 394 nm (verde) para a amostra de $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$ tetragonal. <b>(b)</b> Gráfico do ln da intensidade da emissão em função do tempo. ....	132
<b>Figura 56</b> - Curvas de decaimento do estado emissor $^5D_0$ do íon $Eu^{3+}$ excitado em 275 (preto), 330 (vermelho) e 394 nm (verde) para as amostras de $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$ : produzida em 1200 °C com emissão centrada em <b>(a)</b> 616,5 nm e <b>(b)</b> 609,5 nm e obtida em 1220 °C centrada em <b>(c)</b> 616,5 nm e <b>(d)</b> 609,5 nm. Em destaque estão os respectivos gráficos de ln(intensidade) em função do tempo. ....	134
<b>Figura 57</b> - Curvas de decaimento do estado emissor $^5D_0$ do íon $Eu^{3+}$ excitado em 275 (preto), 330 (vermelho) e 394 nm (verde) para as amostras de $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$ triclínicas produzidas em <b>(a)</b> 1240 °C e em <b>(b)</b> 1300 °C com emissão centrada em 609,5 nm. Em destaque estão os respectivos gráficos de ln(intensidade) em função do tempo. ....	135
<b>Figura 58</b> – Espectros de emissão resolvida no tempo para as amostras de $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$ <b>(a)</b> tetragonal 1100 e <b>(b)</b> triclínica 1240 excitadas em 275 nm na faixa de 405 a 720 nm.....	136

<b>Figura 59</b> - Padrões de DRX das amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ <b>(a)</b> $x = 0,01$ e $1,60$ <b>(b)</b> $x = 1,60$ e $1,99$ sintetizadas pelo método de síntese no estado sólido a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ com as fichas de referência de das fases triclinicas ( $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ e $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ - vermelhas) e tetragonal ( $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ - azul). As setas em azul indicam o surgimento de planos da fase tetragonal.....	138
<b>Figura 60</b> – Zoom dos Espectros Raman das amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ <b>(a)</b> $x = 0,01$ e $1,60$ <b>(b)</b> $x = 1,60$ e $1,99$ na região de $800$ a $880\text{ cm}^{-1}$ evidenciando o deslocamento da banda principal. ....	140
<b>Figura 61</b> - Espectro Raman das amostras $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (vermelho); $\text{Eu}_{1,60}\text{Gd}_{0,40}\text{Ge}_2\text{O}_7$ (verde), $\text{Eu}_{1,00}\text{Gd}_{1,00}\text{Ge}_2\text{O}_7$ (azul), $\text{Eu}_{0,40}\text{Gd}_{1,60}\text{Ge}_2\text{O}_7$ (rosa) e $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (preto) produzidos via síntese em estado sólido, com os modos identificados e numerados com em quatro diferentes regiões <b>(a)</b> $40$ a $140\text{ cm}^{-1}$ ; <b>(b)</b> $140$ a $285\text{ cm}^{-1}$ ; <b>(c)</b> $280$ a $640\text{ cm}^{-1}$ ; <b>(d)</b> $640$ a $880\text{ cm}^{-1}$ . ....	142
<b>Figura 62</b> - Espectro de reflectância difusa para as amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ ( $x = 0,01; 0,40; 1,00; 1,20; 1,60; 1,80; 1,90; 1,96; 1,99$ ) na faixa de $200$ a $600\text{ nm}$ com as transições intraconfiguracionais $f \rightarrow f$ do $\text{Eu}^{3+}$ (preto) e $\text{Gd}^{3+}$ (vermelho) identificadas. ....	143
<b>Figura 63</b> – <b>(a)</b> Absorbância de Kubelka-Munk ( $F(R)$ ) em função do comprimento de onda evidenciando o desaparecimento da CTB $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ e <b>(b)</b> Curvas da Função Kubelka-Munk em função da energia. para os materiais $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ ( $x = 0 - 2,00$ ). ....	144
<b>Figura 64</b> – Valores de <i>band gap</i> obtidos para as amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ através dos procedimentos: Kubelka Munk; e a Lei de Vegard considerando o intervalo de $0,8 \leq x \leq 1,60$ . ....	147
<b>Figura 65</b> - Espectros de excitação na região de $250$ a $550\text{ nm}$ para as amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ <b>(a)</b> $x = 0,01; 0,40; 1,00; 1,20; 1,60; 1,80; 1,90$ e <b>(b)</b> $x = 1,90; 1,96; 1,98; 1,99$ , monitoradas na emissão do $\text{Eu}^{3+} \text{ } ^5\text{D}_0 \rightarrow \text{ } ^7\text{F}_2$ ( $610$ ou $617\text{ nm}$ ) com as respectivas transições eletrônicas originadas a partir do estado fundamental do $\text{Eu}^{3+}$ ( $^7\text{F}_0$ ) e do $\text{Gd}^{3+}$ ( $^8\text{S}_{7/2}$ ) identificadas em vermelho e preto, respectivamente . ...	149
<b>Figura 66</b> – Espectro de emissão para as amostras de <b>(a)</b> $\text{Eu}_{1,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Ge}_2\text{O}_7$ triclinica e <b>(b)</b> $\text{Eu}_{0,01}\text{Gd}_{1,99}\text{Ge}_2\text{O}_7$ mistura triclinica e tetragonal, na região de $560$ a $720\text{ nm}$ excitadas em $230$ ( $\circ$ ), $260$ ( $\square$ ), $275$ ( $\triangle$ ) e $394\text{ nm}$ ( $\diamond$ ). (c) Coordenadas de cor para as emissões, símbolos azuis relacionados à amostra de $\text{Eu}_{1,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Ge}_2\text{O}_7$ pretos à $\text{Eu}_{0,01}\text{Gd}_{1,99}\text{Ge}_2\text{O}_7$ . ....	151
<b>Figura 67</b> – Espectros de emissão para as amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ ( $x = 1,20$ a $1,99$ ) nas regiões de <b>(a)</b> $405$ a $570\text{ nm}$ e <b>(b)</b> $560$ a $720\text{ nm}$ excitadas em $230\text{ nm}$ . ....	153
<b>Figura 68</b> – Medidas de decaimento do estado emissor $^5\text{D}_0$ para as amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ excitadas em <b>(a)</b> $260$ <b>(b)</b> $275$ e <b>(c)</b> $394\text{ nm}$ . Em destaque as curvas após aplicação da função logarítmica. ....	155
<b>Figura 69</b> – Tendência dos tempos de vida ( $\tau_{1/e}$ ) de emissão para as amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ nas excitações em $260$ , $275$ e $394\text{ nm}$ . Os valores do $\tau_{1/e}$ estão em ms. ....	156
<b>Figura 70</b> - <b>(a)</b> Resultados de DRX e fichas ICDD e <b>(b)</b> espectros Raman para os materiais dopados obtidos via síntese em sal fundido. ....	158

<b>Figura 71</b> - Espectro de excitação na região de 250 a 550 nm para a amostra de $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ com emissão centrada em $\lambda_{\text{em}} = 610,5$ nm com as respectivas transições identificadas para os dois lantanídeos. Em destaque a região entre 350 e 500 nm para melhor identificação das bandas.....	159
<b>Figura 72</b> - (a) Espectro de emissão na região de 405 a 800 nm para a amostra de $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ com excitação em 260 nm, as emissões identificadas do $\text{Pr}^{3+}$ (preto) e do $\text{Eu}^{3+}$ (vermelho) (b) Zoom do diagrama de cromaticidade 1931 CIE para a amostra de $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ excitada em 260 nm (●). ...	160
<b>Figura 73</b> - (a) Espectros de emissão na região de 405 a 720 nm para a amostra de $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ com excitação em 275 e 394 nm, (b) Zoom do diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ excitada em 275 nm (●) e 394 nm (■). .....	162
<b>Figura 74</b> – (a) Espectros de excitação na região de 250 a 500 nm para a amostra de $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ com emissão centrada em $\lambda_{\text{em}} = 617$ nm com as respectivas transições identificadas para os dois lantanídeos. (b) Zoom da região entre 300 e 500 nm para melhor identificação das transições observadas. ....	164
<b>Figura 75</b> - (a) Espectros de emissão na região de 405 a 720 nm para a amostra de $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ com excitação em 271 e 302 nm, (b) Zoom do diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ excitada em 271 nm (●) e 302 nm (■).....	165
<b>Figura 76</b> – (a) Espectros de emissão por conversão ascendente na região de 405 a 850 nm para a amostra de $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ com excitação utilizando um laser de 980 nm em diferentes potências. (b) Zoom da região de 455 a 580 nm evidenciando o aumento da intensidade relativa da emissão do $\text{Tm}^{3+}$ em comparação a do $\text{Er}^{3+}$ . .....	167
<b>Figura 77</b> - Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ excitada em 980 nm utilizando diferentes potências. À direita o zoom da região do diagrama contendo a localização das emissões. ....	169
<b>Figura 78</b> - Gráfico do $\log(I)$ em função do $\log(P)$ para a amostra de $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ para as emissões nas regiões do vermelho, verde e azul indicados por pontos das respectivas cores.....	170
<b>Figura 79</b> - Mecanismos de conversão ascendente de energia (a) Absorção em dois passos com as emissões do $\text{Er}^{3+}$ e do $\text{Tm}^{3+}$ , sendo que para o $\text{Er}^{3+}$ a excitação pode acontecer através dos seus próprios níveis de energia ou por transferência de energia do $\text{Yb}^{3+}$ , já na excitação do $\text{Tm}^{3+}$ há a transferência de energia do $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}$ . (b) Emissão no vermelho para $n = 1,5$ envolvendo a relaxação cruzada de dois íons $\text{Er}^{3+}$ , nesse caso a representação da excitação do íon $\text{Er}^{3+}$ A é através da transferência de energia oriunda do $\text{Yb}^{3+252-254,284,285}$ . .....	172

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Parâmetros de rede, ângulos, volumes da célula unitária para os $Ln_2Ge_2O_7$ preparados via síntese em sal fundido. Dados das respectivas fichas são apresentados para comparação. Para as amostras triclinicas (La-Eu) foi utilizado $Z = 2$ , para as tetragonais $Z = 4$ . ....	46
<b>Tabela 2</b> – Análise de fator de grupo para os compostos $Ln_2Ge_2O_7$ pertencentes aos grupos de espaço triclinico e tetragonal indicados. ....	57
<b>Tabela 3</b> - Comparação das temperaturas de Curie-Weiss obtidas pelo ajuste linear da $\chi^{-1}$ em altas temperaturas e o valor experimental da magnetização na saturação. Valores de $\mu_{\text{eff}}$ também são reportados da literatura. ....	103
<b>Tabela 4</b> - Modos Raman observados nos polimorfos de $Gd_2Ge_2O_7$ tetragonal e triclinico. Números de onda estão em $\text{cm}^{-1}$ . ....	112
<b>Tabela 5</b> – Coordenadas de cor para as emissões das amostras de $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$ produzidas nas temperaturas de 1100 a 1300 °C excitadas em 275 e 394 nm. ....	130
<b>Tabela 6</b> – Relação da composição da solução sólida e a respectiva posição da banda mais intensa observada no espectro Raman. ....	141
<b>Tabela 7</b> – Valores dos <i>band gaps</i> encontrados para as soluções sólidas $Eu_{2-x}Gd_xGe_2O_7$ determinados pelo método de Kubelka-Munk e aplicação da lei de Vegard. Valores das CTB para as amostras. ....	148
<b>Tabela 8</b> – Coordenadas (x,y) e pureza de cor (P) para as emissões por conversão descendentes das amostras de $Eu_{1,99}Gd_{0,01}Ge_2O_7$ e $Eu_{0,01}Gd_{1,99}Ge_2O_7$ excitadas em 230, 260, 275 e 394 nm. ....	152
<b>Tabela 9</b> – Tempos de vida ( $\tau_{1/e}$ ) calculados a partir das curvas de decaimento do estado emissor $^5D_0$ para as amostras de $Eu_{2-x}Gd_xGe_2O_7$ nas excitações em 260, 275 e 394 nm. Os valores do $\tau_{1/e}$ estão em ms. ....	156
<b>Tabela 10</b> – Coordenadas de cor para as emissões por conversão ascendente da amostra de $Yb_2Ge_2O_7:Er^{3+},Tm^{3+}$ excitada com laser de 980 nm em diferentes potências. ....	169

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
2.1.	Objetivo geral .....	19
2.2.	Objetivos específicos .....	19
<b>3.</b>	<b>ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>20</b>
3.1.	Classe dos pirocompostos .....	20
3.2.	Pirogermanatos de lantanídeos ( $Ln_2Ge_2O_7$ ).....	22
3.3.	Propriedades ópticas dos lantanídeos.....	27
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>34</b>
4.1.	Síntese e processamento dos pirogermanatos.....	34
4.2.	Caracterização dos materiais .....	35
4.2.1.	Difração de raios X (DRX) .....	35
4.2.2.	Geração de segundo harmônico (GSH).....	36
4.2.3.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	36
4.2.4.	Espectroscopia vibracional Raman .....	38
4.2.5.	Espectroscopia por reflectância difusa (DRS).....	39
4.2.6.	Espectroscopia de fotoluminescência de emissão (PL) e de excitação (PLE) .....	41
4.2.7.	Medidas de susceptibilidade magnética e magnetização.....	42
4.2.8.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	42
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>44</b>
<b>5.1.</b>	<b><math>Ln_2Ge_2O_7</math> obtidos via síntese em sal fundido</b> .....	<b>44</b>
5.1.1.	Caracterização estrutural.....	44
5.1.2.	Ratificação da estrutura triclinica <i>PI</i> .....	48
5.1.3.	Correlação estrutural e morfológica.....	49
5.1.4.	Características óptico-vibracionais .....	54
5.1.5.	Propriedades ópticas: reflectância difusa .....	61

5.1.6.	Luminescência dos compostos autoativados .....	78
5.1.7.	Propriedades magnéticas .....	101
5.1.8.	Análise térmica.....	104
<b>5.2.</b>	<b><i>Ln</i><sub>2</sub><b>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> preparados via síntese no estado sólido</b>.....</b>	<b>106</b>
5.2.1.	Influência da temperatura na síntese dos materiais .....	106
5.2.2.	Investigação da transformação polimórfica do Gd <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	107
5.2.2.1.	<i>Características estruturais, vibracionais e ópticas</i> .....	107
5.2.2.2.	<i>Polimorfos de Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dopados com Eu<sup>3+</sup></i> .....	115
5.2.3.	Soluções sólidas: Eu <sub>2-x</sub> Gd <sub>x</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	137
<b>5.3.</b>	<b>Propriedades luminescentes de <i>Ln</i><sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dopados com outros íons <i>Ln</i><sup>3+</sup></b> .....	<b>158</b>
5.3.1.	Pr <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	159
5.3.2.	Gd <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	161
5.3.3.	Tb <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	163
5.3.4.	Yb <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Er <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup> .....	167
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>173</b>
	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	<b>176</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>177</b>
	<b>ANEXOS</b> .....	<b>184</b>
	<b>Artigos publicados</b> .....	<b>184</b>
	<b>Material complementar</b> .....	<b>185</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos têm em sua estrutura elementos metálicos e não metálicos, estão inclusos nessa classe os óxidos, carbetos, nitretos e outros vários compostos que possuem ligações iônicas. As cerâmicas vêm sendo protagonistas em pesquisas acadêmicas e em diversas áreas da indústria devido a extensa possibilidade de composição química que proporciona múltiplas aplicações. As propriedades de cerâmicas de diferentes composições químicas são amplamente investigadas, na maioria das vezes, buscando a associação entre o método de produção, às suas características. Assim, ter domínio das rotas de síntese específicas e conhecer bem as propriedades dos compostos são passos iniciais e importantes na busca pelo desenvolvimento de materiais com aplicações tecnológicas e inovadoras<sup>1,2</sup>.

Os germanatos são materiais cerâmicos de estrutura composta por um ânion cujo átomo central é o Ge ligado a átomos de O, um exemplo desse conjunto são as cerâmicas vítreas de germânio<sup>3,4</sup>. Entretanto, neste trabalho o foco é compreender a síntese e as propriedades de germanatos do tipo  $Ln_2Ge_2O_7$  ( $Ln$  = lantanídeos = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), denominados pirogermanatos, materiais que existem em diversas estruturas cristalinas e com promissoras propriedades ópticas, vibracionais e magnéticas. Vale destacar que essas propriedades já foram investigadas para outros pirocompostos de terras raras ( $TR = Ln, Y, Sc$ ) do tipo  $TR_2X_2O_7$  ( $X = Ti, Zr, Hf, Si, Sn$ )<sup>5-18</sup>.

A partir dos resultados da investigação de propriedades de compostos semelhantes e o restrito número de trabalhos de pirogermanatos não cúbicos, a compreensão dessas mesmas propriedades para os  $Ln_2Ge_2O_7$  se torna promissora, sendo primordial a verificação das propriedades estruturais e vibracionais, incluindo possíveis transformações polimórficas. Dessa forma, tendo como base a literatura conhecida, as oportunidades de se preencher as lacunas e resolver as controvérsias existentes sobre as propriedades dos compostos da série  $Ln_2Ge_2O_7$ , este trabalho tem como meta a síntese, a investigação estrutural, e o estudo das propriedades vibracionais e ópticas dos pirogermanatos contendo lantanídeos em sua composição. Além disso, neste trabalho, foi escolhido para o preparo das amostras o método de síntese em sal fundido em temperaturas menores que as usuais, apresentando, assim, uma rota alternativa à reação no estado sólido, também utilizada, sendo essa última rota a mais empregada na síntese de pirogermanatos de lantanídeos triclinicos e tetragonais.

Inicialmente, para contextualizar, é apresentado um breve estudo de caso da evolução das pesquisas envolvendo pirocompostos em geral, evoluindo para o estudo da classe dos

pirogermanatos de estrutura cúbica até os pirogermanatos não cúbicos. Na sequência, são apresentados conceitos dos íons lantanídeos e suas propriedades luminescentes. Em seguida, serão explicitados os objetivos gerais e específicos do trabalho. No capítulo seguinte, os materiais e métodos utilizados na preparação dos compostos são exibidos, bem como as técnicas de caracterização utilizadas e seus respectivos princípios básicos. Na sequência, os resultados obtidos são apresentados e discutidos, sendo que a sua maioria já foi publicada recentemente em periódicos conceituados e de relevante fator de impacto<sup>19-22</sup>.

A investigação estrutural e morfológica de toda a série através das técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão é apresentada, confirmando o alto grau de pureza das amostras. Destaca-se também o estudo experimental por espectroscopia vibracional Raman entre 40 e 900  $\text{cm}^{-1}$  para toda a série de compostos, até então não reportada na literatura, sendo obtidos resultados muito coerentes com trabalhos que investigaram compostos semelhantes<sup>23,24</sup>. Outra contribuição deste trabalho é a discussão das propriedades magnéticas para alguns dos pirogermanatos ( $L_n = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ), em colaboração com pesquisadores franceses, que ratificaram a relevância desse conjunto. De maneira inédita, é também exibida a investigação das propriedades ópticas por espectroscopia por reflectância difusa, cujos resultados ampliaram os conhecimentos ópticos envolvendo os íons lantanídeos como constituintes de matrizes de germanatos<sup>25-27</sup>. Esses resultados foram de extrema importância para a investigação das propriedades fotoluminescentes dos pirogermanatos, cujos dados são exibidos de maneira preliminar, mas com um promissor potencial para o desenvolvimento de dispositivos luminescentes. Além desse conjunto de resultados, foram realizados estudos investigando o já conhecido polimorfismo do  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (tetragonal  $\rightarrow$  triclínico)<sup>28,29</sup> de forma detalhada sob o ponto de vista estrutural, vibracional e óptico. Também são apresentados resultados da investigação do efeito da substituição do íon lantanídeo em diversas propriedades das soluções sólidas do tipo  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,01$  a  $1,99$ ).

Ao final da apresentação dos resultados, o principal intuito é proporcionar um melhor entendimento a respeito da correlação das propriedades investigadas. Dessa maneira, mesmo sabendo que ainda há bastante trabalho pela frente, acredita-se que o presente trabalho seja uma importante contribuição para o desenvolvimento de dispositivos tecnológicos e inovadores.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1.Objetivo geral**

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar pirogermanatos de lantanídeos contendo um ou mais lantanídeos em sua composição química, bem como investigar sua influência nas propriedades estruturais, vibracionais, magnéticas e ópticas das cerâmicas produzidas.

### **2.2.Objetivos específicos**

- ✓ Sintetizar pelo método dos sais fundidos os pirogermanatos de lantanídeos. Nesse aspecto, pretende-se avaliar os parâmetros de síntese e investigação de metodologias alternativas para obtenção de fases cristalinas puras;
- ✓ Avaliar as propriedades estruturais e morfológicas dos materiais obtidos em função dos parâmetros de síntese;
- ✓ Analisar as transformações polimórficas em função da temperatura;
- ✓ Investigar o efeito da substituição química nas propriedades estruturais, vibracionais e ópticas;
- ✓ Caracterizar as propriedades luminescentes dos materiais autoativados, soluções sólidas e compostos dopados com outros íons lantanídeos.

### 3. ESTADO DA ARTE

#### 3.1. Classe dos pirocompostos

Materiais cerâmicos de fórmula geral  $M_a(X_2O_7)_b$  ( $M$  = cátion metálico;  $X$  = As, Be, Cr, Ge, P, S, Se, Si e V) são denominados desde o fim da década de 1970 por pirocompostos e possuem uma extensa variedade de composições e estruturas cristalinas, o ânion  $X_2O_7^{n-}$ , também chamado de piroânion, pode receber uma ampla variedade de elementos químicos<sup>30</sup>. Em teoria, para se formar um  $X_2O_7^{n-}$ , o átomo  $X$  deve ser capaz de se coordenar com os átomos de oxigênio formando um tetraedro. Além disso, segundo Clark e Morley<sup>30</sup>, a razão entre os raios iônicos do  $X^{n+}$  e do  $O^{2-}$  ( $rX^{n+}/rO^{2-}$ ) deve ser menor que 0,414. Assim, sendo o  $rO^{2-} = 135$  pm, o  $rX^{n+}$  pode ser no máximo 55 pm. Dos  $X_2O_7^{n-}$  conhecidos, o menor raio de  $X^{n+}$  é do  $S^{6+}$  ( $r = 12$  pm) e o maior é o do  $Ge^{4+}$  ( $r = 40$  pm). Em se tratando do cátion  $M$ , teoricamente, a única restrição é que seu raio não seja menor que o raio iônico do átomo  $X$ <sup>30</sup>.

No amplo conjunto dos pirocompostos, existem os que possuem a estrutura tipo *thortveitita*, nome cuja origem mineral se deve ao pirossilicato de composição  $(Sc,Y)_2Si_2O_7$ . Inicialmente, acreditava-se que todos os pirossilicatos e os pirogermanatos eram do tipo *thortveitita*, ou seja, monoclinicos, como o  $Eu_2Si_2O_7$  e  $Sc_2Ge_2O_7$ , mas estudos mostraram que com a mudança dos cátions  $M$  ou  $X$ , pode-se obter variadas estruturas cristalinas<sup>23,30</sup>.

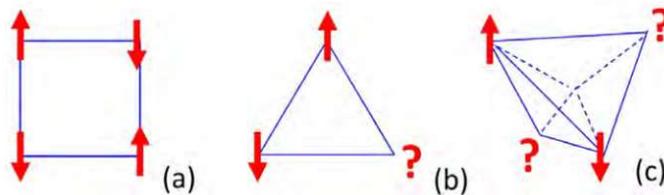
Diante das diversas possibilidades de composição química, materiais de estrutura do tipo  $Ln_2X_2O_7$  ( $X$  = Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn) vêm sendo alvos de pesquisas desde meados do século XX<sup>31,32</sup>. Recentemente, estudos desses materiais evidenciam suas propriedades luminescentes<sup>6,15,16,33-37</sup> e magnéticas<sup>38-42</sup>, principalmente de  $Ln_2X_2O_7$  em sua fase cúbica ( $Fd\bar{3}m$ , #227), também chamada de pirocloro, produzida em temperaturas e pressões elevadas<sup>12,13,43-47</sup>. Sabendo da importância magnética desses compostos, em 2010, Gardner e colaboradores<sup>38</sup> realizaram um trabalho de revisão desse conjunto, enumerando a variedade de composições químicas para esse grupo.

Em particular, os pirogermanatos contendo terras raras vêm despertando interesse devido a suas propriedades físicas e químicas, que possibilitam a sua utilização como geradores quânticos, conversores ópticos, cintiladores e materiais luminescentes<sup>48</sup>. Os pirogermanatos, cuja estrutura é cúbica (pirocloro), vêm sendo estudados recentemente com bastante ênfase nas suas características magnéticas. Alguns trabalhos reportaram que a atividade óptica e as propriedades magnéticas desses materiais proporcionaram um conjunto de diversificados

estados magnéticos em baixas temperaturas que dependem do tipo de estrutura dos materiais<sup>38,48</sup>.

Um dos estados observados é o comportamento “*spin ice*”, que possuem como “*excitações emergentes*” no sistema partículas que se assemelham a um monopolo magnético denominada *quasi-partícula*. Essa partícula fundamental é hipotética e se comporta como um íon de um único polo, ou seja, o monopolo magnético possuiria carga magnética isolada<sup>49</sup>. Trabalhos reportando as propriedades magnéticas desse conjunto de amostras cúbicas foram publicados, com o intuito de entender o comportamento magnético e de “*spin ice*” desses materiais, resultante do fenômeno conhecido como frustração geométrica<sup>39,41,46,50-57</sup>.

Quando a geometria de rede é responsável pela incapacidade do sistema de minimizar de forma simultânea todas as interações por pares, trata-se de um fenômeno chamado frustração geométrica. Para exemplificar, é preciso considerar spins do tipo Ising (orientação somente na mesma direção) sujeitos a interação antiferromagnética (nessa situação os spins preferem se alinhar uns aos outros de modo antiparalelo)<sup>49,58-60</sup>. Para exemplificar a frustração geométrica, os spins são arranjados em três diferentes geometrias quadrada, triangular e tetraédrica conforme o esquema apresentado na Figura 1.



**Figura 1** - Esquema de redes com geometrias (a) quadrada, (b) triangular e (c) tetraédrica, nas quais são dispostos spin tipo Ising, acoplados antiferromagneticamente<sup>49</sup>.

Ao analisar a Figura 1, percebe-se que apenas no quadrado é possível posicionar os spins e satisfazer simultaneamente as interações entre os pares, ou seja, orientação na mesma direção (tipo Ising) porém em sentidos opostos (antiferromagnético). Ao contrário do que se pode observar nas outras duas geometrias: no triângulo há uma interação frustrada, pois, há um spin na mesma direção dos outros dois, porém em qualquer sentido, não iria satisfazer simultaneamente as duas condições; já no tetraedro, em pelo menos duas posições haverá o fenômeno de frustração geométrica.

Como mencionado anteriormente, essa combinação de fatores estruturais e magnéticos foram observadas majoritariamente em  $Ln_2Ge_2O_7$  cúbicos, entretanto, em 2008, Morosan e colaboradores<sup>58,59</sup> estudaram as propriedades magnéticas e termodinâmicas dos amostras de

$\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  de estrutura tetragonal, e seus resultados indicaram que essas fases também apresentavam características semelhantes às composições análogas de estruturas pirocloro. Tal fato foi confirmado pelo recente trabalho de Taddei e colaboradores<sup>60</sup> onde observaram um comportamento do tipo Ising na estrutura do  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  semelhante ao já observado em compostos polimorfos do tipo pirocloro. Esses estudos indicam um possível comportamento “*spin ice*” das fases tetragonais, até então dado como intrínseco somente os compostos de estrutura pirocloro. Dessa maneira, surge a oportunidade de se conhecer ainda mais os demais polimorfos dos pirogermanatos de lantanídeos ( $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ), cujos principais trabalhos já reportados na literatura serão apresentados no próximo tópico.

### 3.2. Pirogermanatos de lantanídeos ( $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ )

De acordo com a IUPAC, as chamadas terras raras (*TR*) são todos os elementos químicos de número atômico entre 57 e 71 (do Lantânio ao Lutécio), chamados de lantanídeos, além do Escândio ( $Z=21$ ) e do Ítrio ( $Z=39$ ). Esses elementos podem ser encontrados na natureza no estado de oxidação trivalente, na forma de óxidos do tipo  $\text{TR}_2\text{O}_3$ , porém, alguns lantanídeos podem existir também em outro estado de oxidação como:  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Yb}^{2+}$ . Entre os íons trivalentes, os mais estáveis são o  $\text{La}^{3+}$ , pois apresenta a configuração eletrônica do Xe, em seguida o  $\text{Gd}^{3+}$  cuja estrutura apresenta orbitais 4f parcialmente preenchidos ( $4f^7$ ) e o  $\text{Lu}^{3+}$  que possui todos os orbitais totalmente preenchidos<sup>61-63</sup>.

Aqueles cátions de terras raras que não apresentam elétrons 4f ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$ ) e o  $\text{Lu}^{3+}$  ( $4f^{14}$ ) não possuem níveis de energia eletrônicos que possam induzir os processos de excitação e de emissão de luminescência. Por outro lado, todos os cátions do  $\text{Ce}^{3+}$  ao  $\text{Yb}^{3+}$  possuem orbitais 4f parcialmente preenchidos e assim apresentam níveis de energia característicos de cada um exibindo, assim, propriedades luminescentes nas regiões do ultravioleta (UV), visível e infravermelho próximo (IV). Muitos desses íons são usados como emissores, principalmente substituindo os íons  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$  em várias matrizes<sup>62</sup>.

Os trabalhos com  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  de estrutura tetragonal de Smolim ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ )<sup>64</sup> e Wanklyn ( $\text{Ln} = \text{Tb-Lu}$ )<sup>65</sup> são considerados os pioneiros em relação a síntese desses compostos. Em 1973, Wanklyn utilizou a metodologia de síntese em sal fundido utilizando  $\text{PbF}_2$  como fluxo em temperaturas na faixa de 1200 °C<sup>65</sup>. Ainda na década de 1970, cristais de  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foram estudados por Jouhet-Vetter e Queyroux<sup>66</sup>, que relataram a existência desses materiais em três diferentes grupos estruturais; ou seja, comprovaram o fenômeno de

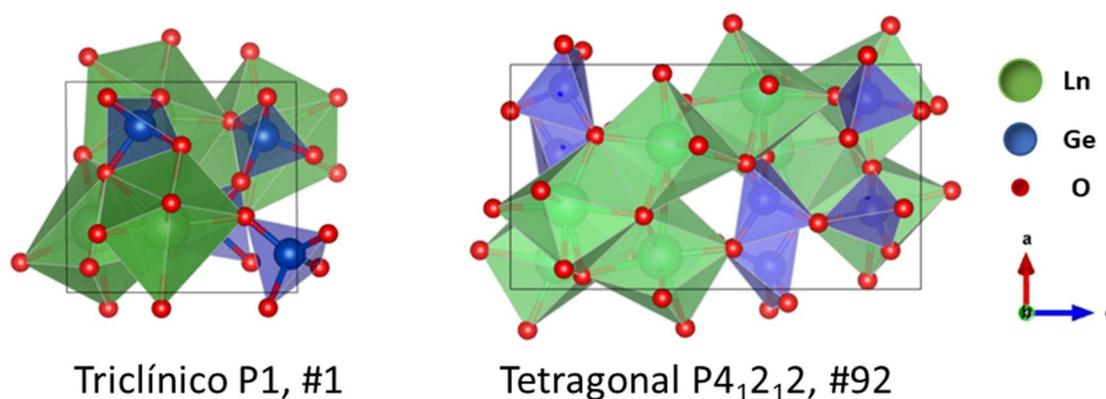
polimorfismo para o conjunto dos pirogermanatos. A partir de então, vários trabalhos reportaram o polimorfismo presente nas diversas composições, como Bocquillon e Padiou<sup>67</sup>, que obtiveram o composto  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com estrutura triclínica e hexagonal ( $P6/mmm$ ), sendo a estrutura determinada pelas condições experimentais de síntese. Além desses, foram reportados estudos onde foram caracterizadas as estruturas de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (ambos triclínicos)<sup>28,29,68</sup>,  $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Lu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (todos com estrutura tetragonal)<sup>69-72</sup>.

Em 1987, Becker e Felsche<sup>73</sup> publicaram um estudo de  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  onde observaram que composições com La-Sm possuíam a estrutura triclínica; já os compostos contendo Eu-Lu eram tetragonais. Além disso, esses autores verificaram o polimorfismo dos compostos de Sm (triclínico e hexagonal), Eu (triclínico e tetragonal) e Gd (triclínico, hexagonal e tetragonal), sendo que algumas dessas estruturas foram observadas como transições de fase reversíveis<sup>73</sup>. Pouco tempo depois, Jouhet-Vetter e Queryroux<sup>74</sup> revisaram as estruturas conhecidas até então: uma única estrutura tetragonal,  $P4_12_12$  (#92), e as triclínicas,  $P1$  (#1) e  $P\bar{1}$  (#2), existentes. Além disso, caracterizaram o  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  de estrutura triclínica  $P1$ , cujo valor de um dos ângulos da célula unitária é na faixa de  $115^\circ$ , muito maior que os ângulos das células dos outros  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

Em termos estruturais, os trabalhos de Becker e Felsche<sup>73</sup> e Jouhet-Vetter e Queryroux<sup>66,68,74</sup> são considerados as principais referências. Segundo esses autores, os  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  triclínicos  $P1$  são produzidos a partir de cátions de lantanídeos maiores com três diferentes números de coordenação com os átomos de oxigênio: um cátion  $\text{Ln}$  com coordenação 7 ( $\text{Ln}2$ ), dois cátions  $\text{Ln}$  com coordenação 8 ( $\text{Ln}1$  e  $\text{Ln}4$ ) e um terceiro cátion  $\text{Ln}$  com coordenação 9 ( $\text{Ln}3$ ). Além disso, na estrutura desses compostos há misturas de ânions  $[\text{GeO}_4]^{4-}$  (formado por um átomo de Ge) e  $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$  (composto por três átomos de Ge) que proporcionam um empacotamento mais denso em comparação aos grupos regulares de diortogermanatos  $[\text{Ge}_2\text{O}_7]^{6-}$ <sup>73,74</sup>. No caso dos compostos triclínicos  $P\bar{1}$ , existem doze diferentes cátions de  $\text{Ln}^{3+}$ , sendo que dois possuem coordenação 7 ( $\text{Ln}2$  e  $\text{Ln}11$ ) e os outros dez se coordenam com 8 átomos de oxigênio. Nessa estrutura existem também doze átomos de Ge que se coordenam somente em tetraedros ( $\text{GeO}_4$ )<sup>68</sup>. Essa combinação de ânions germanatos é o principal fator que diferencia as quatro diferentes estruturas dos polimorfos de pirogermanatos dos lantanídeos de maior raio reportados até então<sup>74</sup>.

Já os compostos tetragonais, de acordo com Morosan e colaboradores<sup>58,59</sup> e Taddei e colaboradores<sup>60</sup>, apresentam posições gerais cristalográficas independentes para  $\text{Ln}$  e Ge e

quatro sítios independentes para os átomos de O, três deles sem restrições nas posições gerais  $x,y,z$ . Consequentemente, os cátions  $Ln$  são coordenados por sete átomos de oxigênio (diferente dos triclinicos cuja coordenação do  $Ln$  é tripla), formando uma estrutura bipirâmide pentagonal distorcida. Devido à baixa simetria dos sítios dos átomos de O, a ligação  $Ln-O$  na estrutura  $LnO_7$  varia sensivelmente à medida que se varia o lantanídeo. As bipirâmides pentagonais compartilham arestas formando uma hélice contínua na direção de  $c$ . Por outro lado, os átomos de Ge são tetraedricamente coordenados com os átomos de O formando tetraedros com vértices compartilhados, ou seja, os ânions germanatos nesse caso são somente unidades de  $[GeO_4]^{4-}$ . Para melhor entendimento das estruturas e para facilitar a comparação entre ambas, é exibido na Figura 2 um esquema das estruturas cristalinas triclínica e tetragonal.



**Figura 2** – Esquema das estruturas triclínica  $P1$  e tetragonal  $P4_12_12$  para compostos do tipo  $Ln_2Ge_2O_7$ .

Sobre as propriedades vibracionais dos  $Ln_2Ge_2O_7$ , pode-se destacar o trabalho de Saez-Puche e colaboradores<sup>23</sup>, no qual foram apresentados espectros Raman e de infravermelho do  $Y_2Ge_2O_7$ , um composto de estrutura tetragonal. Recentemente, não se tem visto trabalhos experimentais relacionados às propriedades vibracionais dos pirogermanatos, e essa ausência de informações, também citada por Saez-Puche e colaboradores<sup>23</sup>, é motivação para se realizar um estudo detalhado sobre esse assunto. Entretanto, muito recentemente Ryumshin e Chernyshev<sup>24</sup> reportaram cálculos teóricos dos modos ativos no Raman e no Infravermelho para a série de pirogermanatos tetragonais (Y, Tb-Lu) com foco no  $Er_2Ge_2O_7$ . Eles se basearam nos estudos de Saez-Puche e colaboradores<sup>23</sup> expandindo o que já se conhecia para essa série de compostos. Os trabalhos publicados por Hanuza e colaboradores<sup>75,76</sup> contendo estudos de espectroscopia Raman e infravermelho polarizado de alguns pirossilicatos ( $Si_2O_7^{6-}$ ) de metais

de transição e alcalinos terrosos de estrutura semelhantes aos pirogermanatos também trazem expectativas para a investigação óptico-vibracional dos  $Ln_2Ge_2O_7$ . Nesses trabalhos, eles investigaram transições de fase para alguns de seus materiais, apresentando, portanto, polimorfismo, característica presente também nos pirogermanatos de lantanídeos, sendo, portanto, uma ótima oportunidade de trabalho.

Hanuza e colaboradores<sup>75,76</sup> também buscaram entender a dependência da temperatura nas propriedades vibracionais de pirogermanatos do tipo  $M'_2M''Ge_2O_7$  ( $M' = Sr, Ba$ ;  $M'' = Mg, Zn$ ) de estrutura tetragonal. Para isso, os pesquisadores realizaram medidas de infravermelho e Raman polarizado e conseguiram observar uma quantidade de bandas próxima ao esperado pela teoria de grupos. Além disso, obtiveram espectros de infravermelho e Raman em diferentes temperaturas (290 K a 4,2 K), sendo que, nesse intervalo, não se observou transição de fase. Mesmo não tendo observado transição de fase para esse conjunto de pirogermanatos, a investigação de transformações polimórficas para os  $Ln_2Ge_2O_7$  e sua correlação com as propriedades vibracionais é uma oportunidade promissora, tendo em vista os resultados de Fleet e Liu<sup>77</sup>.

Esses pesquisadores obtiveram em alta pressão (10 GPa) uma estrutura nova, denominada *tipo L*, diferente das dez estruturas conhecidas para os compostos  $Ln_2Si_2O_7$ . Assim, estudos das propriedades vibracionais dos pirogermanatos de terras raras se mostram necessários, pois as diferentes vibrações referentes às interações envolvendo o cátion  $Ln^{3+}$  permite entender a organização dos átomos na estrutura como um todo. Dessa forma, tomando como referência esses trabalhos e o conhecimento de polimorfismo publicados por Bocquillon e colaboradores<sup>28,29,67</sup> surge a oportunidade de se investigar por completo e, sob muitos aspectos, de maneira inédita as propriedades vibracionais, de toda série de  $Ln_2Ge_2O_7$  de maneira detalhada, para proporcionar uma base sólida para realizar investigações variando a temperatura e pressão.

Em se tratando das propriedades ópticas, para os  $Ln_2Ge_2O_7$  existem poucos trabalhos reportados. Já foram reportados pirogermanatos do tipo  $InTbGe_2O_7$ <sup>78</sup> e  $InYGe_2O_7$  (dopado com diferentes quantidades molares de  $Eu^{3+}$ )<sup>37</sup> nos quais suas propriedades luminescentes foram investigadas. Juarez-Arellano e colaboradores<sup>78</sup>, em um estudo preliminar, excitaram o  $InTbGe_2O_7$  em um comprimento de onda de 376,5 nm em duas diferentes condições: temperatura ambiente e a 20 K. Na temperatura ambiente, os autores identificaram uma emissão na região de 550 nm; já em 20 K, foi possível observar quatro principais bandas de emissão (500, 551, 590 e 630 nm), identificando com mais precisão as transições eletrônicas referentes

a presença do íon  $Tb^{3+}$  na estrutura. Yang e colaboradores<sup>37</sup>, através dos estudos de fotoluminescência, puderam monitorar amostras de  $InYGe_2O_7:xEu^{3+}$  quando excitadas em 270 e 393 nm, avaliaram a influência o método de síntese e buscaram otimizar a melhor concentração do dopante. Os autores concluíram que a maior intensidade de emissão na região do vermelho (620 nm) foi obtida na composição com a dopagem de 50% em mol de  $Eu^{3+}$ , além disso o método convencional de síntese no estado sólido produziu amostras mais cristalinas em comparação ao método de síntese hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Mais recentemente, outro trabalho demonstrou o potencial luminescente das matrizes de pirogermanatos. Ye e colaboradores<sup>79</sup> investigaram composições de  $Gd_2Ge_2O_7:xDy^{3+}$  ( $x = 0.1$  a  $7.5$  %) de estrutura triclínica e conseguiram determinar emissões do azul ao vermelho relacionadas ao íon  $Dy^{3+}$ , sendo que ao variarem a temperatura a emissão na região do azul foi favorecida. Eles confirmaram a eficácia do íon  $Gd^{3+}$  em transferir energia para o íon lantanídeo emissor, confirmando o já observado por Bocquillon<sup>28,29</sup> em estudos preliminares de amostras de  $Gd_2Ge_2O_7$  e  $Gd_2Si_2O_7$  dopadas com  $Eu^{3+}$ . Esses trabalhos fornecem resultados que afirmam o potencial das matrizes pirogermanatos em dispositivos luminescentes, podendo ser alternativas aos materiais luminescentes com base em outros pirocompostos similares<sup>11,15,16,80-87</sup>.

Pode-se notar um recente aumento no interesse de estudos de pirogermanatos de lantanídeos devido ao surgimento de trabalhos contendo investigações inovadoras. Sendo que desses, além dos mencionados anteriormente do ponto de vista luminescente, vale destacar os trabalhos recentes de propriedades magnéticas de pirogermanatos de Morosan e colaboradores<sup>58,59</sup> e Taddei e colaboradores<sup>60</sup>. já mencionados, e também os estudos de Denisova e colaboradores<sup>88-96</sup>, nos quais são reportados estudos térmicos de  $Ln_2Ge_2O_7$  tanto triclínico quanto tetragonais, sendo a alta estabilidade térmica a principal conclusão desses trabalhos. A partir da correlação de todos os trabalhos mencionados, percebe-se que há um potencial interessante nesses materiais. Para propor as melhores aplicações, faz-se necessário o entendimento completo, começando desde a escolha da rota de síntese, passando pela estrutura cristalina até correlacionar com propriedades mais específicas como as ópticas. Tais propriedades ópticas estão intimamente relacionadas com os íons lantanídeos, e alguns tópicos relevantes desse assunto serão apresentados no item seguinte.

### 3.3. Propriedades ópticas dos lantanídeos

Quando íons lantanídeos são incorporados, em baixa concentração, a matrizes sólidas ou líquidas, eles se comportam como íons livres, com estrutura de níveis de energia que é pouco influenciada pelos átomos vizinhos<sup>97</sup>. Além dos níveis discretos da configuração  $4f^n$ , há bandas largas com mais alta energia presentes nesses íons. Essas bandas podem ser causadas por dois processos: excitação de um elétron  $4f$  para o nível mais externo  $5d$  dando origem às bandas  $4f^n-15d$ , e transferência de um dos elétrons dos ânions vizinhos para o íon terra rara, gerando uma banda de transferência de carga (CTB - *charge-transfer band*)<sup>25-27,98-103</sup>. Em ambos os casos, as bandas são influenciadas pelo campo ligante ao redor do íon<sup>103-106</sup>.

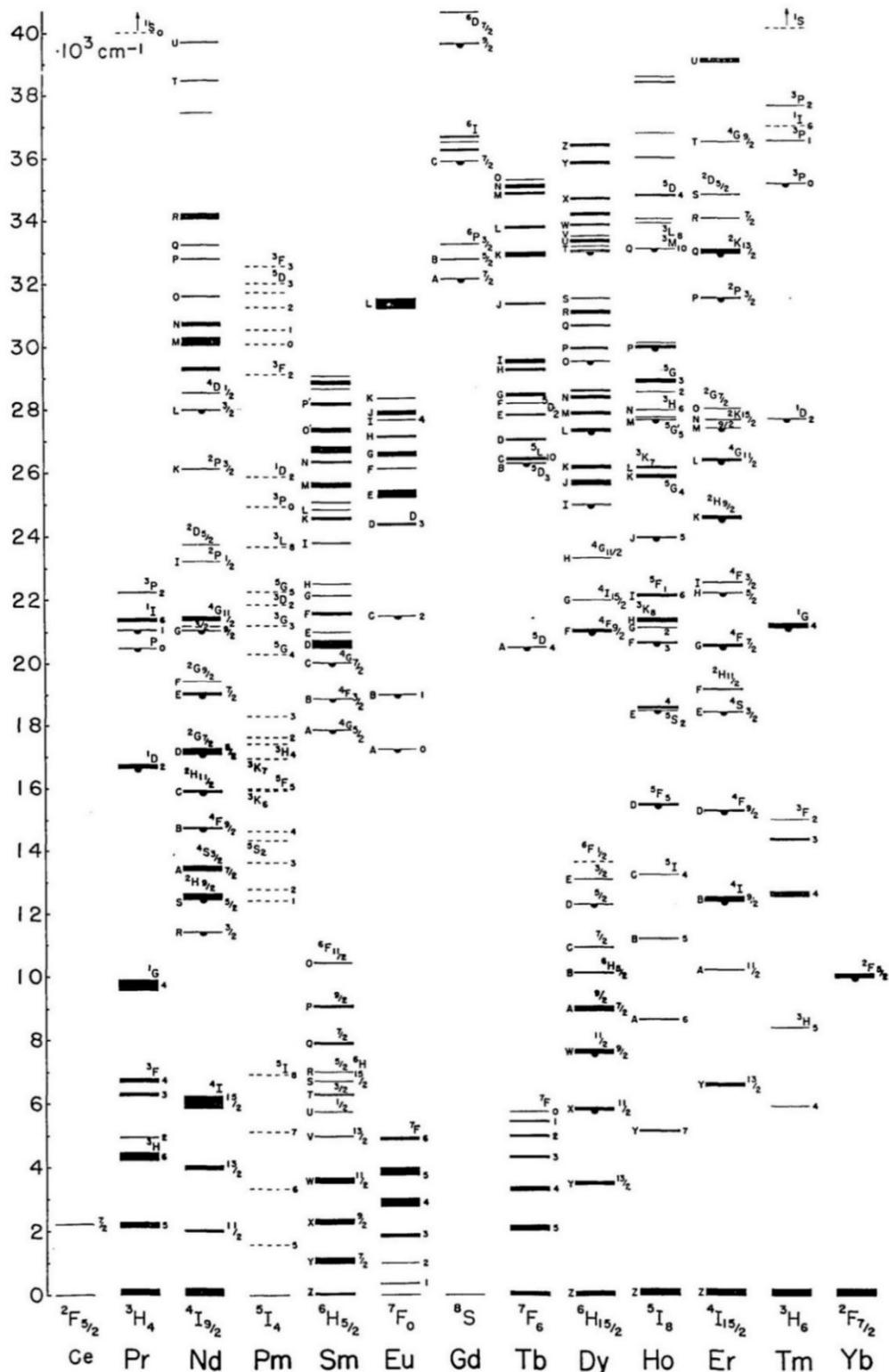
Para se entender as transições  $f \rightarrow f$ , é necessário conhecer os níveis eletrônicos de cada  $Ln^{3+}$ . O número quântico azimutal ( $l$ ) dos orbitais  $4f$  ( $l = 3$ ), dá origem a  $2l + 1$  orbitais, logo, totalizam-se sete orbitais que podem ter até dois elétrons ocupando cada um deles. No estado fundamental, os elétrons são distribuídos de forma a obter a máxima multiplicidade de spin ( $2S + 1$ ). Além disso, o momento angular de spin total ( $S$ ) se combina com o momento angular orbital ( $L$ ) para obter o momento angular total ( $J$ ), que pode variar entre  $L - S \leq J \leq L + S$ . No caso dos íons lantanídeos a determinação do estado  $J$  menos energético é feita da seguinte maneira: será  $J = L - S$ , quando o número de elétrons  $4f$  for menor que 7 ( $Ce^{3+}$  ao  $Eu^{3+}$ ), e  $J = L + S$  quando o número de elétrons  $4f$  for superior a 7 ( $Tb^{3+}$  ao  $Yb^{3+}$ ): Para se representar o  $L$  utiliza-se as letras S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, correspondendo a  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ , respectivamente. Assim, com os valores de  $L$ ,  $S$  e  $J$  pode-se criar a notação espectroscópica do tipo  $^{2S+1}L_J$ <sup>62,107</sup>.

De modo geral, pode-se determinar o valor de  $L$  da seguinte maneira: para cátions anteriores ao  $Gd^{3+}$ :  $L = (-1/2) \times (n \times (n-7))$ ; e para cátions após o  $Gd^{3+}$ :  $L = (-1/2) \times ((n-7) \times (n-14))$ ; sendo que  $n$  é o número de elétrons presentes no nível  $4f$  do  $Ln^{3+}$ . Por exemplo, para o  $Eu^{3+}$  ( $4f^6$ ) o valor de  $L = (-1/2) \times (6 \times (6-7)) = 3$ , representado pela letra F,  $S = 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3$  e  $J = L - S = 0$ , assim com os números L, S e J forma-se notação espectroscópica  $^{2S+1}L_J$ , que para o  $Eu^{3+}$ ,  $4f^6 = {}^7F_0$ <sup>108</sup>. A Figura 3 apresenta um quadro contendo um compilado das características eletrônicas e as respectivas notações espectroscópicas para os estados fundamentais dos cátions terras raras trivalentes.

Íon TR <sup>3+</sup>	Raio iônico (Å)	Elétrons 4f	S			L			J			Conf. Eletrônica níveis <sup>2S+1</sup> L <sub>J</sub>
			Σs	Σℓ	Σ(L+S)	Σs	Σℓ	Σ(L+S)	Σs	Σℓ	Σ(L+S)	
21 Sc <sup>3+</sup>	0.68		0	0	0	0	0	0	0	0	[Ar]3d <sup>0</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )	
39 Y <sup>3+</sup>	0.89		0	0	0	0	0	0	0	0	[Kr]4d <sup>0</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )	
57 La <sup>3+</sup>	1.03		0	0	0	0	0	0	0	0	[Xe]4f <sup>0</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )	
58 Ce <sup>3+</sup>	1.03	↑	1/2	3	5/2						[Xe]4f <sup>1</sup> ( <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> )	
59 Pr <sup>3+</sup>	1.01	↑↑	1	5	4						[Xe]4f <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> H <sub>4</sub> )	
60 Nd <sup>3+</sup>	0.99	↑↑↑	3/2	6	9/2						[Xe]4f <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> )	
61 Pm <sup>3+</sup>	0.98	↑↑↑↑	2	6	4						[Xe]4f <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> I <sub>4</sub> )	
62 Sm <sup>3+</sup>	0.96	↑↑↑↑↑	5/2	5	5/2						[Xe]4f <sup>5</sup> ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> )	
63 Eu <sup>3+</sup>	0.95	↑↑↑↑↑↑	3	3	0						[Xe]4f <sup>6</sup> ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> )	
64 Gd <sup>3+</sup>	0.94	↑↑↑↑↑↑↑	7/2	0	7/2						[Xe]4f <sup>7</sup> ( <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> )	
65 Tb <sup>3+</sup>	0.92	↑↓↑↑↑↑↑↑	3	3	6						[Xe]4f <sup>8</sup> ( <sup>7</sup> F <sub>6</sub> )	
66 Dy <sup>3+</sup>	0.91	↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑	5/2	5	15/2						[Xe]4f <sup>9</sup> ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> )	
67 Ho <sup>3+</sup>	0.89	↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑	2	6	8						[Xe]4f <sup>10</sup> ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> )	
68 Er <sup>3+</sup>	0.88	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑	3/2	6	15/2						[Xe]4f <sup>11</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )	
69 Tm <sup>3+</sup>	0.87	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑	1	5	6						[Xe]4f <sup>12</sup> ( <sup>3</sup> H <sub>6</sub> )	
70 Yb <sup>3+</sup>	0.86	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑	1/2	3	7/2						[Xe]4f <sup>13</sup> ( <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> )	
71 Lu <sup>3+</sup>	0.86	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	0	0	0						[Xe]4f <sup>14</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )	

**Figura 3** - Quadro contendo as configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes no estado fundamental, raio iônico, momento de spin ( $S$ ), momento angular orbital total ( $L$ ), momento angular total ( $J$ ) e níveis de energia  $^{2S+1}L_J$ <sup>62</sup>.

Após apresentado os estados fundamentais de cada cátion Ln<sup>3+</sup>, vale ressaltar a contribuição de Dieke e Crosswhite<sup>109</sup> no início da década de 1960, onde determinaram os possíveis níveis de energia para cada íon Ln<sup>2+</sup> e Ln<sup>3+</sup> do Ce ao Yb, com exceção do Pm (que foi calculado). Eles indicaram em um diagrama as possibilidades de transições eletrônicas que podem ser investigadas para cada um desses cátions para energias de até 40.000 cm<sup>-1</sup> (equivalente a 250nm). Esse diagrama ficou conhecido como Diagrama de Dieke o qual é apresentado na Figura 4 contendo os dados para os Ln<sup>3+</sup>.



**Figura 4** - Diagrama de Dieke para os níveis de energia para cada íon  $\text{Ln}^{3+}$  na matriz de  $\text{LaCl}_3$ , até a  $40.000 \text{ cm}^{-1}$ <sup>109</sup>.

O diagrama se tornou bastante utilizado nos estudos de transições eletrônicas do  $\text{Ln}^{3+}$ , sendo expandido em 2000 por Wegh e colaboradores<sup>110</sup> que reportaram possíveis estados

eletrônicos em até  $68.000 \text{ cm}^{-1}$  (aproximadamente 147 nm). Tais níveis mais energéticos já haviam sido reportados em trabalhos como os de Carnall e colaboradores<sup>111,112</sup> que desde o final da década de 1960 é referência nos estudos envolvendo íons lantanídeos.

A determinação desses níveis eletrônicos para os íons lantanídeos foi importante para a caracterização desses materiais, podendo-se utilizar a espectroscopia por reflexão difusa como complemento a técnicas como DRX e Raman. Esse recurso foi utilizado nos trabalhos reportados por Lipina e colaboradores<sup>25-27</sup> na caracterização de matrizes de tri ou tetragermanatos contendo metais alcalinos terrosos e lantanídeos. Nesse caso, a caracterização estrutural dos compostos revelou que eram muito semelhantes, o que os diferenciou foram os espectros de reflectância difusa, nos quais foram possíveis observar bandas referente aos respectivos níveis eletrônicos correspondentes a cada lantanídeo. Assim, eles puderam confirmar a composição de cada amostra e a sua pureza através da caracterização óptica.

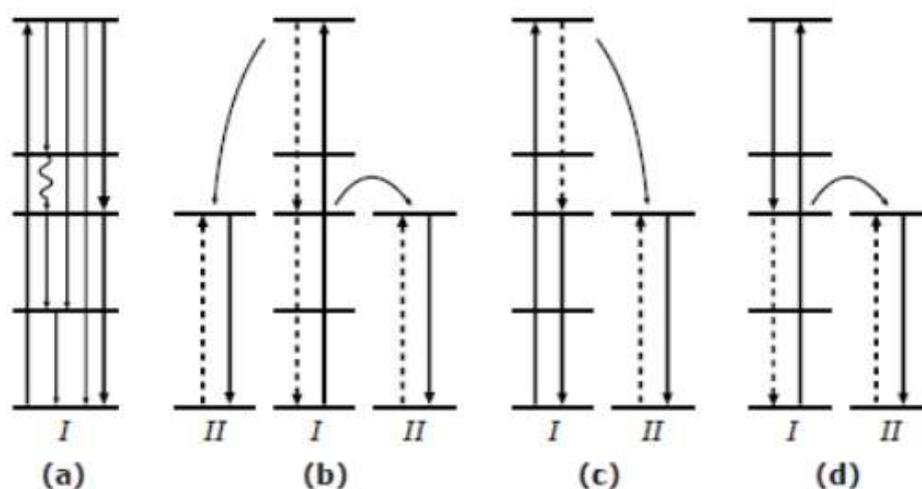
Outros estudos importantes em relação ao entendimento das transições  $f \rightarrow f$  foram realizados separadamente por Judd<sup>113</sup> e Ofelt<sup>114</sup>, há 60 anos, nos quais uma das principais contribuições foi a proposta de parâmetros  $\Omega(\lambda)$  ( $\lambda = 2,4,6$ ) que auxiliam na determinação da intensidade das transições em absorções ópticas e fenômenos luminescentes<sup>107,113,114</sup>. Essa teoria inicialmente foi desenvolvida considerando a disputa dos multipletos  $^{2S+1}L_J$  mas já se sabe que as interações do campo cristalino são um fator crucial quando se trata de intensidade das transições  $f \rightarrow f$ <sup>107</sup>. Vale ressaltar também, que através dos estudos teóricos de investigação dos íons lantanídeos que há diferentes tipos de transições  $f \rightarrow f$ : existem transições de dipolo magnético (MDT - *magnetic dipole transition*), transições de dipolo elétrico (EDT - *electric dipole transition*) e em alguns casos combinações de EDT e MDT. Sendo as EDT mais dependentes do campo ligante de modo que existe uma relação de intensidades EDT/MDT chamada de razão de assimetria que é comumente utilizada na determinação da simetria do  $Ln^{3+}$ , quanto menor a simetria, maior o valor da razão, pois a intensidade da EDT será maior que a MDT. Se a razão de assimetria for baixa, quer dizer que a intensidade da MDT é maior que a EDT indicando que o  $Ln^{3+}$  ocupa um sítio de alta simetria<sup>85,101,107,115-117</sup>.

Um bom exemplo de aplicação da relação de assimetria é o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , onde se analisa a relação entre as emissões  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , nesse caso a razão pode ser expressa por  $R_{21}$ . Essa relação fornece informações interessantes envolvendo a simetria do íon  $\text{Eu}^{3+}$  relacionada aos centros de inversão. Através do perfil de emissão desse íon é possível se ter pistas do sítio simétrico no qual ele se encontra, contribuindo para o entendimento da estrutura podendo ser uma sonda para identificar diferentes fases em uma amostra<sup>101,104,118,119</sup>. Tal proposição é feita

com base nas componentes Stark (cujo valor máximo é  $2J + 1$ ) de cada banda<sup>101,116,117</sup>, sempre com o cuidado para não considerar bandas que estão sobrepostas ou com intensidades baixas<sup>101,104</sup>. Para facilitar a investigação com base no perfil de emissão dos compostos contendo  $\text{Eu}^{3+}$ , Tanner<sup>104</sup> montou um fluxograma para determinação da simetria desses íons com base na observação do número de bandas de cada emissão  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ .

O entendimento das propriedades ópticas é primordial para o desenvolvimento de dispositivos luminescentes, logo, conhecer bem os íons lantanídeos, principalmente seus níveis eletrônicos, e o seu comportamento em matrizes diferenciadas são ações fundamentais para a proposta de novos dispositivos<sup>10,106,108,120,121</sup>. Essas aplicações são possíveis devido aos métodos de transferência de energia (radiativa; não radiativa; assistida por fônons de rede; e relaxação cruzada) nos quais os íons  $\text{Ln}^{3+}$  podem ser ativadores (emitem radiação) ou sensibilizadores (absorvem e transferem energia)<sup>108,122,123</sup>. Esses processos estão envolvidos nos mecanismos relacionados à emissão dos íons lantanídeos, sendo que, de maneira geral, tal fenômeno pode acontecer devido à conversão descendente ou ascendente de energia<sup>123-125</sup>.

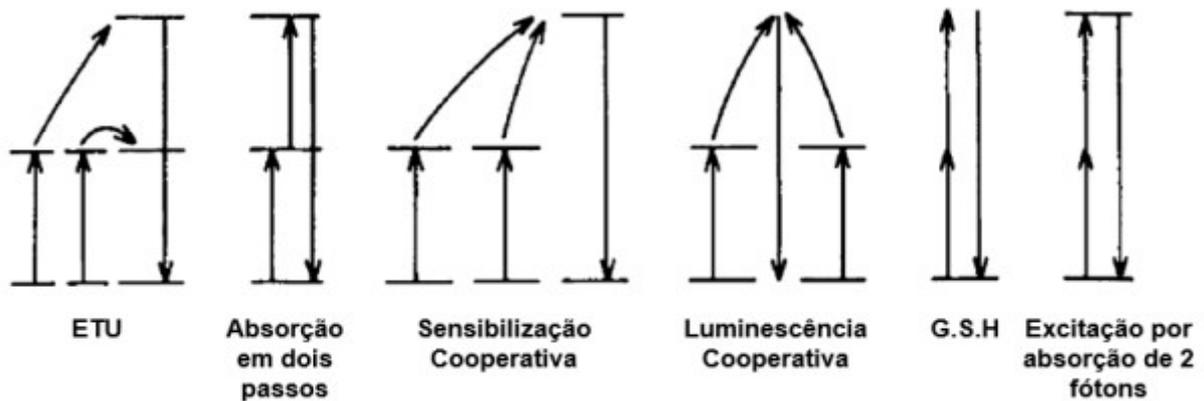
É denominado conversão descendente (*downconversion* ou *quantum cutting*) o processo no qual um fóton com alta energia (menor comprimento de onda) é dividido para se obter dois fótons de menor energia (maior comprimento de onda). Esse processo pode acontecer envolvendo um ou mais íons conforme exibido no esquema da Figura 5 e podem ocorrer de maneira combinada<sup>126-131</sup>.



**Figura 5** – Representação esquemática para os diferentes mecanismos propostos de conversão descendente. **(a)** Conversão descendente em um único íon (I); **(b-d)** Processos envolvendo transferência de energia entre dois íons diferentes (I e II)<sup>129-132</sup>.

No caso do mecanismo envolvendo um único íon (Figura 5a) são envolvidos três estados de energia, de modo que o íon é excitado para um estado energético, na sequência ele emite dois fótons para relaxar de forma gradual até o estado fundamental. Esse processo é conhecido como emissão em cascata. Já nas Figura 5b-d, são exibidos os mecanismos envolvendo mais de um íon lantanídeo. Na Figura 5b, é ilustrado o mecanismo de relaxação cruzada entre os íons I e II seguido de uma transferência de energia do íon I para o II, logo, o íon I nesse caso é o sensibilizador e o íon II o ativador. Por fim, as Figura 5c e d são referentes a mecanismos de uma única transferência de energia e nesse caso os dois íons emitem fótons. No esquema c acontece a relaxação cruzada do estado excitado do íon I (de maior energia) para um estado menos energético do íon II. Ao passo que no mecanismo d, a relaxação cruzada ocorre envolvendo níveis intermediários do íon I<sup>123-125,132</sup>.

Por outro lado, a conversão ascendente (*upconversion*), fenômeno estudado na óptica não linear, oposto à conversão descendente, acontece quando mais de um fóton de menor energia (maior comprimento de onda) é absorvido (através de um estado metaestável) causando emissão de um fóton de maior energia (menor comprimento de onda)<sup>132</sup>. Os principais mecanismos de conversão ascendente são apresentados na Figura 6, vale ressaltar que mais de um mecanismo pode ocorrer simultaneamente durante a emissão<sup>126-129</sup>.



**Figura 6** – Representação de diferentes mecanismos de conversão ascendente de energia: conversão ascendente por transferência de energia; absorção em dois passos; sensibilização cooperativa; luminescência cooperativa; geração de segundo harmônico (GSH) e excitação por absorção de dois fótons<sup>129,131,132</sup>.

No mecanismo de conversão ascendente por transferência de energia (ETU – *energy transfer upconversion*), o íon sensibilizador absorve um fóton de modo a popular um estado excitado e na sequência transfere energia por um processo não radioativo para um estado de

mesma energia do íon ativador e para um outro estado mais energético desse mesmo íon, ocorrendo a emissão a partir deste estado de maior energia. Ou seja, acontece a absorção de dois fótons pelo íon ativador oriundos de um estado excitado do íon sensibilizador, sendo assim, um processo sequencial de dois ou mais fótons de um mesmo íon<sup>126-129,131,132</sup>.

O mecanismo de Absorção em dois passos é também chamado de ESA (*excited state absorption*) e consiste na absorção sequencial de fótons em um único íon. Primeiramente um fóton é absorvido do estado fundamental até um primeiro estado metaestável e em seguida, outro fóton é absorvido deste estado metaestável para o estado mais energético acontecendo, assim a emissão de um fóton a partir do estado mais excitado. Em alguns textos, para explicar pode ser encontrada a sigla GSA (*ground state absorption*) que nada mais é o fenômeno de excitação a partir do estado fundamental<sup>126-129,131,132</sup>.

Os mecanismos de sensibilização e luminescência cooperativa são bastante similares, em ambos, dois íons sensibilizadores transferem energia para outro íon ativador. No primeiro, os íons sensibilizadores absorvem fótons (GSA), na sequência excitam o íon ativador proporcionando a emissão a partir de um estado eletrônico mais energético. Já na luminescência cooperativa, a emissão do fóton é causada pela transferência de dois íons excitados sem que exista um estado emissor<sup>128,129,133</sup>. Os fenômenos de GSA e excitação por absorção de dois fótons estão relacionados a níveis de energia virtuais são também fenômenos do campo da óptica não linear e são mais raros de acontecer, estão bastante relacionados à estrutura e simetria dos materiais<sup>129,131,132</sup>.

Como mencionado anteriormente, as propriedades luminescentes estão intrinsecamente relacionadas às características estruturais das matrizes que hospedam os íons lantanídeos. Para o estudo e compreensão das matrizes de pirogermanatos é indispensável o uso de técnicas de caracterização relacionadas as propriedades ópticas dos lantanídeos sempre visando não só complementar o entendimento de características fundamentais (estruturais, vibracionais, morfológicas), como também propor materiais alternativos para aplicações de relevante interesse tecnológico.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Síntese e processamento dos pirogermanatos

Materiais cerâmicos de composição  $Ln_2Ge_2O_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) foram preparados conforme descrito a seguir. Foram misturadas quantidades estequiométricas dos óxidos de lantanídeos ( $La_2O_3, Pr_6O_{11}, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_4O_7, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3, Tm_2O_3, Yb_2O_3, Lu_2O_3$ ) e  $GeO_2$  (Sigma Aldrich, pureza > 99,9 %), conforme a reação  $Ln_2O_3 + 2GeO_2 \rightarrow Ln_2Ge_2O_7$ . Todos os reagentes contendo lantanídeos sofreram tratamento térmico prévio a 900 °C durante 2 h com o intuito de remover umidade e carbonatos. Os óxidos foram misturados em um almofariz de ágata com o auxílio de um pistilo e com um pouco de acetona para garantir a homogeneização dos reagentes. A obtenção dos materiais se deu através de dois métodos: síntese via sal fundido<sup>16,65,120,134,135</sup> e síntese convencional (estado sólido)<sup>6,136-139</sup>.

Na síntese via sal fundido, as misturas reacionais foram calcinadas utilizando NaCl (Aldrich) como fluxo na temperatura de 900 °C, por tempos de 4 h, sob taxas de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C e de 5 °C/min para temperaturas superiores. Após o tratamento no forno, os materiais foram lavados com água destilada quente com o intuito de se remover o NaCl e com solução diluída de ácido nítrico (0,1 mol/L) para eliminar qualquer óxido não reagido. Finalmente, os produtos (pós) foram secos na estufa a 60 °C por 24 h<sup>19,20,22</sup>.

A fim de se entender a influência da temperatura na estrutura de alguns desses materiais, foram sintetizados  $Ln_2Ge_2O_7$  ( $Ln = La, Sm, Eu, Gd$ ) em diferentes temperaturas. Esses materiais foram obtidos através do método de síntese no estado sólido sendo submetidos no forno convencional em cinco diferentes temperaturas, sendo essas: 900, 1000, 1100, 1200 e 1300 °C, também com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C e de 5 °C/min até atingir a temperatura desejada, onde permaneceu por 4 horas. Para o  $Gd_2Ge_2O_7$ , o estudo térmico foi mais detalhado, sendo produzidas amostras em temperaturas de 1220, 1240, 1260 e 1280 °C<sup>21</sup>.

Finalmente, foram preparadas também por síntese convencional soluções sólidas de  $Eu_{2-x}Gd_xGe_2O_7$  ( $x = 0,01$  a 1,99) com o intuito de observar o comportamento dos íons  $Eu^{3+}$  e  $Gd^{3+}$  na matriz pirogermanato. O tempo do processamento e as taxas de aquecimento e resfriamento do forno foram os mesmos dos ensaios anteriores; entretanto, a temperatura de síntese para esse conjunto foi fixada em 1100 °C. Após o término da síntese, os materiais produzidos foram caracterizados com as técnicas descritas a seguir.

## 4.2. Caracterização dos materiais

### 4.2.1. Difração de raios X (DRX)

Em alguns sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos espaçados entre si por distâncias cuja ordem de grandeza se equivale a dos comprimentos de onda dos raios X. Dessa maneira, quando se incide um feixe de raios X em um cristal, há a interação com os átomos presentes, um dos efeitos originados por essa incidência é a difração. Através da Lei de Bragg é possível interpretar e explicar os efeitos do fenômeno de difração de raios X possibilitando estabelecer a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos, característicos para cada fase cristalina que a originaram<sup>140</sup>. A lei de Bragg é representada pela Equação 1:

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

onde  $n$  é a ordem de difração;  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes;  $d$  é a distância interplanar; e  $\theta$  é o ângulo de difração.

Por ser uma técnica rápida e simples e ter uma grande confiabilidade dos resultados obtidos, a difração de raios X possibilita a análise de materiais compostos por uma mistura de fases e analisar quantitativa e qualitativamente as fases presentes<sup>140</sup>. Foram utilizados três equipamentos: o primeiro um difratômetro *PANalytical* modelo X'Pert3 Powder. As medidas foram coletadas na faixa de 5 a 90° 2 $\theta$ , tubo de cobre ( $\lambda=0,15406$  nm) pertencente ao Laboratório de Microscopia Óptica e Difractometria de Raios X do Departamento de Engenharia de Minas da UFOP; o segundo é um difratômetro de alta resolução *PANalytical* modelo *Empyrean*, tubo de cobre ( $\lambda=0,15406$  nm), tensão de 45 kV, corrente de 40 mA pertencente ao Laboratório de Cristalografia (LabCri) do Departamento de Física da UFMG. A faixa de varredura (2 $\theta$ ) foi de 4 a 90° com intervalo de 0,026°. O terceiro equipamento utilizado foi um difratômetro *Philips* modelo *PW 1710*, com tubo de cobre ( $\lambda=0,15406$  nm), intervalo de varredura (2 $\theta$ ) de 25-35°, passo de 0,02°2 $\theta$ /s, tensão de 50 kV e corrente de 35 mA, pertencente ao Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

#### 4.2.2. Geração de segundo harmônico (GSH)

Também foram realizadas medidas de geração de segundo harmônico para a confirmação dos grupos espaciais atribuídos a um conjunto de compostos. Somente compostos com estruturas não centrossimétricas irão possuir o sinal de segundo harmônico, sendo assim, esta técnica pode ser utilizada com a finalidade de determinar a presença de operações de simetria características de estruturas sem simetria de inversão<sup>141</sup>.

Neste trabalho foi utilizado um oscilador paramétrico óptico de picosegundo, *APE PicoEMerald*, direcionado a um microscópio de varredura a laser (*Lavision Biotech*). O laser é focado na amostra com incidência normal por uma objetiva de aumento de 10x. Na geração das imagens de GSH, o sinal retro refletido é direcionado para um espelho dicróico e a um filtro centrado no comprimento de onda de GSH para remover completamente a luz dispersa pelo laser, e o sinal de GSH é detectado por um tubo fotomultiplicador. Para a espectroscopia de GSH, o sinal retro refletido é direcionado a um filtro para evitar que o sinal do laser seja focado no espectrômetro (*Andor 303i*) e detectando somente o sinal de GSH por uma câmera CCD (*Andor iDUS*).

#### 4.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O equipamento utilizado na microscopia eletrônica de transmissão, chamado de microscópio eletrônico de transmissão, é composto por um feixe de elétrons controlados por um conjunto de lentes eletromagnéticas que se encerra em uma coluna evacuada com uma pressão em torno de  $10^{-5}$  mm de Hg. Ao longo do caminho do feixe existem aberturas e bobinas eletromagnéticas de deflexão. Além disso, o microscópio possui lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração<sup>142</sup>.

Nessa modalidade de microscopia eletrônica, os elétrons atravessam a amostra e atingem uma tela fosforescente, gerando assim a imagem, tornando possível obter informações da morfologia e da estrutura cristalina dos materiais bem como informações sobre a composição química através da combinação de medidas de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM - *High Resolution Transmission Electron Microscopy*), difração de elétrons em área selecionada (SAD ou SAED - *Selected Area Electron Diffraction*), difração de elétrons de feixe convergente (CBED - *Convergent Beam Electron Diffraction*), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS ou EDX - *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) e

espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS - *Electron Energy Loss Spectroscopy*)<sup>142,143</sup>.

A análise de amostras por HRTEM é feita para maximizar detalhes que serão úteis na caracterização da amostra, sendo assim, é uma análise cuidadosa e demanda um tempo significativo, utilizada para estudos cristalográficos em regiões menores que 100 nm. A SAED é considerada a técnica cristalográfica mais tradicional em MET, e se baseia na inserção de uma abertura circular no plano-imagem da lente objetiva de modo a selecionar apenas elétrons que atravessam a amostra naquela região determinada. Os elétrons das outras regiões não selecionadas são barrados fisicamente por uma unidade chamada diafragma de abertura. Para as análises de MET e SAED o sistema de iluminação opera no modo tradicional, ou seja, os feixes que atingem as amostras são os mais paralelos possíveis. Por outro lado, quando no modo de operação aplica-se um determinado ângulo na incidência do feixe na amostra (feixe convergente), podem-se realizar análises de CBED. Através dessa técnica, a área escolhida para a difração é um ponto de dimensões na escala de 2 nm, bem inferior ao diâmetro da menor área que se pode selecionar por SAED (aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ )<sup>143,144</sup>.

Além das técnicas de análise cristalográfica, tem-se a possibilidade de realizar através de um microscópio eletrônico medidas de EDS, essa técnica pode fornecer informações sobre a composição química de uma amostra, sendo menos sensível a elementos leves. Essa informação é obtida através da incidência de um feixe de elétrons focalizado na amostra, fazendo com que os elétrons penetrem e interajam com seus átomos. A partir dessa interação, são gerados dois tipos de radiações: raios X contínuos e raios X característicos, através das energias desses últimos é possível determinar os elementos que constituem as amostras. As intensidades dos sinais de raios X característicos possibilitam a quantificação desses elementos<sup>145</sup>.

Muitas vezes utiliza-se EELS como um complemento para EDS, pois essa técnica possibilita melhor informação elementar, bem como auxilia na detecção de elementos de baixo número atômico. EELS é uma técnica onde se faz a análise da distribuição de energia dos elétrons que saem da amostra, oriundos da interação de um feixe incidente com a estrutura interna do material. Os elétrons podem sofrer espalhamento inelástico, ou seja, perda de energia e esse fenômeno gera informações a respeito da composição química do que está sendo analisado, bem como a estrutura eletrônica dos átomos, estado de valência, resposta dielétrica e *band gap*<sup>146,147</sup>.

Neste trabalho, foram realizadas análises das amostras por microscopia eletrônica de transmissão em um microscópio *Tecnai G2-20-FEI*, do Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram dispersas em acetona e ultrassom e gotejadas em grade de cobre (#300 mesh) e analisadas a 200 kV.

#### 4.2.4. Espectroscopia vibracional Raman

O princípio da espectroscopia Raman se baseia no espalhamento da luz resultante da interação de um feixe de luz monocromático e a amostra a ser analisada. Quando os fótons espalhados têm a mesma energia e mesmo comprimento de onda que os fótons incidentes, denomina-se espalhamento elástico, conhecido também como espalhamento Rayleigh. Por outro lado, quando a luz é espalhada a frequências ópticas diferentes dos fótons incidentes, trata-se do espalhamento inelástico<sup>148</sup>. Esse fenômeno foi descrito em 1928 por C. V. Raman e K. S. Krishnan<sup>149</sup>, sendo posteriormente nomeado como efeito Raman.

Nesse trabalho, foi utilizado um espectrômetro *Horiba/Jobin-Yvon LABRAM-HR*, pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos e Espectroscopia Raman do Departamento de Química da UFOP, com linha de excitação 632,8 nm, região do vermelho, sendo obtida por um laser de He-Ne com potência efetiva de 6mW na superfície de cada amostra. O espectrômetro é acoplado com microscópio (micro Raman) com objetivas de 10, 50 e 100X, CCD resfriada por efeito *Peltier* e filtros *edge* para remoção do espalhamento *Rayleigh*, grades de difração e com resolução experimental de 1,0 cm<sup>-1</sup> para 10 acumulações de 30 segundos em cada amostra de pó. Além desse equipamento, foram realizadas medidas no espectrômetro *Horiba T64000*, localizado no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG, micro Raman com objetiva de 50X equipado com linhas de excitação em 488,0; 514,5; 568,2 nm provenientes de um laser de Ar e outra linha a 632.8 nm gerada por um laser de He-Ne, com potência efetiva de 2 mW na superfície de cada amostra e detector CCD resfriado com N<sub>2</sub> líquido. A resolução espectral foi melhor que 1,0 cm<sup>-1</sup> com 20 acumulações de 30 segundos cada. Enfim, foram aplicadas correções de Bose-Einstein (fator térmico) e de linha base como já se tem sido feito em outros estudos de materiais cerâmicos<sup>150</sup>.

#### 4.2.5. Espectroscopia por reflectância difusa (DRS)

As ondas eletromagnéticas ao se interagirem com a amostra podem ser absorvidas, refletidas ou transmitidas, sendo que a capacidade de um material absorver, refletir e transmitir a radiação é chamada, respectivamente, de absorvância, reflectância e transmitância. Cada material possui sua assinatura espectral, sendo essa caracterizada pela forma, intensidade e localização de suas bandas de absorção<sup>151</sup>. Assim, é possível determinar o perfil espectral de cada material através das medidas de espectroscopia de reflectância difusa (DRS – *diffuse reflectance spectroscopy*) medindo-se a intensidade de radiação eletromagnética refletida de maneira difusa a medida que determinado comprimento de onda é incidido na amostra<sup>152</sup>.

Foram feitas medidas de DRS na região do ultravioleta e do visível em todas as amostras com o intuito de se observar não só o comportamento dos materiais nos diferentes comprimentos de onda, como também de estimar o valor do *band gap* ( $E_g$ ) dos  $Ln_2Ge_2O_7$ . Os espectros foram realizados utilizando um espectrômetro *UV-VIS-NIR Shimadzu UV-3600* do Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG, sendo que foi utilizada uma esfera de integração e a faixa de comprimento de onda variou de 200 a 800 nm.

A proposta do uso da DRS para a determinação do *band gap* foi desenvolvida por Kubelka e Munk<sup>153</sup>. Essa teoria vem dos diversos estudos para o entendimento da luz e sua interação com as amostras e para entender melhor esse fenômeno eles propuseram duas grandezas: coeficiente de absorção ( $K$ ) e espalhamento ( $S$ ) de Kubelka-Munk. Tanto  $K$  quanto  $S$  não possuem significado físico direto, eles representam partes da luz absorvida e espalhada por unidade de comprimento<sup>154,155</sup>. Assim, como as amostras desse trabalho são sólidos e sua espessura não interfere no valor da reflectância ( $R$ ), a equação de Kubelka-Munk pode ser escrita da forma apresentada na Equação 2:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \equiv F(R) \quad (2)$$

onde  $F(R)$  é chamada de função Kubelka-Munk (ou remissão)<sup>153</sup>.

A  $F(R)$  está diretamente relacionada com o coeficiente linear de absorção ( $\alpha$ ), uma vez que o coeficiente de absorção de Kubelka-Munk é equivalente a duas vezes o coeficiente linear de absorção ( $K = 2\alpha$ ) quando o material espalha perfeitamente a luz de maneira difusa<sup>152,153</sup>. Sabe-se da relação entre  $\alpha$  e o  $E_g$  conforme mostrado na Equação 3, conhecida como Equação de Tauc<sup>156-158</sup>:

$$\alpha hv = C_1(hv - E_g)^n \quad (3)$$

onde  $hv$  é a energia do fóton,  $C_1$  é uma constante de proporcionalidade e  $n$  é uma constante associada com os diferentes tipos de transições eletrônicas ( $n=1/2, 2, 3/2$  ou  $3$  para transições diretas permitidas, indiretas permitidas, diretas proibidas e indiretas proibidas respectivamente)<sup>158,159</sup>.

A partir da Equação 3 e da relação entre  $K$  e  $\alpha$ , e considerando  $S$  como constante em relação ao comprimento de onda, é possível relacionar também  $F(R)$  com  $E_g$  conforme apresentado na equação a seguir<sup>152</sup>:

$$F(R)hv = C_2(hv - E_g)^n \quad (4)$$

$$[F(R)hv]^{1/n} = C_2(hv - E_g) \quad (5)$$

Assim, plotando  $[F(R)hv]^{1/n}$  versus  $hv$ , com o valor de  $n$  determinado pela natureza da transição eletrônica, obtém-se uma curva da qual se extrai o valor de  $E_g$  de acordo com o método desenvolvido por Wood e Tauc<sup>152,156-159</sup>.

O método de Wood e Tauc consiste na extrapolação da parte linear da curva dos espectros de absorvância ou reflectância para a determinação do no eixo das abscissas<sup>158</sup>. Nesse trabalho, o *band gap* direto ( $n = 1/2$ ) foi determinado, pela combinação dos métodos de Kubelka-Munk e Wood-Tauc, dessa forma, fez-se a extrapolação da parte linear da curva. Logo, o ponto da reta em que  $[F(R)hv]^2=0$  é onde há a interseção com o eixo das abscissas justamente o ponto onde  $hv = E_g$ , conforme demonstrado matematicamente a seguir:

$$[F(R)hv]^2 = C_2(hv - E_g) \quad (6)$$

$$[F(R)hv]^2 = C_2 \cdot hv - C_2 E_g \quad (7)$$

$$0 = C_2 \cdot hv - C_2 E_g \quad (8)$$

$$hv = E_g \quad (9)$$

O uso da DRS combinada aos métodos de Kubelka-Munk e Wood-Tauc na determinação de *band gap* vem se tornando cada vez mais comum tendo em vista a praticidade de preparo, não há a necessidade de dispersar o pó em líquido, como utilizado na espectroscopia

de absorção UV-Vis. Além disso, é uma técnica que já foi utilizada para caracterizar materiais como sólidos em forma de pós em vários tamanhos<sup>159-162</sup>, polímeros<sup>163</sup>, filmes finos<sup>164</sup>, além de materiais de fórmula  $M_2X_2O_7$ <sup>7,165-174</sup>.

#### 4.2.6. Espectroscopia de fotoluminescência de emissão (PL) e de excitação (PLE)

Luminescência é, em alguns casos, considerada o inverso do processo de absorção. Para haver o fenômeno de luminescência, o elétron deve ser excitado de um menor estado energético, para um mais energético através da absorção de energia. Em seguida, o elétron retorna para seu estado fundamental de maneira espontânea liberando energia em forma de fótons. A emissão de fótons ocasionada por esse processo descrito anteriormente é o fenômeno de luminescência. Existem diversas maneiras de se excitar um sistema, dentre eles, destaca-se a fotoluminescência, técnica em que se é utilizado a absorção de radiação eletromagnética (fótons) para excitar o objeto de estudo<sup>101</sup>.

Para medir a fotoluminescência, é utilizado um equipamento chamado espectrofluorímetro ou, simplesmente, fluorímetro e a partir desse equipamento pode-se registrar dois tipos de espectros: emissão (PL) e excitação (PLE). No espectro de emissão, o comprimento de onda de excitação é fixado e a intensidade da luz emitida é medida em diferentes comprimentos de onda. Já no espectro de excitação, mede-se a intensidade de fotoluminescência em um comprimento de onda fixo, enquanto o comprimento de onda de excitação varia em uma determinada faixa espectral<sup>101</sup>.

Neste trabalho foram utilizados dois equipamentos: o primeiro foi um espectrofluorímetro *Fluorolog-3 Horiba* pertencente ao Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais (LCPNano) do Departamento de Física da UFMG. Esse equipamento possui excitação na faixa de 200 a 800 nm e detecção entre 300 e 1500 nm, equipado um microscópio óptico para auxiliar em medidas locais. O segundo equipamento foi um espectrofluorímetro *Horiba Scientific Fluorog*, modelo *FL3-22*, pertencente ao Laboratório de Materiais Luminescentes Micro e Nanoestruturados (Mater Lumen) localizado no departamento de Química da Universidade de São Paulo (USP – Ribeirão Preto). Esse equipamento é equipado com monocromador duplo H10330-75, com detecção a 22,5°. Em ambos os equipamentos, a fonte de excitação é uma lâmpada de Xe de 450 W contínua (medidas de PLE) e pulsada (determinação de curvas de decaimento de emissão e espectros resolvidos no tempo). Nos experimentos de conversão ascendente foi acoplado um laser *CW diode*, modelo

*CrystaLaser DL980*) de 980 nm e potência máxima de 1 W, além de um medidor de potência (*843-R Newport*) conectado a um detector (*919P-003-10 Newport*).

#### 4.2.7. Medidas de susceptibilidade magnética e magnetização

A susceptibilidade magnética de uma substância isotrópica é definida como a intensidade de magnetização adquirida por uma barra fina e infinita desta substância, quando colocada axialmente em um campo uniforme de força magnética unitária. A medida de susceptibilidade é feita de maneira indutiva, podendo ser realizada de dois tipos: campos magnéticos estáticos (DC – *direct current*) ou alternados (AC – *alternating current*)<sup>175-177</sup>.

Não só as medidas de Susceptibilidade AC como também as DC se baseiam na utilização de uma bobina de detecção para medir a variação do fluxo magnético causado pela amostra. Essas técnicas são utilizadas para fornecer informações diferentes. Num magnetômetro DC, a variação do fluxo magnético na bobina de medida é obtida através da movimentação da amostra em relação a ela. Assim, a voltagem da bobina é proporcional ao momento magnético da amostra, que permanece constante durante a medida. Já a técnica de susceptibilidade AC, consiste no princípio de que a amostra permanece parada no centro da bobina de medida e a variação do fluxo nessa bobina origina-se da resposta da amostra a um campo magnético alternado. Dessa maneira, a voltagem da bobina é proporcional à variação do momento magnético (e não ao valor absoluto do momento magnético da amostra)<sup>175-177</sup>.

Nesse trabalho, foi utilizado para as medidas de susceptibilidade DC um sensor de fluxo magnético (SQUID - *Superconducting Quantum Interference Device*) que também foi utilizado como magnetômetro de amostra vibrante. Essas medidas foram obtidas, em colaboração com pesquisadores franceses, em função da temperatura (2 a 300 K) em diferentes campos magnéticos. Foram realizadas também medidas de susceptibilidade DC em baixas temperaturas (2-3 K) em campos magnéticos de até 6 T.

#### 4.2.8. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A DSC (*differential scanning calorimetry*), muito semelhante à análise térmica diferencial, permite medir a diferença de energia, entalpia, fornecida a amostra de interesse, em comparação a uma referência, em função da temperatura. O aquecimento ou resfriamento da amostra e da referência deve ser bem controlado. As formas de se realizar as medidas podem

ser: DSC com Compensação de Potência e DSC com Fluxo de Calor. No primeiro caso a referência e a amostra são mantidas na mesma temperatura, sendo aquecidas por aquecedores elétricos individuais. Dessa maneira, a entrada de calor extra na amostra (ou para a referência, se a amostra sofrer alteração exotérmica) necessária para manter o equilíbrio é medida (medidas de entalpia). Para o segundo caso, a amostra e a referência, cada uma em seu respectivo suporte, são colocadas em um disco de metal, assim, a troca de calor entre forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco (determinação de calorimetria). Nesse caso, necessita-se de atenção na calibração do sistema<sup>178</sup>.

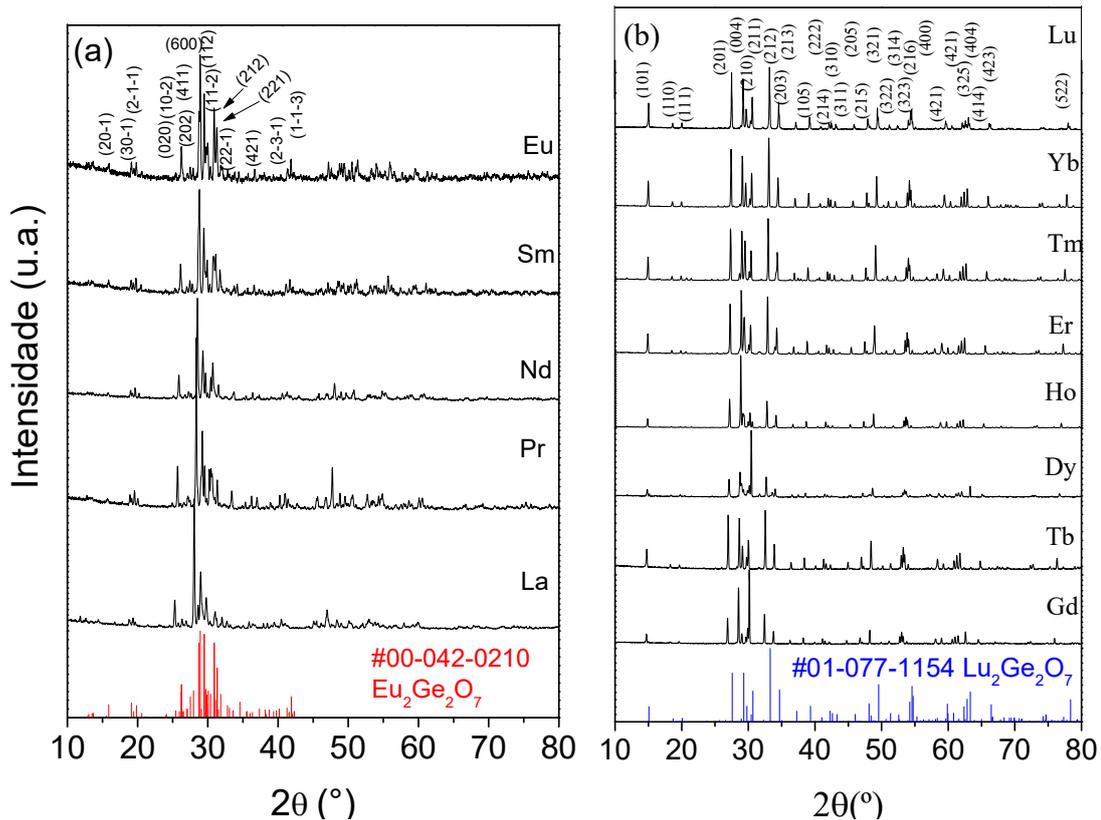
As medidas de DSC foram realizadas em um equipamento Q10 (TA Instruments) pertencente ao Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) para investigar transformações polimórficas nas amostras  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  preparadas via síntese em sal fundido. Cerca de 20 mg de cada amostra foram adicionadas em placas de alumínio junto a uma referência em um forno de prata de alta condutividade sob atmosfera de He (50 mL/min). O equipamento foi configurado de modo a permitir uma variação de temperatura de -60 a 500 °C em uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. $Ln_2Ge_2O_7$ obtidos via síntese em sal fundido

#### 5.1.1. Caracterização estrutural

A Figura 7 apresenta os resultados de DRX para todas as amostras obtidas via síntese em sal fundido. A partir desses resultados, percebe-se que os materiais produzidos indexam em duas diferentes estruturas de pirogermanatos determinadas pelo tamanho do íon lantanídeo. Os pirogermanatos de lantanídeos de raio maior (La, Pr, Nd, Sm e Eu) indexaram com a fase triclinica  $PI$  ao passo que os demais compostos, cujos lantanídeos são os de raio menores (Gd-Lu), pertencem ao grupo espacial tetragonal  $P4_12_12^{20}$ .



**Figura 7** - Padrões de DRX em temperatura ambiente para os  $Ln_2Ge_2O_7$  produzidos via síntese em sal fundido a 900 °C. Os difratogramas são divididos em dois grupos: **(a)** amostras pertencentes ao grupo espacial triclinico  $PI$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$ ) e **(b)** amostras cujo grupo espacial é tetragonal ( $Ln = Gd-Lu$ ). Fichas de referências e os respectivos índices de Miller foram adicionadas para melhor visualização e comparação dos resultados, em vermelho a referência correspondente a  $Eu_2Ge_2O_7$  triclinico e em azul a ficha de referência para  $Lu_2Ge_2O_7$  tetragonal.

A determinação das fases dos  $Ln_2Ge_2O_7$  produzidos foi feita com o auxílio de fichas de referência do ICDD (“*International Center of Diffraction Data*”). Sendo que, as amostras triclinicas indexaram com as fichas #01-084-1603 (La), #00-042-0206 (Pr), #00-042-0208 (Nd), #00-042-0207 (Sm), #00-042-0210 (Eu). Já as tetragonais foram indexadas com as fichas #00-034-0907 (Gd), #01-079-0223 (Tb), #00-038-0289 (Dy), #01-076-9003 (Ho), #00-072-0745 (Er), #01-080-0987 (Tm), #00-046-0518 (Yb), #01-077-1154 (Lu). Para comparação entre as duas fases, foram apresentadas uma ficha de cada fase: barras vermelhas referente ao  $Eu_2Ge_2O_7$  triclinico (Figura 7a) e barras azuis correspondentes ao  $Lu_2Ge_2O_7$  (Figura 7b). No topo de cada sequência de difratogramas, os planos estão identificados com os respectivos índices de Miller para evidenciar as diferenças entre as duas fases obtidas<sup>20</sup>. Para observar melhor as diferenças e tendências das propriedades estruturais, foi feito um zoom na região entre 25 e 35° 2 $\theta$  (Figura A1, Anexo).

Além das diferenças entre os padrões de difração das duas fases, ao observar as Figura 7 e A1 percebe-se mudança nos difratogramas de diferentes compostos isoestruturais. O principal fenômeno observado é um deslocamento de picos no sentido de ângulos 2 $\theta$  maiores à medida que o raio iônico do lantanídeo diminui, ou seja, esse movimento é observado tanto do difratograma do  $La_2Ge_2O_7$  para o do  $Eu_2Ge_2O_7$  quanto do  $Gd_2Ge_2O_7$  para o do  $Lu_2Ge_2O_7$ . Portanto, ao mudar o íon lantanídeo, a configuração da rede cristalina dos materiais também muda. Além disso, na Figura A1b, pode-se perceber que para as amostras  $Gd_2Ge_2O_7$  e  $Dy_2Ge_2O_7$  houve uma orientação preferencial na direção correspondente ao plano (211), diferente dos demais compostos tetragonais cujo o pico de maior intensidade é o referente ao plano (212). Ainda na Figura A1b, foi observado no difratograma de algumas amostras picos não previstos pelas fichas de referência. Como no caso do difratograma do  $Lu_2Ge_2O_7$  onde há dois picos na região entre 26 e 27 °2 $\theta$  e um em 32,5 °2 $\theta$  que não foram descritos na ficha de referência, como esses picos não são referentes a nenhum dos óxidos reagentes ou do NaCl utilizado na síntese, possíveis impurezas, pode-se inferir que se trata de picos do  $Lu_2Ge_2O_7$  que não foram observados na respectiva ficha<sup>20</sup>.

A partir dos resultados de DRX foram calculados os parâmetros de rede, ângulos e volumes das células unitárias das amostras triclinicas e tetragonais e eles são apresentados na Tabela 1 com as respectivas referências<sup>20</sup>. O cálculo dos parâmetros de rede das amostras triclinicas foi realizado com o auxílio do *software* Jade 9.0<sup>179</sup> e os valores das amostras tetragonais foram obtidos através da fórmula da equação descrita por Cullity<sup>180</sup>. Além disso, as fichas de referências apresentam diferentes valores do número de unidades de fórmula do sólido

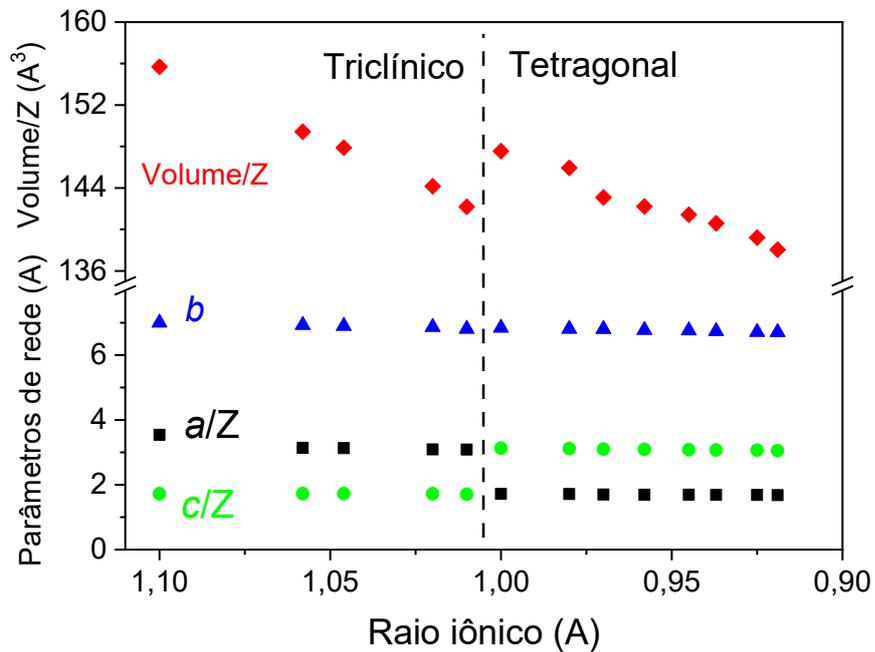
por célula unitária ( $Z$ ), dessa forma, foi escolhido padronizar o  $Z$  das amostras triclinicas de acordo com a referência da  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $Z = 2$ ) e para as tetragonais foi mantido o  $Z = 4$  conforme descrito nas fichas desse conjunto de compostos. Essa escolha não só proporcionou uma melhor visão geral do conjunto de resultados, mas também permitiu realizar comparações entre os dados das células unitárias<sup>20</sup>.

**Tabela 1** - Parâmetros de rede, ângulos, volumes da célula unitária para os  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  preparados via síntese em sal fundido. Dados das respectivas fichas são apresentados para comparação. Para as amostras triclinicas (La-Eu) foi utilizado  $Z = 2$ , para as tetragonais  $Z = 4$ .

<i>Ln/ref.</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>α</i> (°)	<i>β</i> (°)	<i>γ</i> (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<b>La</b>	7,086	7,077	6,894	87,82	91,27	115,66	311,4
<b>#01-084-1603</b>	7,08	7,101	6,928	87,74	91,25	115,81	313,3
<b>Pr</b>	6,279	6,926	6,910	88,81	91,27	95,77	298,9
<b>#00-042-0206</b>	6,312	6,948	6,931	88,75	90,78	95,83	302,3
<b>Nd</b>	6,263	6,877	6,901	88,84	90,95	95,47	295,8
<b>#00-042-0208</b>	6,286	6,919	6,929	88,67	91,30	95,52	299,8
<b>Sm</b>	6,180	6,810	6,883	88,36	91,18	95,17	288,3
<b>#00-042-0207</b>	6,220	6,853	6,882	88,34	91,23	95,06	292,0
<b>Eu</b>	6,169	6,774	6,832	88,34	91,81	94,55	284,4
<b>#00-042-0210</b>	6,186	6,815	6,867	88,2	91,72	94,58	288,3
<b>Gd</b>	6,868	6,868	12,511	90	90	90	590,2
<b>#00-034-0907</b>	6,882	6,882	12,52	90	90	90	593,0
<b>Tb</b>	6,846	6,846	12,455	90	90	90	583,8
<b>#01-079-0223</b>	6,855	6,855	12,47	90	90	90	586,0
<b>Dy</b>	6,791	6,791	12,411	90	90	90	572,3
<b>#00-038-0289</b>	6,827	6,827	12,43	90	90	90	579,1
<b>Ho</b>	6,783	6,783	12,366	90	90	90	568,9
<b>#01-076-9003</b>	6,808	6,808	12,38	90	90	90	573,8
<b>Er</b>	6,773	6,773	12,333	90	90	90	565,7
<b>#01-072-0745</b>	6,778	6,778	12,34	90	90	90	566,9
<b>Tm</b>	6,764	6,764	12,290	90	90	90	562,3
<b>#01-080-0987</b>	6,764	6,764	12,29	90	90	90	562,4
<b>Yb</b>	6,737	6,737	12,268	90	90	90	556,9
<b>#00-045-0531</b>	6,744	6,744	12,26	90	90	90	557,6
<b>Lu</b>	6,723	6,723	12,218	90	90	90	552,2
<b>#01-077-1154</b>	6,702	6,702	12,18	90	90	90	546,9

Os parâmetros estruturais das amostras presentes na Tabela 1 e quando comparados com as respectivas referências, apresentadas na mesma Tabela, pode-se concluir que os dados experimentais estão de acordo com as fichas do ICDD. A partir desses dados e com o objetivo

de se compreender melhor a evolução dos parâmetros estruturais partindo dos pirogermanatos de lantanídeos maiores para os menores, foi construído o gráfico apresentado na Figura 8.



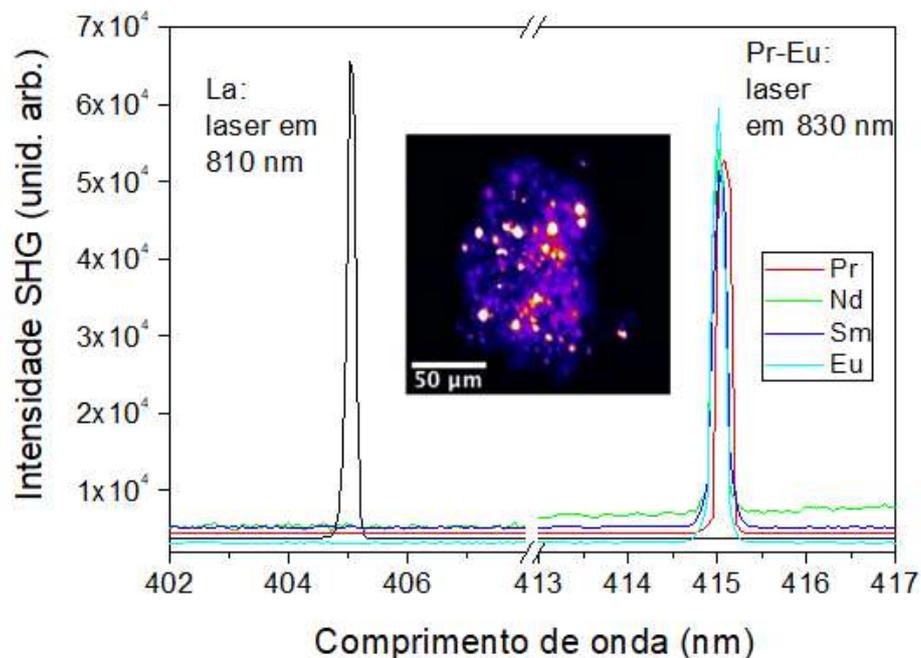
**Figura 8** – Parâmetros de rede e volumes das células unitárias para os  $Ln_2Ge_2O_7$  em função do raio iônico, evidenciando a mudança estrutural triclinico-tetragonal entre Gd e Eu. Note que para a fase tetragonal foi plotado também  $a(=b)/Z$ .

A Figura 8 exibe os parâmetros estruturais normalizados (valores das arestas e volumes divididos por  $Z$ ) em função do raio iônico para todas as amostras, do maior raio (La) para o menor (Lu). O volume normalizado da célula unitária de cada material tende a decrescer com a redução do raio iônico do lantanídeo até que entre  $Eu_2Ge_2O_7$  e  $Gd_2Ge_2O_7$  o volume volta a crescer, justamente onde há a mudança da estrutura triclinica para a tetragonal. Além disso, o parâmetro  $b$  permanece constante para todos os lantanídeos, enquanto  $a$  e  $c$  trocam seus valores no limiar das duas fases estruturais<sup>20</sup>.

Após a caracterização estrutural, ainda houve a necessidade de confirmar a estrutura cristalina da amostra de  $La_2Ge_2O_7$  devido a semelhança entre as fichas de referência das fases  $P1$  e  $P\bar{1}$ . Para essa confirmação, será utilizado a técnica de GSH e a discussão dessa etapa será feita no próximo tópico.

### 5.1.2. Ratificação da estrutura triclínica $PI$

Como mencionado anteriormente, já foi reportado pirogermanatos de lantanídeos em diferentes estruturas, dentre as possibilidades pode-se obter quatro diferentes estruturas triclínicas, além disso há a já mencionada semelhança entre as fichas de referência das fases  $PI$  e  $P\bar{1}$  para o  $La_2Ge_2O_7$ <sup>66,68,74</sup>. Com o intuito de confirmar a natureza não centrossimétrica das amostras triclínicas, foram realizadas medidas de geração de segundo harmônico (GSH) apresentadas na Figura 9. Materiais que cristalizam em um grupo de espaço sem centro de inversão podem exibir sinal de GSH, cuja eficiência é correlacionada com o momento de dipolo do material, quanto maior o momento de dipolo, mais intenso é o sinal de GSH<sup>20,181</sup>.



**Figura 9** – Sinal de GSH coletados a partir das amostras de  $Ln_2Ge_2O_7$  triclínicas, sendo os lasers incidentes em comprimentos de onda iguais a 810 nm (La) e 830 nm (Pr, Nd, Sm, Eu), potência do laser de 200 mW após a objetiva e tempo de aquisição de 1 s. No detalhe a imagem de GSH coletada a partir da amostra  $La_2Ge_2O_7$ , Cores mais brilhantes significam maior intensidade de GSH no pó suportado em lâmina de vidro.

A Figura 9 apresenta típicos espectros de segundo harmônico para todas as amostras de  $Ln_2Ge_2O_7$  triclínicas, mostrando um forte sinal de segundo harmônico na metade do comprimento de onda do laser incidente, como previsto. Além disso, na Figura 9 há também a imagem de GSH da amostra de  $La_2Ge_2O_7$  com regiões bem definidas onde a intensidade do sinal do segundo harmônico varia. Portanto, a presença do sinal de segundo harmônico nesses

materiais confirma sua cristalização em um grupo de espaço não centrossimétrico, particularmente essas amostras são triclinicas *PI* confirmando a indexação dos padrões de DRX. Jouhet-Vetter e Queyroux<sup>74</sup> foram os primeiros a realizar medidas de GSH como alternativa para confirmação da estrutura de uma amostra de  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , seus resultados corroboraram na proposta da então nova fase triclinica sem centro de inversão<sup>20</sup>.

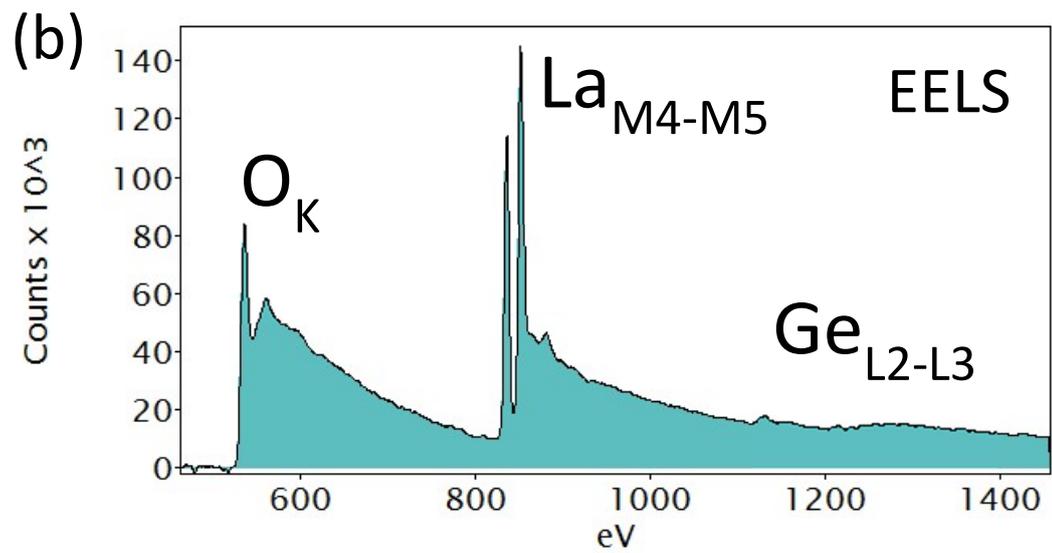
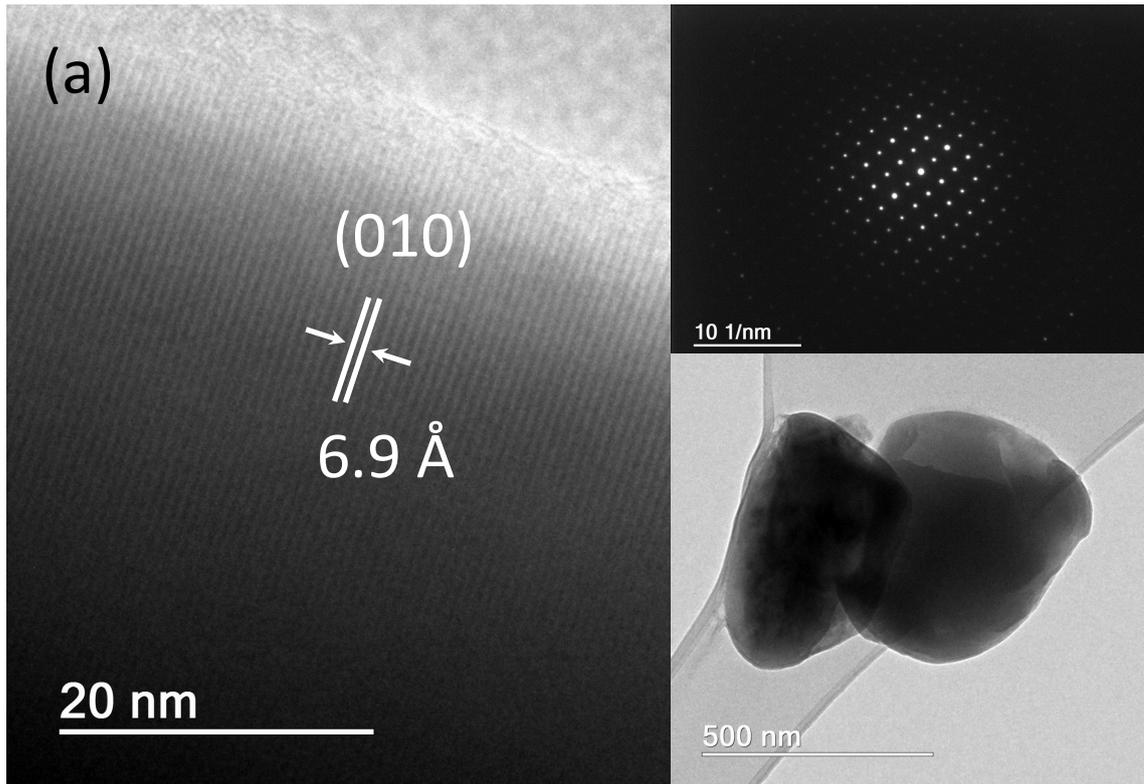
Confirmada a estrutura triclinica *PI* da amostra de  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , será apresentado a discussão referentes às características morfológicas relacionadas às estruturas dos pirogermanatos. Para esse objetivo, foi utilizado a caracterização por MET e demais técnicas complementares cujos resultados são apresentados a seguir.

### 5.1.3. Correlação estrutural e morfológica

As características estruturais, químicas e morfológicas dos  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  e  $\text{Er}$ ) foram investigadas através da combinação das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), difração de elétrons em área selecionada (SAED) e espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS). Essa combinação de técnicas constitui uma poderosa ferramenta para se obter, com detalhes, informações estruturais, químicas, eletrônicas e magnéticas em escala atômica.

As Figura 10 e Figura A2 apresentam os resultados para dois típicos materiais de estrutura triclinica  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Os aspectos morfológicos das amostras, apresentados nas Figura 10a e Figura A2a, revelam partículas micrométricas com uma excelente cristalinidade conforme observado nos respectivos padrões de SAED, nos quais foram observados *spots* bem definidos que confirmam o caráter monocristalino dos materiais obtidos. As imagens de alta resolução mostraram distâncias interplanares na ordem de 6,9 Å para o  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , relacionada ao plano (010) do grupo espacial triclinico *PI*, e de 5,6 Å para a amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , sendo relacionada ao plano (20 $\bar{1}$ ) também da estrutura triclinica *PI*, esses resultados estão em concordância com os dados obtidos de DRX apresentados anteriormente<sup>20</sup>.

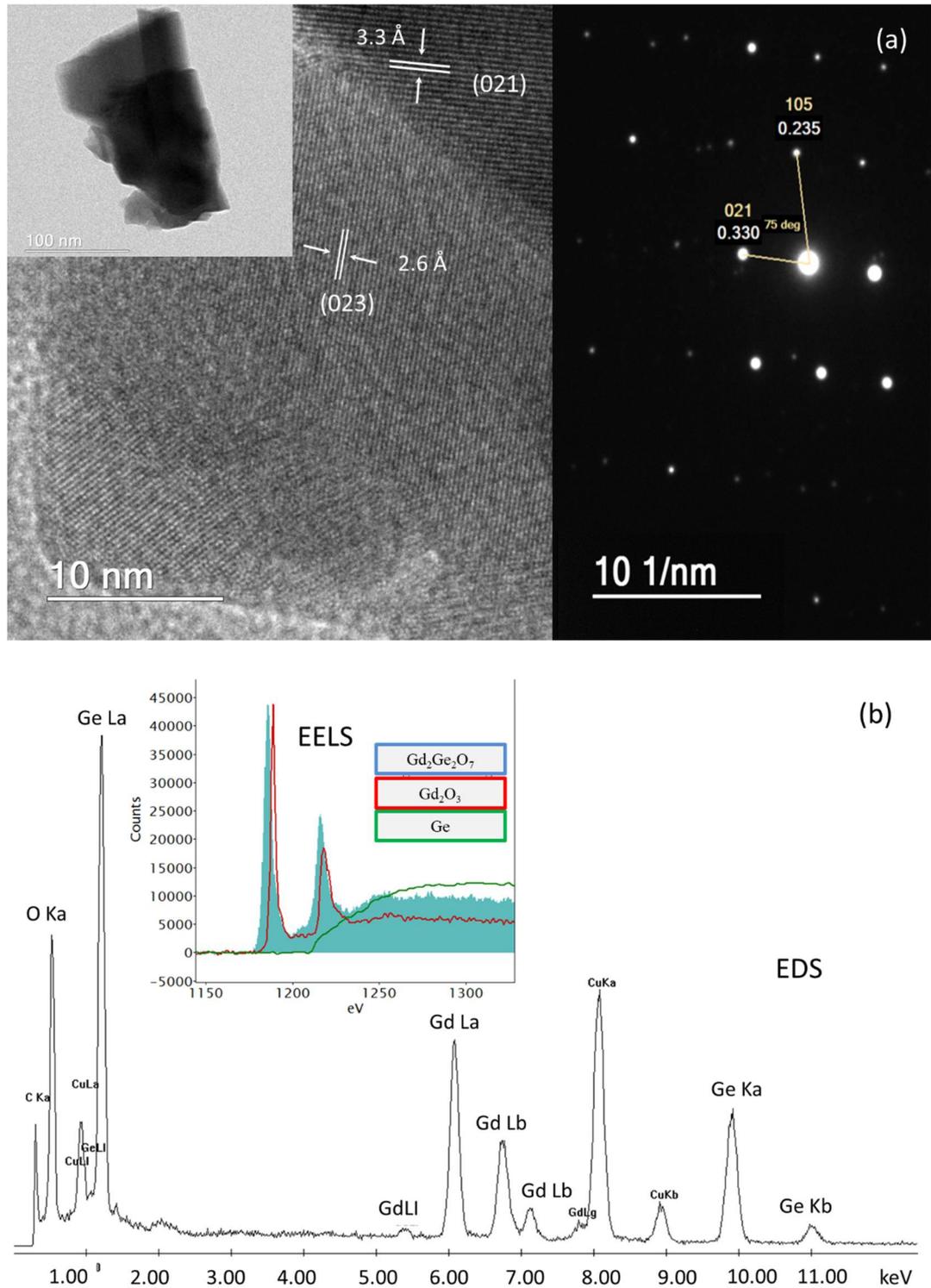
Na sequência, as Figura 10b e Figura A2b apresentam os dados obtidos pelas análises de EELS para as amostras de  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  respectivamente, nas quais pode-se observar tanto picos de elétrons de valência (baixa perda) quanto as bordas de ionização de suas estruturas finas. Também foi possível observar e atribuir as diversas características espectrais referentes a diferentes processos de excitação enfatizando a alta pureza dessas amostras triclinicas<sup>20,147</sup>.



**Figura 10** – (a) Imagens de MET/HRTEM e padrões de SAED para a amostra de  $La_2Ge_2O_7$  (b) Espectro de EELS para a mesma amostra, onde as energias eletrônicas de todos os íons presentes na estrutura foram claramente identificadas.

Após apresentado os resultados de duas amostras de pirogermanatos triclinicas, será iniciada a discussão de algumas do bloco das tetragonais. As Figura 11 e Figura A3 apresentam respectivamente os resultados para as amostras tetragonais  $Gd_2Ge_2O_7$  e  $Tb_2Ge_2O_7$  também obtidos via síntese em sal fundido. Através das análises morfológicas desses materiais pode-se perceber a ocorrência de partículas nanométricas agregadas (ver Figura 11a e Figura A3a); além disso, foi demonstrado pelos padrões de SAED (destacado à direita nas Figura 11a e Figura A3a) uma natureza monocristalina para essas amostras. Para a amostra de  $Gd_2Ge_2O_7$  (Figura 11a), estão indicadas na imagem de SAED distâncias interplanares de 3,30 e 2,35 Å correspondentes aos planos (021) e (105), respectivamente. Esses valores estão de acordo com os resultados de DRX. Ainda na Figura 11a, é possível observar no resultado de HRTEM distâncias interplanares de 2,6 e 3,3 Å correspondentes aos planos (023) e novamente o (021) característicos do grupo espacial tetragonal  $P4_12_12$ . No caso da amostra de  $Tb_2Ge_2O_7$  foi possível observar a distância interplanar na ordem de 6,8 Å (Figura A3a) que é referente ao plano (100) da mesma estrutura tetragonal observada para a amostra de  $Gd_2Ge_2O_7$ <sup>19,20</sup>. Esse resultado também está de acordo com o observado no padrão de DRX apresentado anteriormente.

Na sequência, a Figura 11b apresenta os resultados de EDS e EELS para a amostra de  $Gd_2Ge_2O_7$ , revelando os picos de elétrons de valência (baixa perda) e as bandas de ionização de suas estruturas finas. Além disso, é possível observar e atribuir as características espectrais que correspondem a diferentes processos de excitação, enfatizando, portanto, a alta pureza dessa amostra (assim como para as amostras triclinicas de  $La_2Ge_2O_7$  e  $Eu_2Ge_2O_7$ ). Em relação aos dados de EELS, após a remoção do *background*, as informações experimentais foram comparadas as referências de  $Gd_2O_3$  e folha de Ge, o que mostrou um relevante deslocamento na energia relacionado a forte interação entre Ge e Gd no composto  $Gd_2Ge_2O_7$ . A mesma conclusão pode ser feita para os resultados de EELS da amostra de  $Tb_2Ge_2O_7$  (presença de picos de elétrons de valência – baixa perda) concluindo, então, que essa amostra também possui alta pureza<sup>19,20,147</sup>. Vale ressaltar que o resultado de EDS para a amostra de  $Tb_2Ge_2O_7$  já foi publicado<sup>19</sup>.



**Figura 11** – (a) Imagens de MET/HRTEM e padrão SAED para a amostra de  $Gd_2Ge_2O_7$  com as distâncias interplanares identificadas 2,35 e 3,30 Å, relacionadas aos planos (105) e (021) do grupo espacial  $P4_12_12$  (b) espectros de EDS/EELS para essa amostra, onde as energias eletrônicas de todos os íons presentes na estrutura foram identificadas.

Resultados muito similares foram obtidos para as outras amostras de estrutura tetragonal, também apresentaram aglomerados de partículas nanométricas com fácil identificação das distâncias interplanares, todas elas monofásicas com alto grau de pureza. As imagens de MET e os resultados de EELS para as amostras de  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  são apresentados, respectivamente, nas Figuras Figura A4, Figura A5 e Figura A6 mostradas no Anexo, vale ressaltar que os respectivos dados de EDS também já estão publicados<sup>19</sup>.

As Figura A4a e Figura A5a apresentam imagens de MET/HRTEM e padrões SAED obtidos para amostras de  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Destacado na parte superior das figuras estão as imagens obtidas em baixa magnificação para essas amostras, onde pode ser observado aglomerados de partículas nanométricas. As imagens de HRTEM revelaram para a amostra de  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  distâncias interplanares na ordem de 6,9 e 2,7 Å, distâncias respectivas aos planos (100) e (212) do grupo espacial tetragonal  $P4_12_12$ . Já para a amostra de  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , foram observadas distâncias interplanares na ordem de 3,1 Å correspondente ao plano (004) da mesma fase tetragonal. Todos os dados obtidos para essas amostras estão de acordo com os resultados de DRX discutidos nesse trabalho. Os padrões de SAED para esses dois materiais também estão apresentados nas Figura A4a e Figura A5a, nas quais podem ser observados *spots* bem definidos confirmando a natureza cristalina dos materiais obtidos. Nas Figura A4b e Figura A5b, pode ser observado os resultados de EELS para  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , com suas propriedades espectrais características relacionadas a distintos processos de excitação que acontecem nessas amostras de alta pureza<sup>19</sup>.

Os resultados das medidas de HRTEM para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  estão apresentados na Figura A6. Em destaque na parte superior da Figura A6a é exibida a imagem obtida em baixa magnificação para essa amostra e nela observa-se partículas nanométricas aglomeradas. Através dos estudos de HRTEM nessa amostra, foi possível observar distâncias interplanares na ordem de 5,9 e 3,1 Å, correspondentes aos respectivos planos (101) e (100) da estrutura tetragonal  $P4_12_12$ . Assim como observado para as demais amostras, esses resultados para amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  está em concordância com os obtidos pelas análises de DRX. O padrão de SAED a alta cristalinidade dessa amostra. Na Figura A6b, é exibido os resultados de EELS para a mesma amostra e confirma a alta pureza do material, já que nos resultados foi possível observar as características espectrais dos íons presentes na estrutura correspondentes a distintos processos de excitação<sup>19</sup>.

Após analisar o conjunto de resultados obtidos no microscópio eletrônico de transmissão e com as respectivas correlações com os resultados de DRX, pode-se concluir que a

metodologia de síntese via sal fundido foi muito eficiente na obtenção de fases puras e cristalinas. Com o intuito de conhecer mais a respeito dessas estruturas, e obter correlações com suas propriedades óptico-vibracionais, foram realizadas medidas de Espectroscopia Raman cujos resultados serão discutidos no item seguinte.

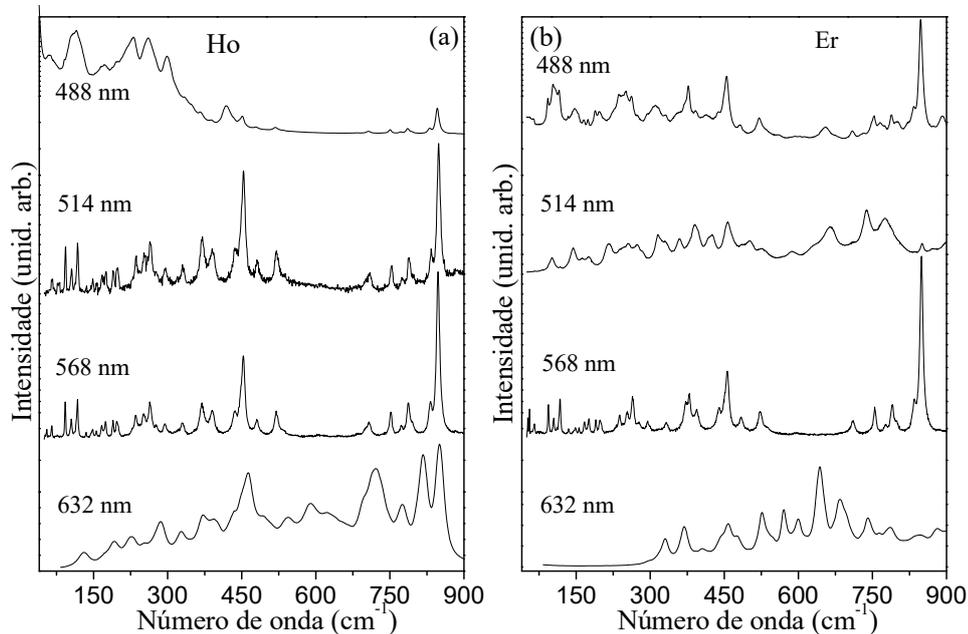
#### 5.1.4. Características óptico-vibracionais

As propriedades óptico-vibracionais dos  $Ln_2Ge_2O_7$  foram investigadas através da espectroscopia Raman com o intuito de fornecer detalhes inéditos para esse conjunto de pirogermanatos de lantanídeos não centrossimétricos. Essas propriedades não vinham sendo bem exploradas na literatura até os recentes trabalhos de Martins e colaboradores<sup>19,20</sup> contendo medidas experimentais e de Ryumshin e Chernyshev<sup>24</sup> contendo cálculos teóricos para a série tetragonal de pirogermanatos (Y, Tb-Lu).

Inicialmente, para se desenvolver um bom estudo de espectroscopia Raman em materiais contendo lantanídeos, é necessário verificar as melhores condições experimentais que permitirão investigar as propriedades óptico-vibracionais<sup>182-185</sup>. Dessa forma, as amostras foram testadas em *lasers* de excitação de diferentes comprimentos de onda, pois a depender das condições de excitação os íons lantanídeos podem exibir fotoluminescência que pode dificultar os estudos dos modos Raman. Todas as amostras foram submetidas em análises de espectroscopia Raman utilizando *lasers* na faixa entre o azul (488,0 nm) e o vermelho (632,8 nm). Os resultados mostraram que para alguns materiais os íons lantanídeos interagiram com algumas energias incidentes específicas e produzem fenômenos de fluorescência. A Figura 12 apresenta os resultados dos testes da fonte de excitação para as amostras de  $Ho_2Ge_2O_7$  e  $Er_2Ge_2O_7$ .

Para o composto de Ho (Figura 12a), o uso da excitação em 488,0 e 632,8 nm é inviável devido à forte fluorescência que ocorre nessas condições. As linhas de excitação em 514,5 e 568,2 nm são satisfatórias para explorar os modos Raman para essa amostra. Para a amostra que contém Er (Figura 12b), as excitações em 488,0; 514,5 e 632,8 nm não apresentaram bons resultados, portanto são linhas de excitação inviáveis devido ao surgimento de fenômenos indesejáveis como a fluorescência mais fortes que os sinais dos modos. Ao fim dos testes, a excitação que proporcionou a melhor condição para investigar essas amostras 514,5 nm. A partir dessa conclusão, a excitação no amarelo foi escolhida para os outros  $Ln_2Ge_2O_7$  ( $Ln = La,$

Pr, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) sendo que as exceções foram os materiais contendo Nd, Eu e Gd os quais foi mais eficiente a excitação no azul (488,0 nm)<sup>19</sup>.

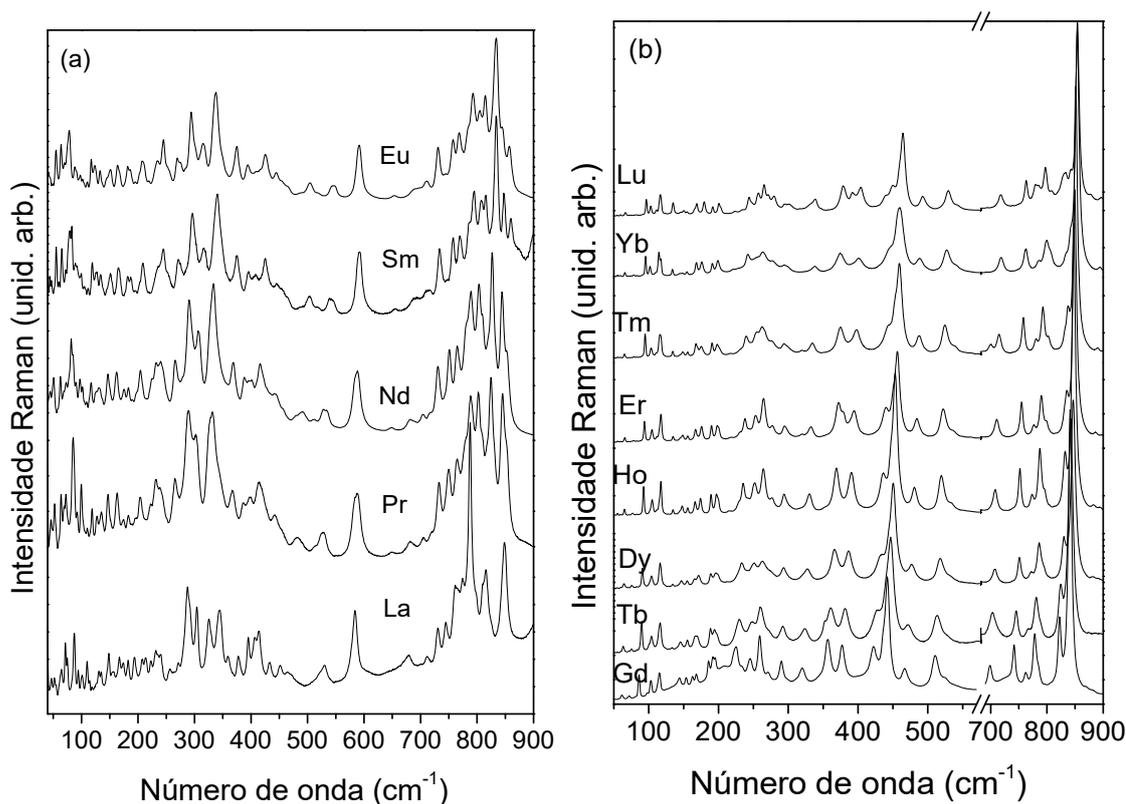


**Figura 12** – Espectros Raman para as amostras tetragonais **(a)**  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e **(b)**  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  sob *lasers* de excitação em diferentes comprimentos de onda: 488,0 nm (azul), 514,5 nm (verde), 568,2 nm (amarelo) e 632,8 nm (vermelho).

Após a definição das melhores condições experimentais para a investigação das propriedades óptico-vibracionais das amostras de  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , todos os espectros foram coletados e na sequência corrigidos pelo fator térmico de Bose-Einstein<sup>150</sup>. Os resultados são apresentados na Figura 13 em dois grupos separados de acordo com os resultados de DRX e serão discutidos na sequência. Na Figura 13a são apresentados os espectros Raman para as amostras pertencentes ao grupo de espaço triclinico  $P1$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) e na Figura 13b são exibidos os espectros Raman para as amostras cuja estrutura pertence ao grupo de espaço tetragonal  $P4_12_12$  ( $\text{Ln} = \text{Gd-Lu}$ ).

Os dados obtidos mostraram que todos os materiais são cristalinos e monofásicos, de acordo com os resultados de DRX. Para as amostras tetragonais, os resultados foram similares ao espectro Raman reportado anteriormente por Saez-Puche e colaboradores<sup>23</sup> para uma amostra de  $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . A literatura até então é muito escassa a respeito dessa análise espectroscópica para pirogermanatos, o que dificulta qualquer comparação. Esses autores reportaram também propriedades vibracionais para pirogermanatos de Gd-Lu, entretanto não apresentaram nenhum espectro ou tabela com os modos identificados. Para o  $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , Saez-

Puche e colaboradores<sup>23</sup> reportaram 20 modos em uma faixa de número de onda entre 196-855  $\text{cm}^{-1}$  com uma identificação geral dos mesmos. Recentemente, esses resultados foram publicados sendo primeiramente os espectros Raman para os compostos de Tb, Dy, Ho e Er onde foram identificados 26 modos na faixa de número de onda de 150-900  $\text{cm}^{-1}$ <sup>19</sup>. Em um segundo momento, em um estudo mais aprofundado, os espectros de Raman para toda a série foram publicados, agora em um intervalo de número de onda entre 40-900  $\text{cm}^{-1}$ , ampliando os dados existentes na literatura<sup>20</sup>.



**Figura 13** – Espectros Raman para as amostras de  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  obtidas em diferentes condições experimentais: linha de excitação em 568,2 nm usada para os compostos de La, Pr, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu e linha de excitação em 488,0 nm utilizada para as amostras de Nd, Eu e Gd. **(a)** Amostras de  $\text{Ln} = \text{La-Eu}$  pertencentes ao grupo de espaço triclínico  $P1$  **(b)** Compostos de  $\text{Ln} = \text{Gd-Lu}$  cujo grupo de espaço é o tetragonal  $P4_12_12$ .

Os espectros Raman apresentados na Figura 13 para os dois grupos apresentaram um conjunto de características similares e muito complexas, coerentes com os grupos de espaço não centrossimétricos triclínico e tetragonal. Para a estrutura triclínica ( $P1$ ), todos os átomos ocupam a posição *Wyckoff 1a* (simetria  $C_1$ )<sup>74</sup> e a análise de teoria de grupos no centro da zona de Brillouin (ponto  $\Gamma$ ) prevê a seguinte representação irreduzível dos modos vibracionais

opticamente ativos: 63A (Tabela 2) os quais são simultaneamente ativos no Raman e no infravermelho (os modos acústicos são 3A)<sup>20,186</sup>.

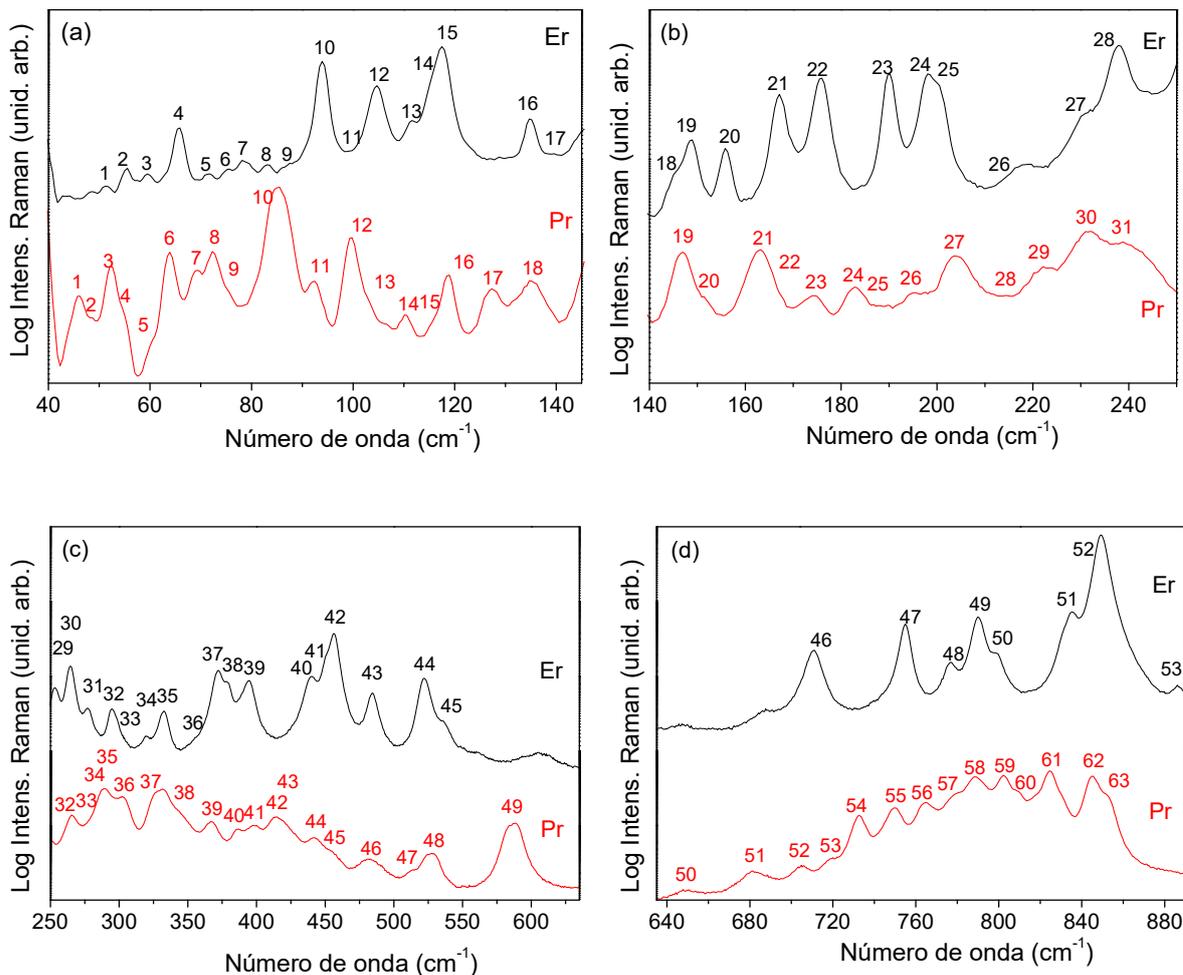
Já para a estrutura tetragonal ( $P4_12_12$ ), o íon lantanídeo, o íon germânio e três íons oxigênios ocupam a posição *Wyckoff* 8b (simetria  $C_1$ ), enquanto o quarto íon oxigênio ocupa a posição *Wyckoff* 4a (simetria  $C_2^+$ )<sup>19,20,60</sup>. O método do sítio nuclear de Rousseau e colaboradores<sup>186</sup> foi então aplicado para determinar os fônons ativos no centro da zona de Brillouin. Os resultados também estão apresentados na Tabela 2, onde pode ser notado que são previstos 81 modos Raman de primeira ordem ( $16A_1+17B_1+16B_2+32E$ ) para os  $Ln_2Ge_2O_7$  tetragonais. Os modos ativos no infravermelho são  $16A_2+32E$ , enquanto os modos acústicos são  $A_2+E$ . As informações estruturais e a análise do fator de grupo para os pirogermanatos não centrossimétricos estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** – Análise de fator de grupo para os compostos  $Ln_2Ge_2O_7$  pertencentes aos grupos de espaço triclínico e tetragonal indicados.

Átomo	Sítio <i>Wyckoff</i>	Simetria	Representação irreduzível
<b><math>Ln_2Ge_2O_7</math> (<math>Ln = La-Eu</math>): Triclínico <math>P1</math> (#1), <math>Z = 2</math>, <math>C_1^1</math></b>			
$Ln_{(1-4)}$	1a	$C_1$	$4 \times (3A)$
$Ge_{(1-4)}$	1a	$C_1$	$4 \times (3A)$
$O_{(1-14)}$	1a	$C_1$	$14 \times (3A)$
$\Gamma_{TOTAL} = 66A$ ; $\Gamma_{ACÚSTICO} = 3A$ $\Gamma_{RAMAN} = \Gamma_{INFRAVERMELHO} = 63A$			
<b><math>Ln_2Ge_2O_7</math> (<math>Ln = Gd-Lu</math>): Tetragonal <math>P4_12_12</math> (#92), <math>Z = 4</math>, <math>D_4^4</math></b>			
$Ln$	8b	$C_1$	$3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$
$Ge$	8b	$C_1$	$3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$
$O_{(1)}$	4a	$C_2^+$	$A_1 + 2A_2 + 2B_1 + B_2 + 3E$
$O_{(2)}$	8b	$C_1$	$3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$
$O_{(3)}$	8b	$C_1$	$3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$
$O_{(4)}$	8b	$C_1$	$3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$
$\Gamma_{TOTAL} = 16A_1 + 17A_2 + 17B_1 + 16B_2 + 33E$ ; $\Gamma_{ACÚSTICO} = A_2 + E$ $\Gamma_{RAMAN} = 16A_1 + 17B_1 + 16B_2 + 32E$ e $\Gamma_{INFRAVERMELHO} = 16A_2 + 32E$			

Para facilitar a visualizar a identificação dos modos, na Figura 14 estão detalhados os espectros típicos de uma estrutura triclínica ( $Pr_2Ge_2O_7$ , em vermelho) e de uma tetragonal

( $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , em preto) com seus modos identificados e numerados. Os resultados mostraram que foi possível determinar os 63 fônons ativos no Raman para praticamente todas as amostras triclinicas, número total de modos previstos pela teoria de grupos, enquanto para as amostras tetragonais foi possível observar 53 modos dos 81 previstos<sup>20,24</sup>. Para esse último grupo de materiais, nosso grupo de pesquisa já havia publicado um estudo com a identificação de 26 modos<sup>19</sup>, e em seguida, com a otimização das condições experimentais, foi possível ampliar o conhecimento das propriedades óptico-vibracionais dos materiais<sup>20</sup>.



**Figura 14** – Espectros Raman para típicas estruturas triclinica ( $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , em vermelho) e tetragonal ( $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , em preto) com os correspondentes modos identificados e numerados (a) 40 a 145 cm<sup>-1</sup>; (b) 140 a 250 cm<sup>-1</sup>; (c) 250 a 635 cm<sup>-1</sup>; (d) 635 a 890 cm<sup>-1</sup>.

Vale ressaltar também, que a célula unitária do composto de La ( $Z = 2$ ) foi a escolhida como base para os cálculos de teoria de grupo para as amostras triclinicas. Os resultados experimentais estão de acordo com as previsões teóricas utilizando essa célula unitária, o que mostra que células frequentemente encontradas na literatura para pirogermanatos de Pr ( $Z=12$ )

e Nd-Eu ( $Z=6$ ) precisam ser revisadas, uma vez que o número esperado de modos Raman para tal atomicidade elevada deveria ser de 393 para o Pr e 195 para Nd-Eu, o que não é o caso desse trabalho como pode ser observado nas Figura 13 e Figura 14<sup>20</sup>.

Após as análises cuidadosas dos espectros Raman apresentados, pode-se construir as Tabela A1 e Tabela A2 (Anexo) com os modos Raman identificados (número de onda em  $\text{cm}^{-1}$ ), respectivamente, para todo o conjunto de amostras triclinicas e tetragonais. As últimas colunas dessas tabelas apresentam a variação relativa dos números de onda ( $N$ ) para cada grupo de materiais isoestruturais. Para o grupo dos triclinicos, a variação relativa (%) é expressa pela diferença entre os números de onda dos modos obtidos no espectro para o  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  pelos da amostra de  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , ou seja  $(N_{\text{Eu}}-N_{\text{La}})/N_{\text{La}}$ . De maneira análoga, para os tetragonais essa variação é expressa como a diferença entre os números de onda do  $\text{Lu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  pelos do  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , portanto  $(N_{\text{Lu}}-N_{\text{Gd}})/N_{\text{Gd}}$ . Portanto, para o cálculo da variação relativa foi considerada a diferença entre os dados do menor lantanídeo pelo maior dentro de cada série isoestrutural.

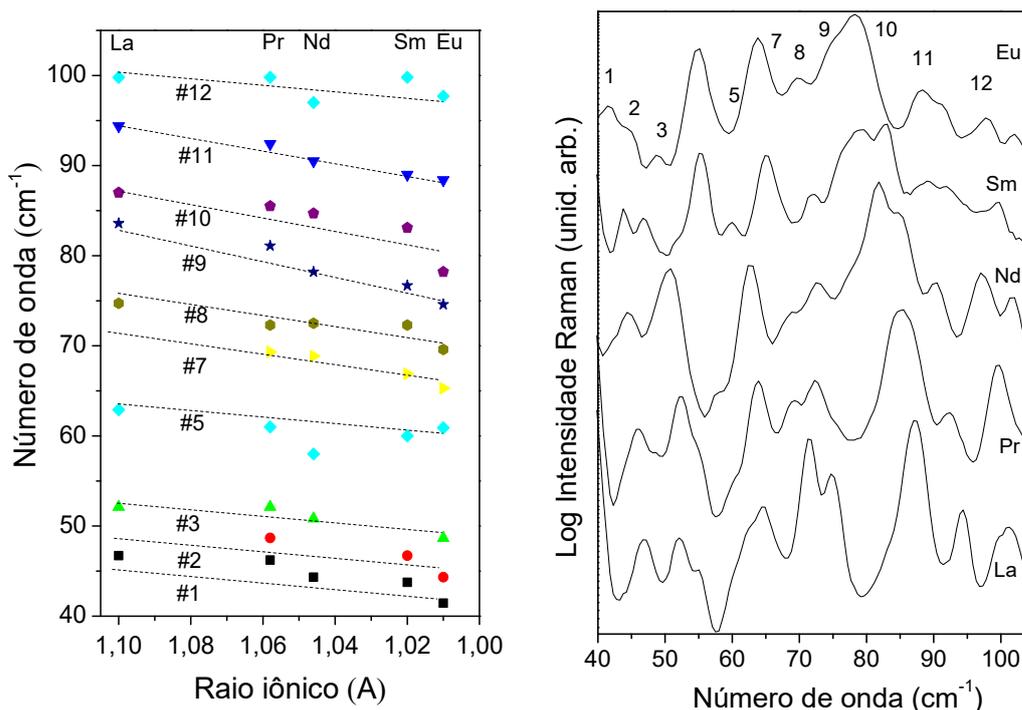
A tendência geral das bandas Raman para dentro de cada grupo estrutural observada foi a de um crescimento da frequência das mesmas com o aumento do número atômico, o que resulta em um valor positivo da última coluna das Tabela A1 e Tabela A2 ( $\Delta N/N > 0$ ). Precisamente, esse comportamento é observado para praticamente todas as bandas acima de  $130 \text{ cm}^{-1}$ , o que pode ser explicado pelo fenômeno conhecido por “contração lantanídica” e a consequente redução do volume da célula unitária com o aumento do número atômico, assim, as forças de ligação e as frequências vibracionais aumentam. As bandas dessa região espectral são referentes as vibrações dos poliedros, tanto os formados pelas ligações do Ge quanto pelas ligações do  $Ln$  e são mais sensíveis à contração do volume do que ao aumento progressivo, mas pequeno, das massas dos íons lantanídeos. Algumas bandas apresentam baixa variação de frequência no decorrer das séries, essas são associadas aos poliedros  $\text{GeO}_4$ <sup>20,23</sup>.

Por outro lado, bandas abaixo de  $105 \text{ cm}^{-1}$  apresentaram um comportamento completamente diferente do descrito anteriormente. Essas bandas estão relacionadas a movimentos atômicos coletivos e são muito sensíveis a instabilidades na rede e características estruturais. No caso das amostras triclinicas, todas as bandas abaixo de  $105 \text{ cm}^{-1}$  estão posicionadas em números de onda decrescentes à medida que se avança na série do La para o Eu. Por sua vez, dentro do conjunto tetragonal as frequências das bandas dessa região permaneceram praticamente na mesma posição desde o Gd até o Lu, para esse conjunto a contração lantanídica é compensada por outros fatores estruturais.

A Figura 15 apresenta os dados que expressam o comportamento de maior amolecimento dos modos com o acréscimo da massa do íon lantanídeo para a série triclínica, como verificado na Tabela A1 ( $\Delta N/N < 0$ ), particularmente, estão exibidos os dados referentes às bandas numeradas #1, #2, #3, #5, #7, #8, #9, #10, #11, e #12. A parte esquerda da Figura 15 apresenta a clara tendência de decréscimo das frequências das bandas à medida que o raio iônico também decresce, as linhas pontilhadas servem como um guia para enxergar essa tendência, enquanto a parte à direita da Figura 15 apresenta os espectros Raman para as amostras triclínicas com o intuito de melhor visualizar a tendência observada experimentalmente.

Esse comportamento anormal para os modos de baixa frequência nos  $Ln_2Ge_2O_7$  é provavelmente originado por instabilidades na rede à medida que se aproxima da fronteira de fase morfotrópica entre os compostos de Eu e Gd. Na verdade, uma vez que não há relação de grupo-subgrupo entre os grupos de ponto  $C_1$  e  $D_4$ , as mudanças estruturais da estrutura triclínica para a tetragonal ocorre principalmente devido a reconstrução dos poliedros dos íons  $Ln$ , enquanto no grupo triclínico os átomos de  $Ln$  possuem três coordenações coexistentes (sete, oito e nove) na estrutura tetragonal os átomos de  $Ln$  são coordenados por sete oxigênios somente<sup>73,74</sup>. O que poderia explicar então o abrupto amolecimento dos modos de rede do composto de La para o de Eu seria a alta anarmonicidade da rede dos poliedros, enquanto são reconstruídos dinamicamente para uma única coordenação como visto no conjunto de compostos de Gd-Lu. Esse último grupo de materiais apresentam uma fraca variação nos modos de baixa frequência porque a coordenação do íon  $Ln$  permanece sempre estabilizada, assim a frequência vibracional correspondente a eles praticamente não altera com a mudança do lantanídeo.

Infelizmente, não foi possível resolver por simetria os modos Raman para as amostras policristalinas do grupo tetragonal, porque estão envolvidas quatro diferentes representações irredutíveis. Para tal experimento seria necessário outras configurações experimentais que permitem fazer medidas com as amostras em diferentes orientações, o que não é possível com os pequenos grãos dos materiais cerâmicos<sup>20</sup>. Após a publicação desses resultados, Ryumshin e Chernyshev<sup>24</sup> reportaram cálculos teóricos dos modos ativos no Raman e no Infravermelho para a série de pirogermanatos tetragonais (Y, Tb-Lu). Esse trabalho teórico ratificou os dados apresentados nesta tese, confirmando a eficácia e a qualidade da metodologia de caracterização escolhida.



**Figura 15** - Comportamento atípico de amolecimento dos modos Raman de baixa frequência para os não centrossimétricos  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  triclinicos. À esquerda: número de onda dos fônons em função do raio iônico dos lantanídeos (a linha pontilhada está somente como guia da tendência). À direita: espectros Raman do conjunto triclinico na faixa de 40 a  $105 \text{ cm}^{-1}$ .

No geral, os espectros Raman para todo o conjunto de amostra ratificaram os dados fornecidos pela investigação estrutural. Além disso, a caracterização de toda a série de  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  por medidas experimentais de espectroscopia Raman não havia sido reportada até a publicação dos artigos referentes a esta Tese de Doutorado<sup>19,20</sup>. Outro conjunto de resultados reportados pela primeira vez durante o desenvolvimento deste projeto foi a investigação de toda a série de pirogermanatos utilizando a espectroscopia por reflectância difusa (DRS)<sup>22</sup>, que será discutida a seguir.

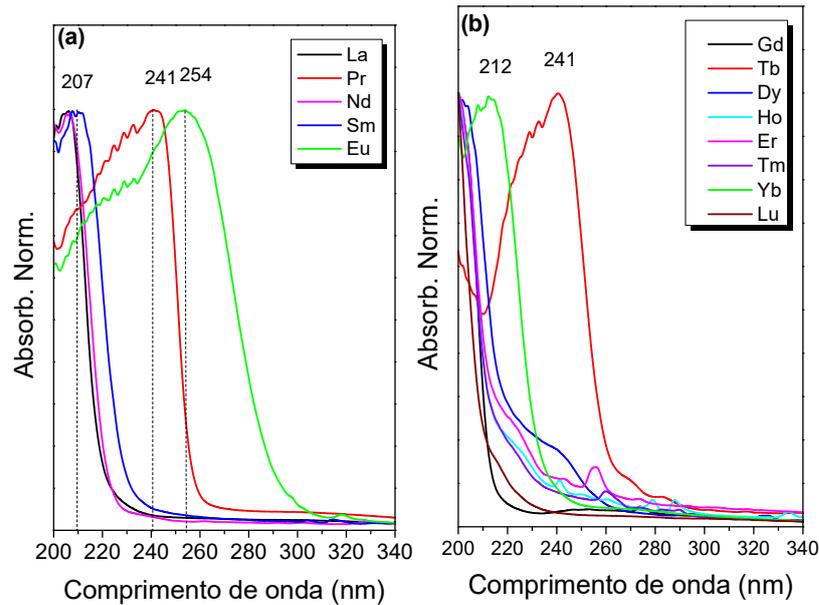
### 5.1.5. Propriedades ópticas: reflectância difusa

Nesta sessão, serão apresentados resultados das propriedades ópticas dos  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  cuja caracterização estrutural e as propriedades vibracionais foram discutidas anteriormente. Dessa maneira, após estudar esses materiais do ponto de vista estrutural e vibracional, o próximo passo é apresentar e discutir os resultados das caracterizações ópticas do conjunto de materiais produzidos via sal fundido<sup>22</sup>. Serão apresentados os resultados obtidos através das análises por DRS, já publicados<sup>22</sup>.

Após realizadas as medidas de DRS, primeiramente foram estudadas as características relacionadas a banda de transferência de carga (CTB) das amostras de pirogermanatos com o intuito de observar a influência dos diferentes íons lantanídeos ( $Ln^{3+}$ ) presentes na matriz  $Ge_2O_7$  sobre a transferência de elétrons do orbital  $2p$  do  $O^{2-}$  para os orbitais  $4f$  vazios do  $Ln^{3+}$ .

A Figura 16 exibe o espectro normalizado em função da absorvância<sup>152-155</sup> para os pirogermanatos triclinicos e tetragonais na faixa de 200 – 340 nm<sup>22</sup>. Para o conjunto de amostras triclinicas (Figura 16a), pode ser observado que a posição máxima da CTB para os compostos de La, Nd e Sm são muito próximos (aproximadamente 207 nm). Essa banda larga é referente a transferência de carga  $O^{2-} \rightarrow Ln^{3+}$ , na qual os elétrons saem do orbital  $2p$  preenchido dos oxigênios para os orbitais vazios  $4f$  do  $Ln^{3+}$ <sup>84,85,101,187</sup>. Gupta e colaboradores<sup>85</sup> estudou  $Gd_2Zr_2O_7$  dopado com  $Sm^{3+}$  e apresentaram o valor da CTB referente a transição  $O^{2-} \rightarrow Sm^{3+}$  centrado em 230 nm. A posição do máximo de CTB tem forte dependência da matriz<sup>34,85,98-101,103</sup>; no caso dos materiais deste trabalho, o germânio contribui no deslocamento dessa banda para posições de maior energia<sup>22</sup>.

No caso das amostras de  $Pr_2Ge_2O_7$  e  $Eu_2Ge_2O_7$ , foi observado um deslocamento batocrômico da CTB, ou seja, um deslocamento para menores frequências, por consequência, maiores comprimentos de onda, sendo que o pico da CTB observado para esses materiais foram em 241 e 254 nm respectivamente. Para a amostra contendo  $Pr^{3+}$ , além da influência da transição  $O^{2-} \rightarrow Pr^{3+}$ , deve ser considerada a transição intraconfiguracional do  $Pr^{3+}$   $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ <sup>100,188</sup>. De acordo com Dorenbos<sup>100</sup>,  $Pr^{3+}$  possui um elétron na camada  $4f$  que pode ocupar dois diferentes níveis de energia  $4f$ . Portanto, a transição  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d^1$  deve ser considerada como a causa do deslocamento da CTB por ser um dos estados preferenciais do elétron, por consequência mais estável (menor energia). Dorenbos<sup>100</sup> demonstrou essa influência em interações de diferentes matrizes e lantanídeos utilizando uma combinação da energia de transições  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d^1$  com as energias entre os níveis  $f \rightarrow f$  presentes no Diagrama de Dieke<sup>109,110</sup>. Já para a amostra contendo íons Eu, a origem do deslocamento na CTB pode ser explicado por um outro fator. Na verdade, acredita-se que a transição  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$  faz com que a configuração eletrônica do  $Eu^{3+}(4f^6)$  fique similar à do  $Eu^{2+}(4f^7)$ . Esse estado, mais estável, causa o deslocamento do máximo de CTB para regiões de menor energia em comparação aos demais  $Ln^{3+}$  de mesma matriz<sup>22,26,103</sup>.

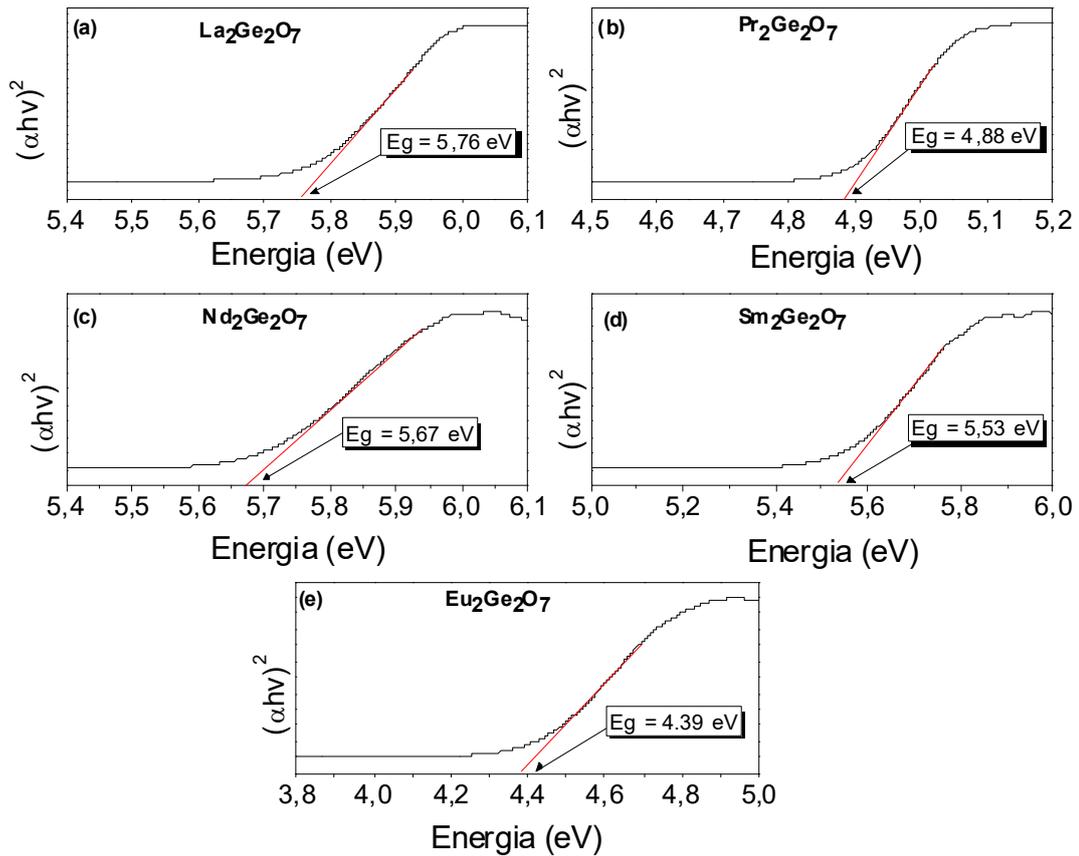


**Figura 16** – Espectro normalizado da absorvância em função do comprimento de onda na região do UV 200 – 340 nm para os  $Ln_2Ge_2O_7$  (a) triclinicos e (b) tetragonais. Os comprimentos de onda onde a absorvância máxima foi observada estão indicados.

Na Figura 16b são apresentados os espectros normalizados em função da absorvância de Kubelka-Munk para as amostras tetragonais de  $Ln_2Ge_2O_7$ . Nesse caso, para a maioria dos compostos tetragonais não foi possível observar o valor máximo da CTB, para esse conjunto a posição dessa banda parece estar próxima a 200 nm, que é o limite inferior da faixa de comprimentos de onda estudada. Somente foi possível notar o valor máximo da CTB para as amostras de  $Tb_2Ge_2O_7$  (241 nm) e  $Yb_2Ge_2O_7$  (212 nm). Para o  $Tb_2Ge_2O_7$ , a explicação do deslocamento da CTB para maiores comprimentos de onda é similar à discutida anteriormente para o  $Pr_2Ge_2O_7$ . No caso do  $Tb^{3+}$ , a configuração eletrônica é  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ , ou seja, um elétron com probabilidade de estar presente em dois diferentes níveis energéticos. É importante notar que no  $Tb^{3+}$  o estado  $4f^7 5d^1$  é mais estável (menor energia)<sup>22,100,102</sup>. Por outro lado, a explicação usada para o  $Eu_2Ge_2O_7$  pode ser usada também para explicar o fenômeno de deslocamento da CTB para uma posição de menor energia observado para o  $Yb_2Ge_2O_7$ , no qual a transição  $O^{2-} \rightarrow Yb^{3+}$  faz com que o  $Yb^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) passe a ter a configuração de  $Yb^{2+}$  ( $4f^{14}$ ), mais estável em relação a maioria dos outros  $Ln^{3+}$ <sup>22,103</sup>.

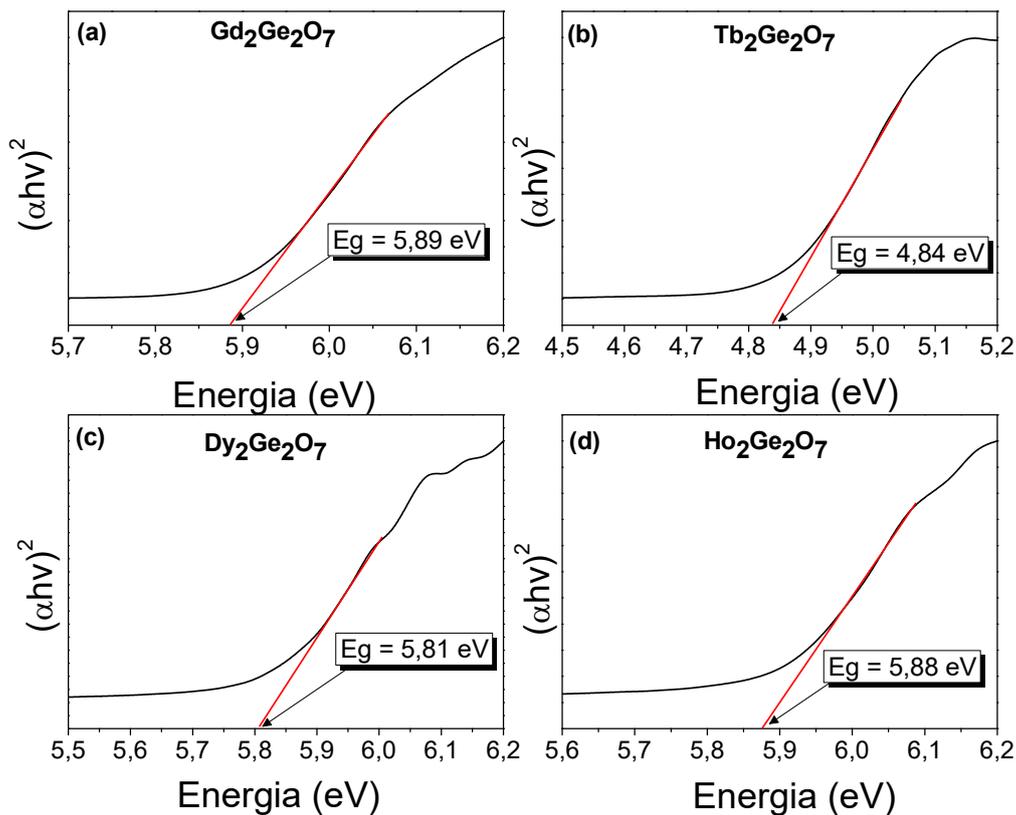
As medidas de DRS também foram feitas com o intuito de se obter os valores de *band gap* ( $E_g$ ) para todas as amostras de  $Ln_2Ge_2O_7$  utilizando o método de Wood-Tauc, com aplicação da teoria de Kubelka-Munk<sup>22,152–155,158,189</sup>. Neste trabalho, o valor experimental do *band gap* direto ( $n = 1/2$ ) foi determinado para todas as amostras (de acordo com o discutido na

seção 4.2.5)<sup>22</sup> e estão em concordância com o obtido em outros trabalhos de materiais similares<sup>21,79,165–168,170,173,174,190–193</sup>. Os resultados da função  $[F(R)hv]^2$  versus  $hv$  para as amostras de  $Ln_2Ge_2O_7$  de estrutura triclinica são apresentados na Figura 17, onde o ponto de intercepção da extrapolação da parte linear da curva com o eixo x representa os respectivos valores de *band gap* ( $E_g$ ).



**Figura 17** - *Band gap* ( $E_g$ ) para os pirogermanatos de estrutura triclinica (a)  $La_2Ge_2O_7$ , (b)  $Pr_2Ge_2O_7$ , (c)  $Nd_2Ge_2O_7$ , (d)  $Sm_2Ge_2O_7$ , e (e)  $Eu_2Ge_2O_7$ .

Para esse conjunto de amostras, pode-se observar que os valores de *band gap* variaram entre 4,39 e 5,76 eV referentes às amostras de  $Eu_2Ge_2O_7$  e  $La_2Ge_2O_7$  respectivamente<sup>22</sup>. Já os resultados da aplicação da função de Kubelka-Munk versus a energia de fóton para o conjunto de amostras de  $Ln_2Ge_2O_7$  são apresentados nas Figura 18 (Gd, Tb, Dy e Ho) e Figura A7 (Er, Tm, Yb e Lu), dessa forma facilita a visualização do *band gap* para essas amostras. Os valores de *band gap* obtidos para esse conjunto variaram entre 4,84 e 6,02 eV, para  $Tb_2Ge_2O_7$  e  $Tm_2Ge_2O_7$ , respectivamente<sup>22</sup>.

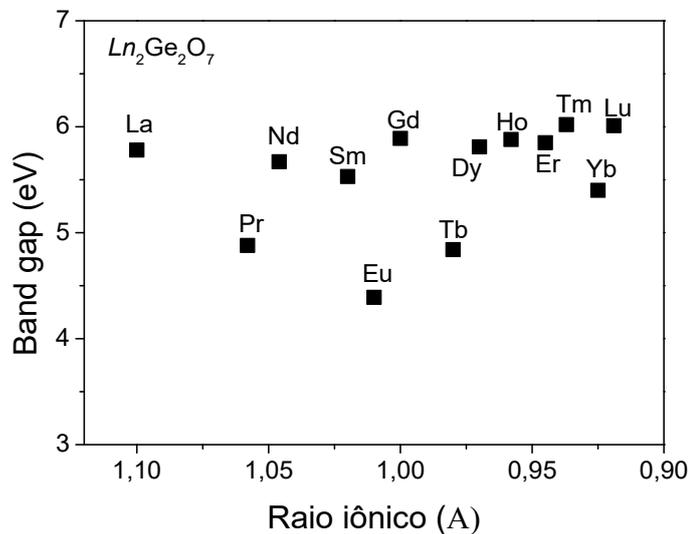


**Figura 18** – *Band gap* ( $E_g$ ) para o primeiro conjunto de pirogermanatos de estrutura tetragonal: (a)  $Gd_2Ge_2O_7$ , (b)  $Tb_2Ge_2O_7$ , (c)  $Dy_2Ge_2O_7$ , e (d)  $Ho_2Ge_2O_7$ .

Pode ser observado que, em geral, as amostras de estrutura triclinica (Figura 17) exibiram valores de *band gap* ligeiramente menores que os das amostras tetragonais (Figura 18 e Figura A7). Esse fenômeno está relacionado com os diferentes números de coordenação do íon  $Ln^{3+}$  dessas duas estruturas cristalinas. De acordo com Blasse<sup>194,195</sup> e Binnemans<sup>101</sup>, a posição da CTB e, conseqüentemente, os valores de *band gap* são dependentes da natureza dos ligantes. Como mencionado anteriormente, nos pirogermanatos triclinicos o íons  $Ln^{3+}$  possui três diferentes números de coordenação com os átomos de O (7, 8 e 9), por outro lado, os compostos tetragonais apresentam somente íons  $Ln^{3+}$  ligados a 7 átomos de O<sup>58-60,73,74</sup>.

Além disso, a distância média das ligações  $Ln^{3+}-O^{2-}$  é maior nos compostos triclinicos do que nos compostos tetragonais, o que faz com que a covalência da ligação  $Ln^{3+}-O^{2-}$  seja menor nos compostos triclinicos, causando, portanto, modificação nos valores do *band gap*<sup>26,84</sup>. De maneira geral, a maior distância da ligação  $Ln-O$  causa a redução no valor de *band gap* para os compostos triclinicos em relação aos tetragonais<sup>22</sup>. Martins e colaboradores<sup>21</sup> compararam os valores de *band gap* de dois polimorfos de  $Gd_2Ge_2O_7$  confirmando que a estrutura triclinica

apresenta menor energia de gap em comparação ao polimorfo tetragonal. Conforme mencionado anteriormente, CTB e *band gap* estão rigorosamente relacionados, então, o mesmo comportamento é esperado para ambos. Os valores de band gap calculados para todas as amostras foram compilados na Figura 19 para melhor visualização dos resultados<sup>22</sup>.



**Figura 19** – Relação entre o *band gap* e o respectivo íon lantanídeo presente na matriz pirogermanato.

No caso das amostras triclinicas, foi observado que as amostras de pirogermanatos de Pr e Eu apresentaram menores valores de *band gap*, assim como foi observado para os compostos de Tb e Yb no conjunto dos tetragonais. As particularidades dessas quatro amostras discutidas anteriormente por causa dos menores valores de CTB também justifica a redução na distância entre as bandas de condução e de valência (menores *band gap*) para esses mesmos compostos<sup>26,100,102,188</sup>. O valor médio de *band gap* foi de 5,80 eV aproximadamente, bem próximo ao obtido por Chhillar e colaboradores<sup>196</sup> para amostra de SrGd<sub>1,96</sub>Er<sub>0,04</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> de estrutura tetragonal (I4/mmm, #139)<sup>196</sup>. Esse valor foi também superior ao encontrado por Shukla e colaboradores<sup>190</sup> para Ho<sub>2</sub>Ge<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>7</sub> (x = 0; 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 1,25; 1,50; 1,90 e 2,00) preparadas em altas temperaturas (síntese no estado sólido a 1300 °C por 24h). O valor do *band gap* aumentou à medida que a quantidade de Ge na estrutura aumenta em relação ao Ti. Sendo que para a amostra cúbica Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> o valor encontrado por eles foi de 3,74 eV ao passo que para a amostra tetragonal Ho<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> o valor encontrado foi de 5,25 eV.

A redução no valor do *band gap* da amostra de Ho<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> do Shukla e colaboradores<sup>190</sup> pode ser um indicativo de mudança na estrutura cristalina, como foi observado por Martins e colaboradores<sup>21</sup> para polimorfos de Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> preparados em temperaturas de 1100 a 1300 °C, onde com o aumento da temperatura de síntese houve uma redução do valor de *band gap* com

uma conseqüente transformação polimórfica (esse estudo será detalhado posteriormente neste documento). Dessa forma, o preparo de amostras de  $Ln_2Ge_2O_7$  em temperaturas mais elevadas se torna uma frente de investigação promissora.

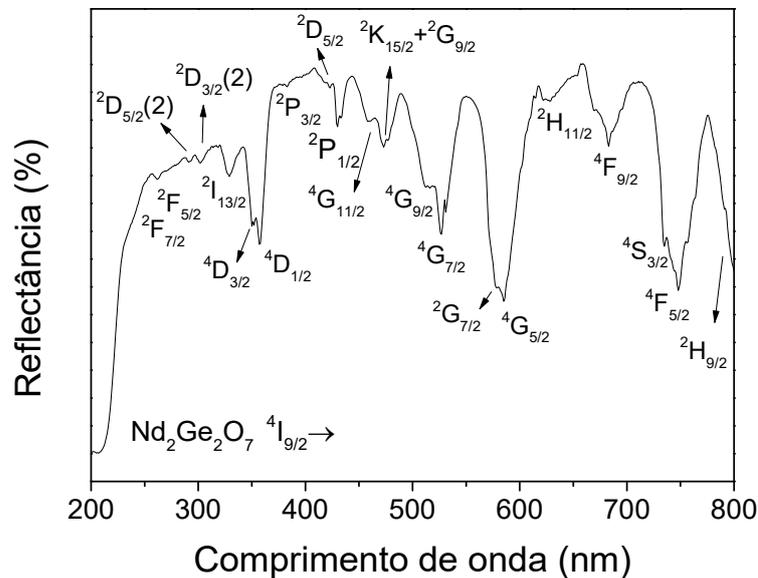
A partir de agora será discutido a respeito das transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  dos  $Ln_2Ge_2O_7$  observadas nas análises de DRS. Os dados experimentais foram coletados para todas as amostras na faixa de 200 a 800 nm. Primeiramente, são apresentados na Figura A8 os espectros de DRS para os compostos contendo La, Yb e Lu, nesses espectros não há transições eletrônicas pois para  $La^{3+}$  e  $Lu^{3+}$  não existem transições  $f \rightarrow f$  e no caso do  $Yb^{3+}$  não há transições eletrônicas na faixa analisada, esse íon apresenta uma importante transição eletrônica na região do infravermelho<sup>22,109</sup>. Na seqüência, os resultados para os demais compostos serão discutidos individualmente na seqüência do número atômico, ou seja, do  $Pr_2Ge_2O_7$  até o  $Tm_2Ge_2O_7$ . Em todas as figuras, a banda larga na faixa de  $\lambda < 290$  nm se refere à CTB, além disso, todas as transições intraconfiguracionais observadas na faixa analisada estão identificadas de acordo com o Diagrama de Dieke<sup>22,109,110</sup>.

Os dados experimentais para a amostra de  $Pr_2Ge_2O_7$  são apresentados na Figura A9, na qual pode ser visto um conjunto de bandas correspondentes a transições eletrônicas  $f \rightarrow f$  do  $Pr^{3+}$ . Em todas essas transições, o elétron é excitado do estado fundamental ( $^3H_4$ ) até estados mais energéticos, de modo que foi possível determinar facilmente cinco transições na região do visível:  $^3P_2 \leftarrow ^3H_4$  (446 nm),  $^1I_6 \leftarrow ^3H_4$  (464 nm),  $^3P_1 \leftarrow ^3H_4$  (473 nm),  $^3P_0 \leftarrow ^3H_4$  (483 nm), e  $^1D_2 \leftarrow ^3H_4$  (588 nm), essas transições estão listadas na Tabela A3 com o respectivo valor de energia em  $cm^{-1}$  e o correspondente valor em  $nm$ . Lei e colaboradores<sup>197</sup> também identificaram transições similares em materiais de  $Gd_2Ti_2O_7:xPr^{3+}$  e  $Y_2Ti_2O_7:xPr^{3+}$  ( $x = 0.5-1.5\%$ ) de estrutura pirocloro, eles também reportaram uma intensa banda de emissão no espectro de PL inerente a íons  $Pr^{3+}$  na região de 617 nm e concluíram ser a emissão  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  deslocada para uma região de menor energia em comparação a transição observada no presente resultado de DRS<sup>22</sup>.

Todas transições estão de acordo com o diagrama de Dieke<sup>109</sup> e com o trabalho de Das e colaboradores<sup>81</sup>, no qual foi investigado o sítio de simetria dos íons  $Pr^{3+}$  dopados em  $Y_2Ge_2O_7$  tetragonal através da absorção óptica e de espectros Zeeman. Eles consideraram que em baixas temperaturas o sítio de simetria do  $Pr^{3+}$  é  $D_{5h}$  (e não  $C_1$ ), por causa da aparente simetria de rotação quántupla quando a cela bipirâmide pentagonal é vista ao longo do eixo  $c$  de acordo com o espectro Zeeman<sup>81,198</sup>. Essa dúvida a respeito do sítio de simetria foi investigada também por Stewart e colaboradores<sup>199,200</sup>, nos quais concluíram que para pirogermanatos tetragonais a simetria dos íons  $Ln^{3+}$  é  $C_1$ , mesmo sítio observado para os íons  $Ln^{3+}$  em estruturas

triclinicas<sup>73,74</sup>. Não há nenhum estudo recente discutindo essa dúvida na simetria que melhor representa a posição do íon  $Ln^{3+}$ , neste trabalho adotamos a simetria  $C_1$  para o  $Pr_2Ge_2O_7$  pois foi observado para essa amostra o fenômeno de geração de segundo harmônico, discutido na seção 5.1.2<sup>20,22</sup>.

Na sequência, é exibido o resultado de DRS para o  $Nd_2Ge_2O_7$  (Figura 20) onde é possível distinguir as bandas correspondentes a transições eletrônicas  $f \rightarrow f$  do  $Nd^{3+}$ , todas partindo do estado fundamental ( $^4I_{9/2}$ ) para outro mais energético. Foi possível observar transições eletrônicas bastante energéticas, bem próximas a CTB, todas as transições estão listadas na Tabela A3 e estão de acordo com resultados publicados anteriormente<sup>27,109-111,201</sup>.



**Figura 20** - Espectro de reflectância difusa para a amostra de  $Nd_2Ge_2O_7$  na faixa de 200 a 800 nm com as transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  do  $Nd^{3+}$  identificadas.

Transições próximas a região da CTB são mais difíceis de se observar devido a interferência da matriz ou da técnica escolhida para a análise que frequentemente mascaram as bandas que ocorrem na região do UV como foi o caso dos trabalhos de Morassaei e colaboradores<sup>166,170</sup>. Eles estudaram as propriedades ópticas de  $Nd_2Sn_2O_7$  utilizando também DRS e observaram que a CTB estava centrada em 300 – 400 nm, conseqüentemente, a CTB do material escondeu as transições  $f \rightarrow f$  do  $Nd^{3+}$ , tornando impossível a observação de boa parte das transições observadas neste trabalho para a amostra de  $Nd_2Ge_2O_7$ . As bandas observadas foram atribuídas como transições  $f \rightarrow f$  seguindo o trabalho de Carnall e colaboradores<sup>111</sup> e se encontram em posições similares às observadas por Zinatloo-Ajabshir e colaboradores em amostras de  $Nd_2Sn_2O_7$  e  $Nd_2Zr_2O_7$  de estrutura pirocloro<sup>166,168,170,174</sup>.

É importante enfatizar a dificuldade de se nomear os estados de energia devido a suas multiplicidades e em alguns casos valores muito próximos de energia. Por exemplo, no Diagrama de Dieke<sup>109</sup> o nível  $^4S_{3/2}$  é mais energético que o  $^4F_{5/2}$ , entretanto, Velchuri e colaboradores<sup>202</sup> reportaram uma relação de energia oposta para esses mesmos estados, ao passo que Ramakrisna e colaboradores<sup>203</sup> consideraram esses dois estados no mesmo nível de energia<sup>22</sup>. Assim como para o  $Nd_2Ge_2O_7$ , o espectro de DRS para o  $Sm_2Ge_2O_7$  também é repleto de bandas como apresentado na Figura A10.  $Sm^{3+}$  é um dos íons lantanídeos mais estudados devido ao grande número de estados eletrônicos desde a região do ultravioleta até o infravermelho<sup>9,22,80,109,111</sup>.

Todas as transições eletrônicas observadas na região do UV para o  $Sm_2Ge_2O_7$  não foram observadas em compostos do tipo  $Sm_2X_2O_7$  ( $X = Zr, Hf, Ti$ )<sup>204,205</sup>, provavelmente devido ao fato desses materiais apresentarem CTB menos energética (300 – 400 nm) em comparação com os pirogermanatos, semelhante ao discutido anteriormente para os compostos de Nd. O espectro de DRS para o  $Sm_2Ge_2O_7$  mostrou um conjunto de bandas correspondentes a transições  $f \rightarrow f$  do  $Sm^{3+}$  (estado fundamental  $^6H_{5/2}$ ) concentradas na região do verde-amarelo. A transição  $^6P_{3/2} \leftarrow ^6H_{5/2}$  centrada em 401 nm é conhecida por ser bastante intensa pelo fato de ser uma transição permitida por *spin*. Mais transições desse tipo são possíveis para o  $Sm^{3+}$  na região do infravermelho como observado por Selvaraju e Marimuthu<sup>206</sup>. Outra transição que merece destaque é a correspondente a emissão  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  (565 nm), essa transição foi observada por Gupta e colaboradores<sup>85</sup> em amostras cúbicas de  $Gd_2Zr_2O_7:Sm^{3+}$  com quantidades variadas do dopante. Todas as transições assinaladas na Figura A10 estão organizadas na Tabela A3<sup>22</sup>. Para a amostra de  $Eu_2Ge_2O_7$ , última amostra triclínica da sequência, também foram realizadas medidas de DRS e seu resultado é apresentado na Figura A11.

Através da análise da Figura A11 pode-se perceber bandas referentes a transições eletrônicas partindo do seu estado fundamental ( $^7F_0$ ) para outros níveis mais energéticos em seu espectro de DRS, além de uma banda referente a transição  $^5D_1 \leftarrow ^7F_1$  na posição de 531 nm. O estado  $^7F_1$  na temperatura ambiente pode estar povoado, sendo assim, os elétrons desse estado são também excitados para outros níveis de maior energia, a maioria dessas transições são sobrepostas pela suas correspondentes originadas do estado  $^7F_0$ , que na maioria das vezes são mais intensas, vale ressaltar que em alguns trabalhos já foi reportado transições eletrônicas oriundas do estado  $^7F_2$ , um fenômeno mais raro<sup>101,207,208</sup>. As demais bandas, referentes a excitação do estado fundamental estavam nas posições de 318, 361, 382, 393, 416, 464, 526 e

590 nm correspondem respectivamente aos níveis:  $^5H_J$  ( $J = 3 - 7$ ),  $^5D_4$ ,  $^5G_J$  ( $J = 2 - 6$ ) +  $^5L_7$ ,  $^5L_6$ ,  $^5D_3$ ,  $^5D_2$ ,  $^5D_1$  e  $^5D_0$  respectivamente<sup>22</sup>.

A banda centrada em 318 nm referente a transição  $^5H_{3-7} \leftarrow ^7F_0$  também foi observada por Siqueira e colaboradores<sup>185</sup> em sua investigação por PLE em cerâmicas de  $EuXO_4$  ( $X = Ta, Nb, Sb$ ) e também foi difícil observar os níveis  $^5H_J$  ( $J = 3, 4, 5, 6, 7$ ) de forma separada devido à alta densidade energética desses níveis naquela região. De maneira similar, também é quase impossível enxergar separadamente os níveis  $^5G_J$  ( $J = 2, 3, 4, 5, 6$ ) e  $^5L_7$ , então, para a caracterização dessas regiões com alta densidade de estados energéticos foi utilizado o trabalho de revisão de Binnemans<sup>101</sup> sobre características ópticas e espectroscópicas do  $Eu^{3+}$ . Outra transição que vale destaque é a relativa a emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  que é uma transição de dipolo elétrico (EDT) e que é observada como uma fraca banda em espectros de PL<sup>101,104,185,209</sup>. Além disso, a transição  $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$  (EDT,  $\Delta J = 6$ ) é amplamente usada para excitar materiais que contêm  $Eu^{3+}$ , em sua estrutura ou como dopante, proporcionando os melhores sinais das bandas de emissão<sup>22,26,101,104,185,209,210</sup>.

Vale ressaltar que não havia trabalho publicado envolvendo a caracterização do  $Eu_2Ge_2O_7$  evidenciando as transições  $f \rightarrow f$  via DRS até o estudo de Martins e colaboradores<sup>22</sup>, entretanto, Mrázek e colaboradores<sup>211</sup> estudou amostras de  $Eu_2Ti_2O_7$  e reportou as transições intraconfiguracionais do  $Eu^{3+}$  através do estudo por PLE na faixa de 350 a 550 nm. As posições das transições possíveis de serem observadas nos espectros para a amostra de  $Eu_2Ti_2O_7$  foi muito similar às das transições do espectro de  $Eu_2Ge_2O_7$  deste trabalho, o que ratifica a eficácia das análises via DRS para os pirogermanatos. Compostos  $Eu_2Ti_2O_7$  e  $Eu_2Sn_2O_7$  foram investigados por Blasse e colaboradores<sup>212,213</sup> onde reportaram seus respectivos valores de CTB, sendo também inferiores ao encontrado para o  $Eu_2Ge_2O_7$ , confirmando mais uma vez a tendência dos pirogermanatos possuírem maiores valores de CTB em relação aos correspondentes pirotitanatos e pirossilicatos<sup>22</sup>.

A Tabela A3 apresenta os resultados compilados de todas as transições eletrônicas  $f \rightarrow f$  observadas e identificadas através dos estudos espectroscópicos de DRS para os pirogermanatos de estrutura triclinica. Para cada lantanídeo, é apresentado o seu estado fundamental bem como todos os outros níveis mais energéticos de cada transição, além disso, os valores de energia são dados em  $cm^{-1}$  com o correspondente comprimento de onda para facilitar a análise e comparação com outros trabalhos.

Após a discussão dos resultados de DRS para os pirogermanatos triclinicos, serão interpretados os resultados dos seis compostos tetragonais restantes, seguindo ainda a ordem de

número atômico, do menor para o maior. Sendo assim, o primeiro do grupo tetragonal é o  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e seu resultado da caracterização por DRS está na Figura A12, onde estão apresentadas as transições  $f \rightarrow f$  identificadas na faixa de 200 – 800 nm, todas partindo do estado fundamental do  $\text{Gd}^{3+}$  ( $^8\text{S}_{7/2}$ ) para outros estados mais energéticos:  $^6\text{D}_{7/2}$ ,  $^6\text{D}_{9/2}$ ,  $^6\text{I}_{7/2}$ ,  $^6\text{P}_{3/2}$ ,  $^6\text{P}_{5/2}$ ,  $^6\text{P}_{7/2}$  identificados nas posições 246, 253, 274, 301, 306 e 312 nm<sup>22</sup>.

Esses resultados estão em concordância com o trabalho de Martins e colaboradores<sup>21</sup> no qual foi investigada a transição polimorfa de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  obtidos via reação no estado sólido, sendo que em temperaturas superiores a 1240 °C o material possui estrutura triclínica e em 1100 °C foi obtido o polimorfo tetragonal, isoestrutural ao  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  produzido via sal fundido a 900 °C. Essa investigação utilizando outro método de síntese (convencional) também faz parte dos resultados desenvolvidos durante a elaboração desta tese e serão apresentados mais à frente na seção 5.2.2.

Como esperado, a transição  $^6\text{I}_{7/2} \leftarrow ^8\text{S}_{7/2}$  foi a mais intensa, totalmente de acordo com os resultados de PLE reportado por Ye e colaboradores<sup>79</sup> para amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:x\text{Dy}^{3+}$  ( $x = 0.1 - 7.5\%$ ) de estrutura triclínica. O íon  $\text{Gd}^{3+}$  possui a configuração eletrônica terminada em  $4f^7$  e é opticamente inativo nas regiões do visível e infravermelho, porém é utilizado em combinação com outros lantanídeos emissores nessas regiões pois possui a capacidade de transferir energia para eles causando emissões bastante intensas<sup>9,79,83,85,210,214-216</sup>. O primeiro nível energético está em aproximadamente  $32.000 \text{ cm}^{-1}$  (312,5 nm)<sup>109,110,217</sup>, nessa região normalmente se encontra a CTB relacionada a matrizes, o que dificulta a observação das transições  $f \rightarrow f$  do  $\text{Gd}^{3+}$ . Para o  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  estudado neste trabalho, foi possível identificar os seis níveis menos energéticos do  $\text{Gd}^{3+}$ , conhecido por possuir muitos estados energéticos na região do ultravioleta (alta energia)<sup>22,27,107,110,217</sup>.

Os resultados obtidos para a amostra de  $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  estão apresentados na Figura A13. Inicialmente, as transições  $f \rightarrow f$  foram identificadas com base no trabalho de Carnall e colaboradores<sup>112</sup>, no qual reportou um detalhado estudo das propriedades ópticas de soluções aquosas contendo íon  $\text{Tb}^{3+}$ <sup>22</sup>.

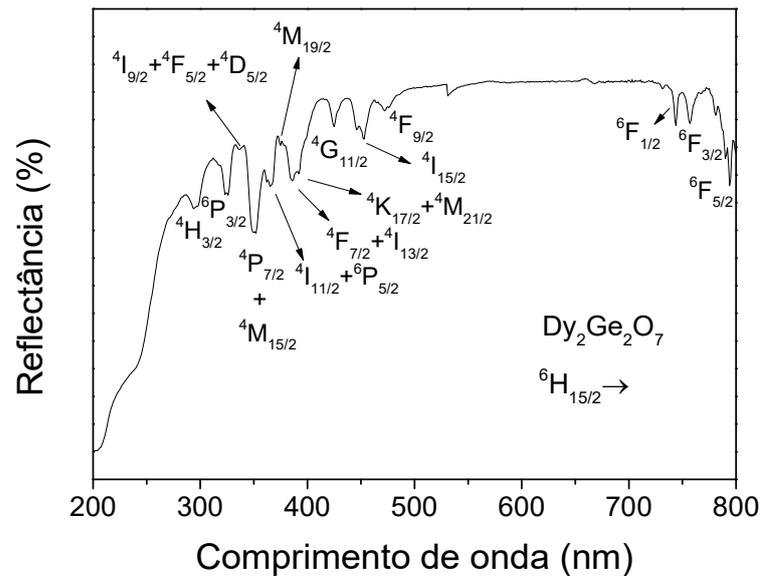
Vale ressaltar que não havia nenhuma publicação envolvendo as transições eletrônicas de qualquer material do tipo  $\text{Tb}_2\text{X}_2\text{O}_7$ , até o trabalho de Martins e colaboradores<sup>22</sup>, dessa forma, a comparação desse resultado foi feita utilizando dados obtidos de materiais contendo  $\text{Tb}^{3+}$  em diferentes matrizes de Ge. Lipina e colaboradores<sup>25</sup> reportou uma investigação de trigermanato de bário e térbio na qual, através do espectro de DRS eles conseguiram identificar as transições

eletrônicas do  $Tb^{3+}$  somente na região do visível e do infravermelho, mais uma vez a natureza da matriz interferiu na identificação das transições em regiões mais energéticas.

Recentemente, Gao e colaboradores<sup>218</sup> realizaram um estudo completo das propriedades ópticas de vidros de composição  $GeO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Ga_2O_3$  dopados com  $Tb^{3+}$ . Eles utilizaram o espectro de PLE no qual observaram as transições  $^5H_6 \leftarrow ^7F_6$ ,  $^5H_7 \leftarrow ^7F_6$  e  $^5L_7 \leftarrow ^7F_6$  em posições similares às observadas neste trabalho para o  $Tb_2Ge_2O_7$ . Nos espectros de PLE de Gao e colaboradores<sup>218</sup> as transições mais intensas foram  $^5L_9 \leftarrow ^7F_6$  e  $^5L_{10} \leftarrow ^7F_6$  indicando que essas foram as excitações preferenciais na emissão dos vidros contendo  $Tb^{22}$ . As propriedades luminescentes do  $Tb_2Ge_2O_7$  podem ser comparadas ao trabalho de Juarez-Arellano e colaboradores<sup>78</sup>. Eles reportaram espectros de PLE e PL para amostra de  $InTbGe_2O_7$ , de estrutura monoclinica, e nesse estudo utilizaram a transição  $^5D_3 \leftarrow ^7F_6$  para obter as melhores emissões na região do azul e verde, de acordo com o conhecido em luminescência do  $Tb^{3+102,219}$ .

Na sequência, será exibido na Figura 21 o espectro de DRS para a amostra de  $Dy_2Ge_2O_7$ . O íon  $Dy^{3+}$  (estado fundamental  $^6H_{15/2}$ ) apresenta grande quantidade de transições  $f \rightarrow f$  na região estudada. Todas de acordo com o reportado por Carnall e colaboradores<sup>111</sup> ( $LaCl_3:Dy^{3+}$ ) e também com os trabalhos de Lipina e colaboradores<sup>25,27</sup>, onde foram caracterizados tri e tetragermanatos contendo terras raras, entre elas o Dy.

Como pode ser observado na Figura 21, as transições mais energéticas observadas foram as relacionadas aos níveis  $^4H_{13/2}$  (298 nm),  $^6P_{3/2}$  326 nm),  $^4I_{9/2} + ^4F_{5/2} + ^4D_{5/2}$  (337 nm), e  $^4P_{7/2} + ^4M_{15/2}$  (352 nm). Entretanto, essas transições não foram observadas em amostras de  $Dy_2Sn_2O_7$  e  $Dy_2Ce_2O_7$  por Zinatloo-Ajabshir e colaboradores<sup>7,165,167,169,173</sup>, nem por Vishwnath e colaboradores<sup>220</sup> em amostra de  $Dy_2Ti_2O_7$ . Esses resultados confirmam que os pirogermanatos são as melhores matrizes para se observar transições eletrônicas de íon  $Ln^{3+}$ , assim como discutido anteriormente para o conjunto de compostos triclinicos<sup>22</sup>.



**Figura 21** - Espectro de reflectância difusa para a amostra de  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na faixa de 200 a 800 nm com as transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  do  $\text{Dy}^{3+}$  identificadas.

O trabalho de Wardzynska e Wanklyn<sup>221</sup> relata a absorção óptica de  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  tetragonal na faixa de  $9.300\text{-}14.500\text{ cm}^{-1}$  ( $1.075\text{-}690\text{ nm}$ ) e evidenciaram algumas limitações em relação à visualização das transições eletrônicas mais energéticas. Nesse sentido, no presente trabalho, a observação e posterior identificação de transições na faixa de 200-800 nm amplia os resultados de Wardzynska e Wanklyn<sup>221</sup>. Além disso, na região do visível, as duas transições eletrônicas menos energéticas identificadas aqui foram observadas por Ye e colaboradores<sup>79</sup> apenas por investigações de PL em amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ . Esses resultados abrem oportunidades para a investigação mais aprofundada das propriedades luminescentes do  $\text{Dy}^{3+}$  como dopante nos polimorfos de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ <sup>22</sup>. A Tabela A4 apresenta a lista de todas as transições eletrônicas  $f \rightarrow f$  observadas e identificadas por DRS para os três primeiros pirogermanatos de estrutura tetragonal ( $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ).

A Figura A14 mostra o espectro DRS para a amostra de  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , onde as bandas correspondentes às transições  $f \rightarrow f$  a partir do estado fundamental do  $\text{Ho}^{3+}$  ( $^5\text{I}_8$ ) podem ser vistas. Bandas observadas na faixa de 200-340 nm são referidas como transições eletrônicas de alta energia, como segue:  $^3\text{F}_4 \leftarrow ^5\text{I}_8$  (241 nm),  $^3\text{M}_9 \leftarrow ^5\text{I}_8$  (252 nm),  $^3\text{I}_7 \leftarrow ^5\text{I}_8$  (261 nm),  $^3\text{P}_0 \leftarrow ^5\text{I}_8$  (279 nm),  $^5\text{D}_4 \leftarrow ^5\text{I}_8$  (288 nm), e  $^3\text{K}_6 \leftarrow ^5\text{I}_8$  (334 nm), em boa concordância com Carnall e colaboradores<sup>111</sup>.

Shukla e colaboradores<sup>190</sup> estudaram soluções sólidas de  $\text{Ho}_2\text{Ge}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$  ( $x = 0; 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 1,25; 1,50; 1,90$  e  $2,00$ ) preparadas via síntese no estado sólido a  $1300\text{ °C}$  por

24h. Para amostras em que  $0 \leq x \leq 1,25$  foi observada a estrutura pirocloro (grupo espacial cúbico:  $Fd-3$ ), já para aquelas onde  $1,50 \leq x \leq 2,00$  a estrutura cristalina foi a tetragonal  $P4_12_12$  isoestrutural ao  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  do presente trabalho. Vale ressaltar que o valor de CTB para o conjunto pirocloro foi muito menor do que o valor observado para as cerâmicas cujo grupo espacial é o tetragonal:  $P4_12_12$ . Além disso, Shukla e colaboradores<sup>190</sup> verificaram bandas de transição eletrônica em 278, 288 e 333 nm apenas no espectro DRS do composto final  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Os autores atribuíram essas três bandas a um CTB ligante-metal relacionado aos estados do  $\text{Ge}^{4+}$ , considerando como transições eletrônicas  $f \rightarrow f$  apenas as bandas menos energéticas.

No presente trabalho, essas bandas foram atribuídas às transições eletrônicas  $f \rightarrow f$  de acordo com os estudos ópticos relatados anteriormente para íons  $\text{Ho}^{3+}$  em diferentes matrizes. Essas bandas também foram observadas em soluções aquosas contendo  $\text{Ho}^{3+}$ , em  $\text{LaCl}_3$  dopado com  $\text{Ho}^{3+}$ <sup>111</sup> e em  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  dopado com  $\text{Ho}^{3+}$ <sup>222</sup>. Acredita-se, portanto, que todas as bandas observadas são transições eletrônicas  $f \rightarrow f$  características do  $\text{Ho}^{3+}$ <sup>22</sup>.

Macalik e colaboradores<sup>223</sup> observaram um conjunto idêntico de bandas em amostra de  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (pirocloro) usando espectroscopia de absorção. Além disso, Shukla e colaboradores<sup>190</sup> foram capazes de identificar essas transições em soluções sólidas  $\text{Ho}_2\text{Ge}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$  por espectros de absorção. Esses autores monitoraram as intensidades de emissão  ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$  de acordo com a composição química e concluíram que a maior intensidade ocorre para  $\text{Ho}_2\text{Ge}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_7$  (o comprimento de onda de excitação foi de 450 nm). Na amostra deste trabalho, a região de 450 nm também apresentou bandas intensas nas medidas de DRS e sendo então um bom comprimento de onda de excitação para iniciar investigações de PL para o  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ <sup>22</sup>.

A Figura A15 se trata do espectro DRS para a cerâmica tetragonal  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . No intervalo 200–340 nm foi possível notar facilmente oito bandas características fortes correspondentes às seguintes transições eletrônicas:  ${}^4\text{I}_{13/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (228 nm),  ${}^2\text{I}_{11/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (243 nm),  ${}^4\text{D}_{7/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (256 nm),  ${}^2\text{G}_{9/2} + {}^2\text{H}_{9/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (274 nm),  ${}^2\text{D}_{5/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (286 nm),  ${}^4\text{G}_{7/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (293 nm),  ${}^2\text{K}_{13/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (303 nm), e  ${}^2\text{P}_{3/2} + {}^2\text{D}_{3/2} + {}^2\text{F}_{3/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (318 nm). Essas bandas estão de acordo com os resultados relatados previamente para íons  $\text{Er}^{3+}$  como dopantes em cloretos e fluoretos<sup>111,224</sup>. Yaeger e colaboradores<sup>225</sup> verificaram que a posição da transição  ${}^2\text{H}_{11/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  não muda com a temperatura, enquanto a intensidade final é fortemente dependente da temperatura. Além disso, o presente trabalho amplia os resultados relatados por Wardzynska e Wanklyn<sup>221</sup> que investigaram as propriedades ópticas de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na faixa de 12.500–25.000

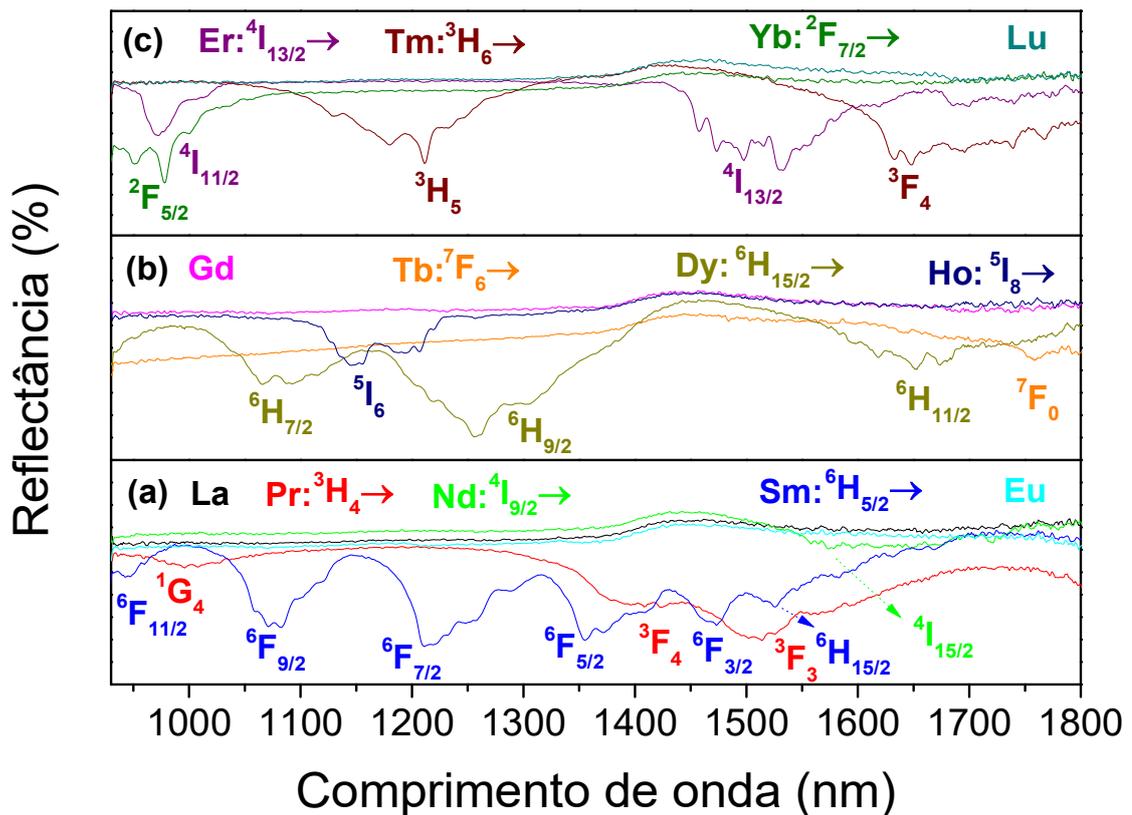
$\text{cm}^{-1}$  (800–400 nm). Recentemente, Chhillar e colaboradores<sup>196</sup> investigaram amostras de  $\text{SrGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$  dopadas com  $\text{Er}^{3+}$ , encontrando transições semelhantes às identificadas nesse presente estudo, com destaque para a banda em 275 nm, região que coincidem as transições dos dois  $Ln^{3+}$ :  ${}^2G_{9/2} + {}^2H_{9/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$  intrínseca ao  $\text{Er}^{3+}$  e  ${}^6I_{7/2} \leftarrow {}^8S_{7/2}$  ao  $\text{Gd}^{3+21,22,109,110,196}$ .

Finalmente, a Figura A16 mostra o espectro DRS para o  $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , no qual as bandas relacionadas às transições eletrônicas  $f \rightarrow f$  partindo do estado fundamental do  $\text{Tm}^{3+}$  ( ${}^3H_6$ ) para outros mais energéticos podem ser facilmente visualizadas. Para o último composto tetragonal, foi possível observar e identificar transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  na região de alta energia:  ${}^3P_2 \leftarrow {}^3H_6$  (262 nm),  ${}^3P_1 \leftarrow {}^3H_6$  (276 nm),  ${}^3P_0 \leftarrow {}^3H_6$  (283 nm),  ${}^3I_6 \leftarrow {}^3H_6$  (290 nm), de acordo com outras investigações ópticas<sup>22,109,111</sup>.

Particularmente para as duas últimas transições, Das e colaboradores<sup>198</sup> relataram resultados semelhantes para  $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , identificando transições energéticas em uma ampla faixa (regiões de UV para IR). Na faixa do visível, as transições intensas  ${}^1G_4 \leftarrow {}^3H_6$  (463 nm),  ${}^3F_2 \leftarrow {}^3H_6$  (658 nm), e  ${}^3F_3 \leftarrow {}^3H_6$  (682 nm) foram observadas e identificadas de acordo com Carnall e colaboradores<sup>111</sup>. Esse resultado está em perfeita concordância com as investigações de Das e colaboradores<sup>198</sup> correlacionando absorção óptica e susceptibilidade magnética para  $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  tetragonal. A certeza de mais transições eletrônicas em regiões menos energéticas nesta composição e a incerteza adicional quanto à simetria dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  ( $D_{5h}$  ou  $C_1$ )<sup>81,198–200</sup> tornam este pirogermanato tetragonal uma amostra interessante a ser investigada mais a fundo posteriormente<sup>22</sup>.

A Tabela A5 mostra todas as transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  observadas para os últimos três pirogermanatos tetragonais:  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , que puderam ser identificadas pela técnica DRS. As energias envolvidas (em  $\text{cm}^{-1}$ ) nas transições dos respectivos níveis energéticos e estado fundamental estão, bem como os comprimentos de onda correspondentes, estão listados para cada lantanídeo com o intuito de facilitar a visualização<sup>22</sup>.

Na sequência, após a investigação das transições na faixa de 200 a 800 nm, serão apresentados os espectros de DRS para as amostras de  $Ln_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na região do infravermelho entre 930 e 1800 nm (Figura 22). Para a região de 800 a 930 nm não foi possível obter os resultados devido a configurações do equipamento, essa região é onde acontece a troca de detectores, aumentando o ruído das medidas e desconfigurando o espectro.



**Figura 22** - Espectros de reflectância difusa para as amostras de  $Ln_2Ge_2O_7$  (a) La, Pr, Nd, Sm, Eu; (b) Gd, Tb, Dy, Ho e (c) Er, Tm, Yb, Lu na faixa de 930 a 1800 nm. Aqueles lantanídeos com transições  $f \rightarrow f$  observadas estão com identificadas seguindo a cor da linha do espectro.

Conforme observado na Figura 22, a técnica de DRS proporcionou resultados satisfatórios para as amostras de  $Ln_2Ge_2O_7$  com a detecção das transições eletrônicas previstas para os  $Ln^{3+}$  na região entre 930 e 1800 nm<sup>101,109,111,112</sup>. Os resultados foram divididos em três grupos para melhor visualização do conjunto de resultados: La, Pr, Nd, Sm e Eu (Figura 22a), Gd, Tb, Dy e Ho (Figura 22b) e Er, Tm, Yb e Lu (Figura 22c). Para as amostras de La (preto), Eu (ciano), Gd (rosa) e Lu (ciano escuro) não são esperadas transições eletrônicas nessa região, tendo em vista a ausência de níveis nessa faixa de energia. O íon  $Eu^{3+}$  possui um nível muito próximo a essa faixa, na região de 1850 a 2200 nm ( ${}^7F_6 \leftarrow {}^7F_0$ ), em um estudo futuro de ampliação da análise na região do infravermelho, essa transição pode ser observada com alta intensidade<sup>101</sup>.

Para os demais compostos que possuem níveis eletrônicos na região analisada estão indicados os estados fundamentais e próximo a cada banda é indicado o estado excitado nas respectivas cores. O espectro obtido para o  $Pr_2Ge_2O_7$  (vermelho) apresentou bandas na região de 996, 1398 e 1514 nm, referente às transições  ${}^1G_4 \leftarrow {}^3H_4$ ,  ${}^3F_4 \leftarrow {}^3H_4$  e  ${}^3F_3 \leftarrow {}^3H_4$  respectivamente. Já o resultado para  $Nd_2Ge_2O_7$  (verde) apresentou uma banda pouco intensa,

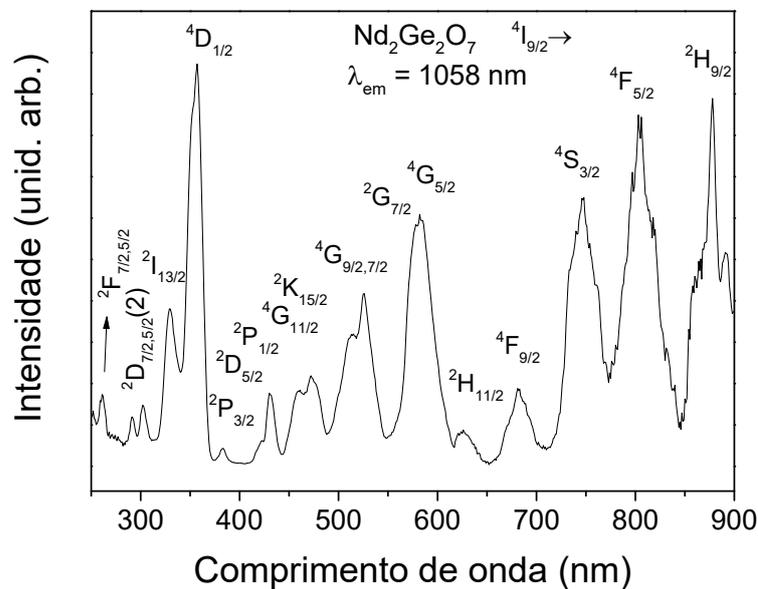
em comparação aos outros lantanídeos, centrada na região de 1579 nm sendo correspondente a transição ( ${}^4I_{15/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ ). O  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (azul) foi o último composto que apresentou transição eletrônica na Figura 22a, sendo que para essa região foi o que apresenta mais níveis eletrônicos. Foram observadas bandas em 947, 1071, 1211, 1355, 1473, e 1525 nm sendo respectivamente atribuídas às transições:  ${}^6F_{11/2} \leftarrow {}^6H_{5/2}$ ,  ${}^6F_{9/2} \leftarrow {}^6H_{5/2}$ ,  ${}^6F_{7/2} \leftarrow {}^6H_{5/2}$ ,  ${}^6F_{5/2} \leftarrow {}^6H_{5/2}$ ,  ${}^6F_{3/2} \leftarrow {}^6H_{5/2}$  e  ${}^6H_{15/2} \leftarrow {}^6H_{5/2}$ , bem coerente com o esperado<sup>101,109,111,112</sup>.

Na sequência, iniciando o conjunto dos pirogermanatos tetragonais (Figura 22b), pode-se perceber uma transição no espectro para o  $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (laranja) onde foi observada uma banda em 1758 nm referente a transição  ${}^7F_0 \leftarrow {}^7F_6$ . Já para o composto de  $\text{Dy}^{3+}$  (dourado) foram identificadas três transições  ${}^6H_{7/2} \leftarrow {}^6H_{15/2}$ ,  ${}^6H_{9/2} \leftarrow {}^6H_{15/2}$  e  ${}^6H_{11/2} \leftarrow {}^6H_{15/2}$  detectadas nas regiões de aproximadamente 1066, 1256 e 1651 nm. Já no espectro do  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (azul escuro) foi observado em 1153 nm a transição  ${}^5I_6 \leftarrow {}^5I_8$ . Ainda no bloco dos resultados dos compostos tetragonais, na Figura 22c é notado que para o  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (roxo) foram observadas duas transições nas posições de 972 e 1532 nm, essas são referentes aos dois estados menos energéticos do íon  $\text{Er}^{3+}$   ${}^4I_{11/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$  e  ${}^4I_{13/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$  respectivamente. Para o composto de  $\text{Tm}^{3+}$  (vinho) foram identificadas as transições  ${}^3H_5 \leftarrow {}^3H_6$  e  ${}^3F_4 \leftarrow {}^3H_6$  nas respectivas posições: 1211 e 1648 nm. Por fim, o espectro do  $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  indicou a única transição possível para o  $\text{Yb}^{3+}$  na posição de 978 nm ( ${}^2F_{5/2} \leftarrow {}^2F_{7/2}$ ), bem conhecida em trabalhos que envolvem conversão ascendente de energia<sup>101,109,111,112,132</sup>.

Os resultados da investigação por DRS forneceram informações relevantes para a caracterização do conjunto de  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Primeiramente, foi possível identificar os valores de *band gap* para as duas fases cristalinas obtidas, confirmando que o *band gap* dos compostos triclinicos é menor que boa parte dos compostos tetragonais, com algumas exceções. Além disso, a observação das transições intraconfiguracionais para cada um dos íons lantanídeos estudados foi coerente com as referências contendo os mesmos lantanídeos em diversas matrizes. Esses resultados serão muito importantes para o início da investigação das propriedades luminescentes desses compostos envolvendo os níveis de energia e as transições eletrônicas entre eles. A discussão dos resultados de luminescência é apresentada no tópico a seguir.

### 5.1.6. Luminescência dos compostos autoativados

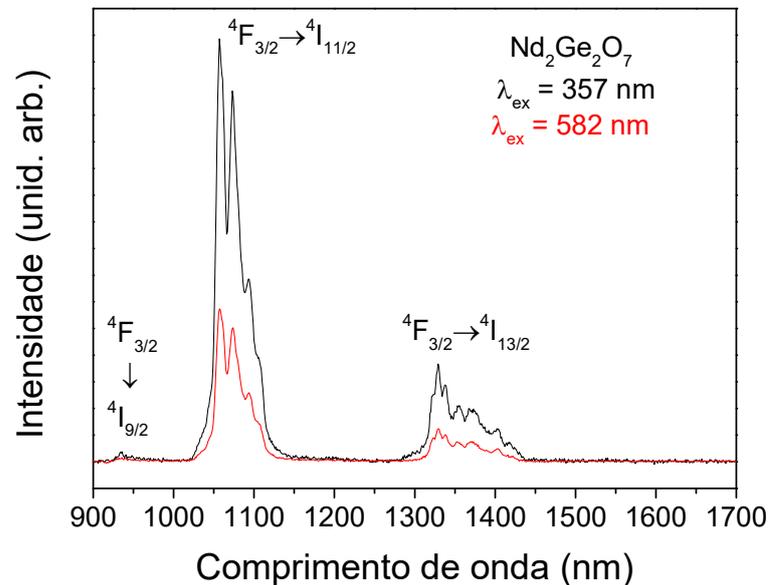
Na sequência, após serem caracterizados e determinados os valores de *band gap* e as posições das transições intraconfiguracionais dos  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  produzidos via síntese em sal fundido, as propriedades luminescentes de alguns desses materiais autoativados foram investigadas e serão discutidas neste tópico. Os espectros de DRS auxiliaram na escolha inicial de excitação das amostras nos espectros de PL, sendo que na sequência os melhores comprimentos de onda de excitação foram detectados por PLE. Os primeiros resultados são exibidos na Figura 23, na qual é apresentado o espectro de PLE na região de 250 a 900 nm para a amostra de  $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , centrado na emissão de  $\lambda_{\text{em}} = 1058$  nm.



**Figura 23** – Espectro de excitação na região de 250 a 900 nm para a amostra de  $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com emissão centrada em  $\lambda_{\text{em}} = 1058$  nm ( ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ) com as respectivas transições identificadas.

Ao analisar a Figura 23, percebe-se que várias transições contribuem para a emissão em 1058 nm ( ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ) característica de materiais contendo  $\text{Nd}^{3+}$  em sua estrutura. Grande parte das transições observadas na análise de PLE foi também observada nos resultados de DRS (Figura 20) na mesma região de análise, isso quer dizer que nem todas as transições do íon  $\text{Nd}^{3+}$  contribuem para a emissão estudada<sup>22,27,109–111,201</sup>. Pode-se concluir também que excitar com energia correspondente a qualquer uma das transições como:  ${}^4\text{D}_{1/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  (357 nm),  ${}^2\text{G}_{7/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  (578 nm),  ${}^4\text{G}_{5/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  (582 nm),  ${}^4\text{S}_{3/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  (748 nm),  ${}^4\text{F}_{5/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  (803 nm) e  ${}^2\text{H}_{9/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  (878 nm) se obtém um sinal satisfatório da emissão no IV em aproximadamente 1058 nm. Baseado

nisso, e nas características da fonte de excitação, foram escolhidos dois comprimentos de onda para excitar a amostra e coletar seu espectro fotoluminescência de emissão que está apresentado na Figura 24.



**Figura 24**– Espectros de emissão na região de 900 a 1700 nm para a amostra de  $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com excitação em  $\lambda_{\text{ex}} = 357 \text{ nm}$  ( ${}^4\text{D}_{1/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ) e  $\lambda_{\text{ex}} = 582 \text{ nm}$  ( ${}^4\text{G}_{5/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ) com as bandas de emissão identificadas.

O espectro de emissão para o  $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na região do IV apresentou bandas referente a três emissões a primeira na região de 936 nm ( ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ), a segunda em 1058 nm ( ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ) e a última e menos energética em 1329 nm ( ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ). Para ambas as excitações sendo mais intensos quando excitados em 357 nm, confirmando as intensidades relativas do espectro de PLE (Figura 23). A relação de intensidade entre as bandas de emissão foi semelhante a encontrada por Siqueira e colaboradores<sup>137</sup> na sua investigação das propriedades luminescentes de uma amostra de ortotantalato de neodímio ( $\text{NdTaO}_4$ ). Siqueira e colaboradores<sup>137</sup> excitaram sua amostra utilizando um laser a 808 nm, correspondente a transição eletrônica  ${}^4\text{F}_{5/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  que também foi muito intensa na presente investigação por PLE. Isso é outro indício de que a amostra de  $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  excitada nessa região também apresentará sinais interessantes de emissão na região do IV. O diagrama representando o mecanismo de emissão da amostra  $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  é apresentado na Figura A17.

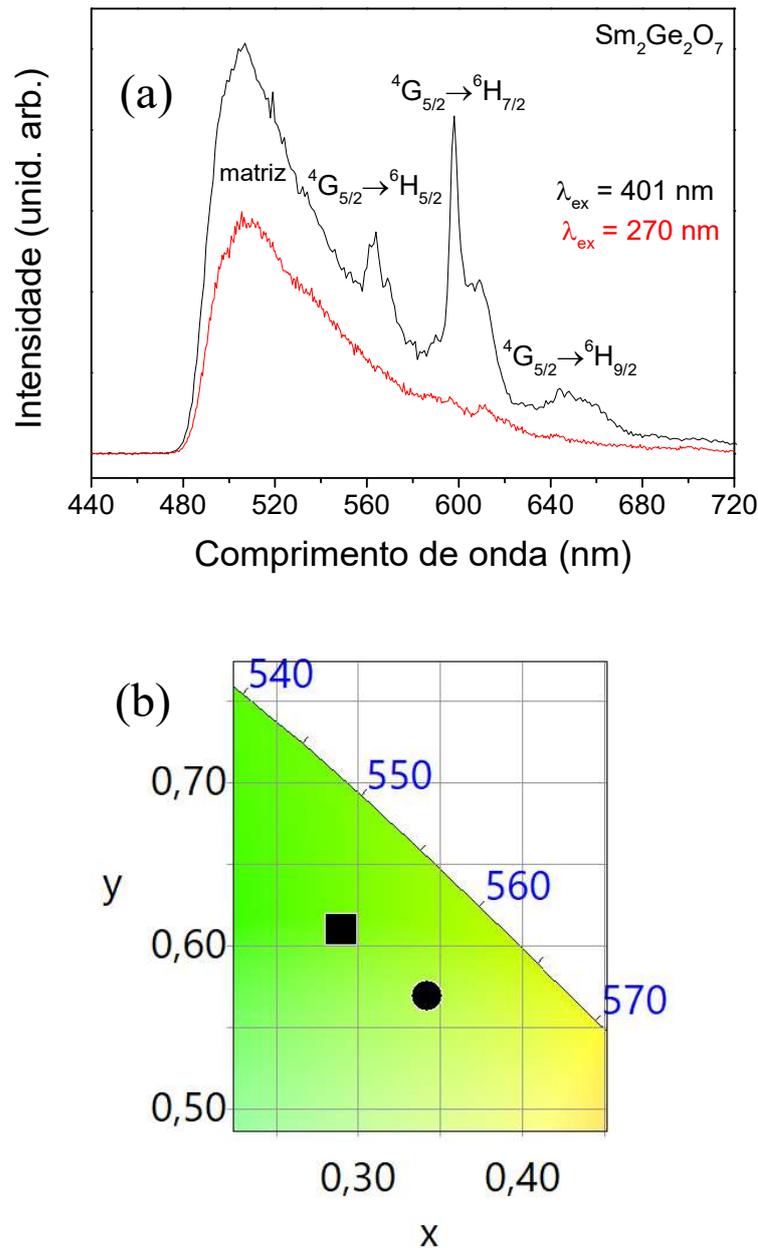
Ao analisar a Figura A17, pode-se observar que a emissão do íon  $\text{Nd}^{3+}$  acontece por *downshifting*. Logo, há a excitação do íon  $\text{Nd}^{3+}$  de modo que os elétrons vão ocupar um nível

mais energético. Na sequência, eles decaem para níveis menos energéticos de maneira não radiativa (não representado no diagrama) até ocupar o estado  $^4F_{3/2}$ , até decaírem radiativamente até os estados  $^4I_J$  ( $J = 9/2, 11/2, 13/2$ ) que são correspondentes as bandas de emissão observadas na Figura 24. Além do estado  $^4F_{3/2}$ , o estado  $^2P_{3/2}$  também pode estar envolvido em emissões espontâneas, mas para a amostra de  $Nd_2Ge_2O_7$  ainda não foi observada nenhuma emissão com origem nesse nível, que estaria na região do visível. Vale destacar também que em compostos contendo  $Nd^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  pode haver uma interessante emissão no IV por transferência de energia dos decaimentos de energia  $^4G_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$  e  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  do  $Nd^{3+}$  para o  $Yb^{3+}$   $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  por relaxação cruzada, semelhante ao descrito na Figura 5b, o  $Nd^{3+}$  seria o íon I e o  $Yb^{3+}$  o II<sup>226</sup>.

Para essa amostra ainda ficam as oportunidades da investigação da excitação em aproximadamente 808 nm, pois, é uma região de excitação promissora tanto por *downshifting* quanto para conversão ascendente<sup>137,203</sup>. Isso amplia o número de possíveis aplicações para essa amostra, já que, presumivelmente, pode-se obter emissões interessantes a partir de excitações no ultravioleta, visível e infravermelho tanto para compostos autoativados ( $Nd_2Ge_2O_7$ ) quanto para  $Ln_2Ge_2O_7$  dopados com  $Nd^{3+}$ .

Assim como o  $Nd_2Ge_2O_7$ , a amostra triclinica de  $Sm_2Ge_2O_7$  também foi caracterizada por medidas de fotoluminescência. A Figura A18a exibe o espectro de PLE para a amostra de  $Sm_2Ge_2O_7$  na região de 250 a 550 nm com a emissão centrada em  $\lambda_{em} = 598$  nm. Essa emissão foi determinada preliminarmente com base nas transições eletrônicas determinadas por DRS.

Ao analisar a Figura A18a, percebe-se que as transições eletrônicas observadas estão de acordo com as observadas via DRS e também com outros trabalhos de compostos semelhantes<sup>22,204-206</sup>. Além das transições intraconfiguracionais do  $Sm^{3+}$ , percebe-se uma banda referente a CTB da amostra que também aparenta ter contribuição para a emissão em 598 nm ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ). A partir disso, foram escolhidos os comprimentos de onda referente a CTB e o de 401 nm relacionado a transição  $^6P_{3/2} \leftarrow ^6H_{5/2}$  para realizar medidas de PL, os resultados são apresentados na Figura 25.



**Figura 25** – (a) Espectros de emissão na região de 440 a 720 nm para a amostra de  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com excitação em  $\lambda_{\text{ex}} = 401$  nm, referente a transição  ${}^6\text{P}_{3/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  (linha preta) e  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  nm relacionada a CTB (linha vermelha) com as bandas de emissão identificadas. (b) Zoom do diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  excitada em 401 nm (●) e em 270 nm (■).

A partir da análise do espectro de PL para a amostra de  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 25a), percebe-se que excitada tanto em 270 nm quanto em 401 nm, percebe-se uma banda larga e de alta intensidade relativa. Essa banda corresponde à emissão relacionada a matriz. Há também as bandas relacionadas a transições intraconfiguracionais do  $\text{Sm}^{3+}$ . Elas apresentaram maior intensidade relativa quando a amostra foi excitada em 401 nm e estão de acordo com o obtido por Gupta e colaboradores<sup>85</sup> no espectro de PL para amostras de  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{xSm}^{3+}$ . Eles também

foram capazes de observar as bandas das emissões  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2$ ), a emissão mais intensa foi  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ , entretanto a matriz emitiu na região do azul e com uma intensidade relativa muito baixa, diferente do observado para a amostra de  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  deste trabalho.

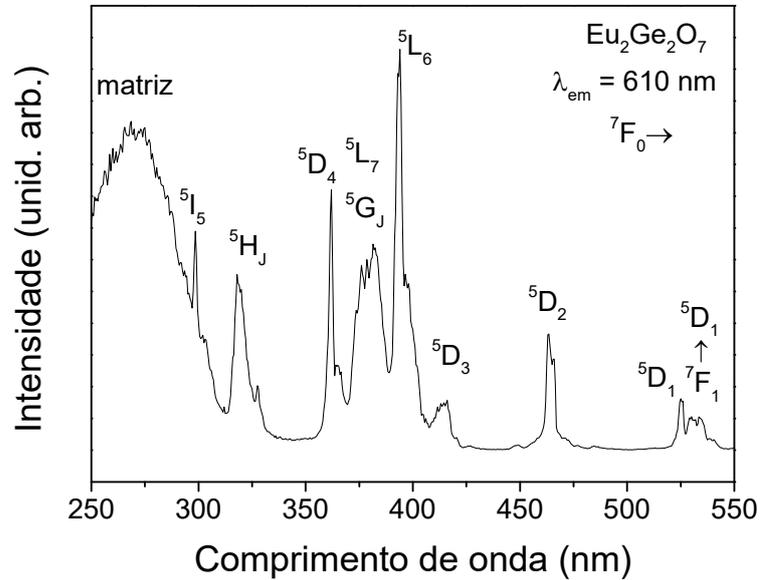
A presença das emissões relacionadas às transições  $f \rightarrow f$  do  $\text{Sm}^{3+}$  foi determinante na mudança do perfil de luminescência da amostra e, por consequência, nas coordenadas de cor da emissão da amostra como apresentado na Figura 25b. As coordenadas do diagrama de cromaticidade foram obtidas utilizando o programa *ColorCalculator*<sup>227</sup>. Quando a excitação foi em 270 nm (■) e 401 nm (●) as coordenadas de cor calculadas foram, respectivamente, (0,2898; 0,6102) e (0,3415; 0,5696), revelando um deslocamento da região do verde para o amarelo. Esse resultado difere do observado por Gupta e colaboradores<sup>85</sup> para as amostras de  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{xSm}^{3+}$ , nas quais para  $x = 0$  as coordenadas obtidas foram (0,26; 0,36) e para as dopadas (0,61; 0,25), que já estão na região do laranja/vermelho. A diferença entre os dois trabalhos está na matriz: no presente trabalho, trata-se de  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , enquanto que na referência o íon  $\text{Sm}^{3+}$  é um dopante. Dessa forma, tem-se a oportunidade de investigar, em trabalhos futuros, o íon  $\text{Sm}^{3+}$  como dopante, em diferentes quantidades, em uma matriz de pirogermanato; ao que tudo indica, pode-se obter emissões desde o verde até o laranja/vermelho. Para entender a emissão do  $\text{Sm}^{3+}$  quando excitado em 401 nm, é apresentado o diagrama de níveis de energia, com base no Diagrama de Dieke (Figura A18b)<sup>109,228–230</sup>.

De acordo com o diagrama apresentado na Figura A18b, pode-se observar que a emissão do íon  $\text{Sm}^{3+}$  acontece por *downshifting*. Logo, os elétrons são excitados até um nível muito energético ( ${}^6P_{3/2}$ ). Na sequência, eles decaem para níveis menos energéticos de maneira não radiativa (não representado no diagrama) até ocupar o estado  ${}^4G_{5/2}$ . A partir desse nível pode-se observar emissões no amarelo, laranja e vermelho correspondendo respectivamente às emissões  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  e  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ .

Portanto, como sugestão para trabalhos futuros, fica a preparação de soluções sólidas de pirogermanatos de samário com outros lantanídeos do tipo ( $\text{Ln}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ ). Primeiramente, com lantanídeos que não emitem no visível, como La, Gd, Yb, Lu com o objetivo de observar a mudança na emissão do  $\text{Sm}^{3+}$  de acordo com a composição dessas soluções sólidas. E em um estágio mais avançado a combinação desse íon com outro lantanídeo que emite no visível com o intuito de se desenvolver emissores únicos.

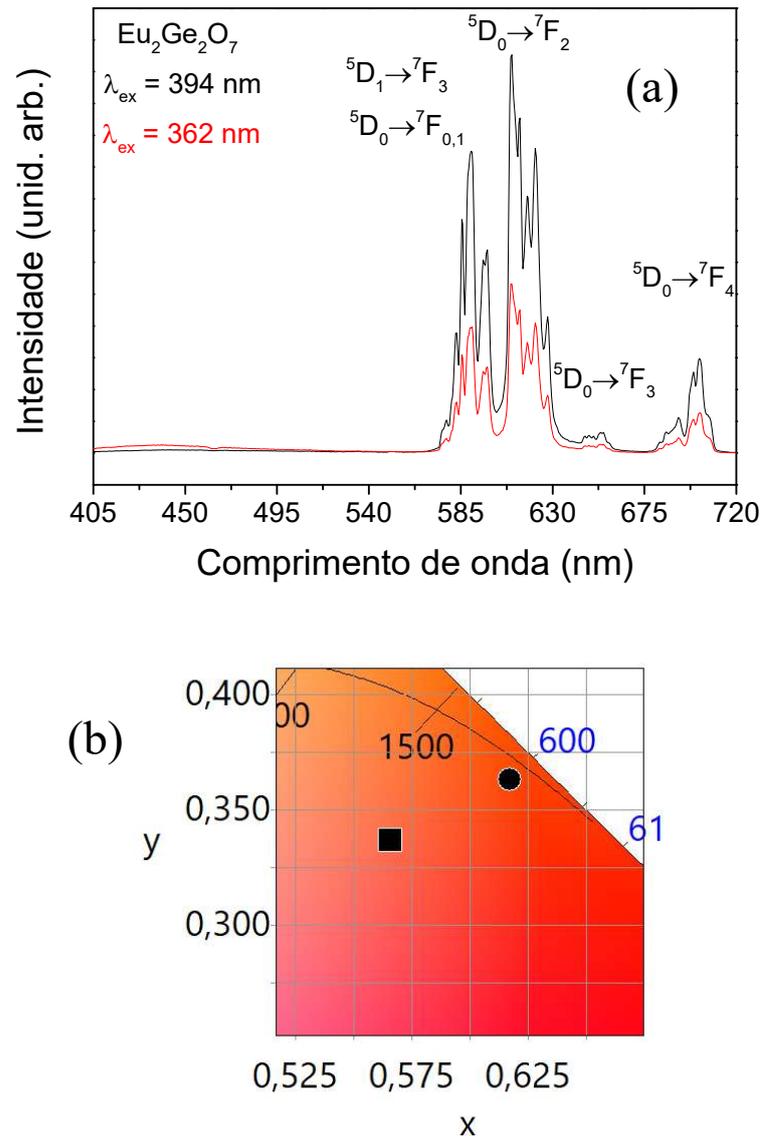
A próxima amostra a ser discutida é a  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Assim como foi feito para os outros compostos, os resultados de DRS também foram importantes para o início da investigação, pois fornecia os comprimentos de onda das transições previstas para o  $\text{Eu}^{3+}$ <sup>22,27,101</sup>. Em medidas

preliminares, foi detectado o comprimento de onda de emissão máximo (610 nm) e a partir dessa informação foi realizado o espectro de PLE centrado nessa emissão na faixa de 250 a 550 nm e o resultado é exibido na Figura 26.



**Figura 26** - Espectro de excitação na região de 250 a 550 nm para a amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com emissão centrada em  $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$  ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) com as respectivas transições identificadas.

Ao analisar a Figura 26, percebe-se bastante coerência com os resultados de DRS discutidos anteriormente para essa amostra e com as referências de materiais com  $\text{Eu}^{3+}$  em sua composição. Esse resultado confirmou o fato da banda na região de 394 nm ( ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ ) ser uma ótima opção para excitar a amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ <sup>22,26,101,104,185,209,210</sup>. Além dessa região, a banda centrada em 362 nm ( ${}^5\text{D}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ ) também chamou atenção, bem como a banda larga indicando a contribuição da matriz. Foi possível observar também a transição  ${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_1$ , em aproximadamente 530 nm, demonstrando que o nível  ${}^7\text{F}_1$  está povoado de elétrons na temperatura ambiente. Com base nesses resultados, foram realizados espectros de emissão para essa amostra e é apresentado na Figura 27.



**Figura 27** – (a) Espectros de emissão na região de 405 a 720 nm para a amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com excitação em 362 e 394 nm, (b) Zoom do diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  excitada em 394 nm (●) e em 362 nm (■).

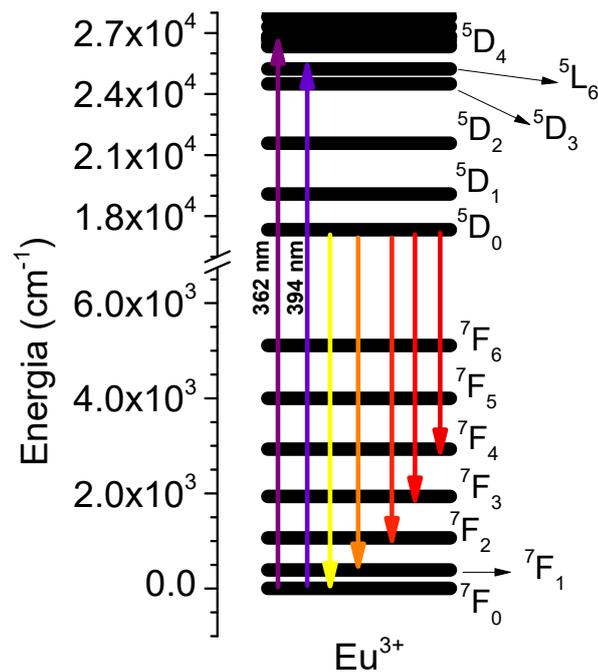
Os resultados apresentados na Figura 27a revelam um perfil de emissão semelhante para ambas as excitações. Para as emissões que partem do estado  $^5\text{D}_0$  é possível prever o número máximo de bandas pela regra de  $2J + 1$  (componentes Stark), como o  $J = 0$ , esse estado não se desdobra em outros diferentes. Seguindo essa regra, a depender do  $J$  dos estados menos energéticos do íon  $\text{Eu}^{3+}$  espera-se no máximo 1, 3, 5, 7 e 9 bandas respectivamente para níveis  $^7\text{F}_J$  de  $J$  igual a 0, 1, 2, 3 e 4 para cada centro luminescente<sup>101,104,116–119</sup>. Quando foi observada a região da emissão  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  foi observado a presença de quatro bandas, uma a mais do número máximo previsto, a proposta é que se trate de uma banda referente a transição  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$ , cuja

energia é parecida com as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , dificultando a diferenciação dessas transições<sup>101,109</sup>. Outro fator que deve ser considerado é que há três tipos diferentes de íons  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz triclinica (coordenações 7, 8 e 9) conforme discutido anteriormente. Isso pode gerar bandas relativas a cada um desses centros para transições do mesmo tipo, proporcionando o alargamento dessas bandas e dificultando a identificação das mesmas<sup>101,104,117,119</sup>.

Portanto, para indexar corretamente essas bandas, faz-se necessário realizar medidas de decaimento de emissão e de emissão resolvida no tempo, assim, espera-se que as transições oriundas de estados mais energéticos decaiam em tempos diferentes das do de menos energia. Essa investigação será discutida no tópico das propriedades dos compostos do tipo  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  e das soluções sólidas do tipo  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

Além das emissões relacionadas ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ , pode-se perceber uma pequena alteração na região de 440 a 520 nm que foi realçada através das coordenadas de cor para a amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  quando excitada em 362 (■) e 394 nm (●) (Figura 27b). A emissão predominante da amostra foi no vermelho, só que quando excitada com maior energia apresentou um espectro cujas as coordenadas calculadas pelo programa *ColorCalculator*<sup>227</sup> foram (0,5658; 0,3369), deslocando para o azul em relação às coordenadas calculadas para a emissão quando a amostra foi excitada em 394 nm (0,6169; 0,3630). Logo, nesse caso, excitando a amostra utilizando duas diferentes transições eletrônicas já foi possível observar uma alteração na cor da emissão devido a contribuição da emissão da matriz.

A excitação na matriz se mostrou promissora pelo espectro de PLE, mas ainda não foram feitas medidas para essa amostra excitando-a na região de 260 nm. A influência da matriz na emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  também será estudada mais a frente nos itens que abordam soluções sólidas de pirogermanatos de európio e gadolínio. Essa estratégia de compreender o  $\text{Eu}^{3+}$  em matrizes contendo  $\text{Gd}^{3+}$  foi utilizada por Blasse e colaboradores<sup>212,213</sup> quando compararam as emissões de estruturas pirocloros em pares:  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  com  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Ti}_2\text{O}_7$  e  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  com  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$ , também observou as emissões do  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ). O mecanismo dessas emissões é apresentado na Figura 28.



**Figura 28** - Diagrama de energia para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  representando as emissões observadas<sup>101,109,185</sup>.

A Figura 28 é uma representação do mecanismo de *downshifting* que explica as emissões observadas para a amostras de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Tanto excitada até o estado  $^5\text{D}_4$  quanto  $^5\text{L}_6$  acontece o processo de emissão espontânea, há a relaxação não radiativa até o nível  $^5\text{D}_0$  que é o principal nível luminescente do íon európio (III)<sup>101</sup>. No caso dessa amostra, houve emissões relacionadas ao  $\text{Eu}^{3+}$  na região do amarelo até o vermelho, sendo que conforme já observado na Figura 27, a emissão mais intensa é a  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  o que contribui para a cor da emissão da amostra ficar na região próxima ao laranja e vermelho.

Na sequência serão apresentados os resultados da investigação realizada para a amostra  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Inicialmente, foi realizado medidas de PLE fixado na emissão em 576 nm na faixa de 250 a 550 nm (Figura A19a). Para essa amostra, foram muito úteis para iniciar as investigações tanto os resultados preliminares de DRS para essa amostra<sup>22</sup>, quanto o trabalho de Ye e colaboradores<sup>79</sup> onde investigaram propriedades luminescentes de matriz triclinica de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  dopada com diferentes quantidade de  $\text{Dy}^{3+}$ .

Após análise da Figura A19a, percebe-se que várias transições contribuem para a emissão em 576 nm ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ ) característica de materiais contendo  $\text{Dy}^{3+}$  em sua estrutura<sup>79,202</sup>. Boa parte das transições observadas na análise de PLE foi também observada nos resultados de DRS para essa amostra, indicando que nem todas as transições do íon  $\text{Dy}^{3+}$  contribuem para a emissão estudada<sup>109,111,231</sup>. Com base nesses resultados, foi escolhido o

comprimento de onda de excitação na região de 352 nm para a investigação do perfil de emissão da amostra (Figura A19b). Para outras regiões de excitação as condições experimentais ainda vão ser aprimoradas.

Na Figura A19b foi possível observar as emissões características ao íon  $\text{Dy}^{3+}$  bem como a contribuição da emissão da matriz pirogermanato na região do azul quando a amostra foi excitada em 352 nm. As emissões observadas foram:  ${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  e  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ . Sendo as primeiras coincidentes com a região de emissão da matriz (caracterizada pela banda larga de emissão). Ye e colaboradores<sup>79</sup> conseguiram observar as emissões  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2,15/2}$  para  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$  em posições bem parecidas com as observadas no presente trabalho. A diferença foi na excitação, eles utilizaram o íon  $\text{Gd}^{3+}$  como sensibilizador, excitaram em 275 nm ( $\text{Gd}^{3+} {}^6\text{I}_{7/2} \leftarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ ) e a energia foi transferida para os íons  $\text{Dy}^{3+}$ .

No presente trabalho, o mecanismo de emissão do  $\text{Dy}^{3+}$  não envolve outro lantanídeo, sendo então uma emissão por *downshifting* (Figura A20). No caso da referência<sup>79</sup>, não foi observado a emissão da matriz pirogermanatos, diferente do presente trabalho onde pode-se perceber uma forte contribuição na emissão do azul. As coordenadas de cor para a emissão da amostra de  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foram calculadas sendo obtido os valores de (0,1797; 0,1562), característica de uma emissão azul como pode ser visto na Figura A19c. A Figura A20 apresenta a proposta de mecanismo de emissão<sup>79,109</sup> para o íon  $\text{Dy}^{3+}$ . Essa proposta justifica a sequência de bandas de emissão observadas que estão relacionadas a emissão da amostra  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

Os próximos resultados apresentados serão os da amostra, também tetragonal, de  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Assim como para as demais amostras, uma das principais referências utilizadas como ponto de partida na investigação luminescente dessa amostra foram as informações das transições eletrônicas obtidas através da investigação por DRS<sup>22</sup>. Dessa forma, nos ensaios iniciais, observou-se uma emissão intensa em aproximadamente 435 nm. A região é relacionada tanto à emissão da matriz pirogermanato conforme já observado para alguns dos  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  apresentados anteriormente e quanto à emissão  ${}^3\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{I}_8$  do íon  $\text{Ho}^{3+}$  já observada em medidas em amostras de  $\text{CaWO}_4$  dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  realizadas por Xu e colaboradores<sup>232</sup>. Sendo assim, foi realizado o espectro de PLE com emissão centrada nessa região e os resultados são obtidos na Figura A21.

Através dos resultados obtidos pelo espectro de PLE (Figura A21) pode-se observar as transições eletrônicas que contribuem para a emissão em 435 nm. As transições eletrônicas observadas são coerentes com as observadas no espectro de DRS para o  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ <sup>22</sup>, também

com o observado por Shukla e colaboradores<sup>190</sup> em espectros de absorção para as amostras tetragonais de  $\text{Ho}_2\text{Ge}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$  ( $x = 1,50; 1,75; 1,90; 2,00$ ) e com trabalhos diversos envolvendo materiais com  $\text{Ho}^{3+}$  em sua composição<sup>222,232-236</sup>. Com base nas informações obtidas pelo espectro de PLE, foram realizadas medidas de PL com excitação em 283 e 374 nm, correspondentes às transições  $f \rightarrow f$  do  $\text{Ho}^{3+}$ :  ${}^3\text{P}_0 \leftarrow {}^5\text{I}_8$  e  ${}^3\text{K}_7 \leftarrow {}^5\text{I}_8$  respectivamente. Os resultados obtidos bem como a posição das coordenadas das emissões do  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  no diagrama de cromaticidade são apresentados na Figura A22.

Ao observar o espectro de emissão do  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura A22), mais uma vez percebe-se uma forte emissão na região do azul referente a matriz pirogermanato coincidente com a emissão  ${}^3\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{I}_8$  do  $\text{Ho}^{3+}$  já reportada por Malinowski e colaboradores<sup>222</sup> para sistemas de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ . A diferença deste trabalho para os reportados na literatura para amostras de  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  tetragonal está na escolha dos comprimentos de onda de excitação, levando-se em conta somente os estudos luminescentes por *downshifting*. Shukla e colaboradores<sup>190</sup> muito recentemente reportaram o espectro de emissão excitando a amostra de  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  em 450 nm ( ${}^3\text{F}_1 \leftarrow {}^5\text{I}_8$ ) e anteriormente, Mora e colaboradores<sup>237</sup> fizeram o estudo luminescente desse sistema em baixas temperaturas excitando a amostra em 488 nm ( ${}^5\text{F}_3 \leftarrow {}^5\text{I}_8$ ). Em ambos os trabalhos, foi observado emissão mais intensa na região do vermelho ( ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ ) com significativo sinal de emissão no verde ( ${}^5\text{S}_2 + {}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ ).

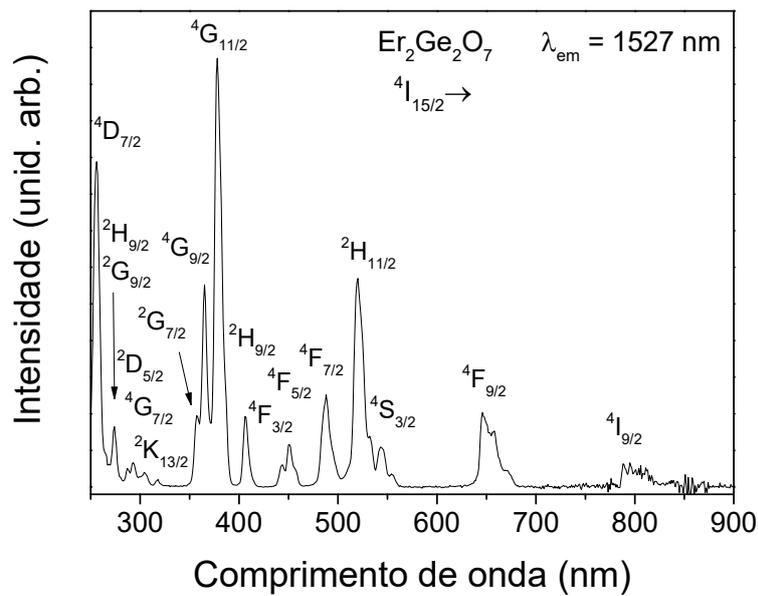
Para complementar o estudo luminescente do composto  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , foram realizadas medidas excitando-a em regiões de maior energia, pois já se tem conhecimento de emissões de diferentes matrizes contendo  $\text{Ho}^{3+}$  também no azul. Tais emissões puderam ser obtidas tanto por *downshifting*<sup>222</sup> quanto por conversão ascendente em codopagens com outros lantanídeos<sup>232</sup> e onde um íon de  $\text{Ho}^{3+}$  transfere energia para outro íon  $\text{Ho}^{3+}$  já excitado<sup>233,236</sup>. Devido a influência da matriz as coordenadas de cor das emissões nos dois comprimentos de onda estudados foram deslocadas para o azul, foram calculadas as coordenadas (0,1936; 0,1685) e (0,1781; 0,1685) para as excitações em 283 e 374 nm respectivamente (Figura A22b).

A diferença nas coordenadas obtidas está evidenciada também nos espectros de PL (Figura A22a), onde a emissão a região do vermelho é quase imperceptível quando a amostra é excitada em 374 nm, ao passo que quando excitada em maior energia (283 nm) a emissão nessa região ganha evidência. Isso provavelmente acontece pois quando a excitação acontece em 283 nm os elétrons vão para o estado  ${}^3\text{P}_0$ , em seguida, sofre um decaimento não radiativo até o nível  ${}^3\text{D}_3$ . Esse nível é um dos responsáveis por gerar emissões do íon  $\text{Ho}^{3+}$  em diversas regiões do visível (assim como os níveis  ${}^5\text{S}_2 + {}^5\text{F}_4$  e  ${}^5\text{F}_5$ )<sup>222</sup> dependendo do estado menos energético que os

elétrons vão retornar. Como a intensidade na região da banda entre 650 e 675 nm foi muito mais forte somente na excitação em 283 nm, a proposta é que além da conhecida emissão  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$  houve também a emissão  $^3D_3 \rightarrow ^5S_2 + ^5F_4$ . A energia dessas duas emissões é bem parecida, justificando estarem em uma posição similar no espectro de PL<sup>222</sup>. A emissão  $^3D_3 \rightarrow ^5S_2 + ^5F_4$  não ocorre quando a excitação é realizada em 374 nm ( $^3K_7 \leftarrow ^5I_8$ ) pois o nível  $^3K_7$  é menos energético que o  $^3D_3$ , logo esse nível não é povoado por elétrons. Para ilustrar as emissões observadas e foi montado um diagrama derivado do Diagrama de Dieke<sup>109,233</sup> que está apresentado na Figura A22c.

Após a apresentação e discussão dos resultados para a amostra de  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , na sequência será exposto a sequência de resultados obtidos para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Para essa amostra as propriedades luminescentes foram estudadas tanto no visível quanto no infravermelho, sendo que foram exploradas não só por *downshifting*, como também por conversão ascendente. Dessa forma, para facilitar a discussão, serão apresentados primeiro os resultados dos estudos de emissão no infravermelho, seguido pela investigação da emissão no visível por esse mesmo mecanismo e para finalizar os dados da amostra  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  será apresentada a discussão dos resultados de emissão no visível pelo mecanismo de conversão ascendente de energia.

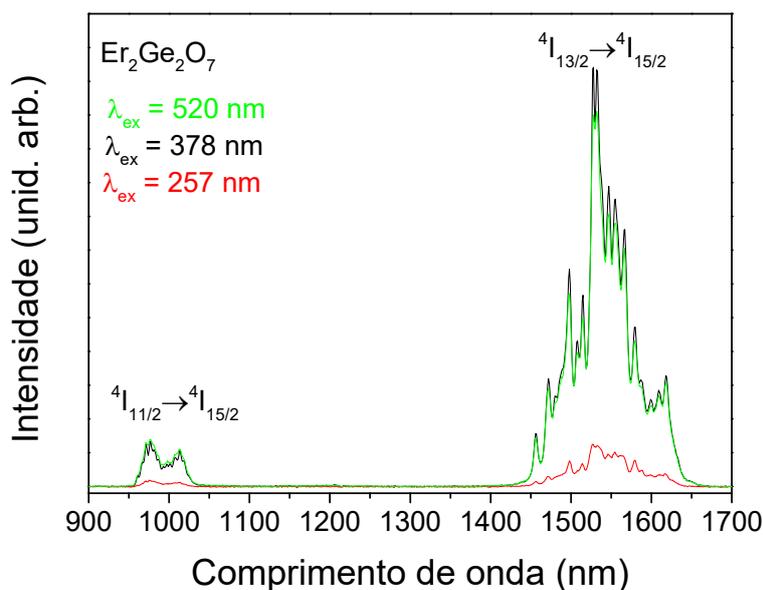
Para iniciar a investigação da amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foi realizado espectro de PLE centrada na emissão  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , emissão característica do  $\text{Er}^{3+}$  na região do infravermelho<sup>137,238,239</sup>. A escolha de monitorar essa região foi baseada não só em experimentos preliminares como também nos trabalhos de Siqueira e colaboradores<sup>137</sup> onde observaram essa transição eletrônica bastante intensa no espectro de absorção para amostra  $\text{ErTaO}_4$  e de Silva e colaboradores<sup>239</sup> no qual fixaram essa mesma emissão para coletar informações de PLE para  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}$ . O espectro de PLE para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foi coletado desde a região do ultravioleta até o infravermelho próximo, precisamente, 250 a 900 nm e está apresentado na Figura 29.



**Figura 29** - Espectro de excitação na região de 250 a 900 nm para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com emissão centrada em  $\lambda_{\text{em}} = 1527 \text{ nm}$  ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) com as respectivas transições identificadas.

Ao analisar a Figura 29, percebe-se que foi possível observar várias transições eletrônicas, ou seja, todas essas bandas representam transições eletrônicas que contribuem para a emissão em  $1527 \text{ nm}$  ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) característica de compostos que possuem  $\text{Er}^{3+}$  em sua estrutura. Grande parte das transições observadas na análise de PLE foi também observada nos resultados de DRS (Figura A15) e na mesma região de análise<sup>22,137,196,221,224,225,239</sup>. Percebe-se que as transições com bandas mais intensas foram:  ${}^4\text{G}_{11/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ( $378 \text{ nm}$ ),  ${}^4\text{D}_{7/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ( $257 \text{ nm}$ ),  ${}^2\text{H}_{11/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ( $520 \text{ nm}$ ), e  ${}^4\text{G}_{9/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ( $365 \text{ nm}$ ). Essas transições são, portanto, aquelas que melhor contribuem para a emissão  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , similar ao observado por Silva e colaboradores<sup>239</sup>, com exceção da  ${}^4\text{D}_{7/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ( $257 \text{ nm}$ ), que no caso deles essa transição foi mascarada pela banda de CTB da matriz  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  que ocorreu entre  $250$  e  $350 \text{ nm}$ . Mais uma vez a natureza química da matriz interfere nas propriedades ópticas do lantanídeo, ratificando a característica da matriz pirogermanato como reveladora de transições eletrônicas intraconfiguracionais dos  $\text{Ln}^{3+}$  em regiões de alta energia.

Baseado nisso, foram escolhidos os três comprimentos de onda com bandas mais intensas no espectro de PLE para excitar a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . O espectro fotoluminescência de emissão na região do infravermelho,  $900$  a  $1700 \text{ nm}$ , foi obtido e será apresentado na Figura 30.



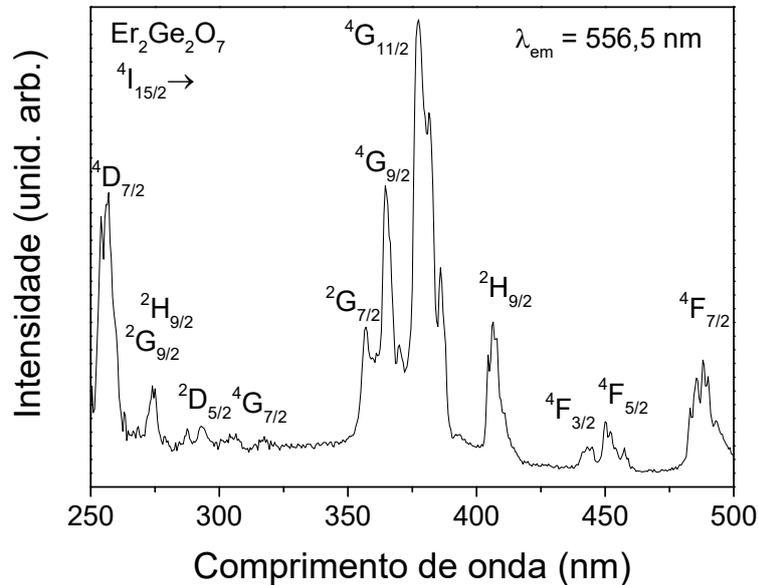
**Figura 30-** Espectros de emissão na região de 900 a 1700 nm para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com excitação em 257 (vermelho), 378 (preto) e 520 nm (verde).

Analisando a Figura 30 é possível perceber que ao excitar tanto em 257 nm (linha vermelha) quanto 378 nm (linha preta) ou 520 nm (linha verde) há bandas referentes a duas emissões com intensidade máxima em 977 e 1527 nm, correspondentes às emissões  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  respectivamente. Essas duas transições também foram observadas em estudos envolvendo o érbio em diferentes matrizes<sup>137,239-241</sup>.

A transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  também foi observada por Xu e colaboradores<sup>241</sup> para amostra de  $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  monoclinica ( $C2/m$ ) em uma faixa de temperatura entre 100 e 300 K. Para todas as temperaturas analisadas, a emissão mais forte foi em 1546 nm, sendo que para temperaturas maiores as bandas referentes às componentes Stark próximo a 1500 nm foram intensificadas em relação a banda principal. A estrutura química, cristalina e o sítio de simetria do  $\text{Er}^{3+}$  justificam as pequenas mudanças do espectro da amostra de  $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (monoclinica  $C2/m$ ) para a  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (tetragonal  $P4_12_12$ ). A emissão no infravermelho de compostos autoativados contendo  $\text{Er}^{3+}$  tem sido muito interessante, a alteração na matriz reflete no perfil de emissão. Esse fato foi comprovado por Siqueira e colaboradores<sup>137</sup>, que observaram não só as mesmas emissões observadas neste trabalho, como também uma emissão em aproximadamente 1200 nm ( $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ) para  $\text{ErTaO}_4$  (monoclinico  $P2/a$ ).

Após a investigação das propriedades luminescentes da amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na região do infravermelho, será apresentado os dados obtidos para essa mesma amostra na região do visível. Com base nos resultados de DRS apresentados anteriormente e em trabalhos

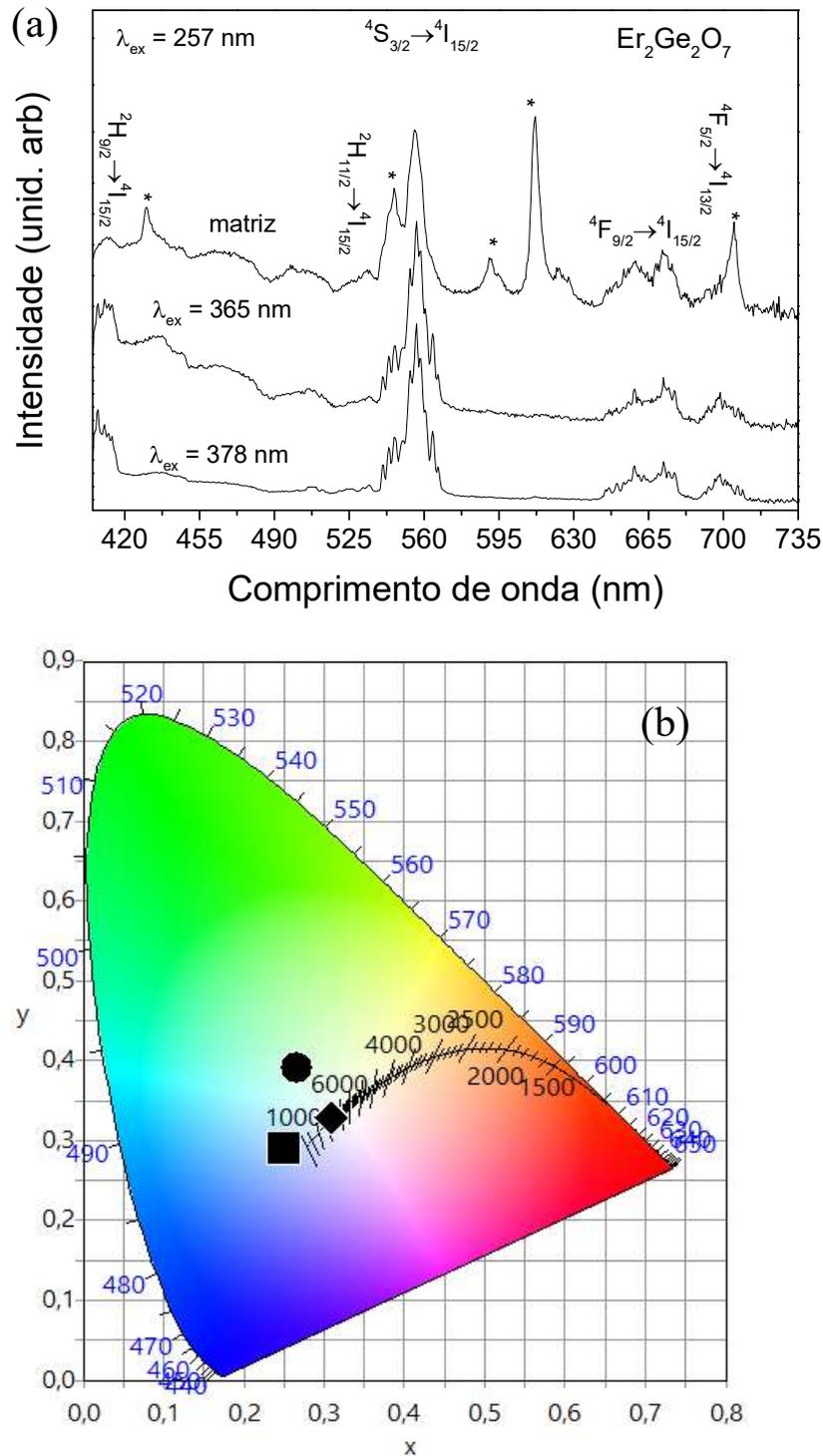
preliminares<sup>22,196,221,225</sup>, foram feitas medidas preliminares para determinar a região de emissão para fixar no experimento de PLE. Assim, foi realizado medidas de PLE na região de 250 a 500 nm com emissão centrada em 556,5 nm e o resultado está apresentado na Figura 31.



**Figura 31** - Espectro de PLE na região de 250 a 500 nm para a amostra de Er<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> com emissão centrada em  $\lambda_{em} = 556,5 \text{ nm}$  ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) com as respectivas transições identificadas.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 31, pode-se concluir que as transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  na região de 250 a 500 nm do íon Er<sup>3+</sup> que contribuem para a emissão em 556,5 nm ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) coincide com as observadas, nessa mesma região, no experimento de PLE com a emissão centrada em 1527 nm ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) apresentado anteriormente na Figura 29. A transição mais intensa foi novamente a  $^4G_{11/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$  (378 nm), coincidindo com os resultados de PLE da amostra de SrGd<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dopadas com diferentes concentrações Er<sup>3+</sup> monitorada na emissão  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  publicados por Chhillar e colaboradores<sup>196</sup>. Essa região, portanto, é a melhor para se excitar a amostra e observar sua emissão tanto na região do infravermelho quanto na do visível.

A partir desses resultados, foram realizadas medidas de luminescência para observar a emissão da amostra de Er<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> excitada em três diferentes comprimentos de onda. As medidas foram coletadas na faixa de 405 e 735 nm com excitação em 257 ( $^4D_{7/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$ ), 365 ( $^4G_{9/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$ ) e 378 nm ( $^4G_{11/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$ ), os resultados são apresentados na Figura 32.



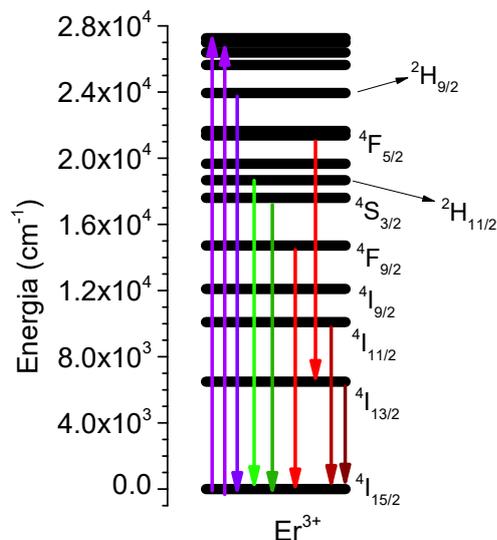
**Figura 32** - (a) Espectros de emissão na região de 405 a 735 nm para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com excitação em 257, 364,5 e 378 nm, as bandas observadas somente na excitação em 257 nm estão identificadas em vermelho (b) Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  excitada em 378 nm (●), 365 nm (■) e 257 nm (◆).

A Figura 32a apresenta os espectros de PL para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  excitada em diferentes comprimentos de onda. De maneira geral, percebe-se que o perfil de emissão da

amostra quando excitada em 257 nm é bem diferente dos espectros de emissão para excitação em 365 e 378 nm. Para esses dois últimos espectros foi possível identificar as emissões intrínsecas às transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  do íon  $\text{Er}^{3+}$   $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ , bem coerente com os espectros de emissão de diferentes matrizes contendo  $\text{Er}^{3+196,239,242}$ . Além das emissões características do  $\text{Er}^{3+}$  também pode ser observado a emissão da matriz pirogermanato na região do azul, com mais intensidade quando a excitação foi em 365 nm do que no espectro onde a amostra foi excitada em 378 nm. A diferença dos espectros referentes a esses dois experimentos é evidenciada quando as coordenadas de cor são calculadas, sendo obtidos os valores de (0,2503; 0,2905) e (0,2670; 0,3914) para as emissões resultantes das excitações em 365 e 378 nm respectivamente. Dessa forma, quando excitada em 365 nm a amostra emite uma cor na região mais próxima do azul, ao passo que a excitação em 378 nm provoca uma emissão deslocada para o verde (Figura 32b). O diagrama representando o mecanismo para as emissões, no visível e infravermelho, provocadas essas duas linhas de excitação para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  é apresentado na Figura 33a, vale ressaltar que os decaimentos não radiativos não estão apresentados no diagrama.

Já para a excitação em 257 nm, além das emissões já mencionadas, foi possível observar bandas extras identificadas com um asterisco (\*). A mudança no perfil da emissão pode ser evidenciada nas coordenadas de cor para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  excitada em 257 nm (0,3091; 0,3291), considerada uma região de emissão de luz branca (Figura 32b). Preda e colaboradores<sup>224</sup> excitaram a amostra de  $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$  também nessa região ( $^4\text{D}_{7/2} \leftarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) e deram destaque a uma emissão em 314 nm que eles atribuem ser a emissão  $^4\text{D}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ , até então nunca reportada. Porém, analisando o Diagrama de Dieke e os demais trabalhos envolvendo estudos dos níveis de energia do íon érbio  $3^{+109,110,112,243}$ , o estado  $^4\text{D}_{5/2}$  é mais energético que o  $^4\text{D}_{7/2}$  (utilizado por eles na excitação de sua amostra). Além disso, 314 nm ( $31847,13 \text{ cm}^{-1}$ ) é justamente a energia entre o estado  $^4\text{D}_{7/2}$  e o estado fundamental do íon  $\text{Er}^{3+}$ , portanto, a emissão identificada de forma inédita por Preda e colaboradores<sup>224</sup> é na verdade a  $^4\text{D}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ .

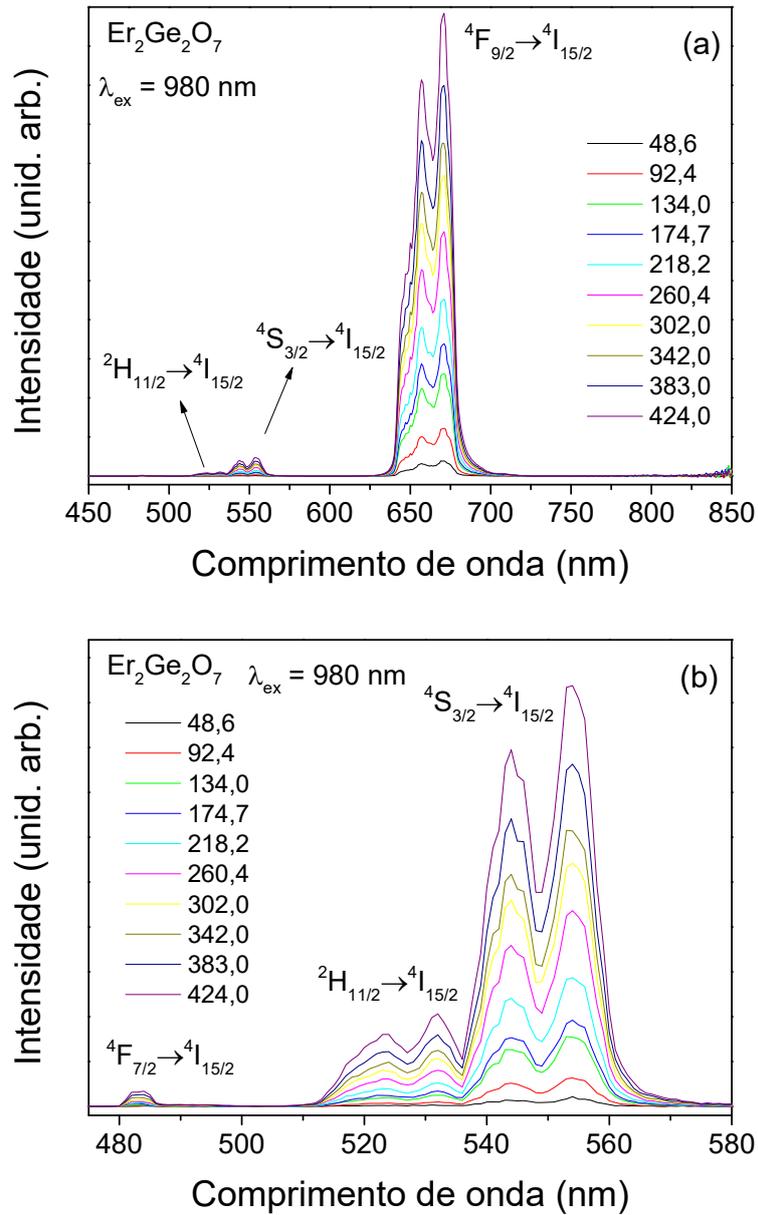
Eles identificaram além das emissões já conhecidas uma banda larga entre 600 e 700 nm, atribuindo essa emissão como sendo a  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . No presente trabalho, essa região entre 600 e 700 nm está composta por mais de uma banda, o que não faz sentido propor a mesma indexação que Preda e colaboradores<sup>224</sup>. Não foi possível identificar outro lantanídeo na amostra que auxiliasse na indexação dessas bandas extras, além disso não se pode afirmar que são bandas de emissões relacionadas ao estado  $^4\text{D}_{7/2}$  o mecanismo de emissão para o  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  é apresentado na Figura 33b.



**Figura 33** - Diagrama de energia para o íon  $\text{Er}^{3+}$  representando as emissões observadas para excitação em 365 e 378 nm<sup>109,233</sup>

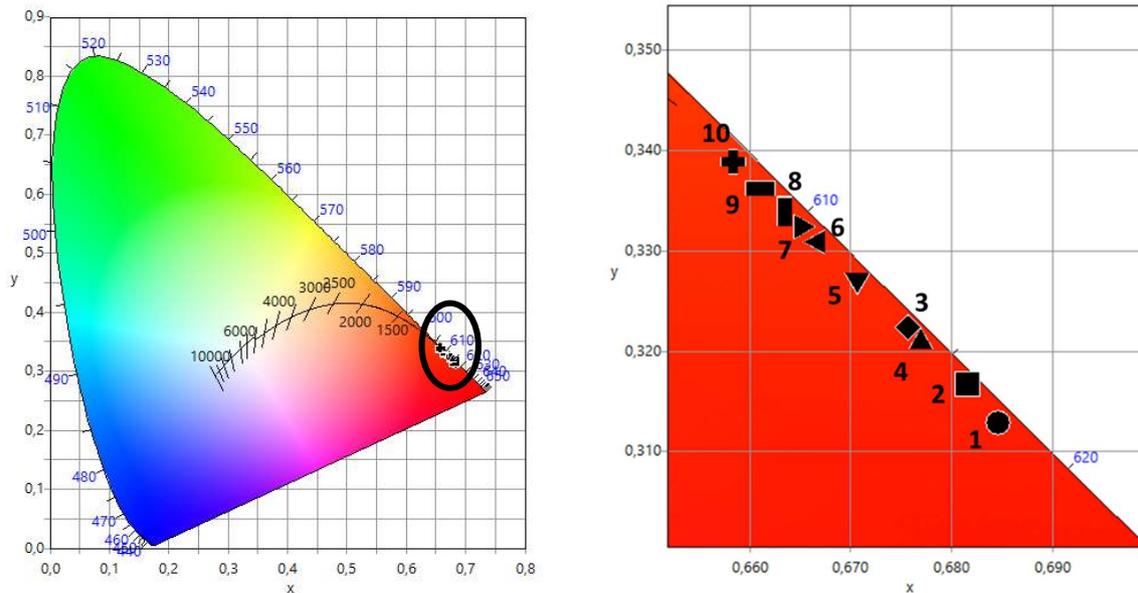
As emissões originadas pelo mecanismo de *downshifting* de energia, somadas à contribuição de Preda e colaboradores<sup>224</sup> da emissão do  $\text{Er}^{3+}$  no ultravioleta, proporciona uma oportunidade de combinar o  $\text{Er}^{3+}$  com o  $\text{Gd}^{3+}$  em matrizes de pirogermanato devido a existência de nível eletrônicos sinérgicos para esses dois íons, o que pode melhorar a observação das emissões do  $\text{Er}^{3+}$  devido a ótima capacidade do  $\text{Gd}^{3+}$  em transferir energia<sup>79</sup>.

Após a investigação da resposta luminescente da amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , serão apresentados e discutidos os resultados obtidos de luminescência por conversão ascendente de energia. Propriedades luminescentes de compostos de  $\text{Er}^{3+}$  combinados ou não com  $\text{Yb}^{3+}$  e em diferentes matrizes vem sendo investigados por luminescência via conversão ascendente de energia visando o desenvolvimento de materiais ópticos avançados, bem como aplicações como termometria e biofotônica<sup>196,239,241,242,244–247</sup>. As medidas de emissão por conversão ascendente de energia, foram realizadas utilizando um laser de 980 nm para a excitação da amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  em potências na faixa de 48,6 a 424,0 mW na faixa de 450 a 850 nm e os resultados são apresentados na Figura 34.



**Figura 34 - (a)** Espectros de emissão por conversão ascendente na região de 450 a 850 nm para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com excitação utilizando um laser de 980 nm em diferentes potências. **(b)** Zoom da região de 475 a 580 nm para observar a emissão do  $\text{Er}^{3+}$  na região de 484 nm.

Ao analisar a Figura 34, percebe-se bandas referente às emissões na região do verde ( ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) e a mais intensa no vermelho ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ), sendo que ao dar um zoom na região de 475 a 580 nm observa-se uma banda próximo a 484 nm, na região do azul, correspondente a emissão  ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , todas as emissões estão de acordo com o já observado para compostos de  $\text{Er}^{3+}$  excitados por conversão ascendente<sup>10,137,196,241,245,247-249</sup>. Na faixa de potência analisada, a intensidade das bandas aumentou com o crescimento da potência do laser de excitação.

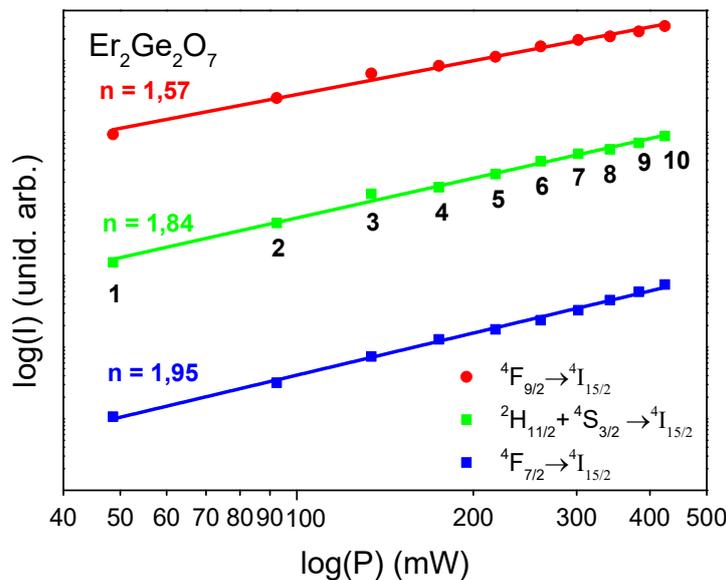


**Figura 35** - Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  excitada em 980 nm utilizando diferentes potências. À direita o zoom da região do diagrama contendo a localização das cores obtidas.

A influência da matriz é determinante para a emissão do lantanídeo, no caso do  $\text{Er}^{3+}$  não poderia ser diferente, materiais como  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+10}$ ;  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+247}$ ;  $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7^{241}$  geraram uma emissão na região do verde bem mais intensa que a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  do presente trabalho. Percebida a maior influência da emissão no vermelho em comparação com as cerâmicas semelhantes, as coordenadas de cor para as emissões causadas pelas diferentes potências do laser de 980 nm foram calculadas e suas posições no diagrama são apresentadas na Figura 35. Além disso, as coordenadas e a pureza da cor para cada ponto estão listadas na Tabela A6. Ao observar o diagrama de cromaticidade e seu zoom apresentados na Figura 35, percebe-se que para todas as potências utilizadas a emissão predominante foi na região do vermelho. Bem diferente dos espectros e coordenadas de cor obtidos para essa mesma amostra quando excitada em 257, 365 e 378 nm (Figura 32), ou seja, uma única amostra apresentou emissão seletiva, variando de acordo com o mecanismo de excitação.

Além dessa interessante característica, é possível perceber que à medida em que se aumenta a potência, a cor da emissão resultante tende a caminhar da direção do vermelho para o laranja. Todos os pontos analisados ficou próximo à fronteira do diagrama, indicando que a cor apresentava alta pureza<sup>230</sup>, isso foi comprovado ao utilizar o software *ColorCalculator*<sup>227</sup> para o cálculo da pureza de cor, que pode ser obtida através da equação apresentada por Lou e Hao<sup>250</sup>. Como apresentado na Tabela A6, para todos os pontos a pureza de cor foi bastante alta, com valores maiores ou iguais a 99,2 %.

Na sequência, para entender os mecanismos responsáveis pelas bandas de emissão observadas para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , foi feito o gráfico do log da área de intensidade da emissão ( $I$ ) em função do log da potência do laser ( $P$ ), apresentado na Figura 36, com base na lei da potência, na qual  $I \propto P^n$ , onde  $n$  é o número de fótons envolvidos no processo<sup>241,244,245,251,252</sup>. Graficamente, o valor de  $n$  é fornecido pela inclinação da reta gerada através dos pontos experimentais no gráfico  $\log(I)$  em função de  $\log(P)$ . A regressão linear para a obtenção dos valores foi obtida utilizando o *software Origin 8.6*.



**Figura 36** – Gráfico do  $\log(I)$  em função do  $\log(P)$  para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  para as emissões  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (vermelho),  ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (verde) e  ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (azul).

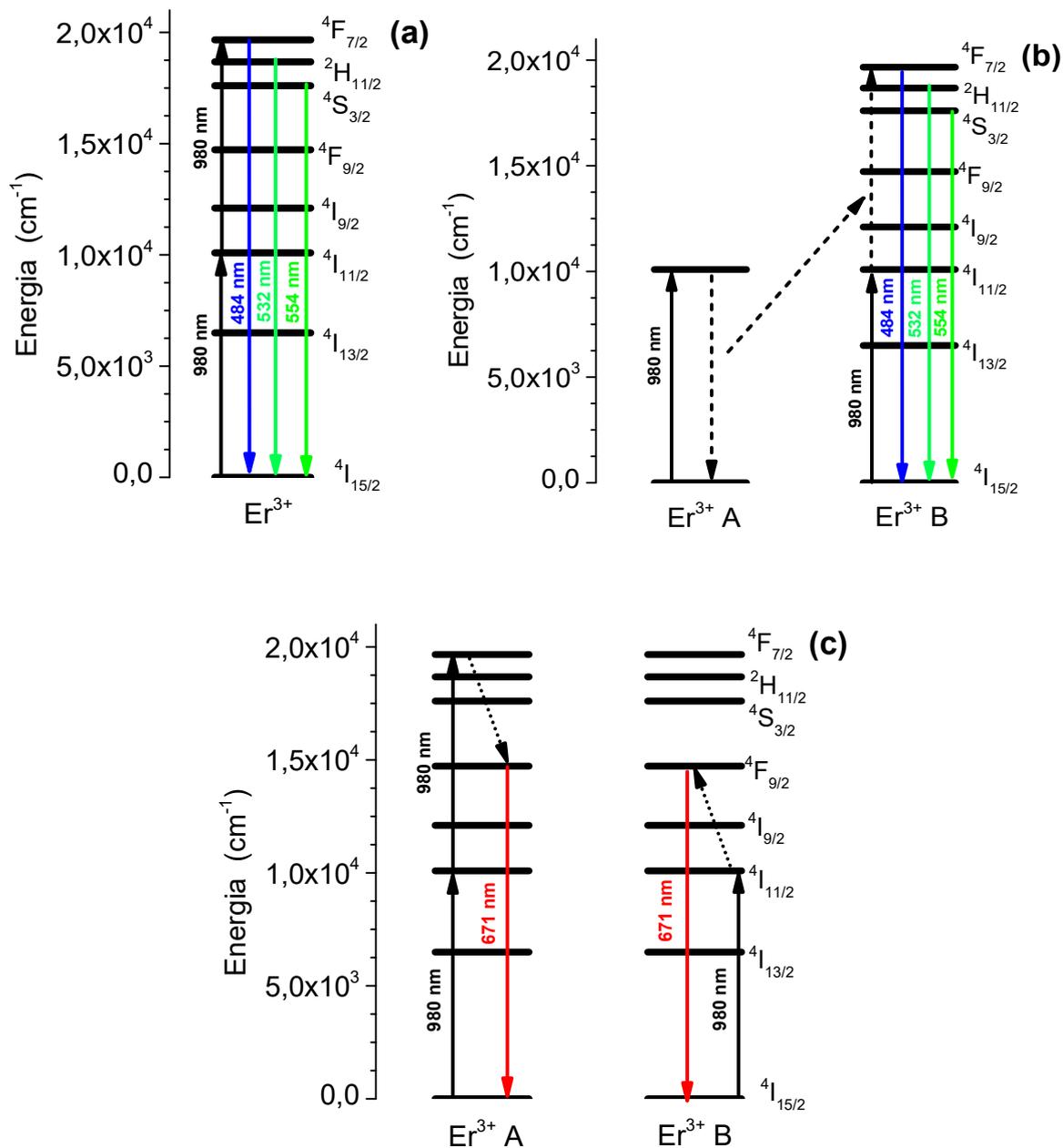
Conforme pode ser observado na Figura 36, as inclinações das retas foram 1,57 (vermelho), 1,84 (verde) e 1,95 (azul). Xu e colaboradores<sup>241</sup> em um recente trabalho, investigou a emissão por conversão ascendente de energia em  $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (monoclínico,  $C2/m$ ) e encontrou valores de inclinação da reta para as mesmas emissões estudadas nesse trabalho de 1,84 (vermelho), 1,80 (verde) e 2,33 (azul). Portanto, o mecanismo de emissão para o  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  as emissões na região do verde e azul é o mesmo proposto por eles, em ambas as emissões são envolvidos dois fótons menos energéticos ( $n \approx 2$ )<sup>241,251</sup>. A diferença entre esses dois compostos está no mecanismo da emissão no vermelho para o  $\text{Er}^{3+}$ , pois a inclinação obtida para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foi  $n \approx 1,5$ <sup>252-254</sup>. As propostas dos mecanismos de emissão no azul, verde e vermelho são exibidas na Figura 37.

As emissões no azul e no verde podem ocorrer de duas formas, em ambas o elétron é excitado até o nível  ${}^4F_{7/2}$ . A primeira opção (Figura 37a) é o mecanismo de absorção em dois passos envolvendo um íon  $Er^{3+}$ . O fóton é excitado do estado fundamental  ${}^4I_{15/2}$  para o  ${}^4I_{11/2}$  (GSA), na sequência é excitado do estado  ${}^4I_{11/2}$  para o  ${}^4F_{7/2}$  (ESA). A outra proposta (Figura 37b) envolve dois diferentes íons  $Er^{3+}$ : íon  $Er^{3+}$  A e íon  $Er^{3+}$  B. O  $Er^{3+}$  A é excitado até o nível  ${}^4I_{11/2}$  e após sofrer uma relaxação não radiativa, transfere energia para o  $Er^{3+}$  B. Esse outro íon já foi excitado também para o nível  ${}^4I_{11/2}$  e quando recebe a energia do  $Er^{3+}$  A, é excitado até o nível  ${}^4F_{7/2}$ . No nível  ${}^4F_{7/2}$  os elétrons podem decair até o estado fundamental originando a emissão na região do azul ou sofrer decaimento não radiativo para os níveis  ${}^2H_{11/2}$  e  ${}^4S_{3/2}$  e a partir deles, retornam ao estado fundamental causando a emissão no verde, característica de compostos contendo  $Er^{3+}$  e o par  $Er^{3+}/Yb^{3+}$ <sup>239,241,244,245,251,252,254</sup>.

Já o mecanismo da emissão no vermelho (Figura 37c) já foi observado por Gonçalves e colaboradores<sup>252-254</sup> em diferentes matrizes contendo  $Er^{3+}$ , segundo eles, esse processo consiste em três fótons absorvidos gerando a emissão de dois outros fótons (por isso o valor de  $n \approx 1,5$ ). Primeiro, o  $Er^{3+}$  A é excitado até o nível  ${}^4F_{7/2}$ , através da excitação dois fótons, conforme já explicado anteriormente, um desses fótons é absorvido pelo íon  $Er^{3+}$  B, povoando o seu estado  ${}^4I_{11/2}$ . Em seguida, após uma relaxação cruzada, os dois íons relaxam para o estado  ${}^4F_{9/2}$ , gerando, na sequência, uma emissão no vermelho causada pelo decaimento dos fótons até o estado fundamental<sup>254</sup>.

As diversas possibilidades de emissão dos íons lantanídeos somadas às características luminescentes da matriz pirogermanato indicam uma promissora aplicação desses materiais como emissores. Dessa maneira, a investigação de soluções sólidas com composições diversas amplia as possibilidades de emissores que podem ser excitados por diversos mecanismos a depender da composição e estrutura química sendo concorrentes a aplicações em variadas áreas. Após conhecer as possibilidades de combinações, o desafio se encontra no desenvolvimento de metodologias de síntese capazes de controlar a morfologia desses materiais com o intuito de produzir pirogermanatos também em escala nanométrica.

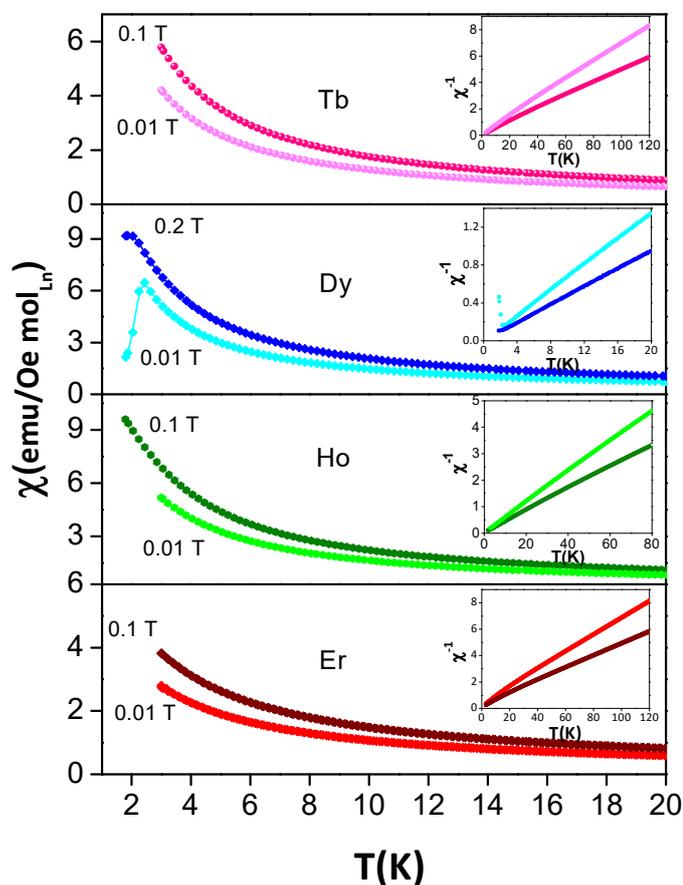
O aprimoramento da rota de síntese é importante não só para as propriedades ópticas como também para o aprofundamento de outras características promissoras dessas cerâmicas. Uma dessas características recém investigadas para esses compostos são as propriedades magnéticas para alguns materiais do conjunto tetragonal que serão apresentadas e discutidas no próximo item.



**Figura 37** – Mecanismos de conversão ascendente de energia **(a)** Absorção em dois passos **(b)** Transferência de energia envolvendo dois íons  $\text{Er}^{3+}$  **(c)** Emissão no vermelho para  $n = 1,5$  envolvendo a relaxação cruzada de dois íons  $\text{Er}^{3+}$ , a representação da excitação do íon  $\text{Er}^{3+}$  A é via absorção em dois passos, mas, esse íon pode ser excitado também por transferência de energia com contribuição do  $\text{Er}^{3+}$  B<sup>252,254</sup>.

### 5.1.7. Propriedades magnéticas

Além das propriedades estudadas até aqui, foram investigados aspectos magnéticos de algumas das amostras de  $Ln_2Ge_2O_7$  tetragonais ( $Ln = Tb, Dy, Ho$  e  $Er$ ), sendo estes resultados também já publicados recentemente<sup>19</sup>. A Figura 38 apresenta a susceptibilidade  $dc$  (M/H) em função da temperatura para as quatro amostras analisadas em 0,01 e 0,1 T (0,2 para Dy) acima de 2K. Em destaque, no canto superior direito de cada conjunto de resultados, é mostrado o comportamento em alta temperatura do inverso da susceptibilidade medida (H/M) com o intuito de observar a tendência linear de Curie-Weiss.



**Figura 38** – Dependência da susceptibilidade  $dc$  em relação a temperatura para as amostras de  $Ln_2Ge_2O_7$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er$ ) com diferentes campos magnéticos aplicados. Em detalhe, o inverso da susceptibilidade  $dc$  em função da temperatura e do ajuste Curie-Weiss.

Esses resultados apontam que, enquanto o  $Dy_2Ge_2O_7$  apresenta um pico na susceptibilidade  $dc$  em aproximadamente 2,5 K sob um campo aplicado relativamente fraco, para as outras três amostras esse pico não foi observado na faixa de temperatura estudada. Nesse

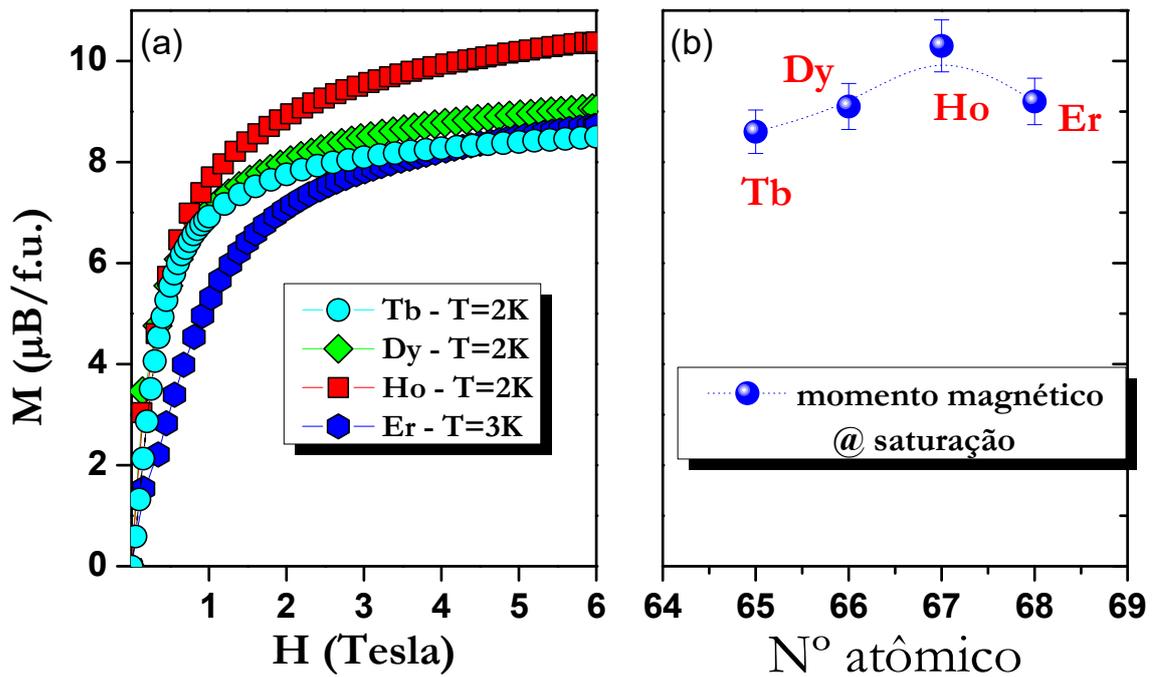
intervalo medido, a susceptibilidade  $dc$  não apresentou sinal de ordem magnética de longo alcance para os compostos de Tb, Ho e Er. No caso do  $Dy_2Ge_2O_7$  o pico apresentado é coerente com o reportado na literatura tanto para amostras cerâmicas quanto para cristal, já que se alarga e se move em direção a temperaturas menores à medida que o campo aumenta assim como no trabalho de referência<sup>58</sup>.

Além disso, a amostra apresentou uma transição do estado paramagnético (PM) para um estado antiferromagnético (AFM) ordenado de longo alcance em temperatura muito baixa. Na verdade, enquanto o campo magnético externo aumenta, a energia de Zeeman, também compete com a energia da transição para o estado AFM. Essa competição, primeiro amplia o pico de ordem magnética de longo alcance e, eventualmente, o suprime, o que é coerente com as observações na Figura 38<sup>19,58</sup>.

Baseado na susceptibilidade  $dc$  apresentada na Figura 38 e em trabalhos anteriores<sup>58,59</sup>, pode-se concluir que as quatro amostras analisadas possuem propriedades magnética similares, sugerindo a existência de uma ordem magnética em temperaturas muito baixas ( $T < 2K$ ) inclusive para as amostras de Tb, Ho e Er. De fato, a lei de Curie-Weiss se ajusta bem na susceptibilidade inversa medida em diferentes campos magnéticos. Foram encontradas temperaturas de Weiss muito próximas a zero, como apresentado na Tabela 3, e em acordo com os valores publicados anteriormente por Morosan e colaboradores<sup>58,59</sup> para  $Dy_2Ge_2O_7$  e  $Ho_2Ge_2O_7$ . No caso das amostras de  $Tb_2Ge_2O_7$  e  $Er_2Ge_2O_7$  foram obtidos valores maiores de temperatura de Weiss em comparação com a literatura<sup>53,60</sup>, o que sugere que essas amostras apresentam um fraco ordenamento em baixas temperaturas<sup>19</sup>.

É importante destacar que o valor absoluto da temperatura de Weiss pode ser afetado pela escolha dos limites de temperatura escolhidos para análise, no caso deste trabalho foi analisado o comportamento do inverso da susceptibilidade em uma faixa de temperatura maior que a encontrada na literatura. Mesmo assim, isso não explica, em nenhuma circunstância, a diferença de 14 K observada para a amostra de  $Er_2Ge_2O_7$  em comparação à análise realizada por Taddei e colaboradores<sup>60</sup> na qual foi obtido um valor para temperatura de Weiss de -14 K. A existência de uma temperatura de Curie-Weiss próxima de zero reforça a ideia de que há uma competição entre interações de troca dipolar AFM e ferromagnética entre vizinhos mais próximos quando as amostras estão em baixas temperaturas. Todas essas características são coerentes com um cenário magnético frustrado de um estado fundamental complexo como o dos chamados *spin ice* (ou gelo de *spin*)<sup>19</sup>.

Na Figura 39, estão exibidos os resultados das medidas de magnetização isotérmica em função do campo aplicado 2 K (Dy, Ho e Tb) e 3 K (Er). Curiosamente, as curvas isotermas para os compostos de Dy, Ho e Tb quase se sobrepuseram, enquanto para o  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foi observado um sensível deslocamento da curva em relação as demais, um comportamento incomum em campo fraco. Na Tabela 3 foi reportado também a magnetização na saturação experimental obtidas pelas curvas isotermas apresentadas na Figura 39a e os valores obtidos foram apresentados em função do número atômico do respectivo lantanídeo (Figura 39b).



**Figura 39** – (a) Dependência do campo de magnetização para as quatro amostras em baixas temperaturas ( $T = 2\text{-}3\text{ K}$ ) (b) Magnetização na saturação experimental obtida a partir do gráfico em (a) em função do número atômico dos átomos lantanídeos.

**Tabela 3** - Comparação das temperaturas de Curie-Weiss obtidas pelo ajuste linear da  $\chi^{-1}$  em altas temperaturas e o valor experimental da magnetização na saturação. Valores de  $\mu_{\text{eff}}$  também são reportados da literatura.

Amostra	$\theta_{\text{CW}}$ (K)	$M_{\text{Sat}}$ ( $\mu\text{B}/\text{f.u.}$ )	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu\text{B}/\text{f.u.}$ )
$\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	$0.19 \pm 0.01$	$8.6 \pm 0.4$	$9.87 \pm 0.03$
$\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	$0.02 \pm 0.01$	$9.1 \pm 0.5$	$10.5 \pm 0.1$
$\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	$0.14 \pm 0.01$	$10.3 \pm 0.5$	$10.2 \pm 0.1$
$\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	$0.482 \pm 0.002$	$9.2 \pm 0.5$	$9.8 \pm 0.3$

Todos os valores são compatíveis com os valores efetivos reportados na literatura com base em um modelo molecular de íon  $\text{Ln}^{3+}$  livre ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ). Foram observados

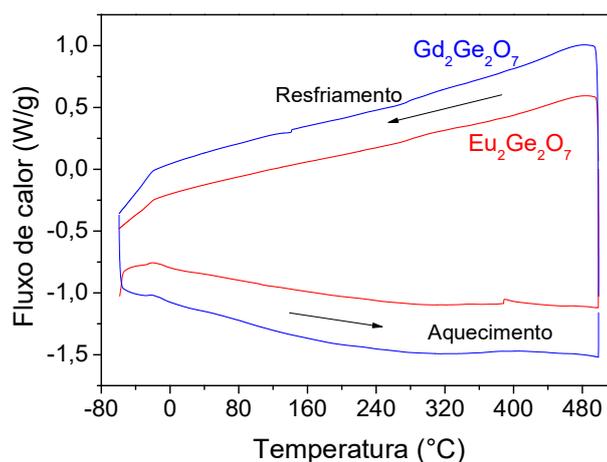
valores inferiores de momento magnético em relação ao já publicado para monocristal de  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e para pós de  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , esse fato pode ser atribuído a uma perda do momento total devido a um estado fundamental de duplete (*Ising-like*) e/ou a presença de um forte campo elétrico cristalino<sup>19,58,59</sup>.

Portanto, para alguns compostos tetragonais da série de  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foi possível identificar características magnéticas similares aos polimorfos cúbicos cujo processo de síntese envolve condições mais elevadas de pressão e temperatura. Levando-se em conta a importância da estrutura cristalina dos compostos e sua influência nas propriedades estudadas até agora, faz-se necessário compreender a estabilidade térmica dos pirogermanatos. Para isso, foram realizadas análises térmicas e os resultados são apresentados na sequência.

#### 5.1.8. Análise térmica

Além das caracterizações discutidas anteriormente, foram realizadas análise térmica nas duas amostras correspondente a fronteira da mudança estrutural da série de pirogermanatos de lantanídeos: a primeira amostra tetragonal,  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , e a última amostra triclínica  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com o intuito de verificar sua estabilidade térmica sob ciclos de aquecimento e resfriamento. Dessa maneira, foram realizadas medidas de DSC na faixa de temperatura de -60 a 500 °C realizando vários ciclos com o objetivo de verificar fenômenos térmicos relacionados a uma transformação polimórfica. Os resultados são apresentados na Figura 40<sup>20</sup>.

Na Figura 40, pode-se observar os sinais de DSC adquiridos após os processos de aquecimento e resfriamento das amostras sem quaisquer vestígios de uma transformação polimórfica. Esse fato confirma a estabilidade térmica dos dois materiais nas temperaturas estudadas. Além disso, considerando que os dois materiais não possuem centros de simetria, a ausência de picos endotérmicos na faixa de temperatura analisada sugere que as características ferroelétricas e propriedades relacionadas (como piezoelectricidade, por exemplo) permanecem estáveis<sup>20</sup>.



**Figura 40** – Dados de DSC para os materiais de  $Gd_2Ge_2O_7$  e  $Eu_2Ge_2O_7$  na faixa entre  $-60$  e  $500$  °C mostrando que não houve nenhum fenômeno térmico de relevância, confirmando, então, a estabilidade estrutural das fases triclinica e tetragonal.

Esses resultados foram publicados recentemente<sup>20</sup>, sendo então acrescentado à literatura dados para o  $Gd_2Ge_2O_7$  tetragonal em uma faixa mais ampla de temperatura. Uma vez que já se conhecia características térmicas para uma boa parte dos conjuntos de pirogermanatos pois, recentemente, Denisova e colaboradores<sup>88–96</sup> publicaram o estudo da capacidade calorífica para materiais do tipo  $Ln_2Ge_2O_7$ , sendo investigados os materiais triclinicos ( $Ln = Pr, Nd, Sm, Eu$  e  $Gd$ ) e tetragonais ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Tm$  e  $Yb$ ) e concluíram que não aconteceu transformação polimórfica em nenhum desses materiais na faixa de temperatura de  $350$  a  $1000$  K ( $623$  a  $1273$  °C).

Esses trabalhos foram alguns dos motivadores para a investigação da síntese de alguns  $Ln_2Ge_2O_7$  em temperaturas superiores a  $900$  °C, nesse sentido, foram realizados estudos de síntese pelo método convencional em temperaturas de até  $1300$  °C. Os resultados das amostras obtidas por esse outro método de síntese serão discutidos no próximo tópico.

## 5.2. $Ln_2Ge_2O_7$ preparados via síntese no estado sólido

### 5.2.1. Influência da temperatura na síntese dos materiais

Foram sintetizados  $Ln_2Ge_2O_7$  ( $Ln = La, Sm, Eu, Gd$ ) através do método de síntese no estado sólido sendo submetidos, no forno convencional, em cinco diferentes temperaturas, sendo essas: 900, 1000, 1100, 1200 e 1300 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C e de 5 °C/min até atingir a temperatura desejada, onde permaneceu por 4 horas. O intuito desse estudo foi avaliar condições de síntese diferentes da síntese via sal fundido, discutida anteriormente. Os resultados de DRX do comportamento térmico após síntese convencional em estado sólido estão apresentados nas Figura A23 e Figura A24 para as amostras de  $La_2Ge_2O_7$ ,  $Sm_2Ge_2O_7$ ,  $Eu_2Ge_2O_7$  e  $Gd_2Ge_2O_7$  que são os compostos com polimorfismo reportados na literatura<sup>20,21,28,29,67,73,74,79,82,255</sup>. Pode-se observar que para todos os compostos a reação se inicia a 900 °C e termina em 1100 °C, nessas condições os pirogermanatos obtidos puderam ser indexados com as fichas do ICDD #01-084-1603 (La), #00-042-0207 (Sm), #00-042-210 (Eu) e #00-034-0907 (Gd) identificadas juntas dos respectivos resultados experimentais. Os precursores não reagidos estão assinalados com asterisco ( $GeO_2$ ) e com losangos pretos ( $Ln_2O_3$ ).

Ao analisar os padrões, percebe-se que o  $La_2Ge_2O_7$  (Figura A23a) se mantém na fase triclinica  $PI$  na temperatura de 1200 °C, não pode ser feita a medida de DRX na amostra sintetizada em 1300 °C, pois parte dela se fundiu na superfície do cadinho. No caso das amostras de  $Sm_2Ge_2O_7$  (Figura A23b) e  $Eu_2Ge_2O_7$  (Figura A24a), elas também se mantêm na estrutura triclinica, mesmo até a temperatura de 1300 °C. Já para o  $Gd_2Ge_2O_7$  (Figura A24b), que possuía estrutura tetragonal ( $P4_12_12$ ) em até 1100 °C, foi observada a manutenção dessa fase ainda em 1200 °C, com o surgimento de outra fase indexada com a ficha ICDD #01-072-0768 de  $Gd_2Ge_2O_7$  triclinico ( $PI$ ). As duas fases coexistem na temperatura de 1200 °C indicando uma transformação polimórfica que parece estar finalizada na temperatura de 1300 °C, onde não há sinais da fase tetragonal, sendo essa amostra puramente triclinica, para facilitar a identificação as fichas triclinicas estão representadas como barras vermelhas e a tetragonal com barra azul<sup>20,21</sup>. A partir desses resultados pode-se concluir que os mesmos produtos obtidos via sal fundido a 900 °C, foram obtidos puros (sem traços de reagentes não reagidos) somente a 1100 °C no método de síntese convencional. Portanto, em termos de energia, a preparação dos materiais utilizando a síntese em sal fundido é o mais vantajoso<sup>20</sup>. Além disso, se faz necessário

investigar com mais detalhes a transformação polimórfica observada no tratamento térmico do  $Gd_2Ge_2O_7$ . Para isso, foram produzidas amostras intermediárias com o intuito de detalhar a transformação polimórfica de fases tetragonal ( $P4_12_12$ ) para triclínica ( $PI$ ) causada pelo aumento da temperatura de processamento. Os resultados dessa investigação estão apresentados e discutidos na sequência<sup>21</sup>.

## 5.2.2. Investigação da transformação polimórfica do $Gd_2Ge_2O_7$

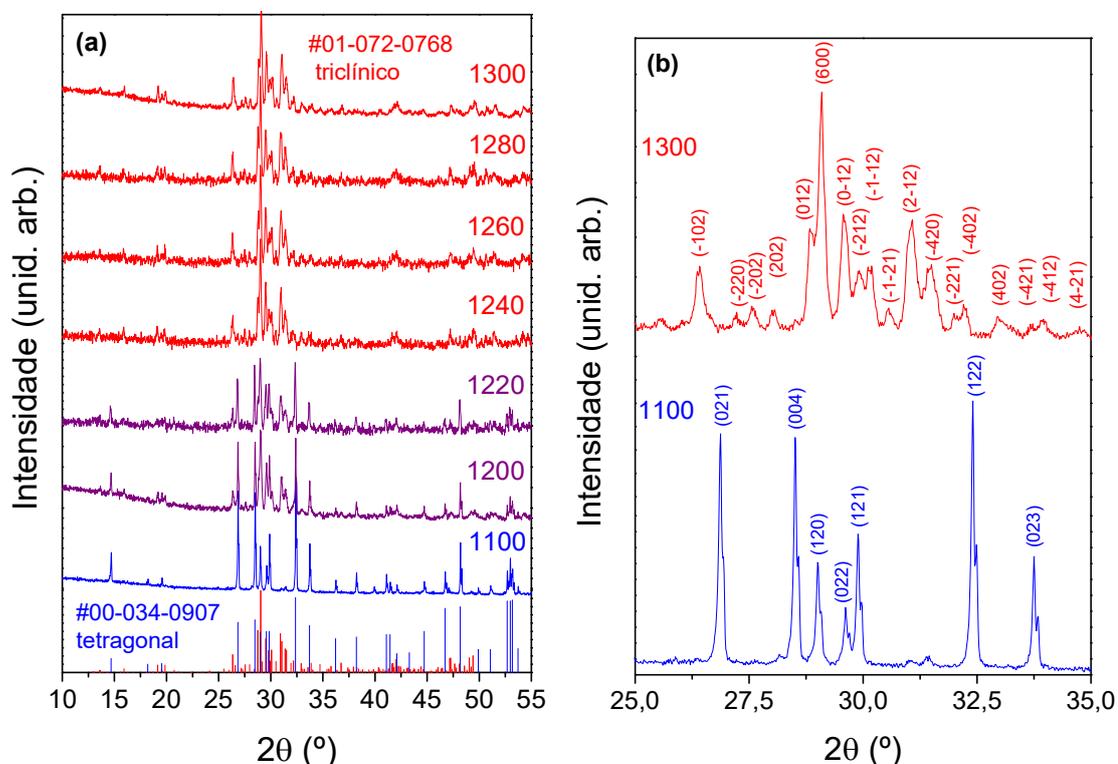
### 5.2.2.1. Características estruturais, vibracionais e ópticas

Inicialmente, a evolução estrutural do  $Gd_2Ge_2O_7$  em relação a diferentes temperaturas foi investigada por DRX<sup>21</sup>. A Figura 41a exibe os padrões de DRX para as amostras sintetizadas via reação no estado sólido em temperaturas entre 1100 e 1300 °C, por 4h. Conforme discutido anteriormente, o material obtido a 1100 °C (linha azul) apresenta estrutura tetragonal  $P4_12_12$  (#92), sendo indexado com a ficha do ICDD #00-034-0907 (barras azuis), cujos parâmetros de rede são:  $a = b = 6.882 \text{ \AA}$  e  $c = 12.52 \text{ \AA}$ , e está de acordo com trabalhos publicados anteriormente<sup>20,28,256</sup>. Essa amostra é, portanto, isoestrutural aos materiais cerâmicos  $Ln_2Ge_2O_7$  ( $Ln = Gd-Lu$ ) obtidos via síntese por sal fundido a 900 °C, também por 4h, cujos resultados foram discutidos na seção 5.1.1<sup>20,21</sup>.

Já as amostras produzidas nas temperaturas de 1200 °C e 1220 °C (linhas roxas) apresentaram padrões de DRX que indexaram com duas fichas do ICDD de referência: #00-034-0907 e #01-072-0768 (barras vermelhas), indicando que nessas temperaturas as amostras são misturas de duas fases cristalinas, ou seja, um outro polimorfo começa a aparecer nessa faixa de temperatura, como já se suspeitava no estudo inicial discutido anteriormente (5.2.1). Esse outro polimorfo pertence a fase triclínica ( $PI$ )<sup>21</sup>.

Para temperaturas superiores, a quantidade de polimorfo triclínica aumenta e a do tetragonal diminui, sendo que, a partir de 1240 °C, a fase triclínica é obtida pura. Saez-Puche e colaboradores<sup>23</sup> produziram a mesma fase em temperatura similar, entretanto, utilizou um tempo de síntese mais longo (12 horas), enquanto outros autores obtiveram  $Gd_2Ge_2O_7$  somente em temperaturas superiores<sup>28,29,82</sup>. Todos os padrões dos  $Gd_2Ge_2O_7$  triclínicos (linhas vermelhas) indexaram com a ficha do ICDD #01-072-0768 (barras vermelhas), cujos parâmetros de rede são:  $a = 18.5 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.8 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.858 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87.88^\circ$ ,  $\beta = 91.52^\circ$  e  $\gamma = 94.55^\circ$ , também em perfeita concordância com trabalhos anteriores<sup>20,79,96</sup>, sendo isoestruturais aos

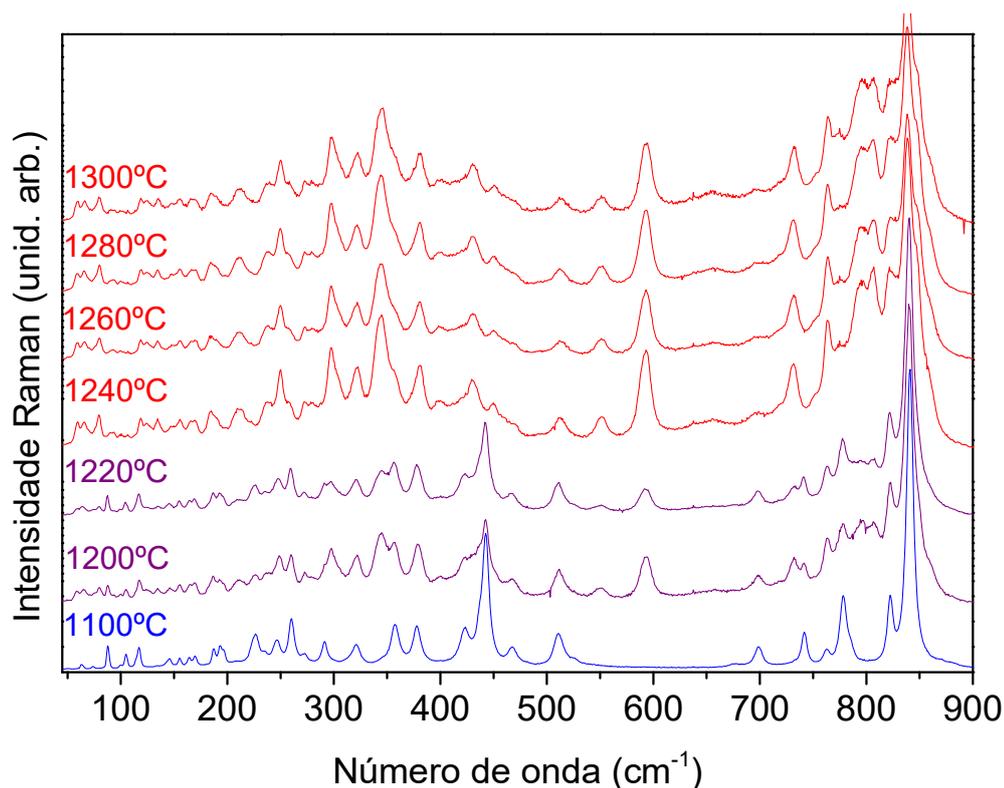
materiais cerâmicos  $Ln_2Ge_2O_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$ ) obtidos via síntese por sal fundido, cujos resultados foram discutidos anteriormente (seção 5.1.1)<sup>20,21</sup>.



**Figura 41** – (a) Resultados de DRX e fichas ICDD para os  $Gd_2Ge_2O_7$  obtidos via síntese no estado sólido em temperaturas entre 1100 e 1300 °C e (b) Padrões de DRX na região 25-35°2θ para as fases puras tetragonal (1100 °C, azul) e triclínica (1300 °C) com os picos identificados com os respectivos índices de Miller.

A Figura 41b apresenta uma visão detalhada dos dados de DRX na faixa de 25-35°2θ junto com os respectivos índices de Miller para das duas fases puras dos polimorfos obtidos em 1100 °C (estrutura tetragonal) e em 1300 °C (estrutura triclínica) para facilitar a interpretação. O padrão de DRX para a estrutura tetragonal mostrou que o pico mais intenso se refere ao plano (122) na posição 32,4 °2θ, esse é um dos mais intensos picos da ficha de referência do ICDD #00-034-0907 (Figura 41a). Já o padrão de DRX do  $Gd_2Ge_2O_7$  triclínico apresentou similaridades em termos de intensidades relativas com a ficha do ICDD #01-072-0768, sendo que o pico mais intenso foi detectado em 29,1 °2θ e se refere ao plano (600). Uma das principais diferenças estruturais entre as duas estruturas são os números de coordenações dos lantanídeos, na estrutura tetragonal, só existem  $Gd^{3+}$  coordenados com 7 oxigênios, ao passo que na estrutura triclínica coexistem íons de  $Gd^{3+}$  em três coordenações diferentes, as características estruturais das fases triclínica e tetragonal foram discutidas e detalhadas no item 5.1.1<sup>20,21,59,60,66,68,73,74</sup>.

Com o intuito de complementar as análises de DRX, foi empregada espectroscopia Raman e os resultados estão apresentados na Figura 42. Além de complementar as análises de DRX, a espectroscopia Raman foi utilizada para entender o comportamento óptico-vibracional durante a transformação polimórfica do  $Gd_2Ge_2O_7$  observada na faixa de temperatura entre 1100 e 1300 °C, por 4h<sup>21</sup>. Assim como apresentado na seção 5.1.4, a melhor linha de excitação para se realizar as medidas de espectroscopia Raman em amostras de  $Gd_2Ge_2O_7$  foi a de 488 nm.



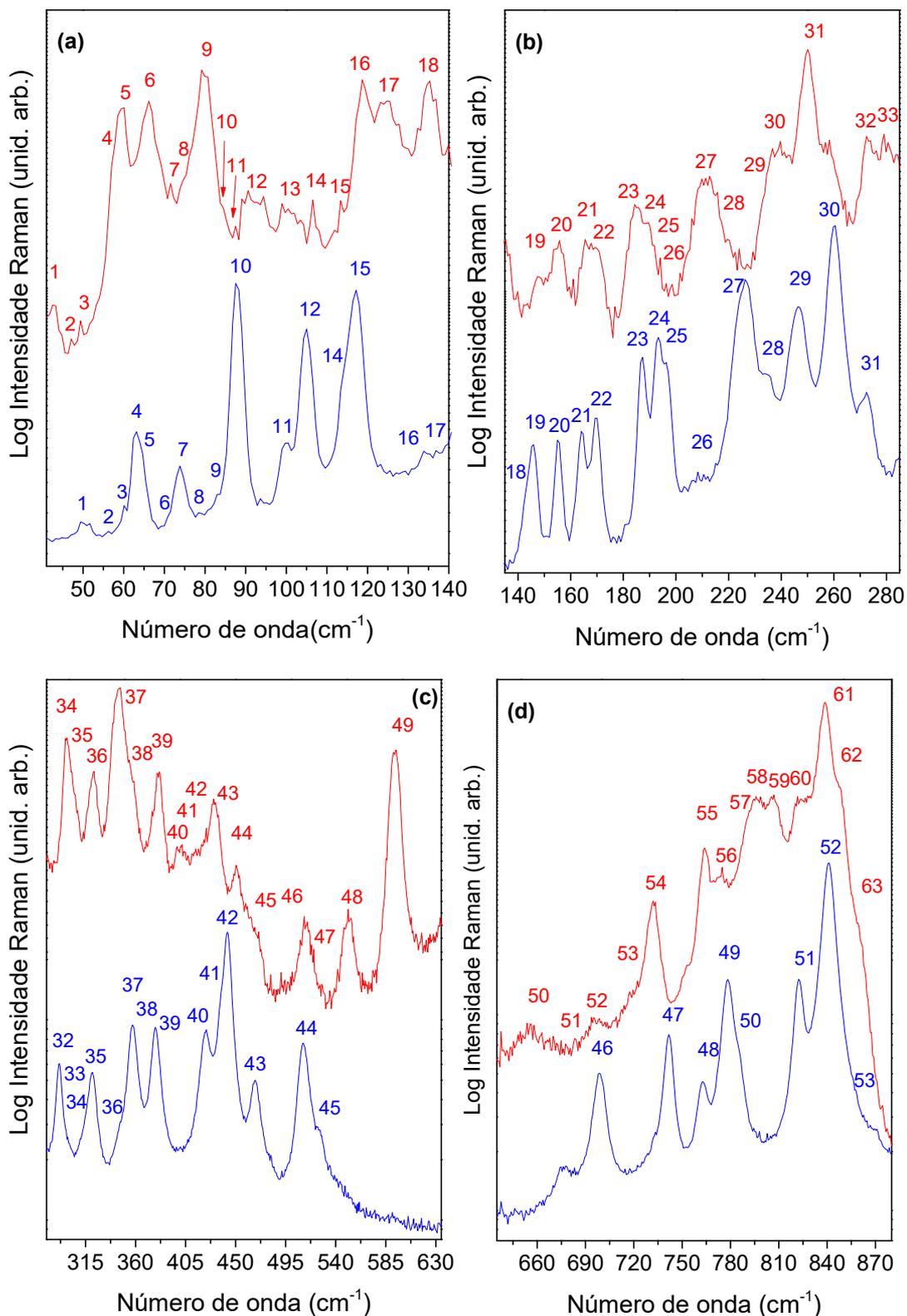
**Figura 42** – Espectros Raman para as amostras de  $Gd_2Ge_2O_7$  obtidas por reação no estado sólido mostrando a transformação polimórfica: 1100 °C (estrutura tetragonal, linha azul), 1200 e 1220 °C (mistura das duas fases, linhas roxas) e 1240 a 1300 °C (polimorfo triclinico, linhas vermelhas).

A Figura 42 apresenta um complexo conjunto de bandas referente ao já conhecido espectro Raman para a fase pura de  $Gd_2Ge_2O_7$  pertencente ao grupo de espaço tetragonal  $P4_12_12$  (linha azul)<sup>19–21,23</sup>. Enquanto para as amostras preparadas na faixa de temperatura entre 1240 e 1300 °C, o espectro Raman foi idêntico ao considerado como impressão digital para amostras cuja estrutura pertence ao grupo de espaço  $P1$  (linhas vermelhas)<sup>20,21</sup>. Ambos os espectros obtidos para as fases puras estão de acordo com os observados para os respectivos  $Ln_2Ge_2O_7$  isomorfos discutidos na seção 5.1.4. Por último, amostras produzidas em 1200 e 1220 °C exibiram espectros Raman característico para ambas as fases, então, nessas condições, pode-se

concluir que há mistura das duas estruturas de  $Gd_2Ge_2O_7$  (linhas roxas), o que indica que a transformação polimórfica (tetragonal para triclínico) ocorre nessa faixa de temperatura. Esses resultados, portanto, estão em concordância com o observado por DRX<sup>21</sup>.

Os espectros Raman das duas fases tetragonal (linha azul) e triclínica (linha vermelha), produzidas respectivamente a 1100 e 1300 °C, estão detalhados na Figura 43(a-d). Para melhor visualização dos resultados, o eixo y de todos os espectros da Figura 43 estão apresentados na escala logarítmica. Ao analisar os resultados, percebe-se que até  $180\text{ cm}^{-1}$  os espectros de ambas as fases possuem o mesmo número de bandas (22 modos identificados), alguns deles em frequências muito similares. A principal diferença entre os dois polimorfos está na região de 400 a  $600\text{ cm}^{-1}$  (Figura 43c), no espectro da fase triclínica é facilmente observado uma banda em  $594,5\text{ cm}^{-1}$  que não existe no espectro da fase tetragonal, o oposto acontece para a banda em aproximadamente  $440\text{ cm}^{-1}$ , a qual não é observada na fase triclínica. Essas mudanças podem ser observadas, também, durante a transformação polimórfica apresentadas na Figura 42.

A partir da Figura 43, todos modos Raman identificados, foram numerados e listados na Tabela 4, e está coerente com os resultados apresentados para os outros materiais isomorfos discutidos na seção 5.1.4<sup>19-21</sup>. Para o  $Gd_2Ge_2O_7$  tetragonal, foi possível identificar 53 modos vibracionais dos 81 previstos ( $16A_1 + 17B_1 + 16B_2 + 32E$ ) e para o polimorfo triclínico foi possível identificar todos os 63 modos (63 A) esperados para essa estrutura<sup>21</sup>. Em relação ao polimorfo tetragonal, o menor número de bandas observadas em comparação à quantidade esperada, se deve ao fato da degenerescência acidental entre modos de diferentes representações irreduzíveis com número de ondas muito próximos para serem resolvidos.



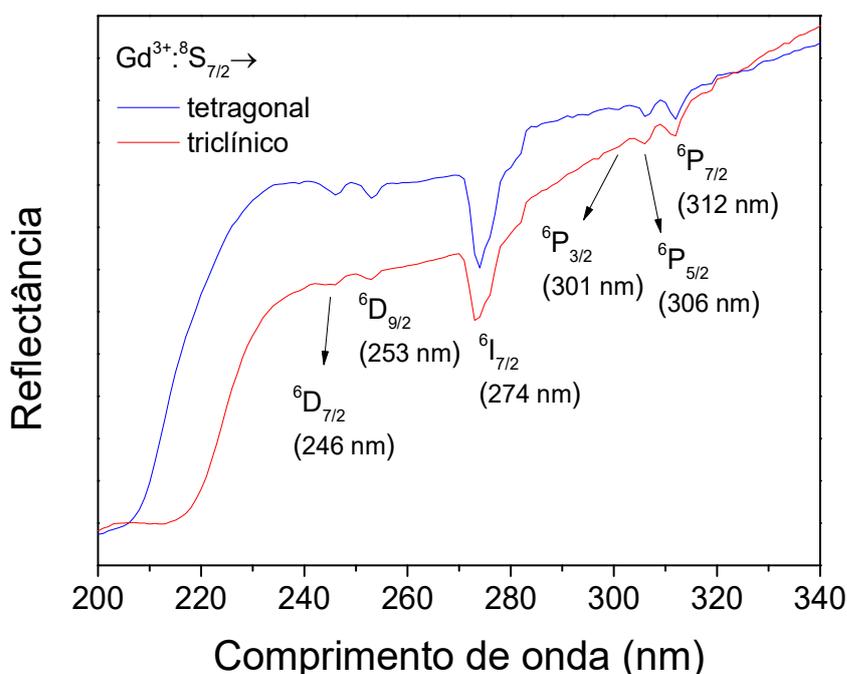
**Figura 43** – Espectros Raman dos polímeros tetragonal (linha azul) e triclinico (linha vermelha) de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com os modos identificados e numerados (a) 40-140  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 135-285  $\text{cm}^{-1}$ ; (c) 280-635  $\text{cm}^{-1}$ ; (d) 635-880  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabela 4** - Modos Raman observados nos polimorfos de  $Gd_2Ge_2O_7$  tetragonal e triclínico. Números de onda estão em  $cm^{-1}$ .

Tetragonal ( $P4_12_12$ , #92)				Triclínico ( $P1$ , #1)			
#	Nº de onda	#	Nº de onda	#	Nº de onda	#	Nº de onda
1	51.6	33	296.1	1	42.5	33	279.1
2	56.3	34	310.2	2	47.1	34	298.3
3	60.9	35	321.2	3	49.4	35	303.5
4	63.1	36	347.0	4	57.8	36	322.7
5	65.4	37	357.3	5	60.1	37	346.2
6	71.5	38	363.1	6	66.2	38	353.6
7	73.8	39	377.8	7	71.5	39	381.4
8	78.4	40	423.7	8	75.4	40	397.5
9	83.0	41	437.5	9	79.2	41	410.6
10	87.5	42	442.5	10	83.7	42	423.7
11	100.5	43	467.9	11	87.5	43	430.2
12	105.0	44	511.0	12	92.9	44	450.5
13	112.6	45	523.9	13	98.9	45	469.3
14	113.4	46	698.6	14	113.4	46	508.2
15	117.2	47	741.7	15	117.2	47	514.6
16	133.8	48	762.2	16	118.7	48	554.0
17	136.8	49	778.3	17	125.5	49	594.5
18	142.9	50	785.3	18	135.3	50	655.9
19	145.9	51	822.4	19	147.4	51	683.2
20	155.0	52	841.1	20	155.7	52	698.6
21	164.0	53	870.9	21	165.5	53	717.4
22	170.0			22	169.3	54	732.7
23	187.3			23	184.3	55	763.9
24	193.3			24	189.6	56	774.8
25	196.3			25	194.1	57	792.3
26	208.3			26	196.3	58	795.8
27	226.3			27	212.8	59	805.6
28	235.2			28	219.5	60	821.7
29	246.4			29	236.7	61	838.4
30	260.5			30	239.7	62	846.7
31	272.4			31	250.1	63	859.9
32	291.7			32	272.4		

Na sequência, foram investigadas as propriedades ópticas das amostras de  $Gd_2Ge_2O_7$ . A Figura 44 mostra os resultados de DRS para os polimorfos de pirogermanatos de gadolínio tetragonal e triclínico na faixa de 200 a 340 nm. Algumas absorções características foram observadas, as quais podem ser relacionadas a transições  $f \rightarrow f$  a partir do estado fundamental do  $Gd^{3+}$  ( $^8S_{7/2}$ )<sup>21,25</sup>. Assim, com base no Diagrama de Dieke<sup>109,110</sup>, foi possível identificar as transições eletrônicas correspondentes aos respectivos comprimentos de onda. As transições mais evidentes que foi possível observar para ambas as amostras foram:  $^6D_{7/2} \leftarrow ^8S_{7/2}$  (246 nm),  $^6D_{9/2} \leftarrow ^8S_{7/2}$  (253 nm),  $^6I_{7/2} \leftarrow ^8S_{7/2}$  (274 nm),  $^6P_{3/2} \leftarrow ^8S_{7/2}$  (301 nm),  $^6P_{5/2} \leftarrow ^8S_{7/2}$  (306 nm) e

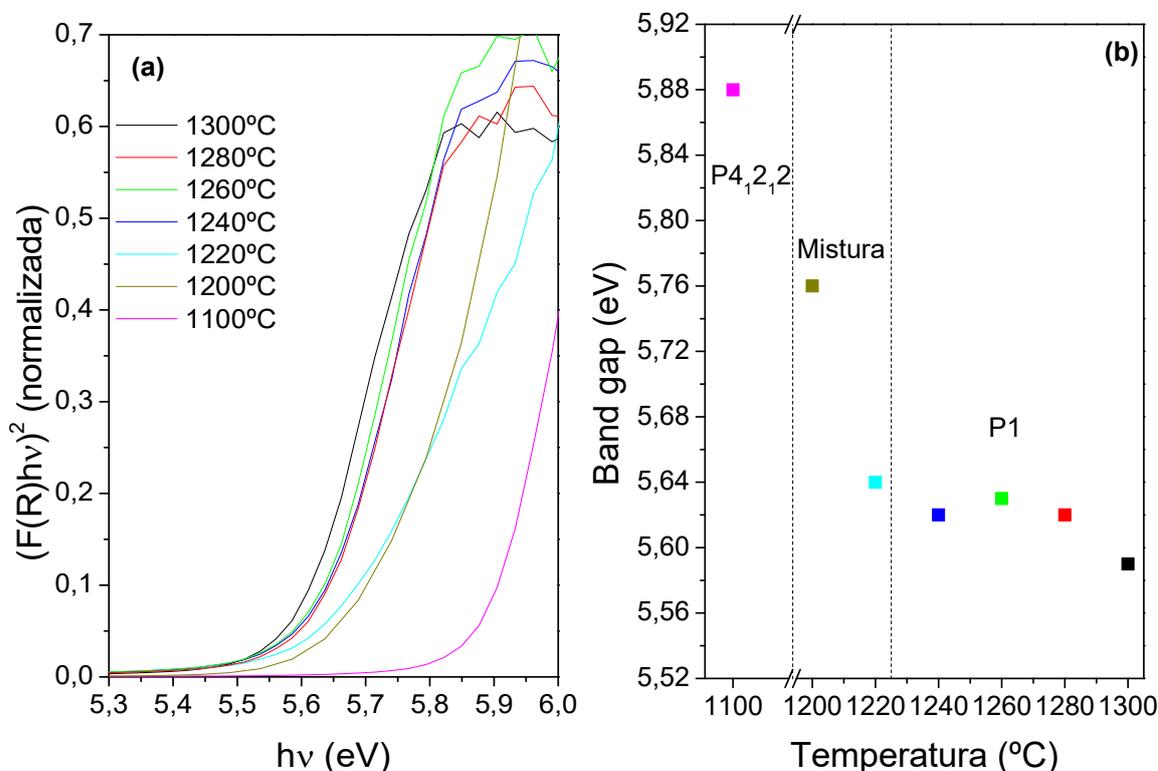
${}^6P_{7/2} \leftarrow {}^8S_{7/2}$  (312 nm). Esses resultados estão de acordo com o discutido para a amostra de  $Gd_2Ge_2O_7$  produzida via sal fundido (Seção 5.1.5)<sup>22</sup>, com o reportado por Blasse<sup>195</sup>, onde estudou íons  $Gd^{3+}$  como dopantes em diferentes matrizes cerâmicas, e também com Ye e colaboradores<sup>79</sup> que reportou estudos de fotoluminescência de nanofósforos de polimorfos triclinicos de  $Gd_2Ge_2O_7:Dy^{3+}$ , onde evidenciou espectros de absorção nos quais a banda de absorção de maior energia observada foi a referente a transição eletrônica  ${}^6P_{7/2} \leftarrow {}^8S_{7/2}$ . O que demonstra que através da técnica de DRS utilizada nesse trabalho pode-se obter com clareza informações de transições em níveis bem próximos ao limite de detecção da técnica. A principal diferença entre as fases tetragonal e triclinica está na região onde a reflectância cai abruptamente. Em outras palavras, a diferença entre os dois espectros está onde a absorbância é máxima, o que foi claramente evidenciado no cálculo dos respectivos *band gap*<sup>21</sup>.



**Figura 44** – Espectros de reflectância difusa para os polimorfos de  $Gd_2Ge_2O_7$  tetragonal (azul) e triclinico (vermelho), com destaque para as transições eletrônicas em 246, 253, 274, 301, 306 e 312 nm.

As medidas de DRS foram realizadas também com o intuito de se obter informações sobre o *band gap* utilizando o método de Wood-Tauc aplicando a teoria de Kubelka-Munk<sup>152,153,158</sup>. A Figura 45a apresenta os dados após aplicação da função Kubelka-Munk para todas as amostras de  $Gd_2Ge_2O_7$  obtidas na faixa de temperaturas entre 1100 e 1300 °C. A escala do eixo y foi normalizada com o intuito de facilitar a visualização dos dados e foi feito um

ajuste linear no início das curvas (parte linear) onde foi possível extrair valores do *band gap*<sup>22</sup>. A Figura 45b exibe os valores de *band gap* para cada uma dessas mesmas amostras.



**Figura 45 - (a)** Curvas após aplicação da função Kubelka-Munk normalizadas e **(b)** perfil dos valores de band gap calculados para os polimorfos de  $Gd_2Ge_2O_7$  obtidos pela reação em estado sólido na faixa de temperatura entre 1100 e 1300 °C.

Analisando a Figura 45a percebe-se novamente a diferença na região de absorção entre os polimorfos tetragonal (1100 °C) e triclínico (1300 °C) sendo evidenciada no cálculo dos valores de band gap que são apresentados na Figura 45b. O *band gap* da amostra tetragonal calculado foi de 5,88 eV, coerente com a outra amostra de  $Gd_2Ge_2O_7$  tetragonal produzida via síntese por sal fundido (900 °C por 4h, Seção 5.1.5). Já as amostras produzidas em 1200 e 1220 °C, faixa de temperatura nas quais as amostras produzidas são compostas por duas fases (tetragonal e triclínica) apresentou valores de *band gap* em aproximadamente 5,75 e 5,64 eV respectivamente. Esses valores são um pouco maiores que o calculado para as amostras triclinicas obtidas em temperaturas mais elevadas: 5,62 eV (1240 °C), 5,63 eV (1260 °C), 5,62 eV (1280 °C) e 5,59 eV (1300 °C)<sup>21</sup>.

Blasse<sup>194,195</sup> estudou a posição das bandas de absorção, e por consequência os valores de *band gap*, na região do ultravioleta em materiais cerâmicos e estabeleceu a correlação entre

cada posição e a covalência da ligação. Em um recente trabalho, Binnemans<sup>101</sup> lembrou que essas bandas de absorção na região do ultravioleta são também chamadas de bandas de transferência de carga (CTB), ou, mais precisamente, banda de transferência de carga ligante-metal. Essas bandas são muito intensas em comparação com as relativas a transições  $f \rightarrow f$ , e as suas posições dependem fortemente da natureza dos ligantes.

Em particular, Garbout e colaboradores<sup>84</sup> e Lipina e colaboradores<sup>25-27</sup> investigaram a ligação  $Ln^{3+}-O^{2-}$  em diferentes compostos e correlacionaram a distância das ligações interatômicas e o número de coordenação do íon lantanídeo com a posição da CTB, concluindo então que o número de coordenação é uma regra decisiva para a posição dessa banda. Como a estrutura tetragonal é formada por gaiolas de lantanídeos com um único número de coordenação (7) e a estrutura triclinica apresenta coordenação tripla para os lantanídeos (7, 8 e 9), é plausível assumir que os compostos triclinicos vão exibir menores valores de *band gap* em relação aos compostos tetragonais.

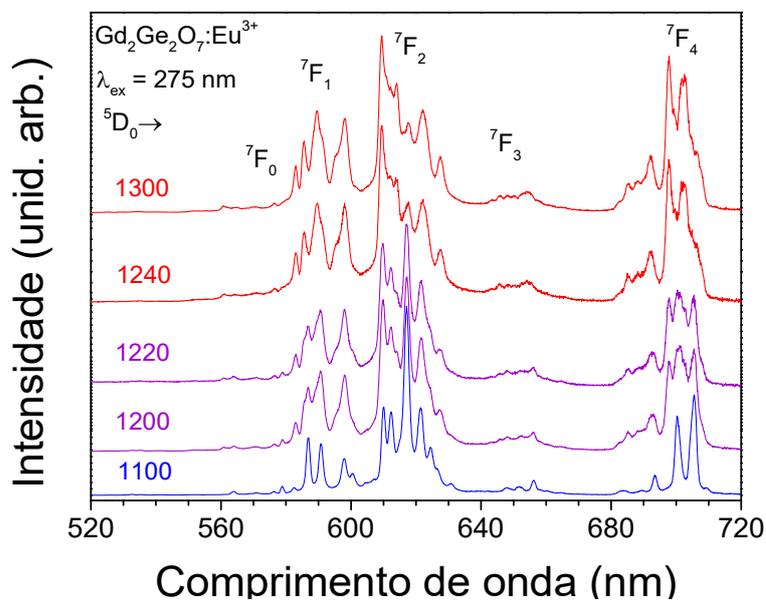
A menor covalência da ligação  $Ln^{3+}-O^{2-}$  nos polimorfos triclinicos de  $Gd_2Ge_2O_7$  ou as maiores distâncias interatômicas entre os íons lantanídeos e os oxigênios<sup>66,68,73,74</sup>, deslocam a posição da CTB para energias menores, então reduz os valores de *band gap* comparado com a estrutura tetragonal. Os valores de *band gap* para os polimorfos triclinicos e tetragonais são maiores que os reportados para similares compostos de estrutura pirocloro<sup>45,84,190</sup>. Esses resultados, portanto, indicam forte influência da estrutura cristalina, além do ambiente químico, nas propriedades ópticas desses materiais<sup>21,45,84,98-101,190</sup>.

#### 5.2.2.2. Polimorfos de $Gd_2Ge_2O_7$ dopados com $Eu^{3+}$

O íon  $Eu^{3+}$  e suas características luminescentes estão presentes em diversas investigações que correlacionam a emissão do material e sua estrutura cristalina. Isso se deve ao fato das emissões do  $Eu^{3+}$  serem originadas do nível  $^5D_0$ , esse nível possui somente uma componente Stark ( $2J + 1 = 1$ ). Já os níveis finais de menor energia desse íon são os  $^7F_J$  ( $J = 0$  a 6), logo cada nível pode ser dividido em diferentes números de componentes Stark, variando de 1 para o estado fundamental  $^7F_0$  até 13 para o  $^7F_6$ . Além disso, a matriz onde o íon  $Eu^{3+}$  está localizada vai interferir no perfil de sua emissão, ou seja, o sítio de simetria do  $Eu^{3+}$  bem como a sua coordenação são fatores determinante para a resposta luminescente do material<sup>101,104,107,113,114</sup>.

Com base nisso, foram preparados  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ . A rota sintética foi a mesma para os polimorfos de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  do tópico anterior (síntese no estado sólido em temperaturas entre 1100 e 1300 °C por 4h), a diferença é que para esse caso foi utilizado um reagente de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dopado com  $\text{Eu}^{3+}$ . Esse estudo tem como principal referência a investigação de Bocquillon e colaboradores<sup>28,29</sup> onde reportaram espectros de emissão para alguns pirogermanatos e pirossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , particularmente, para a amostra  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  reportaram espectros para a fase pirocloro e para outra fase denominada H obtida em altas pressões, sendo um estágio intermediário entre a fase triclinica e a pirocloro. Para os espectros de emissão para polimorfos tetragonais e triclinicos foram utilizadas amostras de  $\text{Lu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  respectivamente, assim, fica a oportunidade de estudar o perfil luminescente do  $\text{Eu}^{3+}$  em matrizes de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , bem como, acompanhar a transformação polimórfica sob o ponto de vista da emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ .

Baseado nas já conhecidas informações obtidas via DRS<sup>21</sup>, dos polimorfos de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foi escolhido o comprimento de onda de excitação de 275 nm referente a transição  ${}^6\text{I}_{7/2} \leftarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  para investigações preliminares de emissão das amostras (Figura 46). Esse comprimento de onda foi utilizado por Ye e colaboradores<sup>79</sup> nos estudos de emissão de amostras triclinicas de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:x\text{Dy}^{3+}$  onde eles concluíram que o íon  $\text{Gd}^{3+}$  é um excelente sensibilizador.

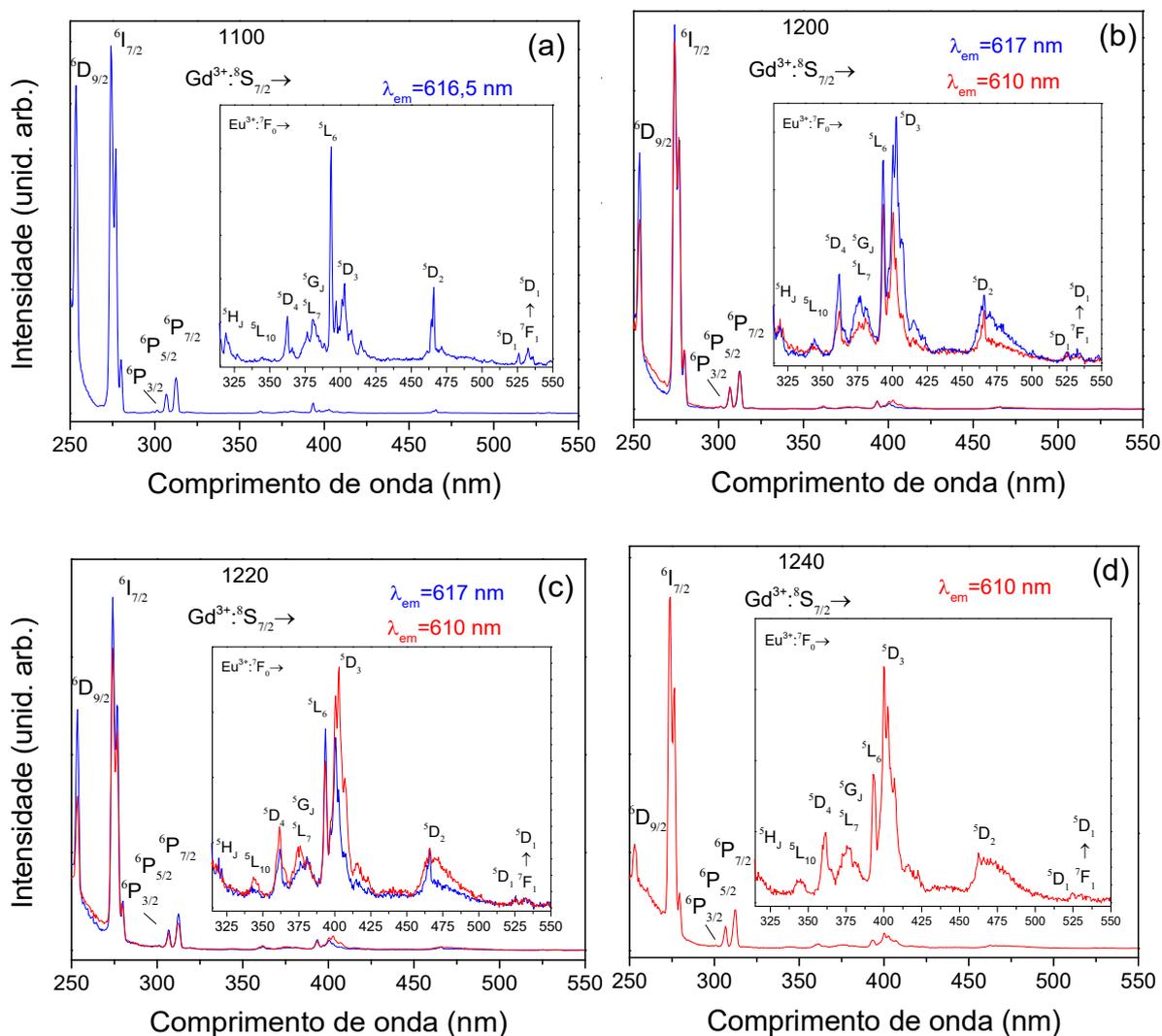


**Figura 46** - Espectros de emissão na região de 520 a 720 nm para as amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  obtidas por reação no estado sólido mostrando a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  em matrizes de diferentes fases cristalinas, excitadas em 275 nm: 1100 °C (estrutura tetragonal, linha azul), 1200 e 1220 °C (mistura das duas fases, linhas roxas) e 1240 e 1300 °C (polimorfo triclinico, linhas vermelhas).

A Figura 46 exibe os espectros de PL para as amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  preparada na temperatura de 1100 °C (tetragonal, linha azul), 1200 e 1220 °C (amostras com duas fases cristalinas, linhas roxas), 1240 e 1300 °C (estrutura triclínica, linhas vermelhas). Os espectros obtidos estão de acordo com os reportados por Bocquillon e colaboradores<sup>29</sup> para compostos isoestruturais de pirossilicatos e pirogermanatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ . A partir dessas medidas iniciais, pode-se perceber que há diferenças nos espectros de emissão das amostras tetragonais, triclinicas e com a mistura das fases cristalinas.

A principal diferença entre os espectros está na região da emissão  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  onde pode-se perceber uma mudança no perfil das bandas evidenciado pela posição da banda de maior intensidade dessa emissão. Para a fase tetragonal, a posição máxima de emissão está na faixa de 616,5 nm, já para as amostras triclinicas a banda mais intensa está na posição de 610,0 nm, semelhante a posição mais intensa dessa mesma emissão para a amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , também de estrutura triclínica, discutida anteriormente. Onde há mistura das fases, foi possível observar que essas duas bandas com intensidade relativa parecidas. Isso pode indicar que a posição da banda máxima referente a emissão  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  pode ser usada como indicativo da fase da matriz pirogermanato, tendo em vista que essa sequência pode ser perfeitamente relacionada à sequência de resultados de DRX e Raman para as diferentes matrizes de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  apresentadas no item anterior.

Como o intuito dessas medidas de PL preliminares é determinar as posições de emissão a ser fixada para o espectro de PLE, os detalhes do espectro de emissão serão discutidos posteriormente. Antes, é necessário compreender as transições que contribuem para a emissão dessas amostras, para essa investigação foram escolhidas a amostra tetragonal (1100), as duas onde há mistura das fases (1200 e 1220) e uma amostra triclínica (1240), os números em parêntese indicam as temperaturas de síntese em graus centígrados. Sendo que para a amostra tetragonal a emissão foi fixada em 616,5 nm, para a triclínica a emissão foi fixada em 610,0 nm e para as duas amostras que possuem as duas fases, foram obtidos espectros de PLE com emissões centradas em ambos os comprimentos de onda. Os resultados obtidos da investigação por PLE são apresentados na Figura 47.



**Figura 47** - Espectros de excitação na região de 250 a 550 nm para as amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  produzidas em (a) 1100 °C; (b) 1200 °C; (c) 1220 °C; e (d) 1240 °C monitoradas na emissão do  $\text{Eu}^{3+}$   $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  com transições eletrônicas identificadas.

Ao observar a Figura 47, percebe-se que os espectros de PLE para todas as amostras apresentaram bandas bem intensas centradas em 254,0; 275,0; 301,5; 307,0 e 312,5 nm correspondentes às transições eletrônicas  $f \rightarrow f$  do  $\text{Gd}^{3+}$ , respectivamente  $^6\text{D}_{9/2} \leftarrow ^8\text{S}_{7/2}$ ,  $^6\text{I}_{7/2} \leftarrow ^8\text{S}_{7/2}$ ,  $^6\text{P}_{3/2} \leftarrow ^8\text{S}_{7/2}$ ,  $^6\text{P}_{5/2} \leftarrow ^8\text{S}_{7/2}$  e  $^6\text{P}_{7/2} \leftarrow ^8\text{S}_{7/2}$ . Dessas bandas, a mais intensa foi a da transição  $^6\text{I}_{7/2} \leftarrow ^8\text{S}_{7/2}$ , confirmando a boa escolha para os espectros iniciais de PL (Figura 46) como já foi utilizada para outros estudos luminescentes de materiais contendo gadolínio em sua composição<sup>79,195</sup>. Foi possível observar também que à medida que se aumenta a temperatura de síntese, a intensidade relativa da transição em 254,0 nm ( $^6\text{D}_{9/2} \leftarrow ^8\text{S}_{7/2}$ ) diminui em relação a banda principal. Em outras palavras, quando excitada em 254,0 nm, a amostra tetragonal irá produzir uma emissão  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  mais forte que o polimorfo triclinico. Além disso, à medida que

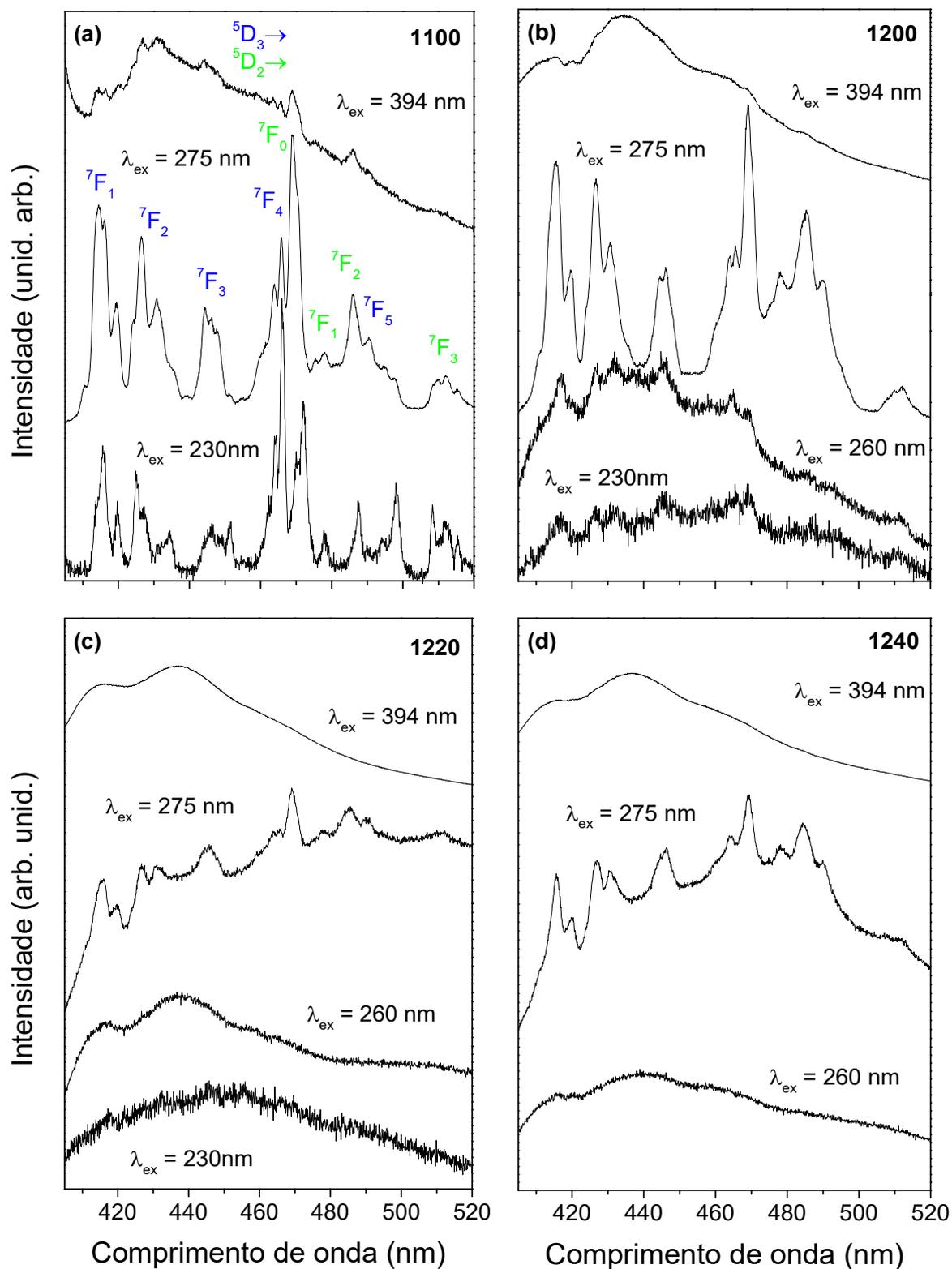
a fase triclínica surge, aparece uma banda correspondente a CTB, confirmando que a estrutura triclínica possui menor valor de CTB (e *band gap*) em comparação ao composto tetragonal<sup>21</sup>.

Além disso, na Figura 47 é possível notar bandas menos intensas na região entre 315 e 550 nm. Essas bandas são referentes ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  e são transições eletrônicas que partem do estado fundamental ( ${}^7\text{F}_0$ ) até os níveis mais de maior energia. Para todas as quatro amostras, foi possível observar bandas referentes às transições envolvendo os estados:  ${}^5\text{H}_{3-7}$  (319,0 nm),  ${}^5\text{L}_{10}$  (344,0 nm),  ${}^5\text{D}_4$  (362,5 nm),  ${}^5\text{L}_7$  (376,5 nm),  ${}^5\text{G}_{2-6}$  (380,5 nm),  ${}^5\text{L}_6$  (394,0 nm),  ${}^5\text{D}_3$  (403,0 nm),  ${}^5\text{D}_2$  (466,0 nm) e  ${}^5\text{D}_1$  (532,5 nm). Nessa região foi possível observar mudanças diretamente relacionadas à estrutura da matriz, no espectro de PLE do  $\text{Eu}^{3+}$  em uma matriz tetragonal de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , a transição  ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$  é mais intensa que a transição  ${}^5\text{D}_3 \leftarrow {}^7\text{F}_0$  (Figura 47a). Ao passo que à medida que a fase triclínica surge, há uma inversão na ordem de intensidade (Figura 47b e Figura 47c). Até que a transição  ${}^5\text{D}_3 \leftarrow {}^7\text{F}_0$  fica bem mais intensa no espectro de PLE para a amostra triclínica pura (Figura 47d).

Portanto, podemos concluir que ambas as mudanças nas intensidades relativas das transições relacionadas aos íons  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  fornecem informações intrínsecas de cada fase. Logo, para esse caso os espectros de PLE não só fornecem informações a respeito dos melhores comprimentos de onda de excitação, como também contribuíram para a caracterização estrutural das amostras devido às alterações no perfil dos espectros que acompanharam as outras técnicas de caracterização da matriz (DRX, Raman e DRS). A utilização dos espectros de PLE na observação de diferentes centros emissores foi utilizada por Borges e colaboradores<sup>257</sup>, onde observaram a emissão de  $\text{Eu}^{3+}$  em diferentes sítios simétricos em matrizes de  $\text{Y}_3\text{TaO}_7$ . No presente caso, a diferença das emissões está relacionada ao diferente número de coordenações do íon  $\text{Eu}^{3+}$  entre as duas estruturas cristalinas.

A partir dos dados obtidos nos experimentos de PLE, agora é possível fazer medidas de PL nas amostras para compreender a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  nos polimorfos de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na faixa de 405 a 720 nm, intervalo superior ou já reportado na literatura<sup>28,29</sup>. Para todas as amostras foram feitas medidas utilizando excitações envolvendo transições eletrônicas do  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e das matrizes pirogermanatos, triclínica ou tetragonal. Em outras palavras, todas as quatro amostras analisadas (1100, 1200, 1220 e 1240) foram excitadas em 275 nm ( $\text{Gd}^{3+}$ :  ${}^6\text{I}_{7/2} \leftarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ ) e 394 nm ( $\text{Eu}^{3+}$ :  ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ ). As amostras em que existe a fase tetragonal também foram excitadas em 230 nm e aquelas amostras onde há a presença da fase triclínica foi feito medidas com excitação em 260 nm. Para facilitar a identificação e comparação das emissões, os resultados de PL foram

divididos por regiões de análise. A primeira região de análise é a do intervalo de 405 a 520 nm e os resultados são exibidos na Figura 48.



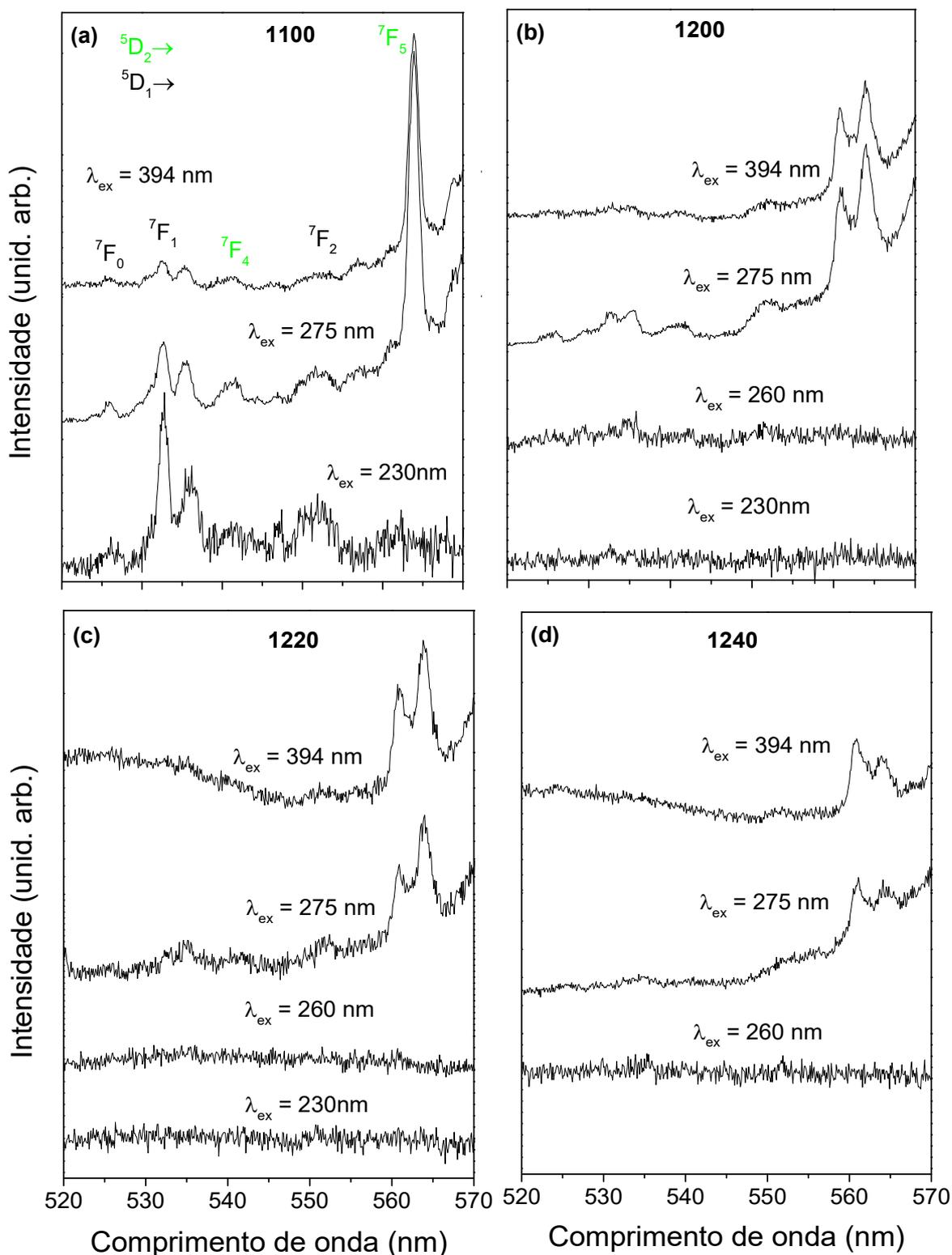
**Figura 48** – Espectros de emissão para as amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  na faixa de 405 a 520 nm: (a) 1100 - tetragonal; (b) 1200 – mistura; (c) 1220 – mistura; (d) 1240 – triclnica excitadas em 230, 260, 275 e 394 nm com as emissões do  $\text{Eu}^{3+}$  identificadas para essa região.

Os resultados apresentados na Figura 48 revelam que para todas as amostras houve alterações no perfil de emissão relacionadas ao comprimento de onda de excitação. Para a amostra tetragonal (Figura 48a) é possível perceber que os espectros obtidos através da excitação em 230 e 275 nm houve bandas bem definidas de emissão. Essas bandas estão relacionadas a emissões do  $\text{Eu}^{3+}$  oriundas de estados mais energéticos, muito comuns quando o  $\text{Eu}^{3+}$  é dopante em fluoretos<sup>101,258</sup>. As bandas apresentam intensidade máxima centrada em 414,5; 426,5; 444,5; 465,5; 469,0; 478,0; 486,0; 490,5 e 512,0 nm, sendo correspondentes as emissões  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ;  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ;  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ;  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ;  $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ;  $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ;  $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ;  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$  e  $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_3$  respectivamente, conforme identificado na Figura 48a em azul as emissões do  $^5\text{D}_3$  e em verde  $^5\text{D}_2$ . Essas emissões foram observadas também para as amostras preparadas nas outras três temperaturas, indicando que o  $\text{Gd}^{3+}$  transfere energia de maneira eficaz tanto na matriz tetragonal quanto na matriz triclínica. A emissão da amostra 1200 (Figura 48b) quando excitada em 275 nm é muito semelhante a 1100, já a emissão da amostra 1220 (Figura 48c) apresenta tanto as emissões do  $\text{Eu}^{3+}$  quanto da matriz, mesmo perfil da amostra 1240 (Figura 48d - triclínica pura) para essa mesma excitação.

Já quando excitada em 394 nm, a amostra tetragonal (Figura 48a) apresenta uma emissão na região do azul já observada para outros  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com alguns sinais das emissões do  $\text{Eu}^{3+}$ . Para as outras amostras, as emissões do  $\text{Eu}^{3+}$  não foram observadas, indicando que a presença da fase triclínica faz com que a emissão da matriz seja superior à do  $\text{Eu}^{3+}$  quando a excitação ocorre em 394 nm (Figura 48b,c,d). Outro fenômeno importante é que a emissão resultante da excitação em 230 nm funciona como uma sonda da mudança da estrutura da matriz. Enquanto na matriz tetragonal pura (Figura 48a) é possível observar as bandas de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  de forma clara, para a amostra 1200 (Figura 48b) já há uma interferência da emissão da matriz coincidente com o surgimento da fase triclínica na amostra. Até que para a amostra sintetizada em 1220 °C (Figura 48c) a excitação em 230 nm não fornece informação clara nem da emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  e nem da matriz. Logo, é possível diferenciar a amostra tetragonal pura daquelas com a presença da fase triclínica;

Para a emissão resultante da excitação em 260 nm, foi observado o mesmo padrão de emissão da amostra triclínica pura (Figura 48d) e da amostra que contem mistura de fase (1220 - Figura 48c). Essa, por sua vez, diferente do perfil de emissão da amostra produzida em 1200 °C, também uma mistura de fases (Figura 48b), onde pode ser observado as bandas de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ , muito provavelmente devido à proximidade do comprimento de onda de excitação com o estado energético excitado do  $\text{Gd}^{3+}$  ( $^6\text{D}_{9/2} \leftarrow ^8\text{S}_{7/2}$ ), cuja banda no espectro de PLE (Figura 47)

foi mais intensa na fase tetragonal que na triclínica. A seguir, é apresentado os resultados de região do espectro de 520 a 570 nm (Figura 49).



**Figura 49** – Espectros de emissão para as amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  na faixa de 520 a 570 nm: (a) 1100 - tetragonal; (b) 1200 – mistura; (c) 1220 – mistura; (d) 1240 – triclínica excitadas em 230, 260, 275 e 394 nm com as emissões do  $\text{Eu}^{3+}$  identificadas para essa região.

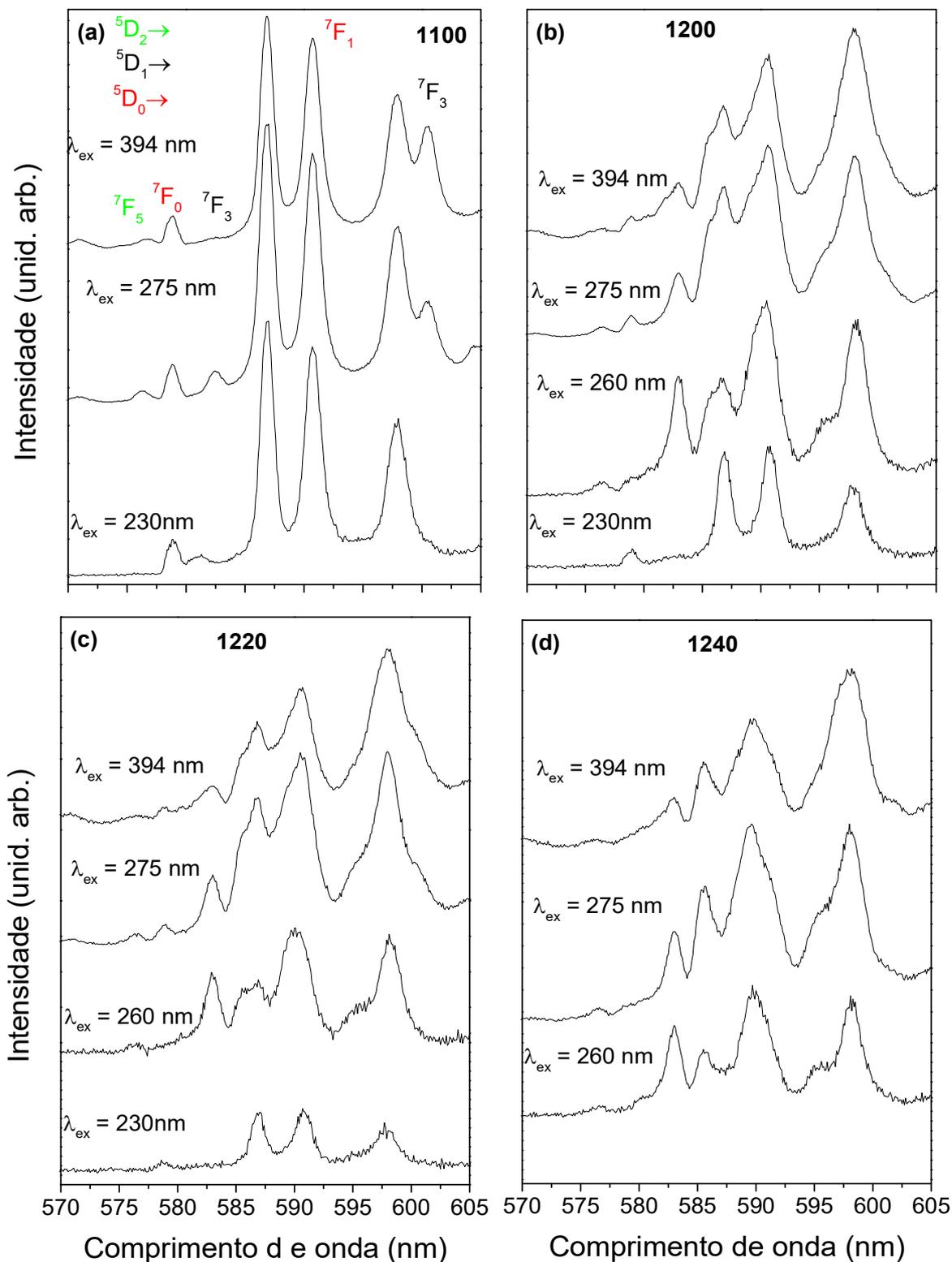
A partir dos dados apresentados na Figura 49, é possível perceber diferenças no perfil de emissão de todas as amostras que dependem do comprimento de onda de excitação. Nessa região, foram identificadas bandas em aproximadamente 526,0; 532,5; 541,5; 553,5 e 564,0 nm que correspondem com as transições  $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ ;  $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ ;  $^5D_2 \rightarrow ^7F_4$ ;  $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_2 \rightarrow ^7F_5$ . Todas as transições continuam coerentes com as obtidas por Dejneka e colaboradores<sup>258</sup> para dos tipos de vidros compostos por fluoretos, o primeiro é de Zr, Ba, La e Al e o segundo de Pb, In, Ga, La e Zn, ambos dopados com  $Eu^{3+}$ . Esses materiais são matrizes de baixa energia de fônon, dessa forma, é possível observar emissões de energias mais elevadas, ou seja, as emissões desses estados de maior energia não são extintas pelos fônons. No caso do  $Eu^{3+}$  é possível então observar emissões não só do  $^5D_0$ , como também dos níveis  $^5D_1$ ,  $^5D_2$  e  $^5D_3$ .

Nessa região, destaca-se a alta intensidade da emissão  $^5D_2 \rightarrow ^7F_5$  em relação as demais, principalmente, quando excitada em 275 e 394 nm na amostra tetragonal (Figura 49a). Esse aspecto fino da banda referente a emissão também foi observado nos fluoretos dopados com  $Eu^{3+}$  de Dejneka e colaboradores<sup>258</sup>, sendo que no caso deles a emissão mais intensa foi a  $^5D_2 \rightarrow ^7F_3$ , bem mais intensa que a  $^5D_2 \rightarrow ^7F_5$ . A partir do momento em que a fase triclinica (Figura 49b) aparece, essa transição continua sendo a mais intensa, entretanto, há o surgimento de pelo menos outra banda na região próxima, muito provavelmente esse fato esteja relacionado a mudança na coordenação dos íons  $Ln^{3+}$  entre os polimorfos (passando de coordenação única 7 para tripla 7,8 e 9).

Do ponto de vista da excitação com transferência de energia da matriz, destaca-se que somente na amostra tetragonal foi possível observar as bandas de emissão do  $Eu^{3+}$  (Figura 49a). Houve também uma mudança nas intensidades relativas, para essa amostra a emissão mais intensa da região analisada foi a  $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ . Não observada nas demais amostras quando excitadas em 230 ou 260 nm. As emissões nessa região de análise, portanto, não tem influência da transferência de energia da matriz pirogermanato.

Baseado no reportado Dejneka e colaboradores<sup>258</sup> e nos resultados de luminescência desses materiais, é possível concluir que a matriz pirogermanato também apresenta baixa energia de fônon, sendo então uma ótima opção para combinações de lantanídeos para emissão na região do azul e verde, além de também ser um promissor hospedeiro para materiais que emitem por conversão ascendente de energia. Para o  $Er_2Ge_2O_7$ , já foi visto que o sinal de emissão por conversão ascendente foi bastante intenso, com emissão no azul, verde e vermelho (Figura 34). Comparando os polimorfos de  $Gd_2Ge_2O_7$  a matriz tetragonal parece ser um melhor candidato para essas aplicações do que a triclinica, isso justifica, então, um trabalho futuro

envolvendo a síntese e caracterização de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  tetragonal codopada com diferentes lantanídeos para o desenvolvimento de emissores com aplicações em termometria. A próxima região de análise será entre 570 e 605 nm e está apresentada na Figura 50.



**Figura 50** – Espectros de emissão para as amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  na faixa de 570 a 605 nm: **(a)** 1100 - tetragonal; **(b)** 1200 – mistura; **(c)** 1220 – mistura; **(d)** 1240 – triclínica excitadas em 230, 260, 275 e 394 nm com as emissões do  $\text{Eu}^{3+}$  identificadas para essa região.

A região de análise apresentada na Figura 50 é a primeira das regiões mais comumente utilizadas em análises de luminescência de compostos contendo  $\text{Eu}^{3+101}$ . Nessa região é possível observar, em materiais de baixa energia de fônon, bandas referentes a emissões  ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ,  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ <sup>101,258</sup>. Para a amostra tetragonal (Figura 50a), quando a excitação acontece em 230 nm pode-se observar uma banda referente a emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  em 579 nm, essa banda se repete na mesma posição para as demais excitações. Logo em seguida, em aproximadamente 582 nm percebe-se outra banda. Essa banda não foi atribuída como sendo da emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  pois para essa amostra o  $\text{Eu}^{3+}$  se encontra em uma matriz cujo sítio de simetria é  $C_1$  e a coordenação do  $\text{Ln}^{3+}$  nessa estrutura é única ( $\text{LnO}_7$ )<sup>19-21,73</sup> (item 5.2.2.1), portanto, é esperado somente uma banda referente a essa emissão. Isso ocorre, pois, cada centro emissor terá a própria banda de emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , logo o número de centro emissores está relacionado com o número de bandas referentes a emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  observadas<sup>101,104</sup>. Como foram observadas bandas em níveis mais energéticos, a banda em 582 nm coincide com uma das possíveis bandas da emissão  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ . Ainda na excitação em 230 nm para a amostra 1100, percebe-se que entre 585 e 605 nm há três bandas bem definidas, que são referentes a emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , onde para esse sítio simétrico, o número máximo de componentes Stark esperado é três<sup>101,104,117,118,258</sup>.

Já para as excitações em 275 e 394 nm, além das mesmas emissões observadas, há também a intensificação das bandas referentes a emissões de estados mais energéticos, com o surgimento de uma banda em aproximadamente 601 nm. Como para a emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  são esperados no máximo 3 bandas para essa estrutura, acredita-se que seja uma banda referente ainda a emissão  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ <sup>101,258</sup>.

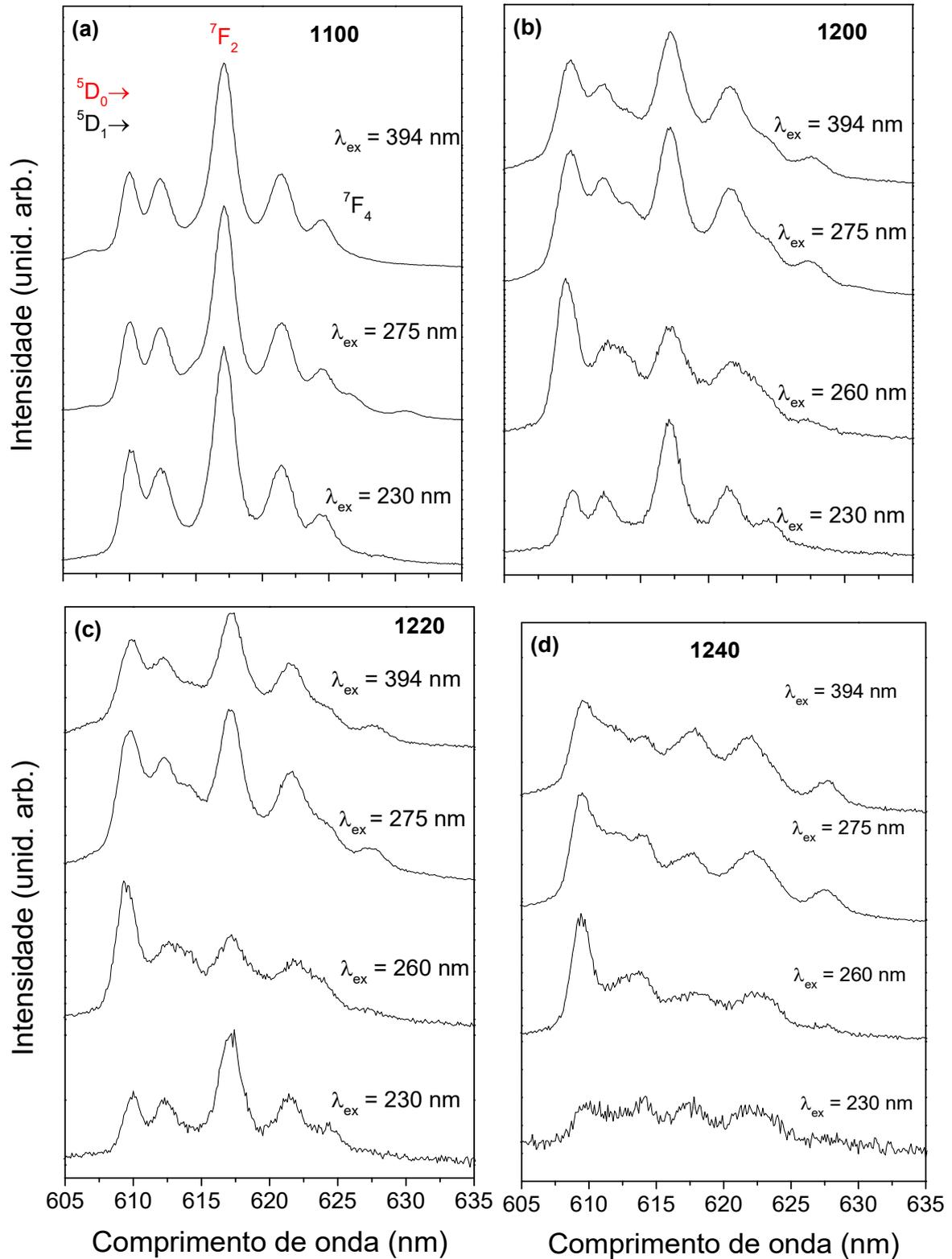
Para as amostras onde há duas fases diferentes, foi observado uma mudança no perfil de quando a excitação é realizada em 230 nm para as demais (260, 275 e 394 nm), como pode ser observado na Figura 50b e Figura 50c. A excitação em 230 nm revela o mesmo perfil da emissão da amostra tetragonal pura, confirmando que essa excitação é uma ótima opção para determinação da estrutura tetragonal, como já observado para outras regiões analisadas. Os espectros de PL coletados para as excitações em 260 (matriz triclínica), 275 ( $\text{Gd}^{3+}$ ) e 394 nm ( $\text{Eu}^{3+}$ ) foram bastante semelhantes para as duas amostras e, também, à amostra triclínica pura (Figura 50d). As bandas de emissão alargadas configuram a impressão digital da emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  em uma estrutura triclínica P1 de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , o alargamento indica que há um maior número de bandas nessa região analisada para a estrutura triclínica em relação a estrutura tetragonal. Esse fenômeno é bem coerente com a análise da estrutura da matriz, tendo em vista

que a matriz triclínica  $Ln_2Ge_2O_7$  apresenta coordenação tripla do íon  $Ln^{3+}$  (1  $LnO_7$ , 2  $LnO_8$  e 1  $LnO_9$ )<sup>20,21,74</sup>. Possivelmente, íons  $Eu^{3+}$  localizados em diferentes sítios causam as mesmas emissões em diferentes comprimentos de onda que são próximos, mas não coincidentes, o que dificulta a identificação das emissões já que somado a isso tem o fato de que para essas matrizes foram observadas emissões de níveis de maior energia.

Bocquillon e colaboradores<sup>28,29</sup> investigaram amostras semelhantes, para essa região o resultado obtido para a amostra tetragonal (Figura 50a) foi semelhante a amostra isoestrutural de  $Lu_2Si_2O_7:Eu^{3+}$  contendo uma banda atribuída a emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  e três referentes a emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . O espectro de emissão da  $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$  triclínica (Figura 50d) foi semelhante a ao composto de mesma estrutura  $Gd_2Si_2O_7:Eu^{3+29}$ , entretanto esses autores consideraram quatro bandas referentes a emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , ou seja, para a amostra deles consideraram quatro sítios de simetria diferentes para os íons  $Ln^{3+}$ , diferente do que foi concluído na investigação estrutural para as nossas matrizes triclínicas, onde os íons  $Ln^{3+}$  possuem a mesma simetria, porém três diferentes coordenações. Bocquillon e colaboradores<sup>29</sup> realizaram as medidas em temperatura ambiente e excitação no ultravioleta, diferente do obtido por nós, conseguiram diferenciar bem as bandas de emissão dessa região. Para a emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  encontraram mais de três bandas, corroborando a teoria de que cada  $Eu^{3+}$  de diferente coordenação emitiu diferentes bandas dessa emissão de dipolo magnético.

O conhecimento do espectro de luminescência de amostras contendo  $Eu^{3+}$  nessa região é muito relevante nos estudos de correlação de propriedades estruturais e ópticas, tendo em vista que as emissões  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  possuem informações intrínsecas a simetria do centro emissor e serve como parâmetro para a análise das demais emissões, como a  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ <sup>101,104</sup>. No caso particular de polimorfos de  $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$  essa investigação pode contribuir para estudos avançados envolvendo a luminescência em pressões variadas. Já se tem conhecimento de polimorfismo do  $Gd_2Ge_2O_7$  em altas pressões<sup>28,29</sup>, à medida que se aplicou pressão, a amostra tetragonal mudava de estrutura para triclínica, na sequência assumia a fase H (não detalhada) até que em altas pressões o sistema se organizou na estrutura cúbica (pirocloro). Não há ainda investigação das propriedades luminescentes do  $Eu^{3+}$  nessa transformação à medida que se aplica pressão no sistema. Por outro lado, recentemente Gupta e colaboradores<sup>86,87</sup> estudaram o efeito da pressão nas propriedades luminescentes para  $Gd_2Hf_2O_7$  e  $Y_2Hf_2O_7$  dopados com  $Eu^{3+}$  ambas possuem estrutura cúbica (pirocloro) e foram submetidas até altas pressões, alterando a emissão que era da região do vermelho para a do amarelo, indicando um aumento da intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  em relação a  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . A região da emissão

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (605 a 635 nm) para as amostras de  $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$  deste trabalho são exibidas na Figura 51.



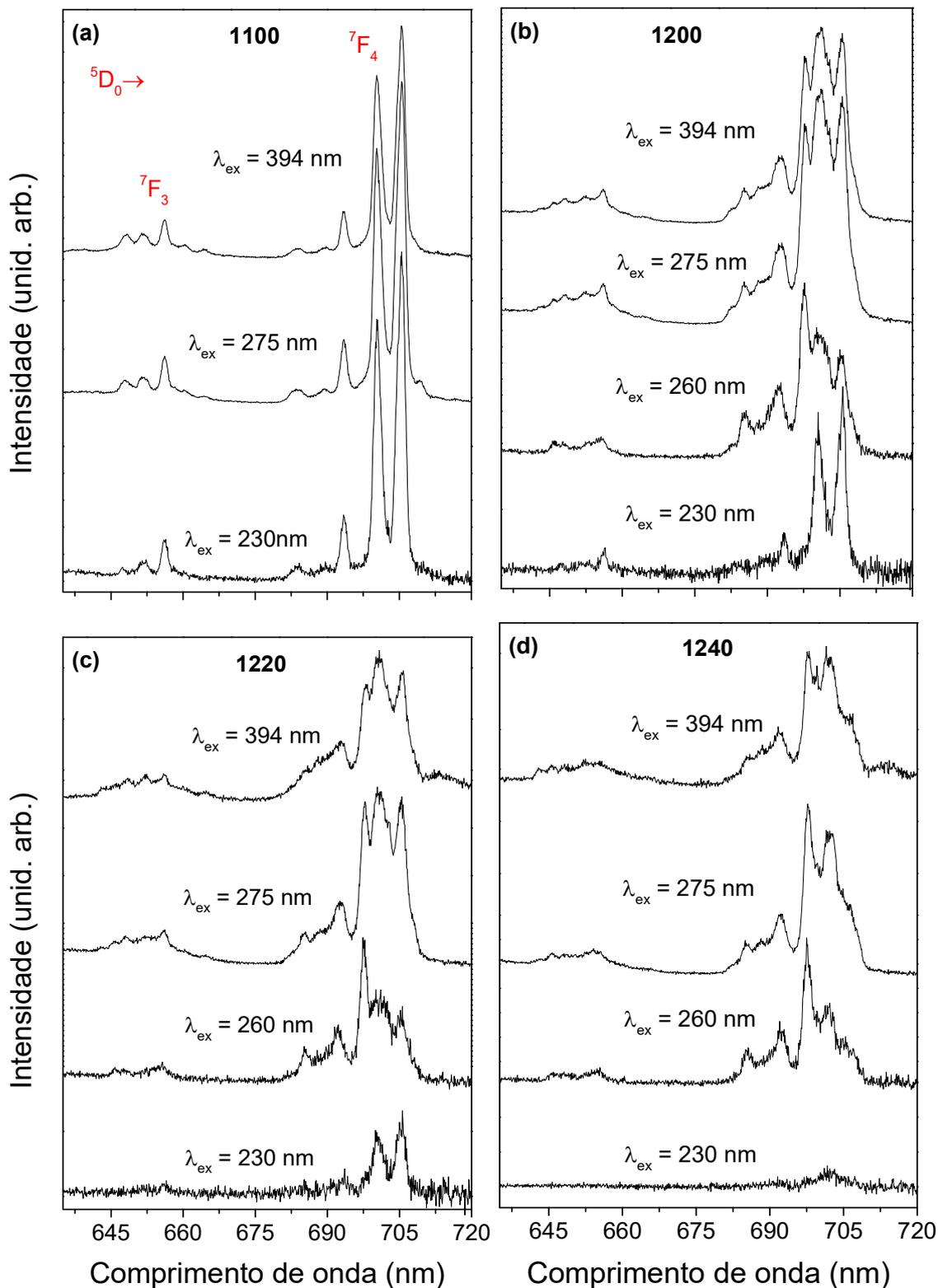
**Figura 51** – Espectros de emissão para as amostras de  $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$  na faixa de 605 a 635 nm: (a) 1100 - tetragonal; (b) 1200 – mistura; (c) 1220 – mistura; (d) 1240 – triclínica excitadas em 230, 260, 275 e 394 nm com as emissões do  $Eu^{3+}$  identificadas para essa região.

A região de emissão mais característica do  $\text{Eu}^{3+}$  apresentada na Figura 51 foi a mais intensa em todas as medidas de PL para as quatro amostras nos comprimentos de onda utilizados na investigação. Conforme já visto nas medidas preliminares apresentadas na Figura 46, o perfil de emissão da amostra tetragonal é diferente da triclinica, com mudança na banda mais intensa, 610,0 e 616,5 nm respectivamente. Analisando a amostra tetragonal excitada em diferentes temperaturas (Figura 51a), percebe-se que o padrão da emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  se mantém, cinco bandas referente ao número máximo de componentes Stark esperado  $(2J + 1 = 5)^{101,104,258}$ . Para a excitação em 275 nm percebe-se o surgimento de outras bandas menos intensas, elas coincidem com a emissão  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  detectada por Dejneka e colaboradores<sup>258</sup> para seus materiais de baixa energia de fônon.

Ao analisar os espectros obtidos para as amostras que contém a mistura de fases (Figura 51b e Figura 51c) percebe-se novamente que o comprimento de onda escolhido alterou o perfil de emissão. Para a excitação em 230 nm a emissão foi semelhante a amostra tetragonal (Figura 51a), já para 260 nm, o espectro de PL foi bem similar ao encontrado para a amostra triclinica pura (Figura 51d). Já para as excitações em 275 e 394 nm, o espectro de PL apresentou um padrão com características das duas fases, ou seja, as bandas em 610,0 e 616,5 nm foram as mais intensas e com intensidades parecidas entre si. Na Figura 51d pode-se perceber que o perfil de emissão se manteve o mesmo para as emissões referentes a excitação na matriz triclinica, no  $\text{Gd}^{3+}$  e no  $\text{Eu}^{3+}$ , para essa região foi apresentado também a excitação em 230 nm, revelando que não há sinal de emissão relevante quando excitado nessa região, ratificando mais uma vez essa região de excitação é uma ótima identificadora de  $\text{Eu}^{3+}$  em matrizes tetragonais de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

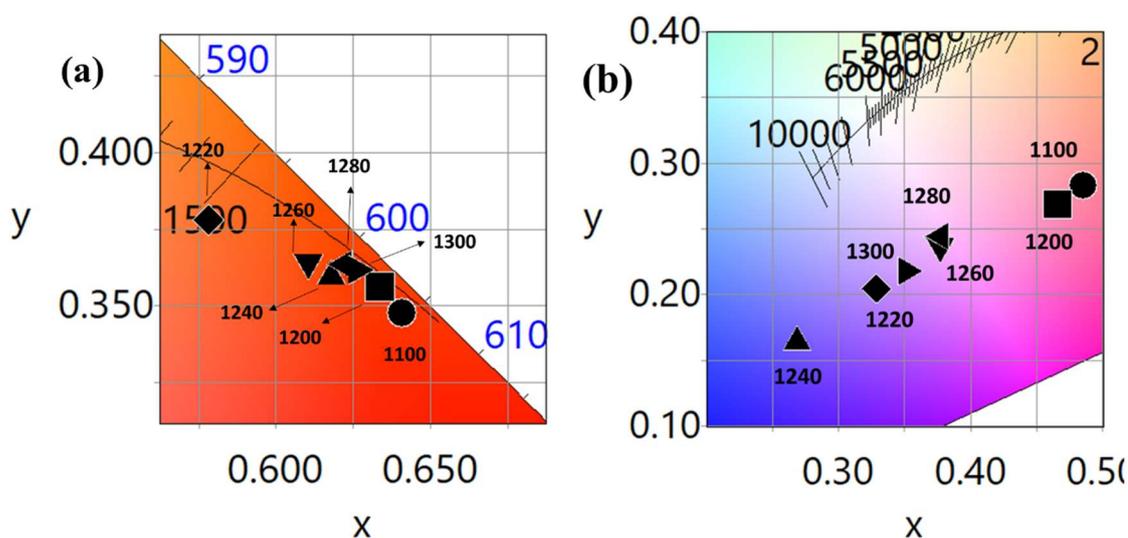
Essa alteração da emissão de uma fase para outra e variando com o comprimento de onda foi sensível para todas as regiões do espectro de PL, inclusive para a região das emissões  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ . Essas regiões estão apresentadas na Figura 52, e a evolução dos espectros de emissão seguiu o discutido para a região da emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Os espectros das amostras onde coexistem as duas fases, evidencia a seletividade do comprimento de onda de excitação no perfil da emissão. Esses resultados ratificam o fato de o íon  $\text{Eu}^{3+}$  ser uma excelente sonda estrutural<sup>101,104,259</sup>. Como observado nesses resultados e também por Gonçalves e colaboradores<sup>259</sup> onde observaram perfis diferentes de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  em amostras de  $\text{SnO}_2$ . Quando a amostra de  $\text{SnO}_2$  dopada com 1% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  foi excitada na região do *band gap* da matriz, foi observado um perfil de emissão contendo somente as três bandas da emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , indicando que o  $\text{Eu}^{3+}$  ocupava o sítio simétrico  $C_{2h}$  correspondente a posição do  $\text{Sn}^{4+}$ .

Para qualquer outra linha de excitação, o espectro obtido continha todas as emissões  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0-4$  indicando que se tratava de íons que estavam na superfície da partícula coloidal.



**Figura 52** – Espectros de emissão para as amostras de  $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$  na faixa de 635 a 720 nm: (a) 1100 - tetragonal; (b) 1200 – mistura; (c) 1220 – mistura; (d) 1240 – triclinica excitadas em 230, 260, 275 e 394 nm com as emissões do  $Eu^{3+}$  identificadas para essa região

Após conhecer detalhadamente os espectros de emissão para as diferentes amostras de  $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$ , será apresentado as coordenadas de cor das emissões resultantes da excitação em 275 e 394 nm. A escolha desses comprimentos de onda para comparar as cores se deve ao fato de serem condições de ensaio comuns para todas as amostras. A posição de cada emissão no diagrama de cromaticidade é apresentada na Figura 53 e as coordenadas obtidas com o auxílio do *software ColorCalculator*<sup>227</sup> são apresentadas na Tabela 5.



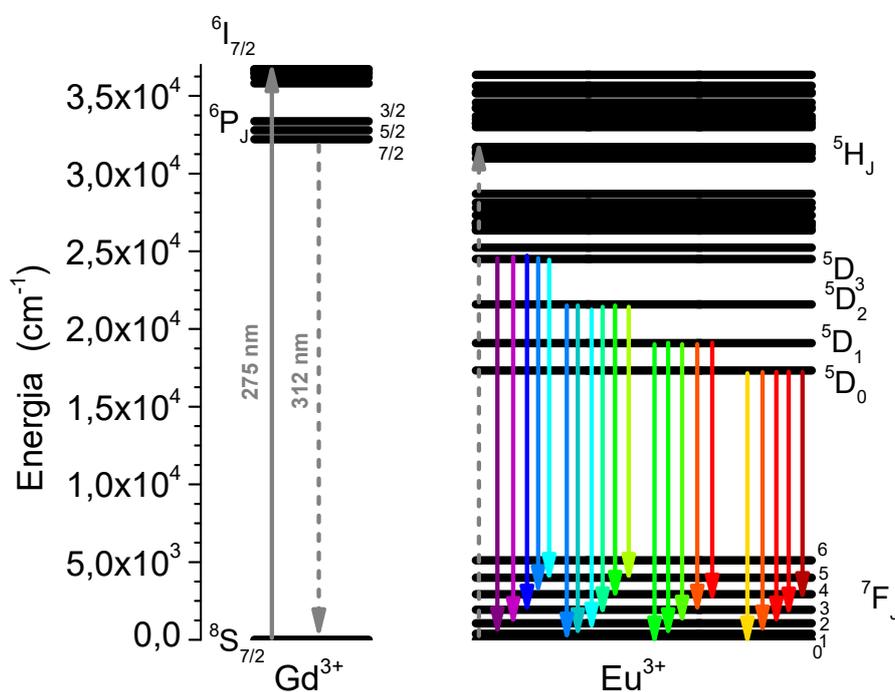
**Figura 53** - Zoom do diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões das amostras de  $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$  preparadas na faixa de temperatura de 1100 a 1300 °C excitadas em (a) 275 nm e (b) 394 nm.

**Tabela 5** – Coordenadas de cor para as emissões das amostras de  $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$  produzidas nas temperaturas de 1100 a 1300 °C excitadas em 275 e 394 nm.

Amostra	275 nm (x;y)	394 nm (x;y)
1100	0,6409; 0,3477	0,4853; 0,2830
1200	0,6338; 0,3560	0,4661; 0,2686
1220	0,5781; 0,3780	0,3290; 0,2046
1240	0,6178; 0,3600	0,2688; 0,1647
1260	0,6104; 0,3648	0,3771; 0,2383
1280	0,6221; 0,3634	0,3775; 0,2445
1300	0,6263; 0,3618	0,3515; 0,2179

As amostras de  $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$ , de modo geral, quando excitadas em 275 nm exibiram uma emissão na região do vermelho (Figura 53a), ao passo que quando a excitação foi em 394 nm, a emissão ficou mais próxima ao azul (Figura 53b). Essa diferença nas coordenadas de cor é explicada pelas bandas de emissão da matriz na região do azul que se somou às emissões do

$\text{Eu}^{3+}$  em alta energia (Figura 48). Não houve uma tendência clara que relaciona as temperaturas de síntese com as coordenadas obtidas (Tabela 5), mas a mudança da região da cor de emissão já é uma interessante característica desses compostos. Esses resultados corroboram o fato do  $\text{Gd}^{3+}$  transferir energia de maneira eficiente para o íon lantanídeo emissor combinado em sua estrutura<sup>79,86,130,131,210</sup>. O mecanismo de emissão para o  $\text{Eu}^{3+}$  de forma autoativada já foi descrito anteriormente para a amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 27). O mecanismo de *downshifting* que explica a alta eficiência do  $\text{Gd}^{3+}$  como íon sensibilizador para o  $\text{Eu}^{3+}$  são representados na Figura 54.

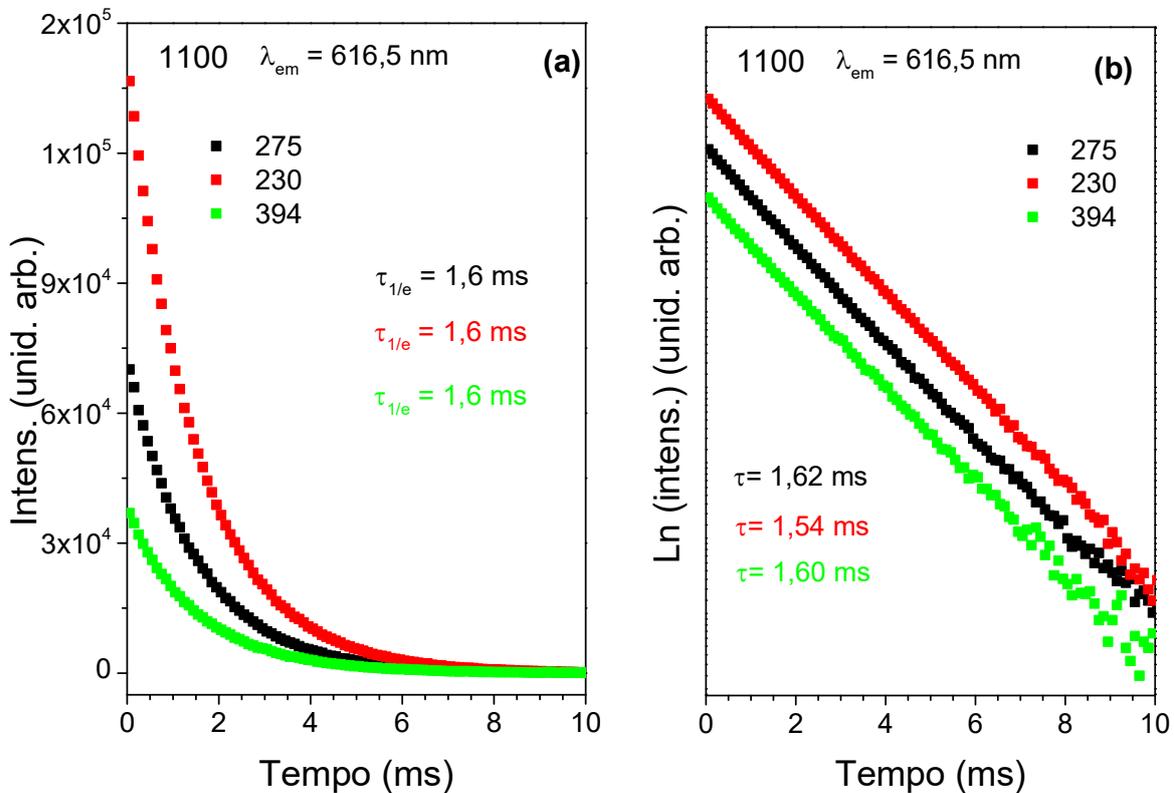


**Figura 54** - Diagrama de energia para os íons  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  representando as emissões observadas na excitação em 275 nm com alguns dos principais níveis eletrônicos identificados. A seta tracejada indica transferência de energia da emissão em 312 nm do  $\text{Gd}^{3+}$  para o  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{H}_1$ ), originando as emissões a partir dos níveis  ${}^5\text{D}_J$  ( $J = 0,1,2,3$ ). Os decaimentos não radiativos não são representados<sup>79,130,131</sup>.

Ye e colaboradores<sup>79</sup> estudaram a eficiência da transferência de energia do íon  $\text{Gd}^{3+}$  para a emissão do  $\text{Dy}^{3+}$  em amostras triclinicas de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ . Segundo eles o  $\text{Gd}^{3+}$  é excitado em 275nm ( ${}^6\text{I}_{7/2} \leftarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ ). Os elétrons relaxam não radiativamente para o nível  ${}^6\text{P}_{7/2}$ , que ao decaírem para o nível fundamental, emitem no ultravioleta ( ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ , aproximadamente 312 nm), essa transição foi observada nos espectros de DRS para polimorfos de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 44)<sup>21,22</sup>. Com a emissão do  $\text{Gd}^{3+}$   ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ , há a transferência de energia para o íon  $\text{Ln}^{3+}$  ativador que neste caso é o  $\text{Eu}^{3+}$ . Essa transferência de energia acontece do nível  ${}^6\text{P}_{7/2}$  do  $\text{Gd}^{3+}$

para o  $^5H_J$  do  $\text{Eu}^{3+}$ . A partir dos níveis  $^5H_J$ , há a relaxação não radiativa e os elétrons decaem para os níveis emissores  $^5D_{3,2,1,0}$  que geram as já citadas emissões desde o azul ao vermelho (Figura 54)<sup>79,130,131</sup>.

Após entender o mecanismo, serão apresentados os resultados das medidas de decaimento de emissão. Foram obtidas curvas de decaimento de emissão para as amostras 1100, 1200, 1220 e 1240 centradas na emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  excitadas em diferentes comprimentos de onda conforme a fase cristalina estudada, seguindo as condições dos experimentos de PL e PLE. O intuito desse estudo é observar o tempo de vida do estado excitado  $^5D_0$  comparando as duas estruturas cristalinas, excitadas em diferentes comprimentos de onda. Os resultados para a amostra tetragonal são apresentados na Figura 55.

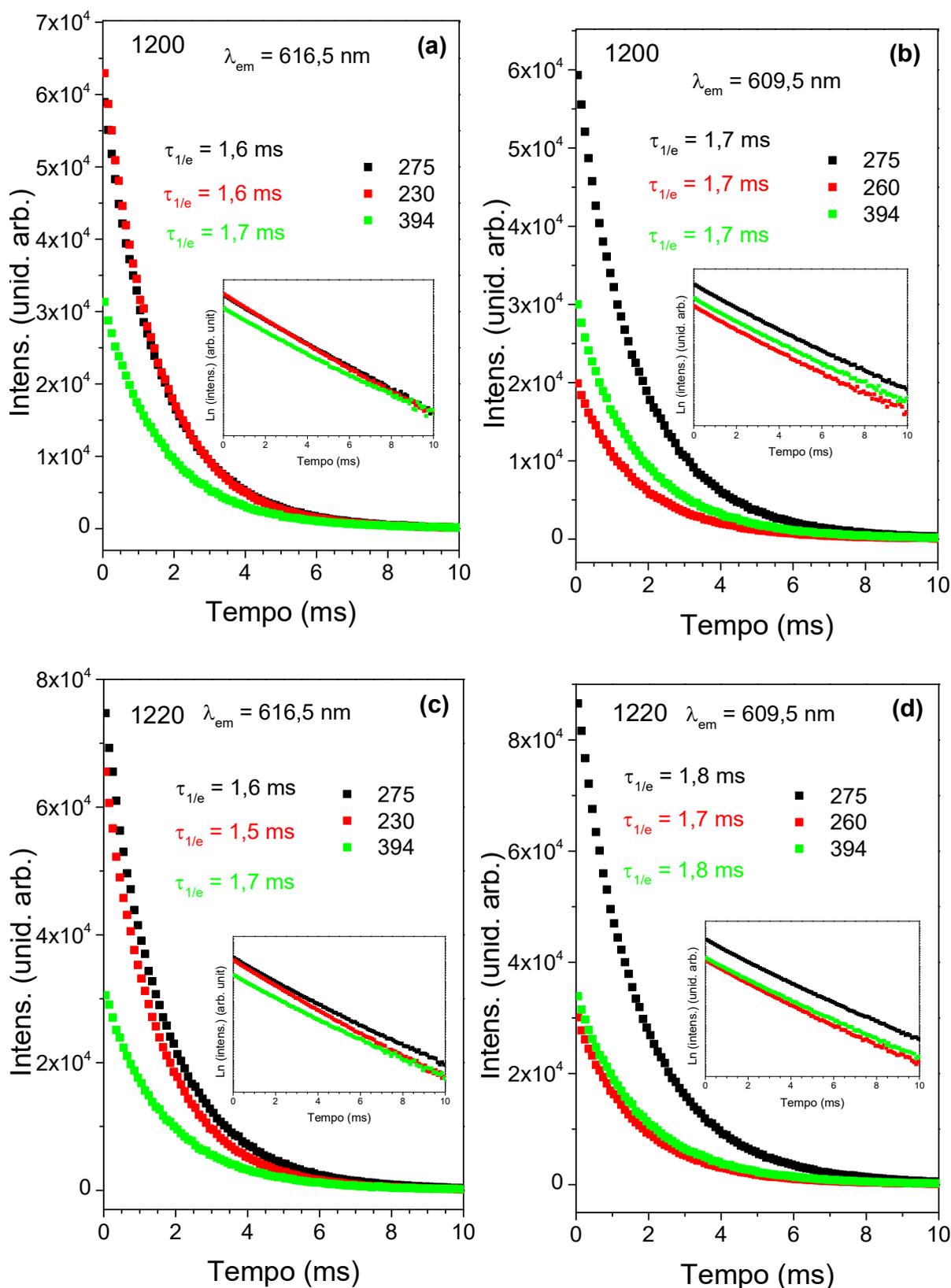


**Figura 55** – (a) Curvas de decaimento do estado emissor  $^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  excitado em 275 (preto), 330 (vermelho) e 394 nm (verde) para a amostra de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  tetragonal. (b) Gráfico do  $\ln$  da intensidade da emissão em função do tempo.

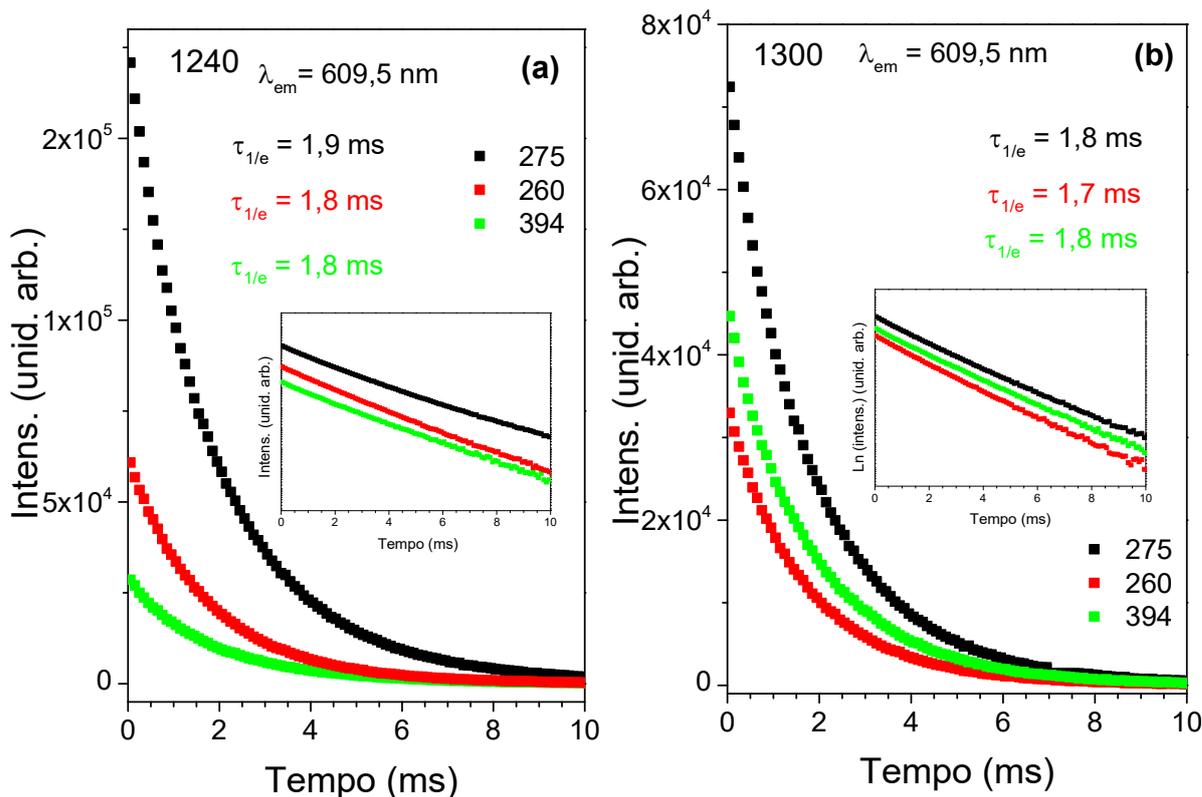
Através das curvas de decaimento de emissão (Figura 55a) é possível estimar do tempo de vida do estado excitado  $^5D_0$  seguindo a equação  $I_t = I_0 e^{-\left(\frac{1}{\tau}\right)t}$ , onde  $I_t$  é a intensidade em um determinado tempo ( $t$ ),  $I_0$  é a intensidade inicial de emissão e  $\tau$  é o tempo de vida do estado excitado. Sendo assim, considerando  $t = \tau$ , tem-se que  $I_\tau = I_0/e$ . O resultado dessa relação será

a intensidade de emissão ( $I_\tau$ ) relacionada ao tempo de vida ( $\tau_{1/e}$ ), ou seja, é a intensidade na qual a população de elétrons é  $1/e$  em relação a população inicial do estado excitado<sup>101,244,257</sup>. Assim, a partir da Figura 55a foram determinados os  $\tau_{1/e}$  para as três excitações escolhidas e os resultados obtidos foram de aproximadamente 1,6 ms, indicando que não há mudança no tempo de vida do estado excitado  $^5D_0$  entre as fontes de excitação estudadas. Outra forma de análise é verificar a função linearizada dos dados de intensidade de emissão em função do tempo (Figura 55b). Nesse caso, após a aplicação da função logarítmica, foram obtidas retas. Assim, o tempo de vida ( $\tau$ ) pode ser calculado através da relação com a inclinação das retas ( $a$ ):  $\tau = - (1/a)$ . Os valores obtidos através das curvas linearizadas foram semelhantes com os valores obtidos anteriormente (1,6 ms). Além disso, o fato de a linearização apresentar uma reta, indica que para essa amostra só tem um tipo de centro emissor<sup>260</sup>. Confirmando a informações estruturais nas quais indicam que na estrutura tetragonal o íon lantanídeo apresenta somente a coordenação  $7^{73,74}$ .

Na sequência são apresentados os resultados das medidas de decaimento do estado emissor  $^5D_0$  para as amostras nas quais há mistura das fases tetragonal e triclinica 1200 (Figura 56a e b) e 1220 (Figura 56c e d). Para cada uma das amostras foram feitas medidas nas excitações de 230, 260, 275 e 394 nm, de acordo com a banda da emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , para a fase tetragonal centrada em 616,5 nm e para a triclinica em 609,5 nm. Para cada resultado é apresentado em destaque a curva após aplicação da função logarítmica e diferente do observado para a amostra tetragonal, não houve nenhuma regressão linear satisfatória ao ponto de ter a certeza de se ter obtido uma reta. Sendo assim, a opção escolhida para comparar as amostras foi a avaliação do  $\tau_{1/e}$ . Os valores encontrados para as medidas da amostra de 1200 ficaram bem parecidos nas duas emissões, sendo um pouco maior quando a emissão foi centrada em 609,5 nm. Para a amostra de 1220, o mesmo foi observado, entretanto a diferença entre as medidas de mesma excitação para as diferentes emissões foi maior que no primeiro caso. A conclusão então é que variar o comprimento de onda de excitação para essas amostras não altera de maneira significativa os valores de tempo de vida para essas duas amostras. O que chama atenção é o ligeiro aumento dos valores de tempo de vida quando a medida foi realizada centrada em 616,5 para 609,5 nm. Para finalizar esse conjunto foram realizadas medidas de decaimento de emissão em duas amostras triclinicas (Figura 57).



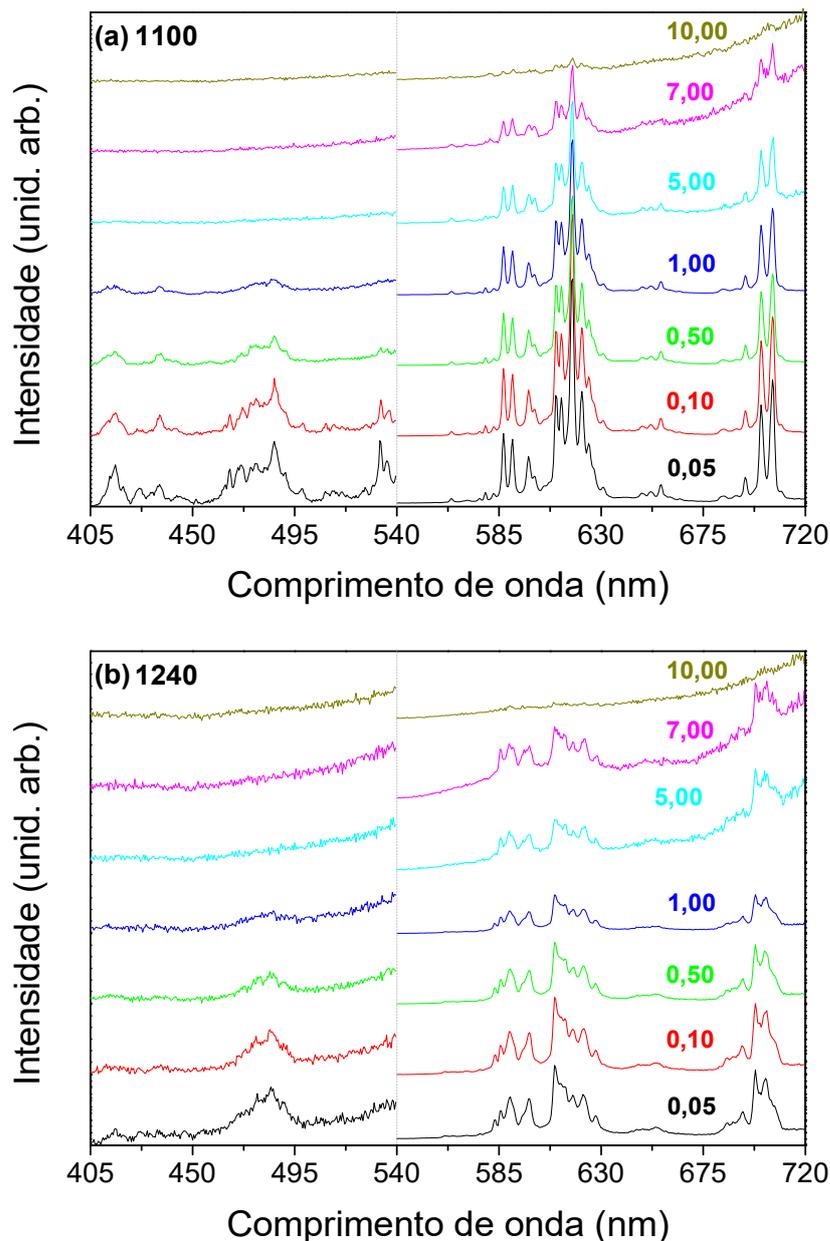
**Figura 56** - Curvas de decaimento do estado emissor  $^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  excitado em 275 (preto), 330 (vermelho) e 394 nm (verde) para as amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ : produzida em  $1200^\circ\text{C}$  com emissão centrada em (a) 616,5 nm e (b) 609,5 nm e obtida em  $1220^\circ\text{C}$  centrada em (c) 616,5 nm e (d) 609,5 nm. Em destaque estão os respectivos gráficos de  $\ln(\text{intensidade})$  em função do tempo.



**Figura 57-** Curvas de decaimento do estado emissor  $^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  excitado em 275 (preto), 330 (vermelho) e 394 nm (verde) para as amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  triclinicas produzidas em (a) 1240 °C e em (b) 1300 °C com emissão centrada em 609,5 nm. Em destaque estão os respectivos gráficos de  $\ln(\text{intensidade})$  em função do tempo.

As medidas para as amostras triclinicas preparadas em 1240 (Figura 57a) e 1300 °C (Figura 57b), confirmam a tendência do tempo de vida se manter o mesmo independente da excitação. Além disso, ratificam o comportamento observado no conjunto anterior de um ligeiro aumento nos tempos de vida da emissão do  $^5D_0$  na estrutura triclinica em comparação a tetragonal, uma diferença de aproximadamente 0,2 ms.

Após o conhecimento dos tempos de vida de diferentes amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ , o último conjunto de resultados é referente à investigação da emissão resolvida no tempo. Foram feitas medidas nas amostras 1100 (Figura 58a) e 1240 (Figura 58b) excitadas em 275 nm e coletadas após os tempos de *delay* de 0,05 a 10,00 ms e os resultados são apresentados em duas janelas 405 a 540 nm e 540 a 720 nm para facilitar a sua análise.



**Figura 58** – Espectros de emissão resolvida no tempo para as amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (a) tetragonal 1100 e (b) triclinica 1240 excitadas em 275 nm na faixa de 405 a 720 nm.

A Figura 58 revelou que a emissão de ambas as amostras na região de 405 a 540 nm persiste até 1,00 ms após a excitação. Porém, há dois perfis diferentes, na amostra tetragonal (Figura 58a) a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  é mais evidente que a relativa a matriz, diferente do que acontece para a amostra triclinica (Figura 58b), na qual a emissão da matriz é bem fraca se confundindo ao ruído de análise já no tempo de 0,05 ms. Para a amostra triclinica percebe-se que as emissões  ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  e  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  do  $\text{Eu}^{3+}$  são as mais duradoras na região de 405 a 540 nm, podendo ser

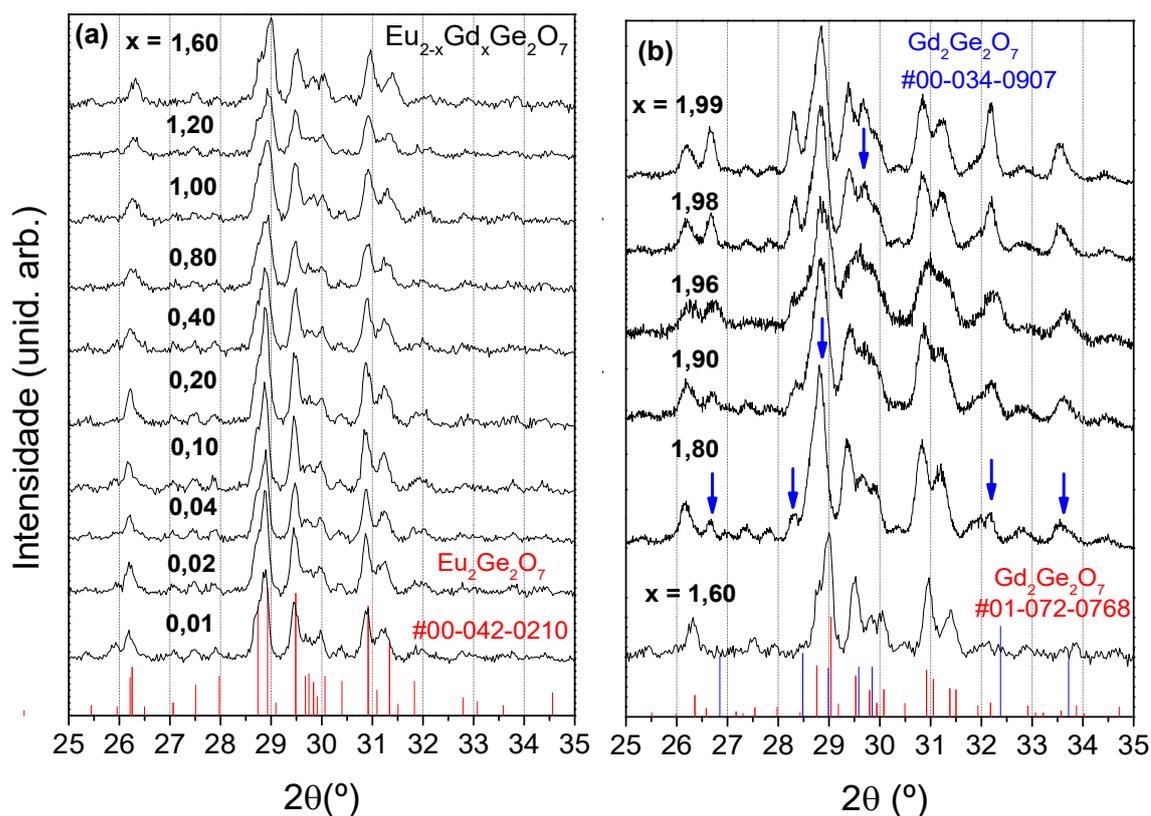
notada até nas medidas de 1,00 ms de *delay*. As medidas de 5,00 a 10,00 ms para ambas as amostras são bem ruidosas nessa região.

Já na região entre 540 e 720 nm, foi possível identificar as bandas de emissão em toda a faixa analisada com boa definição até o tempo de 1,00 ms. Para as amostras tetragonal (Figura 58a) e triclínica (Figura 58b), percebe-se sinal da emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  até o tempo de 7,00 ms. No caso da amostra triclínica, as medidas entre 5,00 e 10,00 ms apresentaram problemas eletrônicos que prejudicaram a relação sinal ruído. Como o sinal foi pouco intenso, a correção realizada pelo detector não é tão eficiente quanto para os outros tempos, o que ocorreu a impressão da emissão em 7,00 ms ser mais intensa que a de 5,00 ms para a amostra triclínica (Figura 58b).

A partir desses resultados, pode-se concluir que a permanência das emissões após 585 nm mesmo em longos tempos de *delay*, indicam que as bandas são referentes a estados excitados  $^5D_0$ . Portanto, diferente do que indicavam os resultados anteriores, mesmo para a amostra tetragonal já existem mais de um sítio emissor, podendo ser o indicativo do surgimento de coordenações diferentes na estrutura, características da estrutura triclínica. Para concluir a análise dos perfis de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  nas diferentes matrizes de pirogermanatos, se faz necessário o estudo de outras matrizes triclínicas e tetragonais de pirogermanatos como o  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e o  $\text{Lu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  por exemplo.

### 5.2.3. Soluções sólidas: $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$

Foram preparadas amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,01$  a  $1,99$ ) via reação em estado sólido, reagindo  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  e  $\text{GeO}_2$  nas devidas proporções permanecendo no forno a  $1100^\circ\text{C}$  por 4 horas, nas mesmas condições de aquecimento das demais amostras produzidas por essa rota ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $800^\circ\text{C}$  e  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  para temperaturas superiores). O intuito é observar o comportamento estrutural dessas composições e sua relação com as propriedades ópticas, visto que nessas condições de síntese o  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  é obtido na fase triclínica e o  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na tetragonal. Para entender as estruturas dessas amostras, foram feitas medidas de DRX, sendo apresentadas na Figura 59.



**Figura 59** - Padrões de DRX das amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  (a)  $x = 0,01$  e  $1,60$  (b)  $x = 1,60$  e  $1,99$  sintetizadas pelo método de síntese no estado sólido a  $1100^\circ\text{C}$  com as fichas de referência de das fases triclinicas ( $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  - vermelhas) e tetragonal ( $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  - azul). As setas em azul indicam o surgimento de planos da fase tetragonal

A Figura 59 apresenta os padrões de XRD na região de  $2\theta$  entre  $25$  e  $34^\circ$  das amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  divididas em dois grupos  $x = 0,01 - 1,60$  (Figura 59a) e  $x = 1,60 - 1,99$  (Figura 59b) bem como fichas de referência ICDD #00-042-0210 e #01-072-0768 correspondendo respectivamente às fases triclinicas  $P1$  de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (vermelho) e a ficha #00-034-0907 referente ao  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  tetragonal  $P4_12_12$  (azul). A primeira análise realizada partindo do sentido crescente da quantidade de gadolínio nas soluções sólidas, revela que com pouco gadolínio em sua composição a melhor indexação é com a ficha da fase pura de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , à medida que se aumenta a quantidade de gadolínio a partir da composição de 40% de Gd (amostra  $\text{Eu}_{1,20}\text{Gd}_{0,80}\text{Ge}_2\text{O}_7$ ) nota-se o deslocamento de picos para a direita, de modo que esse grupo se indexa melhor com a ficha triclinica do  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Sendo que, a estrutura triclinica permanece até o final da série estudada, entretanto, a partir da composição  $\text{Eu}_{0,20}\text{Gd}_{1,80}\text{Ge}_2\text{O}_7$  percebe-se o surgimento de picos referentes a fase tetragonal de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

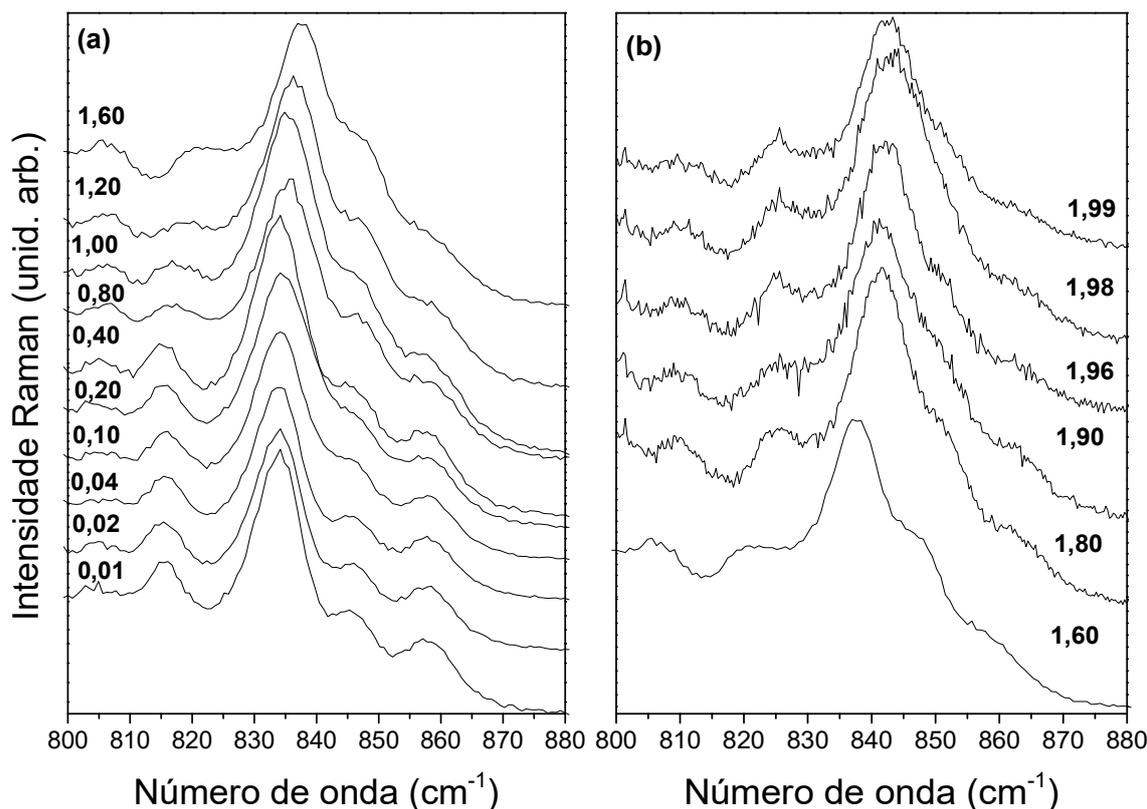
que têm intensidade relativa aumentada proporcionalmente ao aumento da quantidade de Gd na composição.

A análise do ponto de vista oposto (a partir da amostra  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ) mostra que a substituição de 0,5% de Gd por Eu ( $\text{Eu}_{0,01}\text{Gd}_{1,99}\text{Ge}_2\text{O}_7$ ) já foi o suficiente para perturbar a fase tetragonal, até que com 10% de substituição não foi possível observar planos da fase tetragonal. Logo, o íon  $\text{Eu}^{3+}$  por ser um pouco maior que o  $\text{Gd}^{3+}$ , provoca o rearranjo da estrutura cristalina alterando entre outros fatores a coordenação dos íons lantanídeos com os átomos de oxigênio, deixando de possuir coordenação única 7 para tripla coordenação coexistente (7, 8 e 9)<sup>73,74</sup>. De modo que a partir da amostra ( $\text{Eu}_{0,40}\text{Gd}_{1,60}\text{Ge}_2\text{O}_7$ ) já se tem quantidade suficiente de európio na composição para manter a estrutura triclínica

Para complementar a análise estrutural, foram feitas medidas de Espectroscopia Raman para todas as soluções sólidas e os resultados são apresentados na Figura A25. Para a interpretação desses espectros, serão utilizados os resultados apresentados no item da investigação da transição polimórfica do  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (item 5.2.2 - Figura 42)<sup>21</sup> e o espectro Raman da amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (item 5.1.4 - Figura 13)<sup>20</sup>. Vale ressaltar também que a análise do fator de grupo para os grupos de espaço triclínico ( $P1$ ) e tetragonal ( $P4_12_12$ ) é a mesma já apresentada e discutida neste trabalho e publicada recentemente<sup>20,21</sup>, então o foco vai ser nos fenômenos observados com a mudança da composição das soluções sólidas.

Como já discutido, a presença da fase triclínica é facilmente identificada pela presença da banda entre 590 e 600  $\text{cm}^{-1}$ . Essa banda está presente em posições muito similares nos espectros de todas as composições de soluções sólidas estudadas, então, de maneira geral, nota-se a presença da fase triclínica em todas as amostras. Como são muitas bandas previstas para ambas as fases, não se pode concluir que todas as fases pertencem ao grupo de espaço triclínico  $P1$ , então, se faz necessário marcar regiões características para acompanhar as alterações nas estruturas.

Dessa forma, foi escolhida a banda mais intensa na região entre 800 e 880  $\text{cm}^{-1}$  como sonda para acompanhar a evolução das soluções sólidas, tendo como base a posição dessa banda nas amostras de referência contendo fases puras de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (833,8  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (838,4  $\text{cm}^{-1}$ ) triclínicas e  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (841,1  $\text{cm}^{-1}$ ) tetragonal<sup>20,21</sup>. As posições do máximo dessa banda para todas as composições foram determinadas e estão listadas na Tabela 6.



**Figura 60** – Zoom dos Espectros Raman das amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  (a)  $x = 0,01$  e  $1,60$  (b)  $x = 1,60$  e  $1,99$  na região de  $800$  a  $880 \text{ cm}^{-1}$  evidenciando o deslocamento da banda principal.

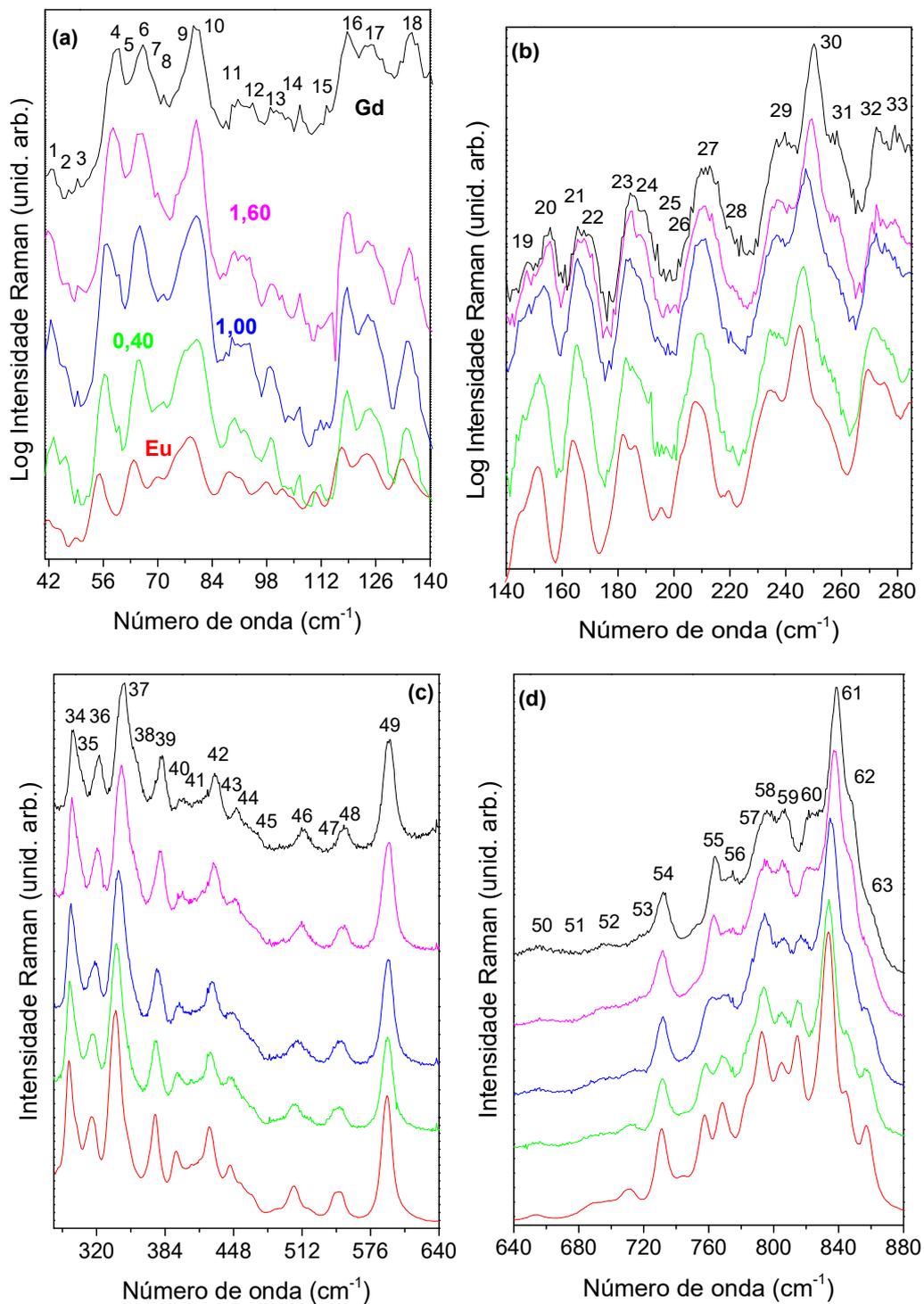
Ao observar os dados listados na Tabela 6, percebe-se uma diferença aproximada de  $9 \text{ cm}^{-1}$  nas posições da banda mais intensa entre as amostras com menor e maior quantidade de Gd na composição. Além disso, pode-se separar as amostras em três grupos de acordo com a respectiva posição da banda de estudada. O primeiro grupo (dados em vermelho) é o de  $x = 0,01$  a  $0,40$ , onde a posição observada se assemelha com a localização da banda da amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Já o segundo grupo,  $x = 0,80$  a  $1,60$  (verde), apresentou dados que remetem aos obtidos para as amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  triclínica. O último grupo,  $x = 1,80$  a  $1,99$  (azul), apresentaram dados que remetem ao polimorfo tetragonal de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Portanto, os resultados do Raman ratificaram as conclusões por DRX: a fase triclínica está presente em toda a série estudada, sendo as soluções de  $x \leq 0,40$  mais parecidas com  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ;  $0,40 < x \leq 1,60$  similares ao polimorfo triclínico de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e se  $1,60 < x \leq 1,99$ , há a presença em comum das duas fases: triclínica e tetragonal.

**Tabela 6** – Relação da composição da solução sólida e a respectiva posição da banda mais intensa observada no espectro Raman.

<b>Eu<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>			
<b>x</b>	<b>Banda mais intensa (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>x</b>	<b>Banda mais intensa (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>0,01</b>	834,2	<b>1,20</b>	836,3
<b>0,02</b>	834,2	<b>1,60</b>	837,0
<b>0,04</b>	834,2	<b>1,80</b>	841,5
<b>0,10</b>	834,2	<b>1,90</b>	841,2
<b>0,20</b>	834,2	<b>1,96</b>	842,1
<b>0,40</b>	834,2	<b>1,98</b>	844,2
<b>0,80</b>	835,6	<b>1,99</b>	843,3
<b>1,00</b>	834,9		

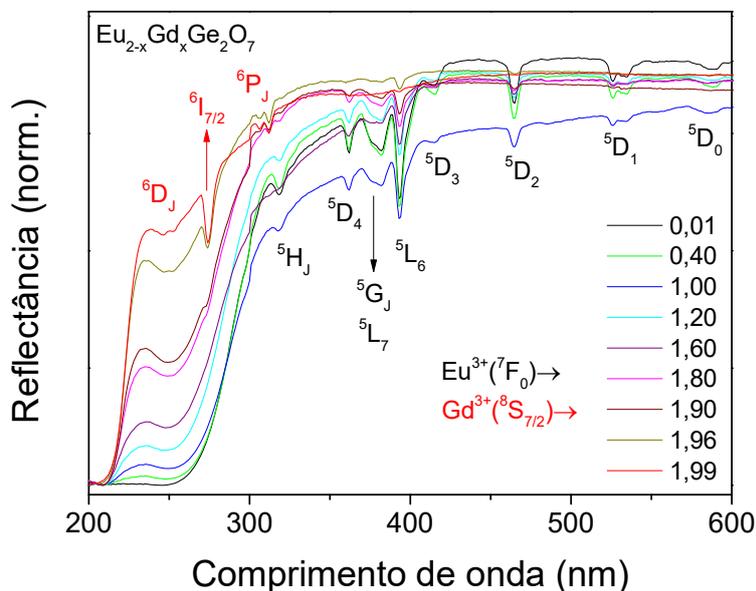
O conjunto dos compostos de fase triclinica foi estudado de maneira mais detalhada para observar o fenômeno da substituição de európio por gadolínio nas demais regiões do espectro Raman. Para isso, são exibidos os dados das amostras triclinicas: Eu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Eu<sub>1,60</sub>Gd<sub>0,40</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Eu<sub>1,00</sub>Gd<sub>1,00</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Eu<sub>0,40</sub>Gd<sub>1,60</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> separados em quatro regiões (Figura 61). Através da identificação realizada, foi gerada a Tabela A7 com as posições das bandas para as quatro amostras selecionadas.

As duas primeiras regiões apresentadas na Figura 61 estão com o eixo das ordenadas na escala log para melhor visualização dos modos identificados. Já as regiões de maior número de onda, possuem o eixo das ordenadas em escala linear. Analisando as quatro janelas dos espectros Raman e a Tabela A7, pode-se perceber que a maioria das 63 bandas identificadas sofre um deslocamento para a direita com o aumento da quantidade de Gd na composição do material (dados positivos na última coluna). Esse comportamento pode ser explicado pela contração lantanídea (o raio iônico decresce com o aumento da massa), em que a ligação entre os átomos vai ficando mais forte à medida que o volume da célula unitária cresce, aumentando por consequência a frequência de vibração do sistema. A conclusão da análise para composições de európio e gadolínio foi a mesma para a análise da série de Ln<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> triclinicos (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) preparados via sal fundido (item 5.1.4)<sup>20</sup>.



**Figura 61** - Espectro Raman das amostras Eu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(vermelho); Eu<sub>1,60</sub>Gd<sub>0,40</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (verde), Eu<sub>1,00</sub>Gd<sub>1,00</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (azul), Eu<sub>0,40</sub>Gd<sub>1,60</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (rosa) e Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (preto) produzidos via síntese em estado sólido, com os modos identificados e numerados com em quatro diferentes regiões (a) 40 a 140 cm<sup>-1</sup>; (b) 140 a 285 cm<sup>-1</sup>; (c) 280 a 640 cm<sup>-1</sup>; (d) 640 a 880 cm<sup>-1</sup>.

Após a discussão dos resultados de Raman e DRX, foram iniciadas as investigações das propriedades ópticas para as soluções sólidas  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Foram realizadas medidas de DRS com o intuito de se observar as consequências nas características ópticas relacionadas à substituição gradual do Gd pelo Eu, os resultados são apresentados na Figura 62.

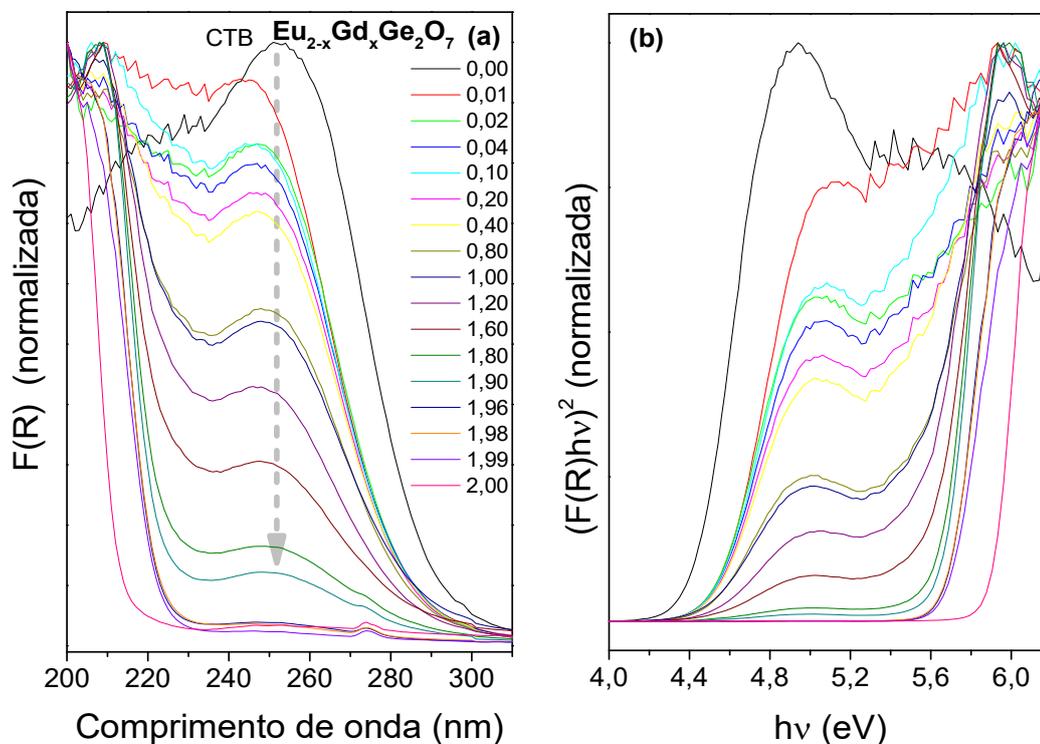


**Figura 62** - Espectro de reflectância difusa para as amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,01; 0,40; 1,00; 1,20; 1,60; 1,80; 1,90; 1,96; 1,99$ ) na faixa de 200 a 600 nm com as transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  do  $\text{Eu}^{3+}$  (preto) e  $\text{Gd}^{3+}$  (vermelho) identificadas.

As composições escolhidas exibem a tendência geral de todo o grupo de soluções sólidas. No intervalo  $0,01 < x < 0,40$  o perfil do espectro é bem parecido, sendo que para as composições em aproximadamente  $x = 1,00$ , a contribuição do  $\text{Gd}^{3+}$  no espectro começa a ser notada primeiro no surgimento de mais uma região linear na faixa mais energética de análise. Essa região passa a predominar com o desaparecimento da região linear referente ao  $\text{Eu}^{3+}$ . Pode-se perceber que as bandas referentes as transições eletrônicas das duas terras raras acompanham a evolução da composição da solução sólida. As transições eletrônicas do Eu são bem fortes até  $x = 1,90$ , em  $x = 1,96$  não é possível identificá-las com clareza, diferente das transições referentes ao Gd que a partir dessa composição são as que predominam.

A Figura 63a exibe os espectros em função da absorvância de Kubelka-Munk ( $F(R)$ ) em função do comprimento de onda, através dessa imagem pode-se perceber a movimentação da CTB referente à variação da quantidade dos dois lantanídeos. De modo geral, a entrada do Gd na matriz de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  causa mudanças mais sutis em comparação à entrada de Eu na matriz de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  que já causa efeitos que podem ser observados desde a amostra  $\text{Eu}_{0,10}\text{Gd}_{1,90}\text{Ge}_2\text{O}_7$ . O entendimento da posição da CTB vai ser muito importante para a determinação dos valores

de *band gap* para as soluções sólidas. Além da função absorvância, foi aplicada nos espectros de DRS função Kubelka-Munk<sup>152,153</sup>, Figura 63b, conforme descrito em tópicos anteriores para se calcular valores de *band gap* através do método de Tauc<sup>156-158</sup>.



**Figura 63** – (a) Absorvância de Kubelka-Munk ( $F(R)$ ) em função do comprimento de onda evidenciando o desaparecimento da CTB  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$  e (b) Curvas da Função Kubelka-Munk em função da energia, para os materiais  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $x = 0 - 2,00$ ).

A Figura 63b apresenta os gráficos resultantes da aplicação da função Kubelka-Munk para as amostras  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $x = 0 - 2,00$ ). O eixo das ordenadas foi normalizado para que as intensidades dos sinais estejam na mesma escala e, dessa maneira, facilitar a visualização e comparação do conjunto. Foram identificadas amostras com somente uma região linear e outras contendo duas regiões lineares. Para as composições no intervalo de  $0,80 \leq x \leq 1,60$  percebe-se duas regiões lineares, sendo uma muito parecida com as amostras de maior teor de Eu em sua composição e outra em uma posição mais energética. Essa última região linear, coincide com a única encontrada após o tratamento matemático realizado para as amostras com  $1,80 \leq x \leq 2,00$ . A partir dessas curvas foram realizadas as regressões lineares utilizando o *software Origin 8.6* com o intuito de se obter os valores de *band gap*.

A partir dessa análise, foi possível obter os valores para as amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  em função do valor de  $x$ , partindo, portanto, do composto de menor quantidade de Gd para o de maior quantidade. Eles foram superiores ao observado para amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (4,39 eV –

item 5.1.5)<sup>22</sup>. Foi possível observar que a adição de Gd na estrutura já foi suficiente para elevar esse valor do ponto onde a extrapolação da região linear encontra o eixo  $x$  para aproximadamente 4,50 eV. Pode-se comparar esse conjunto com a amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  até a composição  $\text{Eu}_{0,40}\text{Gd}_{1,60}\text{Ge}_2\text{O}_7$ , pois a partir de  $x = 0,80$  até  $x = 1,60$ , aparecem duas regiões lineares, uma delas em aproximadamente 4,50 eV e a segunda 5,38; 5,40; 5,50 e 5,60 eV para valores de  $x$  iguais a 0,80; 1,00; 1,20 e 1,60 respectivamente, dificultando a determinação do valor do *band gap*. A partir da observação de duas regiões lineares, surgiu a dúvida de qual dessas duas correspondem ao valor do *band gap*.

Também foram encontradas duas regiões lineares nas soluções sólidas de perovskitas duplas de  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{6-x}\text{Cl}_x$  estudadas por Gray e colaboradores<sup>261</sup> quando utilizaram o método de Kubelka-Munk para a análise de seus compostos. Segundo eles, uma das regiões lineares se tratava do *band gap* dos compostos e outra referente a transição  $6s^2 \rightarrow 6s^1 6p^1$ , sendo os valores do *band gap* inferiores aos valores dessa transição interna. A ordem energética das transferência de energia já foi estudada por Gérard e colaboradores<sup>103</sup> ao estudar sistemas do tipo  $\text{LaF}_3:(\text{Ln}^{3+}, \text{O}^{2-})$  e  $\text{YF}_3:(\text{Ln}^{3+}, \text{O}^{2-})$  cuja energia de fônon é muito baixa. Eles comprovaram que as transições eletrônicas internas são mais energéticas que CTB  $\text{F}^- \rightarrow \text{Ln}^{3+}$  que por sua vez é menos energética que a  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ , todas observadas na região do ultravioleta. Sendo que o valor calculado para a CTB  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  foi na faixa de 250 nm ( $40.000 \text{ cm}^{-1}$ ), sendo a de menor energia entre os  $\text{Ln}^{3+}$  e a para o  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$  na faixa de 125 nm ( $80.000 \text{ cm}^{-1}$ ) a de maior energia. Baseado nesse estudo de Gérard e colaboradores<sup>103</sup> e na investigação das CTB para os compostos de  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  apresentado neste trabalho (item 5.1.5), e considerando que a matriz pirogermanato possui características de possuir baixa energia de fônon, é razoável concluir que a CTB  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$  não pode estar localizada na faixa estudada, pois será bem mais energética que o limite da faixa estudada (200 nm).

Dessa maneira, o *band gap* das amostras com alto teor de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  está em uma região parecida com a CTB  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , de modo que ao aumentar a quantidade de Gd na composição das soluções sólidas, se torne possível observar duas regiões lineares distintas. Podemos concluir com certeza que uma dessas regiões se trata da CTB  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  e a outra do *band gap* já com um valor maior devido a entrada do Gd ( $0,80 \leq x \leq 1,60$ ) até que a quantidade de Eu nas soluções fique tão pequena que a CTB  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  não é mais observada.

Para composições a partir de  $x = 1,80$ , foi possível determinar somente uma região linear, sendo possível estimar os valores dos *band gap*. A partir dessa composição, os valores aumentaram até a faixa de 5,60 a 5,70 eV, se assemelharam aos valores obtidos para as amostras

triclínicas de  $Gd_2Ge_2O_7$  (5,59 a 5,63 eV) e aos dados obtidos para as misturas de polimorfos triclínico e tetragonal (5,64 a 5,75 eV), sendo bastante inferiores ao *band gap* da amostra tetragonal de  $Gd_2Ge_2O_7$  (5,88 eV), dados reportados no item 5.2.2<sup>21</sup>.

Portanto, para  $x \geq 0,80$  os valores de *band gap* apresentam valores coerentes com o observado no estudo do polimorfismo do  $Gd_2Ge_2O_7$  em diferentes temperaturas. Para confirmar os valores obtidos na análise do polimorfismo através das soluções sólidas do tipo  $Eu_{2-x}Gd_xGe_2O_7$  para  $x < 0,80$ , foram utilizados métodos baseados na Lei de Vegard que é muito utilizada nos estudos de parâmetros de rede nas análises cristalográficas de soluções sólidas<sup>262</sup>. Essa Lei já foi utilizada para explicar o comportamento do *band gap* para soluções sólidas diversas, tanto para comportamentos lineares, que a respeitam, quanto não lineares (violação) da variação do *band gap* em relação a composição do sistema<sup>262-268</sup>. A violação da Lei de Vegard é bastante comum e segundo Yamini e colaboradores<sup>268</sup> e sofre influência de fatores como a diferença de eletronegatividade, tamanho atômico e até mesmo incompatibilidade da estrutura cristalina.

As equações que representam a Lei de Vegard (Equação 10)<sup>265,268</sup> e a sua violação (Equação 11)<sup>265,268</sup> aplicada para as soluções sólidas ficaria sendo:

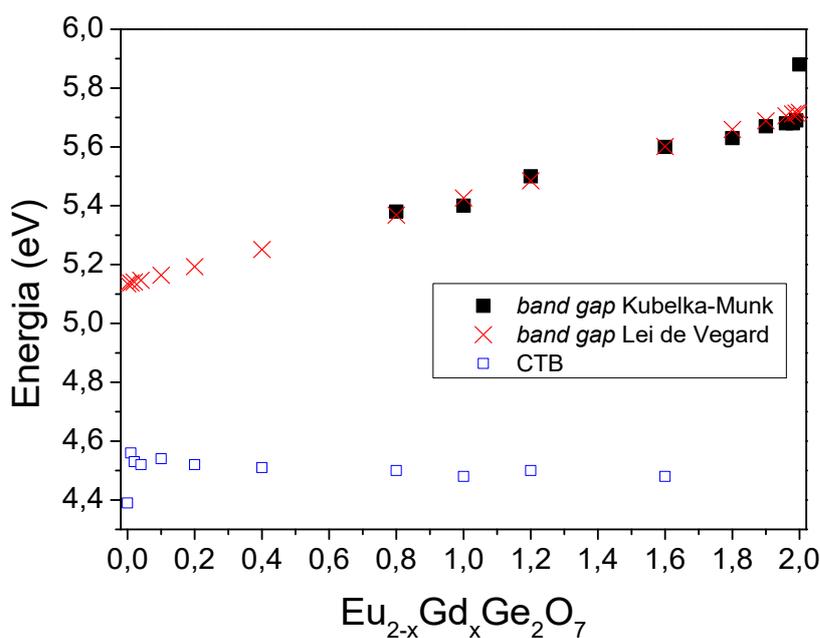
$$Eg_{EuGd}(p) = Eg_{Eu}p + Eg_{Gd}(1 - p) \quad (10)$$

$$Eg_{EuGd}(p) = Eg_{Eu}p + (Eg_{Eu} - Eg_{Gd} - b_a)p + b_ap^2 \quad (11)$$

Onde  $Eg_{EuGd}(p)$  é o *band gap* da amostra  $Eu_{2-x}Gd_xGe_2O_7$  em função de  $p$  que é a porcentagem de Gd na amostra, sendo os cálculos realizados com  $p$  variando de 0 (0%) a 1 (100%), logo  $p = x/2$ .  $Eg_{Eu}$  e  $Eg_{Gd}$  são os *band gap* das fases  $Eu_2Ge_2O_7$  e  $Gd_2Ge_2O_7$  e  $b$  é o parâmetro de curvatura (*bowing parameter*)<sup>265,268</sup>. Como pode ser observado, a Lei de Vegard é expressa em uma reta onde o mínimo corresponde ao *band gap* do  $Eu_2Ge_2O_7$  e o máximo ao *band gap* do  $Gd_2Ge_2O_7$ . Já a equação relacionada à sua violação, se trata de uma parábola cujo formato depende do parâmetro  $b_a$ <sup>265,268</sup>. Assim, a partir dos dados calculados pelo método de Kubelka-Munk, foram feitas estimativas teóricas para entender o comportamento de toda a série e observar se não há um equívoco na determinação do *band gap* para amostras com alto teor de Eu em sua estrutura.

Na Figura 64 são exibidos os dados obtidos por Kubelka-Munk (■) e foi realizado o cálculo da Lei de Vegard com base na sequência de  $0,80 \leq x \leq 1,60$  de modo a observar o comportamento da extrapolação linear dessa região de para as demais composições. Essa região

foi escolhida como pontos de partida para a aplicação da Lei de Vegard pois pode-se diferenciar com certeza as regiões lineares referentes a CTB e ao valor do *band gap* e também corresponde a região onde não há a presença da fase tetragonal. Sendo assim, essa região é onde há somente a substituição do Eu por Gd sem o fenômeno da transformação polimórfica. Dessa forma, fica possível a comparação dos valores calculados pelas equações derivadas da Lei de Vegard com os obtidos através da aplicação de Kubelka-Munk de modo fornecer maior certeza sobre os dados obtidos.



**Figura 64** – Valores de *band gap* obtidos para as amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  através dos procedimentos: Kubelka Munk; e a Lei de Vegard considerando o intervalo de  $0,8 \leq x \leq 1,60$ .

Ao observar a Figura 64 percebe-se que os dados calculados através da aplicação da Lei de Vegard (vermelho) está de acordo com os valores obtidos por Kubelka-Munk para a região.  $x \geq 0,80$ . Quando comparados os valores para valores de  $x > 1,60$  há uma enorme coerência tanto com os valores calculados por Kubelka-Munk para esse conjunto quanto com os valores de *band gap* calculados no estudo da transformação polimórfica do  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Onde foram obtidos valores de *band gap* na faixa de 5,60 eV para amostras triclinicas e até 5,74 eV para amostras onde há mistura das fases triclinica e tetragonal. Dessa forma, como os valores foram coerentes para as amostras de alto teor de Gd, podemos assumir que os valores de *band gap* para as composições de  $x < 0,80$  devem seguir a Lei de Vegard (dados em vermelho) atingindo um mínimo de aproximadamente 5,13 eV, sendo diferente do valor assumido até então (4,39 eV)<sup>22</sup>. Esse resultado não invalida a análise feita anteriormente por Martins e colaboradores<sup>22</sup> onde há a afirmação de que a CTB reduz o valor do *band gap*, porém o perfil da curva resultante

da aplicação da função Kubelka-Munk para a amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  induziu o erro na determinação do valor correto justificando o valor tão abaixo dos demais  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Sendo que só foi possível perceber o equívoco quando a série de solução sólida  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  foi estudada, de modo que os valores obtidos para as amostras de Pr, Tb e Yb podem estar subestimados devido a interferência de outras transições eletrônicas.

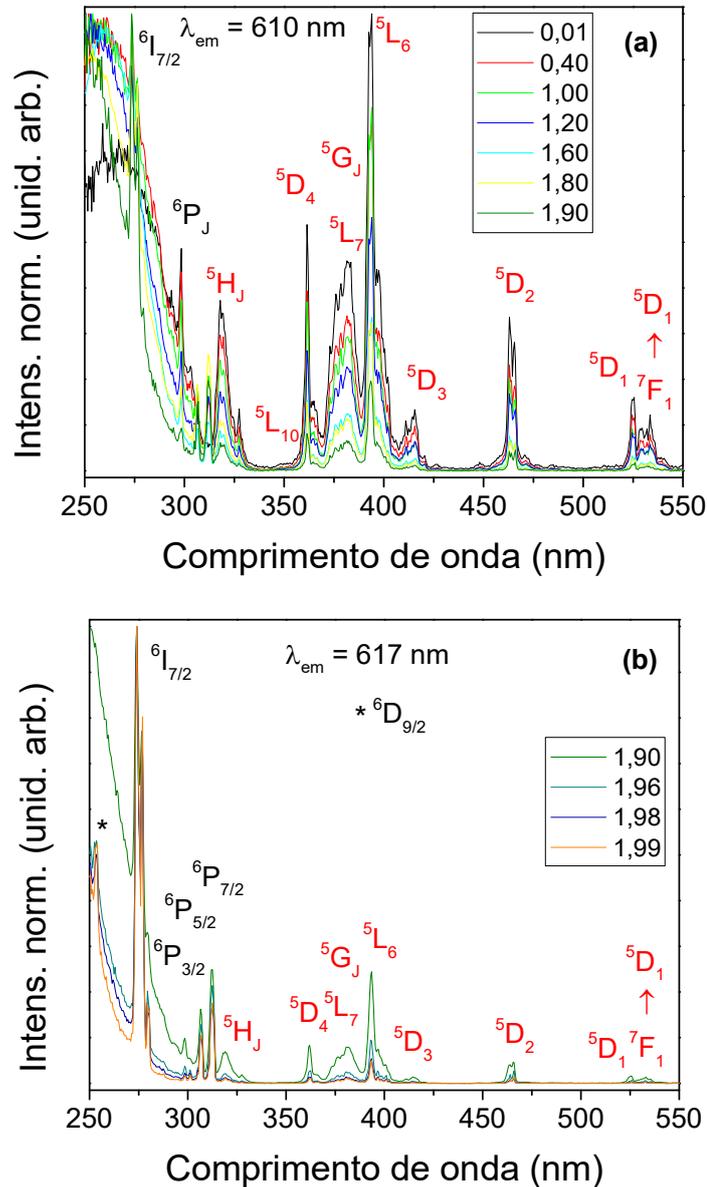
Os valores de *band gap* e de CTB estão listados na Tabela 7, onde podemos confirmar a coerência entre os métodos, exceto para o último que se trata da fase tetragonal pura. Isso confirma o fato da presença de 0,5% de Eu na estrutura já ser capaz de mudar a estrutura cristalina. Então, entre os pontos 1,99 e 2,00 há uma violação da Lei de Vegard que para ser quantificada teríamos que obter amostras nesse pequeno intervalo que representa o momento final da transição polimórfica. Essa produção é inviável na metodologia de síntese exposta.

**Tabela 7** – Valores dos *band gaps* encontrados para as soluções sólidas  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  determinados pelo método de Kubelka-Munk e aplicação da Lei de Vegard. Valores das CTB para as amostras.

$\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$			
$x$	Kubelka-Munk (eV)	Lei de Vegard (eV)	CTB (eV)
0,00	-	5,13	4,39
0,01	-	5,14	4,56
0,02	-	5,14	4,53
0,04	-	5,15	4,52
0,10	-	5,16	4,54
0,20	-	5,19	4,52
0,40	-	5,25	4,51
0,80	5,38	5,37	4,50
1,00	5,40	5,43	4,48
1,20	5,50	5,48	4,50
1,60	5,60	5,60	4,48
1,80	5,63	5,66	-
1,90	5,67	5,69	-
1,96	5,68	5,71	-
1,98	5,68	5,71	-
1,99	5,69	5,71	-
2,00	5,88	5,72	-

A CTB  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  foi observada para as amostras até  $x = 1,60$  e seu valor permanece constante até quando não se consegue mais observar a região linear referente a CTB devido a reduzida quantidade de Eu na composição. A CTB prejudica a determinação do *band gap* por Kubelka-Munk nas amostras iniciais da série, porém para as amostras onde não há a CTB com muita intensidade esse método se mostrou bastante eficiente estando de acordo com a metodologia baseada na Lei de Vegard<sup>265,268</sup>.

Na sequência, foram realizados os estudos das propriedades luminescentes das amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Primeiramente foram realizadas medidas de PLE monitorando os comprimentos de onda de excitação entre 250 e 550 nm com a emissão fixa na região de 610 ou 617 nm. Ambos os comprimentos de onda se referem à emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , a diferença da posição está relacionada a estrutura cristalina de cada amostra.



**Figura 65** - Espectros de excitação na região de 250 a 550 nm para as amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  (a)  $x = 0,01; 0,40; 1,00; 1,20; 1,60; 1,80; 1,90$  e (b)  $x = 1,90; 1,96; 1,98; 1,99$ , monitoradas na emissão do  $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (610 ou 617 nm) com as respectivas transições eletrônicas originadas a partir do estado fundamental do  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^7\text{F}_0$ ) e do  $\text{Gd}^{3+}$  ( ${}^8\text{S}_{7/2}$ ) identificadas em vermelho e preto, respectivamente .

Na Figura 65, estão presentes os dados referentes às medidas de PLE para as amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,01; 0,40; 1,00; 1,20; 1,60; 1,80; 1,90; 1,96; 1,98; 1,99$ ), pois são as

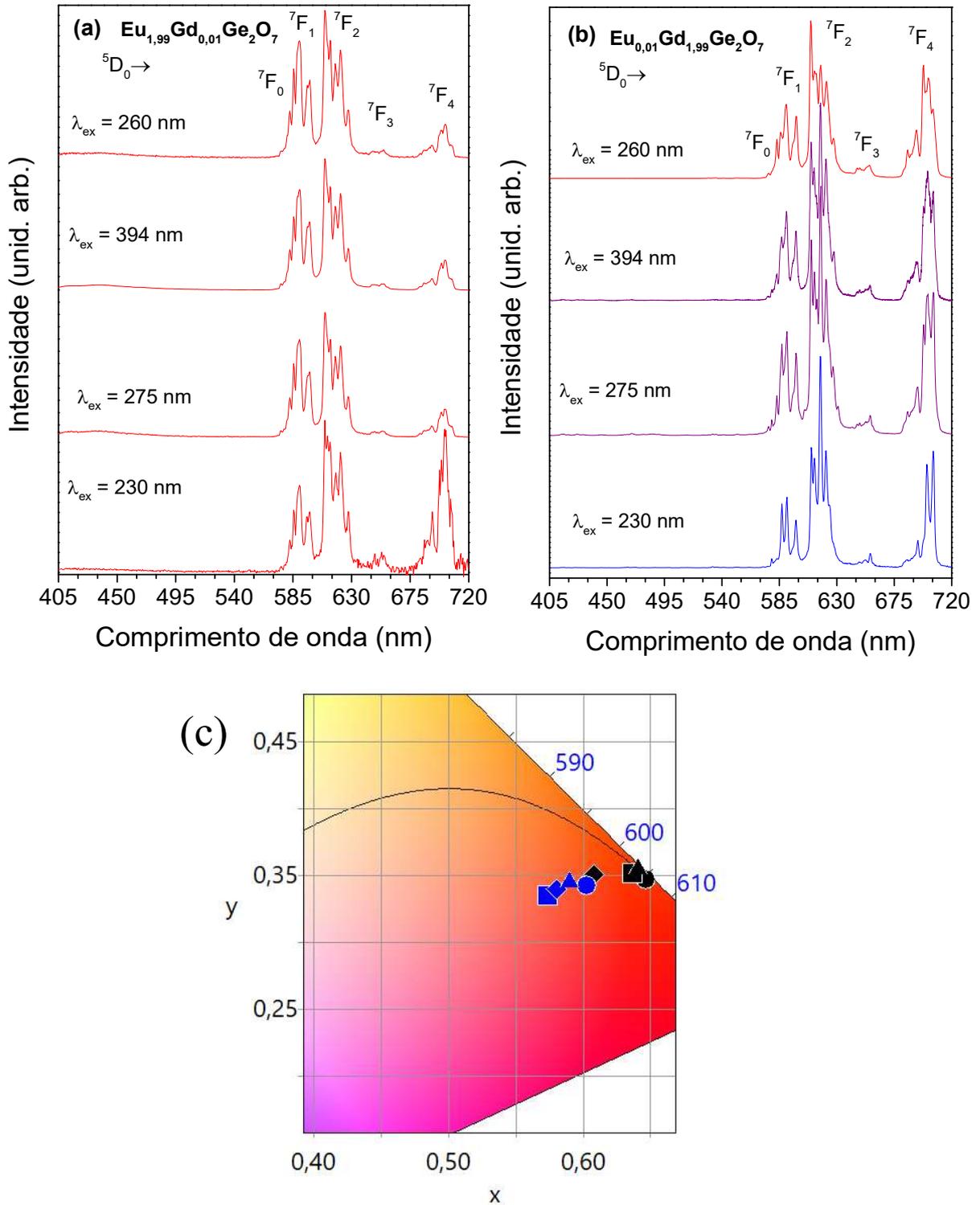
composições que representam o comportamento geral de toda a série de amostras. As transições eletrônicas observadas estão identificadas na Figura 65 sendo aquelas referentes ao  $\text{Eu}^{3+}$  em vermelho e ao  $\text{Gd}^{3+}$  em preto. Todas essas transições estão de acordo com os resultados de pirogermanatos de gadolínio e európio apresentados anteriormente<sup>21,22,27,79,101</sup>.

Foi possível observar mudanças na intensidade relativa das transições do  $\text{Eu}^{3+}$  em relação ao  $\text{Gd}^{3+}$ . Com o aumento do  $\text{Gd}^{3+}$  na composição da solução sólida e consequente redução da quantidade de  $\text{Eu}^{3+}$ , as bandas referentes ao primeiro íon foram ficando mais intensas em comparação às bandas do segundo. Esse fenômeno pode ser observado com facilidade comparando as duas transições mais intensas de cada lantanídeo,  ${}^6\text{I}_{7/2} \leftarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  do  $\text{Gd}^{3+}$  e  ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  nas amostras  $\text{Eu}_{1,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 65a) e  $\text{Eu}_{0,01}\text{Gd}_{1,99}\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 65b). Na amostra de maior quantidade de  $\text{Eu}^{3+}$  a banda da transição  ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$  é bem mais intensa até que a banda de CTB, que por sua vez, encobre a banda da transição  ${}^6\text{I}_{7/2} \leftarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ . Por outro lado, na amostra de maior quantidade de  $\text{Gd}^{3+}$  a banda de emissão desse lantanídeo possui uma intensidade muito superior àquela mais intensa do  $\text{Eu}^{3+}$ .

Em relação a CTB já discutida anteriormente, percebe-se que até para a amostra  $\text{Eu}_{0,10}\text{Gd}_{1,90}\text{Ge}_2\text{O}_7$ , ela pode ser observada com bastante intensidade em relação as bandas das transições intraconfiguracionais dos íons lantanídeos (Figura 65a) nos espectros de PLE. Isso é um indicativo da presença da fase triclinica, conforme já discutido anteriormente para os compostos dessa estrutura. Confirmando a análise estrutural para o conjunto de soluções sólidas, onde foi detectado a fase triclinica em todas as composições por DRX e Raman. Já a partir da amostra  $\text{Eu}_{0,04}\text{Gd}_{1,96}\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 65b), a banda de CTB tem sua intensidade reduzida em comparação as transições dos lantanídeos, proporcionando a visualização da banda em 254 nm referente à transição  ${}^6\text{D}_{9/2} \leftarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  do  $\text{Gd}^{3+}$ . De modo geral, a partir dessa composição, o espectro de PLE se assemelha ao das amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  produzidas em 1200 e 1220 °C, nas quais se observou uma mistura das fases triclinica e tetragonal (Figura 47). Assim, apesar de poder prejudicar a determinação do *band gap*, a CTB é um ótimo indicativo da mudança na estrutura

Logo, a caracterização das propriedades ópticas ratifica a caracterização estrutural e vibracional, confirmando a presença da fase tetragonal nas composições soluções sólidas com alto teor de  $\text{Gd}^{3+}$  em suas composições. A partir desses resultados foram realizadas as medidas de PL para todas as amostras da série  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Foram escolhidos os comprimentos de onda semelhantes aos utilizados na investigação do polimorfismo das amostras de

$\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ : 230, 260, 275 e 394 nm. Os resultados são apresentados na Figura 66 e as coordenadas de cor detalhadas na Tabela 8.



**Figura 66** – Espectro de emissão para as amostras de (a)  $\text{Eu}_{1,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Ge}_2\text{O}_7$  triclinica e (b)  $\text{Eu}_{0,01}\text{Gd}_{1,99}\text{Ge}_2\text{O}_7$  mistura triclinica e tetragonal, na região de 560 a 720 nm excitadas em 230 (○), 260 (□), 275 (△) e 394 nm (◇). (c) Coordenadas de cor para as emissões, símbolos azuis relacionados à amostra de  $\text{Eu}_{1,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Ge}_2\text{O}_7$  pretos à  $\text{Eu}_{0,01}\text{Gd}_{1,99}\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

**Tabela 8** – Coordenadas (x,y) e pureza de cor (P) para as emissões por *downshifting* das amostras de  $\text{Eu}_{1,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Eu}_{0,01}\text{Gd}_{1,99}\text{Ge}_2\text{O}_7$  excitadas em 230, 260, 275 e 394 nm.

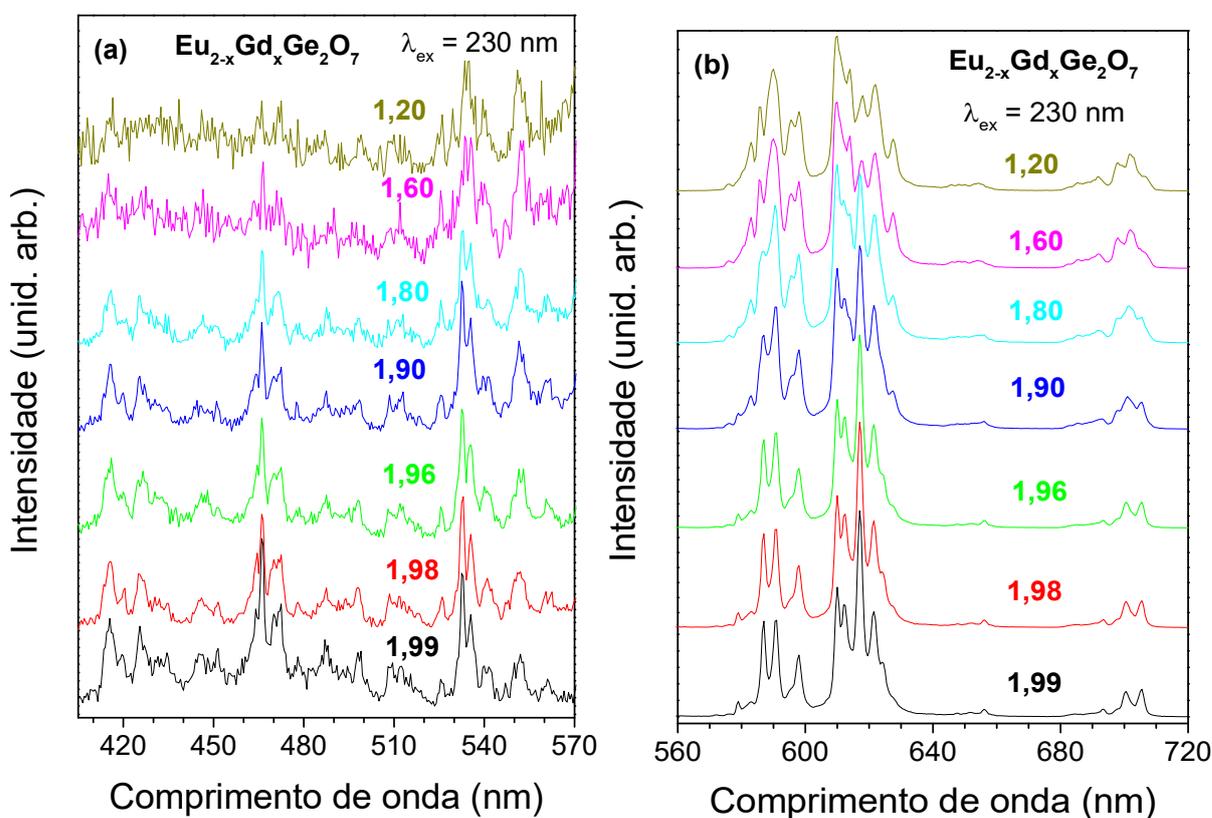
$\text{Eu}_{1,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Ge}_2\text{O}_7$					$\text{Eu}_{0,01}\text{Gd}_{1,99}\text{Ge}_2\text{O}_7$				
Ponto	$\lambda_{\text{ex}}(\text{nm})$	x	y	P (%)	Ponto	$\lambda_{\text{ex}}(\text{nm})$	x	y	P (%)
●	230	0,6464	0,3474	98,2	●	230	0,6028	0,3424	83,6
▲	260	0,6408	0,3558	99,1	▲	260	0,5897	0,3459	80,7
■	275	0,6369	0,3521	96,8	■	275	0,5736	0,3354	72,8
◆	394	0,6083	0,3511	87,9	◆	394	0,5803	0,3401	76,2

A Figura 66 apresenta os resultados de PL das duas amostras que estão nos extremos da solução sólida:  $\text{Eu}_{1,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 66a) e  $\text{Eu}_{0,01}\text{Gd}_{1,99}\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 66b) para comparação dos perfis de emissão  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  nos diferentes comprimentos de onda estudados. De acordo com os resultados já discutidos anteriormente, a primeira amostra possui estrutura triclinica, sendo assim, para qualquer comprimento de onda de excitação o esperado seria uma emissão característica do  $\text{Eu}^{3+}$  em uma matriz triclinica de pirogermanato. O apresentado na Figura 66a confirmou o esperado, todos os espectros obtidos (linhas vermelhas) nas diferentes excitações estão de acordo com a amostra triclinica de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 27) e com as amostras triclinicas de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  (Figura 46)<sup>28,29</sup>. A principal diferença encontrada foi na relação de intensidade entre as bandas das emissões  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ , para a excitação em 230 nm as intensidades dessas duas transições foram equivalentes semelhantes ao observado para as amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  (Figura 46). Para as demais excitações a emissão  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  foi bem mais intensa que a  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ , esse fenômeno deverá ser investigado posteriormente para compreender se houve interferência de alguma correção do detector ou se as condições de excitação interferem na relação de intensidade das bandas.

Já para a amostra com maior quantidade de Gd em sua estrutura (Figura 66b), a caracterização preliminar indicou uma mistura de fases tetragonal e triclinica. Sendo assim, o esperado para essa amostra seria um comportamento semelhante ao observado para os resultados de PL para as amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  sintetizadas em temperaturas de 1200 a 1220 °C (Figura 46), onde também foi constatada a mistura das fases tetragonal e triclinica em sua estrutura cristalina. De acordo com a Figura 66b, os perfis de luminescência variaram conforme a excitação, quando a amostra foi excitada em 230 nm, correspondente a matriz tetragonal, o perfil de luminescência ficou de acordo com o esperado para um íon  $\text{Eu}^{3+}$  em um sítio tetragonal, esse resultado foi representado em azul para diferenciar dos demais espectros seguindo a linha de raciocínio da Figura 46. As excitações em 275 nm ( $\text{Gd}^{3+} \ ^6\text{I}_{7/2} \leftarrow \ ^8\text{S}_{7/2}$ ) e 394 nm ( $\text{Eu}^{3+} \ ^7\text{L}_6 \leftarrow \ ^7\text{F}_0$ ) (linhas roxas) apresentam um combinado dos perfis de luminescência da

fase tetragonal (azul) e triclínica (vermelho). Já para a excitação em 260 nm, correspondente a matriz triclínica, o espectro obtido é semelhante ao esperado para o  $\text{Eu}^{3+}$  em uma matriz triclínica<sup>28,29</sup>.

As posições resultantes das coordenadas de cor obtidas para as duas amostras nas quatro excitações estão exibidas na Figura 66c e apresentadas na Tabela 8, onde cada símbolo representa uma excitação: 230 ( $\circ$ ), 260 ( $\square$ ), 275 ( $\triangle$ ) e 394 nm ( $\diamond$ ); e o preenchimento do símbolo indica a amostra, preenchimento azul se refere aos espectros da amostra de  $\text{Eu}_{1,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 66a) e  $\text{Eu}_{0,01}\text{Gd}_{1,99}\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 66b). Pode-se perceber que ambas emitiram na região do laranja/vermelho, sendo que a amostra  $\text{Eu}_{0,01}\text{Gd}_{1,99}\text{Ge}_2\text{O}_7$  produziu emissões de pureza de cor elevadas superiores a 96% exceto quando excitada em 394 nm cujas coordenadas foram semelhantes às obtidas para as quatro emissões da amostra  $\text{Eu}_{1,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Esse deslocamento para a região azul se deve ao efeito da matriz já observado e discutido para a amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  no tópico 5.1.6. A partir desses resultados, conclui-se que a excitação em 230 nm foi a melhor para identificar centro emissores de  $\text{Eu}^{3+}$  em sítios tetragonais, portanto, foram feitas medidas para aquelas em que o valor de  $x$  é entre 1,20 e 1,99 para acompanhar as mudanças no perfil de luminescência através da excitação nesse comprimento de onda (Figura 67).



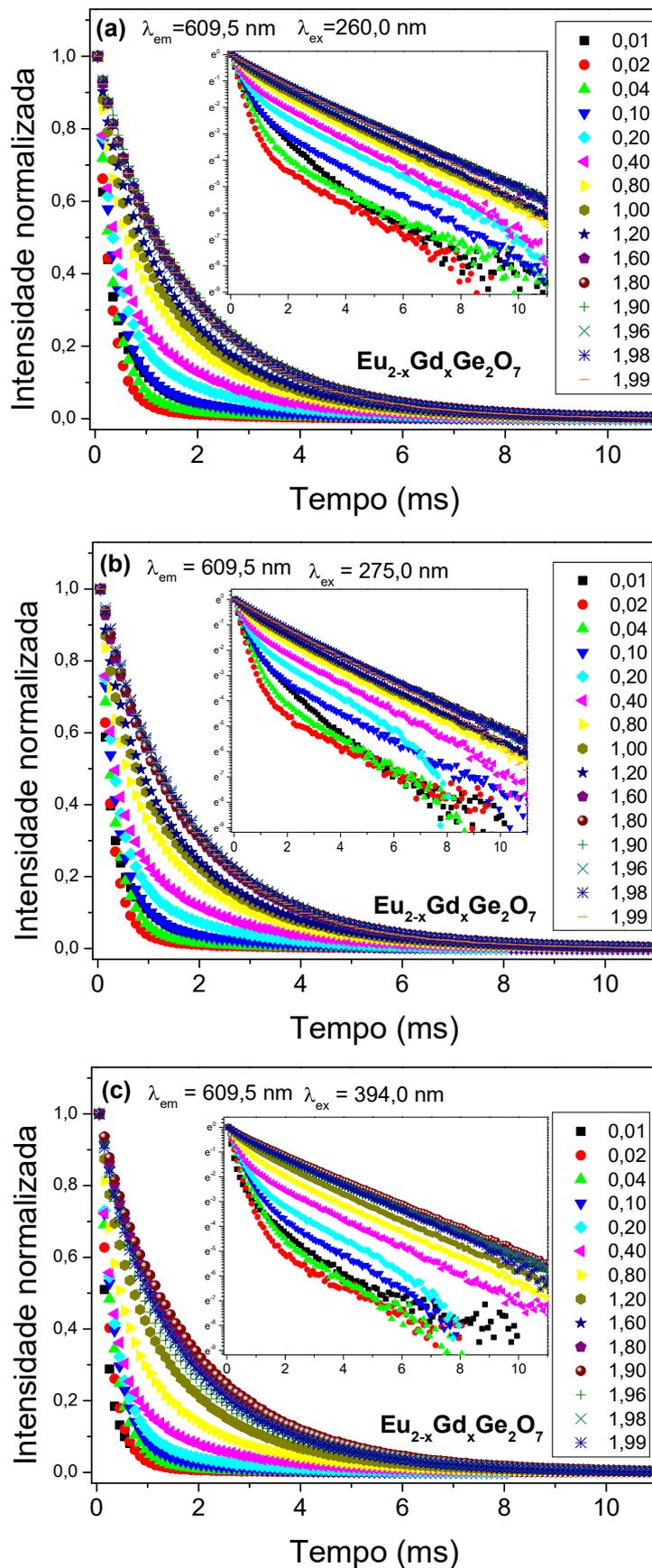
**Figura 67** – Espectros de emissão para as amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $x = 1,20$  a  $1,99$ ) nas regiões de (a) 405 a 570 nm e (b) 560 a 720 nm excitadas em 230 nm.

A Figura 67a apresenta o zoom da região entre 405 e 570 nm, onde foi possível identificar bandas das transições relacionadas aos estados mais energéticos do  $\text{Eu}^{3+101,258}$ . A intensidade das bandas diminui à medida que a quantidade de Gd diminui na composição, sendo que já em  $x = 1,20$  percebe-se que elas estão presentes, porém podem ser confundidas com os ruídos do espectro. Esses estados mais energéticos também puderam ser observados para a excitação em 275 nm e à medida que a quantidade de Eu aumenta, a emissão da matriz nessa região é superior às emissões do  $\text{Eu}^{3+}$ .

Na Figura 67b está a apresentado a região de 560 a 720 nm correspondente às emissões  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  para as amostras cujo valor de  $x$  está entre 1,20 e 1,99, todas excitadas em 230 nm. Realizando a análise a partir da composição com maior quantidade de Gd, pode-se notar um perfil de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  que caracteriza a matriz tetragonal, marcado pela maior intensidade da banda em 617 nm relacionada a emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Esse perfil é o mesmo apresentado até  $x = 1,96$ , sendo que a partir de  $x = 1,90$  o perfil de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  começa a sofrer alterações como o alargamento das bandas de emissão e o aumento da intensidade da banda em 610 nm em relação a de 617 nm. Até que em  $x = 1,60$ , a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  indica a presença de uma matriz triclinica, esse padrão é o mesmo para as composições com menor quantidade de Gd, se assemelhando às emissões da amostra  $x = 0,01$  (Figura 66).

Mas uma vez as propriedades luminescentes estão de acordo com a caracterização estrutural. Assim como a investigação da transformação polimórfica das amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  em função da temperatura foi satisfatoriamente monitorada pela emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ , dessa vez, pode-se acompanhar as mudanças estruturais das soluções sólidas através da variação de sua composição. Analisando principalmente a região das emissões  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  que, contém emissões relacionadas a estados mais energéticos do  $\text{Eu}^{3+}$  e no caso da amostra triclinica há a possibilidade dos  $\text{Eu}^{3+}$  de diferentes coordenações gerarem bandas diferentes relacionadas as mesmas emissões. Esses fatores dificultam a atribuição das bandas como já discutido no item anterior (5.2.2.2).

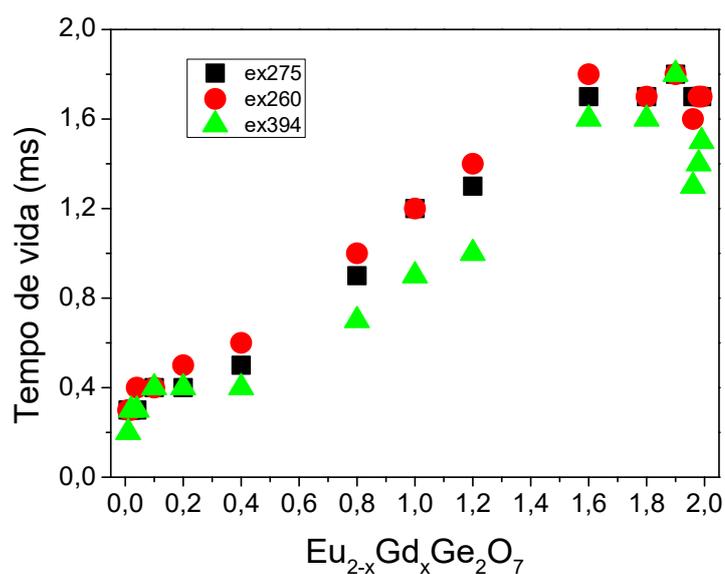
A emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , por ser a mais intensa, foi escolhida para monitorar o decaimento da emissão referente ao nível  ${}^5\text{D}_0$ . Essa investigação foi realizada para toda a série de solução sólida com o intuito de avaliar o efeito da mudança da composição no tempo de vida ( $\tau_{1/e}$ ) da emissão. As medidas foram feitas com a detecção fixada em 609,5 nm para as excitações de 260, 275 e 395 nm, os resultados são apresentados a seguir na Figura 68. Os tempos de vida calculados a partir desses resultados estão listados na Tabela 9 cujos pontos foram plotados no gráfico da Figura 69.



**Figura 68** – Medidas de decaimento do estado emissor  ${}^5D_0$  para as amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  excitadas em (a) 260 (b) 275 e (c) 394 nm. Em destaque as curvas após aplicação da função logarítmica.

**Tabela 9** – Tempos de vida ( $\tau_{1/e}$ ) calculados a partir das curvas de decaimento do estado emissor  $^5D_0$  para as amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  nas excitações em 260, 275 e 394 nm. Os valores do  $\tau_{1/e}$  estão em ms.

$\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7, \lambda_{em} = 609,5 \text{ nm}$			
$x$	$\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$	$\lambda_{ex} = 275 \text{ nm}$	$\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$
0,01	0,3	0,3	0,2
0,02	0,3	0,3	0,3
0,04	0,4	0,3	0,3
0,10	0,4	0,4	0,4
0,20	0,5	0,4	0,4
0,40	0,6	0,5	0,4
0,80	1,0	0,9	0,7
1,00	1,2	1,2	0,9
1,20	1,4	1,3	1,0
1,60	1,8	1,7	1,6
1,80	1,7	1,7	1,6
1,90	1,8	1,8	1,8
1,96	1,6	1,7	1,3
1,98	1,7	1,7	1,4
1,99	1,7	1,7	1,5



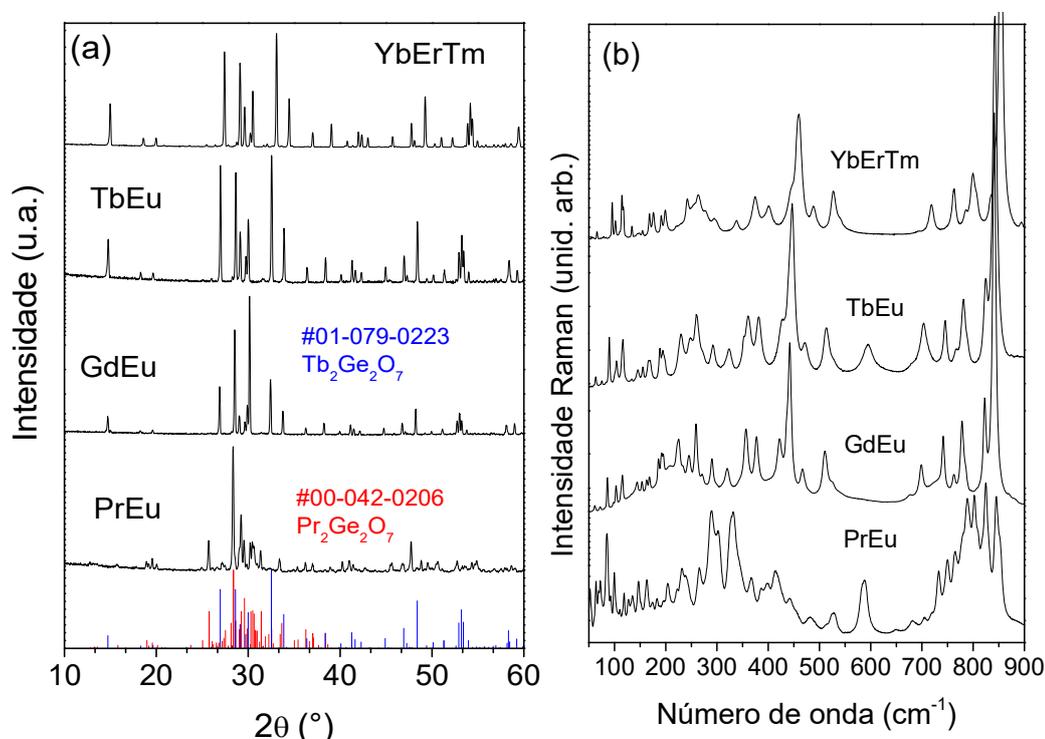
**Figura 69** – Tendência dos tempos de vida ( $\tau_{1/e}$ ) de emissão para as amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  nas excitações em 260, 275 e 394 nm. Os valores do  $\tau_{1/e}$  estão em ms

A partir dos resultados apresentados na Figura 68 foi possível notar diferenças no decaimento da emissão de acordo com a composição do sistema mantendo a tendência para as três excitações estudadas. Amostras com alto teor de Eu tiveram sua emissão decaindo mais rápido em comparação com aquelas com maior quantidade de Eu em sua composição. Os valores de  $\tau_{1/e}$  (Tabela 9) comprovaram o observado, sendo que para amostras até a composição de  $\text{Eu}_{1,20}\text{Gd}_{0,80}\text{Ge}_2\text{O}_7$ , os valores obtidos ficaram entre 0,2 e 1,0 apresentando a tendência crescente com o aumento da quantidade de Gd e consequente redução de Eu na composição das amostras.

A partir da região onde a quantidade dos dois lantanídeos é similar, o tempo de vida cresce até atingir o valor mais elevado para a composição  $\text{Eu}_{0,10}\text{Gd}_{1,90}\text{Ge}_2\text{O}_7$ . O crescimento no valor do tempo de vida se deve ao fato da redução do fenômeno de supressão de luminescência que diminui à medida que se reduz a quantidade de Eu. Na sequência, há um suave decaimento desses valores, onde a estrutura das amostras é composta por misturas das duas fases, ou seja, nessas concentrações os fenômenos de supressão de luminescência não são significantes, explicando o maior valor do  $\tau_{1/e}$ . Porém, o surgimento da fase tetragonal contribui para esse pequeno decaimento, como observado nos resultados do estudo de polimorfismo das amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  no qual foi notado uma pequena diferença entre os tempos de vida das duas fases. De modo que, para confirmar a tendência, pode ser sugerido a produção de amostras puramente triclinicas nas composições cujo valor de x seja maior que 1,90, provavelmente aumentando a temperatura de síntese para 1300 °C, temperatura na qual já foi comprovado, neste trabalho, a obtenção de isomorfos triclinicos *PI* tanto de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  quanto de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

### 5.3. Propriedades luminescentes de $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ dopados com outros íons $\text{Ln}^{3+}$

A partir dos resultados acima foi realizada a síntese de alguns  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  dopados com outro  $\text{Ln}^{3+}$ . Foi escolhido para essa síntese o método de síntese em sal fundido por ser a condição de síntese em menor temperatura. Foram utilizadas as seguintes fontes de lantanídeos:  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ . Todos os reagentes com concentração do dopante inferior a 0,1% em massa. As condições de síntese foram as mesmas descritas no item 4.1. Foram realizadas medidas de DRX e Raman dessas amostras e os resultados são apresentados na Figura 70.



**Figura 70-** (a) Resultados de DRX e fichas ICDD e (b) espectros Raman para os materiais dopados obtidos via síntese em sal fundido.

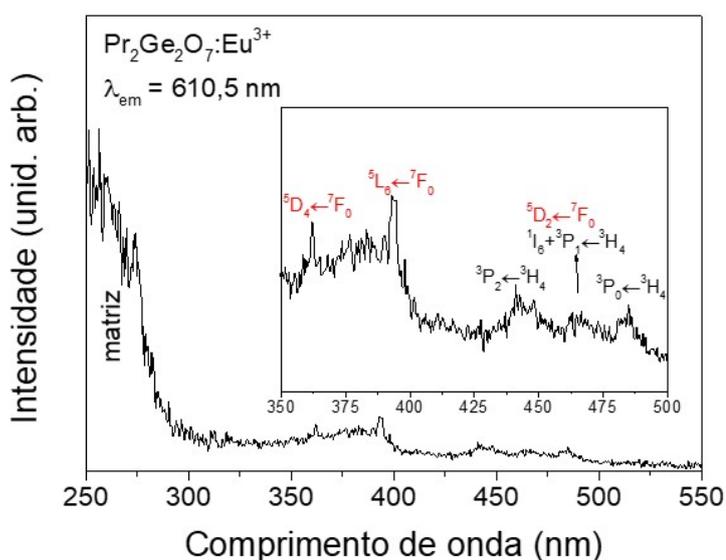
Como já era esperado, os dados de DRX e Raman foram bem coerentes com os obtidos para as amostras sem dopagem. Mantendo as fases cristalinas triclinica  $P1$  (Pr) e tetragonal  $P4_12_12$  para as matrizes de Gd, Tb e Yb. Entretanto, no espectro Raman para a amostra de  $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  pode-se observar uma banda em aproximadamente  $595\text{ cm}^{-1}$ . A presença dessa banda está associada a fase triclinica, já que na fase tetragonal ela não ocorre, como foi apresentado e discutido no tópico da transformação polimórfica do  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (item 5.2.2)<sup>19-21</sup>.

Portanto, mesmo nessas condições a pequena quantidade de Eu na matriz de Tb já foi suficiente pra gerar sítios triclínicos. Uma provável explicação pode ser encontrada quando comparadas as relações das dimensões dos raios iônicos do Eu/Tb e Eu/Gd. Os tamanhos dos íons Gd e Eu são mais parecidos, fazendo com que a presença do Eu em quantidades inferiores a 0,1% ainda não cause efeitos estruturais e vibracionais na matriz tetragonal de  $Gd_2Ge_2O_7$  (a partir de 0,5% de Eu já é possível observar perturbações na matriz - item 5.2.3). Diferente do observado para a matriz de Tb, onde em concentrações menores que 0,1% já se observou uma perturbação na rede, pois a diferença entre os tamanhos do Eu e Tb é um pouco maior. Esse resultado pode servir de partida para de se estudar soluções sólidas de pirogermanatos de Eu e Tb de maneira similar ao estudo das soluções sólidas de Eu e Gd.

Após essa breve discussão estrutural e vibracional, os resultados das medidas luminescentes para as quatro amostras são apresentados a seguir, separados por tópicos para exibição mais organizada dos resultados.

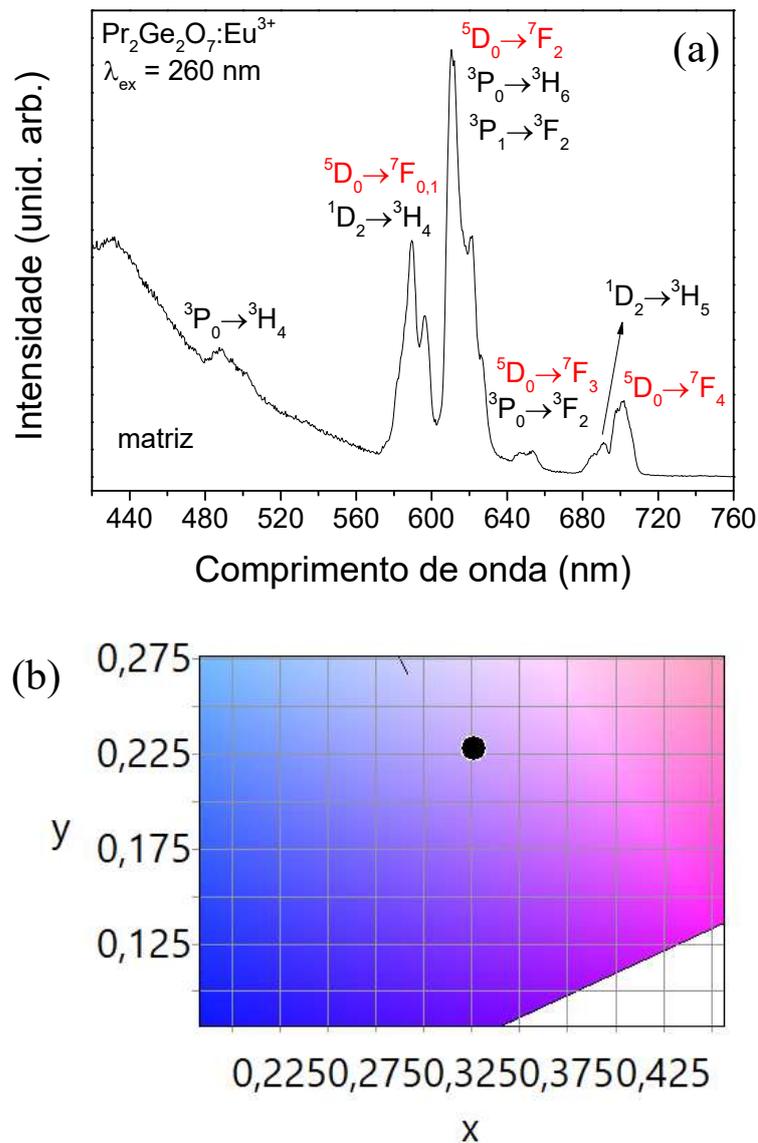
### 5.3.1. $Pr_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$

A amostra de  $Pr_2Ge_2O_7$  em medidas preliminares apresentou emissão na região de 610,5 nm. Dessa forma, foi fixado esse comprimento de onda na investigação por PLE que está exibida na Figura 71.



**Figura 71** - Espectro de excitação na região de 250 a 550 nm para a amostra de  $Pr_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$  com emissão centrada em  $\lambda_{em} = 610,5$  nm com as respectivas transições identificadas para os dois lantanídeos. Em destaque a região entre 350 e 500 nm para melhor identificação das bandas.

O resultado de PLE indicou que tanto a matriz pirogermanato quanto transições eletrônicas dos lantanídeos contribuem para a emissão em 610,5 nm. Através do zoom, foi possível identificar algumas das bandas referentes ao  $\text{Pr}^{3+}$  (preto) e outras bandas características do  $\text{Eu}^{3+}$  (vermelho). Para a investigação fotoluminescente, foi escolhido o comprimento de onda referente a matriz triclinica de pirogermanatos (260 nm). A banda referente a esse comprimento de onda foi a mais intensa no espectro de PLE, indicando ter uma boa contribuição para a sua emissão. O espectro de PL para a amostra de  $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  é exibido na Figura 72.



**Figura 72 - (a)** Espectro de emissão na região de 405 a 800 nm para a amostra de  $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  com excitação em 260 nm, as emissões identificadas do  $\text{Pr}^{3+}$  (preto) e do  $\text{Eu}^{3+}$  (vermelho) **(b)** Zoom do diagrama de cromaticidade 1931 CIE para a amostra de  $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  excitada em 260 nm (●).

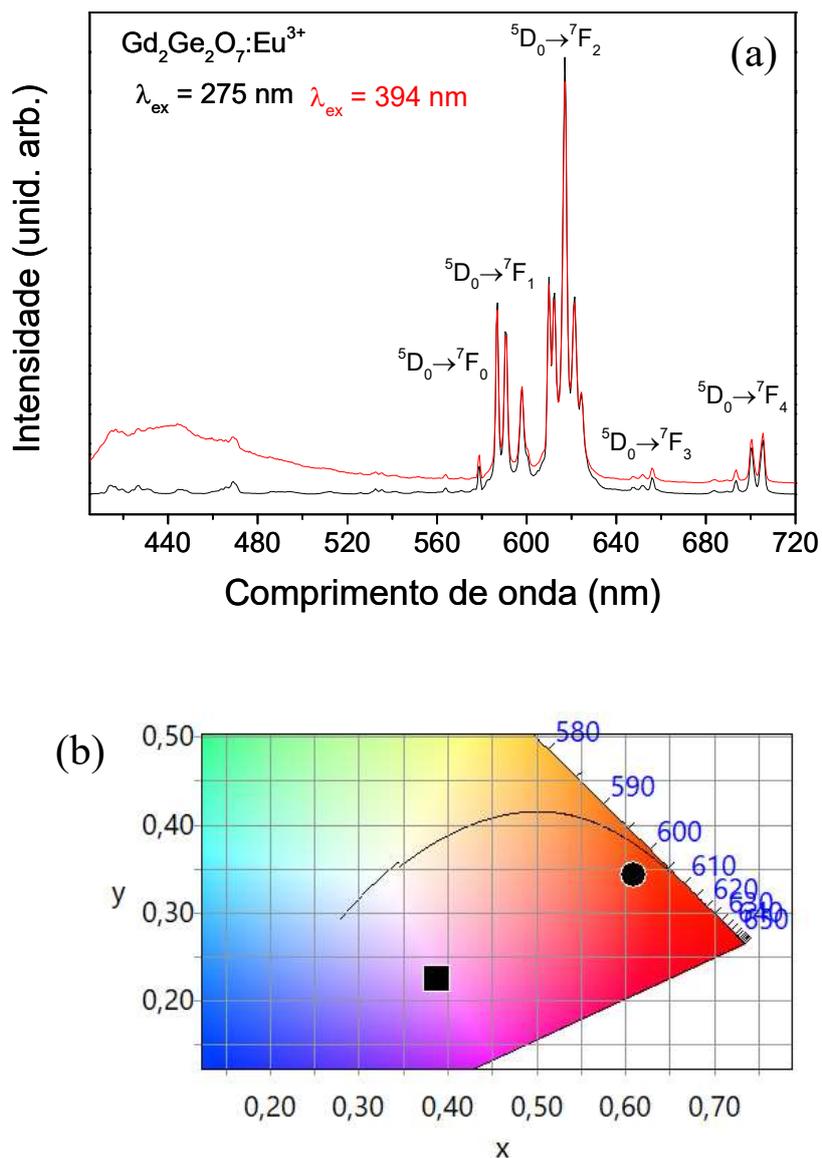
O espectro de emissão da amostra  $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  quando excitado em 260 nm, exibiu uma banda larga de emissão na região do azul característica da matriz pirogermanatos como já foi observada para outros compostos similares. Além disso, percebe-se uma emissão próximo a 500 nm relativa ao íon  $\text{Pr}^{3+}$  ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ). Na região do vermelho, há tanto a emissão relacionada ao  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ ), quanto ao  $\text{Pr}^{3+}$  ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_{4,5}$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^3\text{P}_{0,1} \rightarrow ^3\text{F}_2$ ). A emissão no vermelho foi estudada por Lei e colaboradores<sup>197</sup> em amostras de  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  e  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  dopadas com diferentes quantidades de  $\text{Pr}^{3+}$  e excitadas em diferentes temperaturas. Eles concluíram que à medida que se aumentava a temperatura da amostra na emissão, a contribuição do vermelho na emissão resultante era menor, mesma conclusão feita por Kahouadji e colaboradores<sup>269</sup> para amostra de  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ . No nosso caso, como pode ser visto no diagrama de cromaticidade, a amostra já está na região entre o azul e o vermelho (0,3258; 0,2275), dessa maneira, tendo na composição  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  acredita-se que as medidas em baixa temperatura resultarão num aumento da intensidade da emissão no vermelho, essa amostra, portanto, pode ser um excelente sensor de temperatura. O diagrama com a proposta do mecanismo da emissão dos íons  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  é exibido na Figura A26.

A Figura A26 apresenta a proposta do mecanismo de emissão referente aos íons lantanídeos por *downshifting* da amostra de  $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ . A excitação foi realizada na matriz pirogermanato (260 nm), na sequência há a transferência de energia da matriz para os íons  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  com decaimento não radiativo até os níveis de energia responsáveis pela emissão, no caso do  $\text{Pr}^{3+}$  são os estados  $^3\text{P}_1$ ,  $^3\text{P}_0$  e  $^1\text{D}_2$  já o do  $\text{Eu}^{3+}$  é o nível  $^5\text{D}_0$ <sup>270</sup>. As emissões dos lantanídeos combinadas com a da matriz pirogermanato quando combinadas são promissoras no desenvolvimento de emissores em cores variadas a depender da temperatura e da composição, abrindo oportunidades para a investigação em pirogermanatos dopados com esses dois lantanídeos em diferentes concentrações.

### 5.3.2. $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$

A próxima amostra produzida via sal fundido foi a  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ . Inicialmente foi feito o espectro de PLE baseado no conhecimento prévio adquirido para amostras semelhantes preparadas via síntese no estado sólido (Figura A27). Como já se era esperado, foi possível identificar bandas referente a transições tanto do íon  $\text{Gd}^{3+}$  quanto do  $\text{Eu}^{3+}$ , da mesma maneira que se foi observado para os materiais contendo esses dois lantanídeos e preparados via síntese no estado sólido. Além disso, o perfil do espectro de PLE está semelhante ao da amostra

tetragonal de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  preparada a 1100 °C via síntese convencional, confirmando os resultados de DRX e Raman para a cerâmica obtida via sal fundido a 900 °C. O espectro de PLE indica também que o íon  $\text{Gd}^{3+}$  é um excelente íon sensibilizador<sup>28,29,79</sup>. A partir desse resultado, a emissão da amostra foi investigada a partir da excitação em 275 nm ( ${}^6\text{I}_{7/2} \leftarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ ) e 394 nm ( ${}^6\text{I}_{7/2} \leftarrow {}^5\text{L}_6$ ).



**Figura 73 - (a)** Espectros de emissão na região de 405 a 720 nm para a amostra de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  com excitação em 275 e 394 nm, **(b)** Zoom do diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  excitada em 275 nm (●) e 394 nm (■).

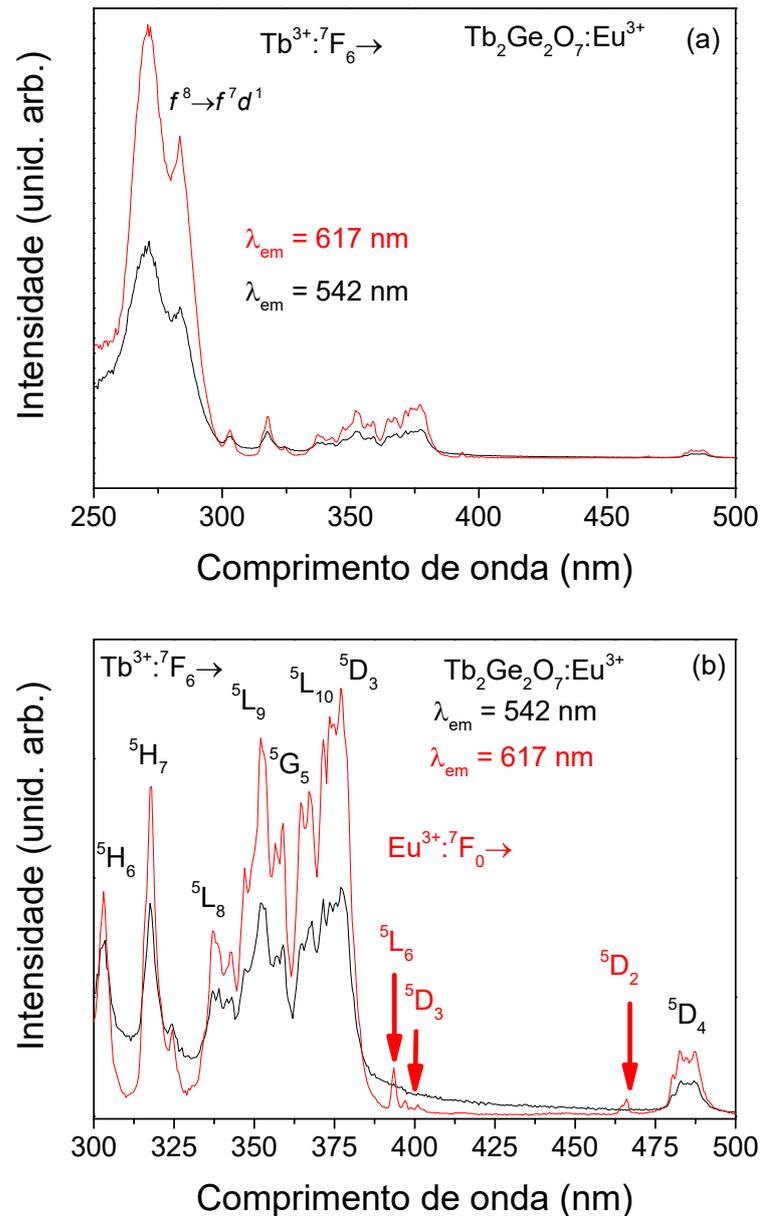
Diferente do observado para a matriz de  $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  apresentada anteriormente onde a emissão mais intensa referente ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) foi observada centrada na região de 610

nm, para essa amostra essa mesma emissão teve intensidade máxima em 617 nm (Figura 73a). Esses resultados ratificam a conclusão apresentada na investigação do polimorfismo triclinico/tetragonal para o  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  em que a mudança estrutural da matriz deslocou a banda de intensidade máxima da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

A mudança na excitação ocasionou em mudanças também no perfil da emissão que refletiram no diagrama de cromaticidade (Figura 73b), quando excitada em 275 nm (●) as coordenadas calculadas foram (0,6085; 0,3441), ou seja, na região do vermelho, com uma pureza de cor<sup>250</sup> de 85,9 % e temperatura de cor correlata (CCT)<sup>271</sup> igual a 1167 K, todos os dados calculados através do *ColorCalculator*<sup>227</sup>. Já quando a amostra foi excitada em 394 nm (■), as coordenadas de cor obtidas foram (0,3883; 0,2251), agora com uma cor bem deslocada para a região do azul. O deslocamento para a região do azul é explicado pela diferença da relação de intensidade da emissão referente a matriz pirogeramanato nas duas excitações, no ensaio a 394 nm há uma maior contribuição da emissão da matriz (Figura 73a). Além disso, vale destacar que em ambos os casos, há emissões do íon  $\text{Eu}^{3+}$  a partir de níveis mais energéticos<sup>101</sup>, como observado e já discutido para a amostra isoestrutural de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  produzida por outra rota de síntese (síntese no estado sólido). O diagrama contendo o mecanismo de emissão dessa amostra é o mesmo exibido no item 5.2.2.

### 5.3.3. $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$

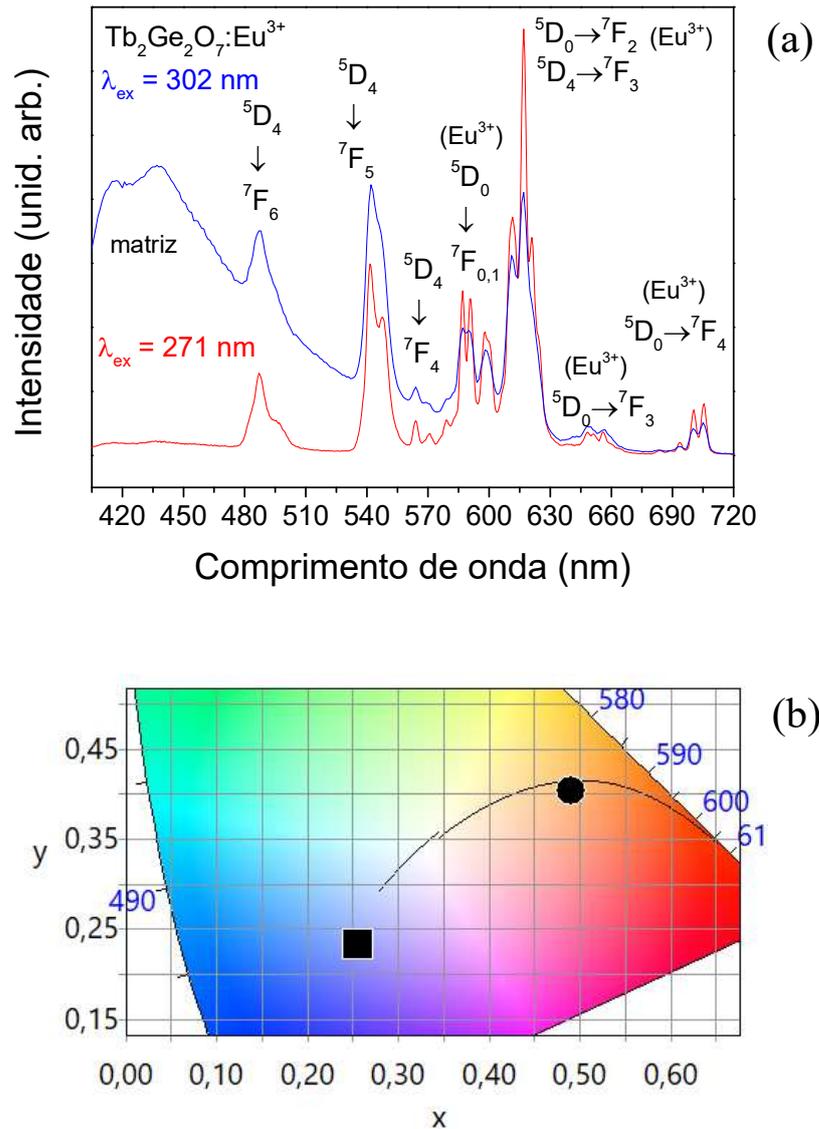
Na sequência, serão apresentados os resultados da investigação das propriedades luminescentes da amostra  $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ . Além dos dados de DRS já conhecidos para os pirogermanatos de lantanídeos<sup>22</sup>, a investigação dessa amostra teve como referência o trabalho de Juarez-Arellano e colaboradores<sup>78</sup>. Esses pesquisadores reportaram a caracterização da cerâmica  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$ , cuja estrutura é monoclinica C2/c, incluindo dados preliminares da investigação luminescente. Inicialmente, eles escolheram a emissão  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  para monitorar o espectro de PLE da amostra deles, no caso do presente trabalho, além dessa transição foi escolhida também a emissão  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$ . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 74.



**Figura 74** – (a) Espectros de excitação na região de 250 a 500 nm para a amostra de  $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  com emissão centrada em  $\lambda_{\text{em}} = 617$  nm com as respectivas transições identificadas para os dois lantanídeos. (b) Zoom da região entre 300 e 500 nm para melhor identificação das transições observadas.

Ao analisar a Figura 74a, percebe-se na região do ultravioleta duas bandas bastante intensas, centradas em 271,0 e 283,5 nm referente a transição  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$ <sup>98,100,102</sup>. Bandas em posições similares e com intensidade bem maior que as demais bandas das transições  $f \rightarrow f$  foram observadas por Liu e colaboradores<sup>102</sup> no espectro de PLE para amostras de  $\text{CaTbAl}_3\text{O}_7$  não dopadas e dopadas com  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . Para melhor visualização das transições  $f \rightarrow f$  da amostra de  $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  foi feito um zoom na região de 300 a 550 nm exibido na Figura 74b. Independente da região de emissão fixada, 542 (linha preta) e 617 nm (linha

vermelha), pode-se observar bandas referentes a transições eletrônicas relacionadas ao íon  $Tb^{3+}$ , ao passo que somente quando a emissão foi centrada na região de 617 nm foi possível identificar bandas relacionadas às transições do  $Eu^{3+}$ . Isso quer dizer que para a emissão na região de 542 nm somente os íons  $Tb^{3+}$  estão envolvidos como sensibilizadores e ativadores, já para a emissão em 617 nm os íons  $Eu^{3+}$  também participam como sensibilizadores<sup>98-102</sup>. Com base nesses espectros, foram feitas medidas de PL (Figura 75).



**Figura 75 - (a)** Espectros de emissão na região de 405 a 720 nm para a amostra de  $Tb_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$  com excitação em 271 e 302 nm, **(b)** Zoom do diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de  $Tb_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$  excitada em 271 nm (●) e 302 nm (■).

A amostra de  $Tb_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$  foi excitada em dois diferentes comprimentos de onda com base no espectro de PLE: 271 e 302 nm. As emissões observadas tanto para  $Tb^{3+}$  quanto para  $Eu^{3+}$  estão de acordo com o reportado para outras amostras<sup>78,101,102,104,185,210,219,272,273</sup>. O

interessante é que a resposta da emissão variou de acordo com a região de excitação. Quando excitada em 271 nm, não houve emissão significativa na região do azul, relacionada a matriz pirogermanato, sendo que a emissão mais forte foi em 617 nm na região do vermelho. Essa região é conhecida pela emissão  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , entretanto também há a emissão  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  do  $\text{Tb}^{3+}$  menos intensa, mas centrada na mesma região. Por outro lado, quando a amostra foi excitada em 302 nm ( ${}^5H_6 \leftarrow {}^7F_6$ ), a emissão em destaque foi a da matriz pirogermanato e as emissões características do  $\text{Tb}^{3+}$  ficaram mais intensas em relação a emissão principal do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

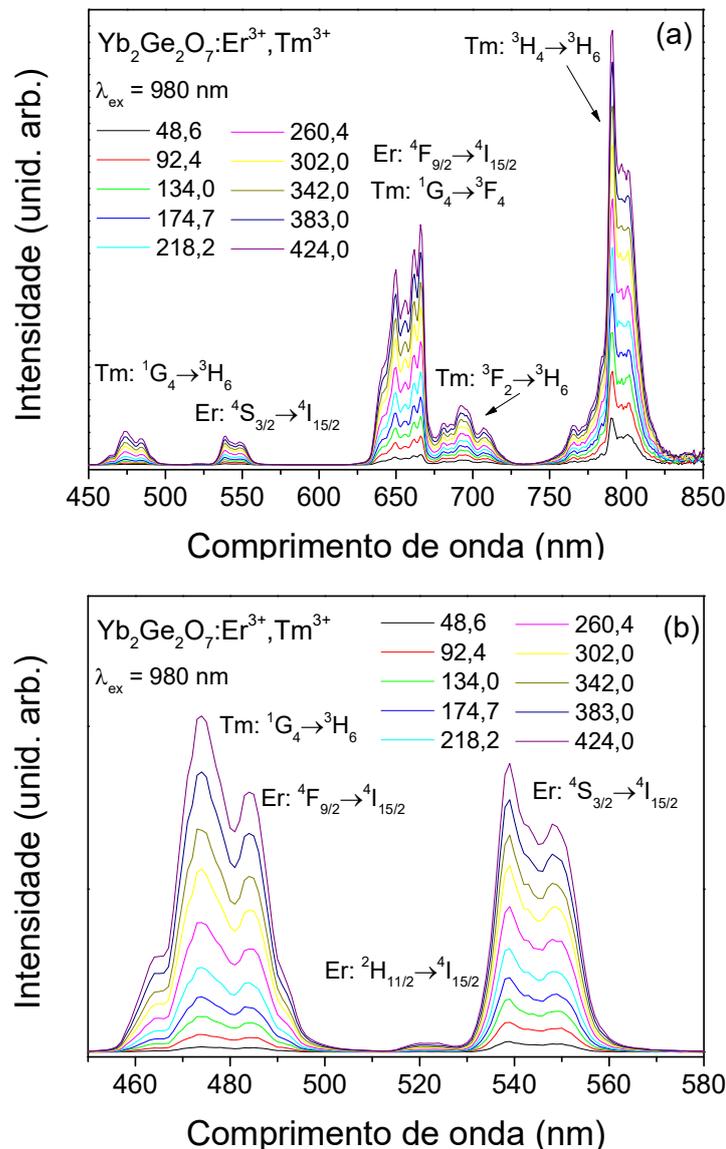
A mudança no perfil de emissão de acordo com o comprimento de onda de excitação pode ser observada no diagrama de cromaticidade (Figura 75b) onde está marcadas as coordenadas de cor quando a amostra foi excitada em 271 nm (●) e 302 nm (■). As coordenadas calculadas foram respectivamente (0,4912; 0,4032) e (0,2559; 0,2337), a primeira cor ficou na região do laranja apresentando uma CCT<sup>271</sup> igual a 2263K de acordo com o programa *ColorCalculator*<sup>227</sup>. Já a segunda coordenada, indicou uma mudança de emissão com o predomínio do azul, assim como observado para outras amostras de pirogermanatos, entretanto, no caso da  $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  o deslocamento para região do azul não foi tão forte, como pode ser observado pela região das suas coordenadas próxima também ao verde.

Amostras contendo combinações de  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  são muito promissoras pois há a interação entre esses dois lantanídeos o que justifica respostas diferentes de acordo com a fonte de excitação, o diagrama apresentado na Figura A28 representa o processo de emissão<sup>102,274</sup> envolvendo a transferência de energia do  $\text{Tb}^{3+}$  para o  $\text{Eu}^{3+}$  baseado no que foi proposto por Liu e colaboradores<sup>102</sup> para as amostras de  $\text{CaTbAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{CaTbAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ . Como pode ser observado na Figura A28, essa transferência de energia é possível devido a existência de níveis eletrônicos cujas energias são parecidas, portanto, o íon  $\text{Tb}^{3+}$  é excitado em níveis de alta energia de modo que há o decaimento não radiativo até o nível  ${}^5D_4$ . A partir desse estado, acontecem as emissões mais características do  $\text{Tb}^{3+}$  ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{3,4,5,6}$ ) e quando há íons  $\text{Eu}^{3+}$  na composição do material, há a transferência de energia do nível  ${}^5D_4$  do  $\text{Tb}^{3+}$  para os níveis  ${}^5D_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$ . A partir desse nível, há um decaimento não radiativo para o nível  ${}^5D_0$  originando as emissões características do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$ )<sup>102</sup>. Esse resultado corrobora com a perspectiva de variedade de cores que pode ser obtida através da combinação de lantanídeos na matriz pirogermanato. Essas análises preliminares de propriedades luminescentes indicam oportunidades para o desenvolvimento de novas composições mapeando as possíveis cores

resultantes das emissões em diversos comprimentos de onda, ampliando as opções para o desenvolvimento de emissores.

#### 5.3.4. $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$

A última amostra dopada estudada durante o desenvolvimento dessa tese é a  $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ . Os espectros de conversão ascendente são exibidos na Figura 76, onde foi utilizado um laser de excitação em 980 nm em potências variando de 48,6 a 424,0 mW.



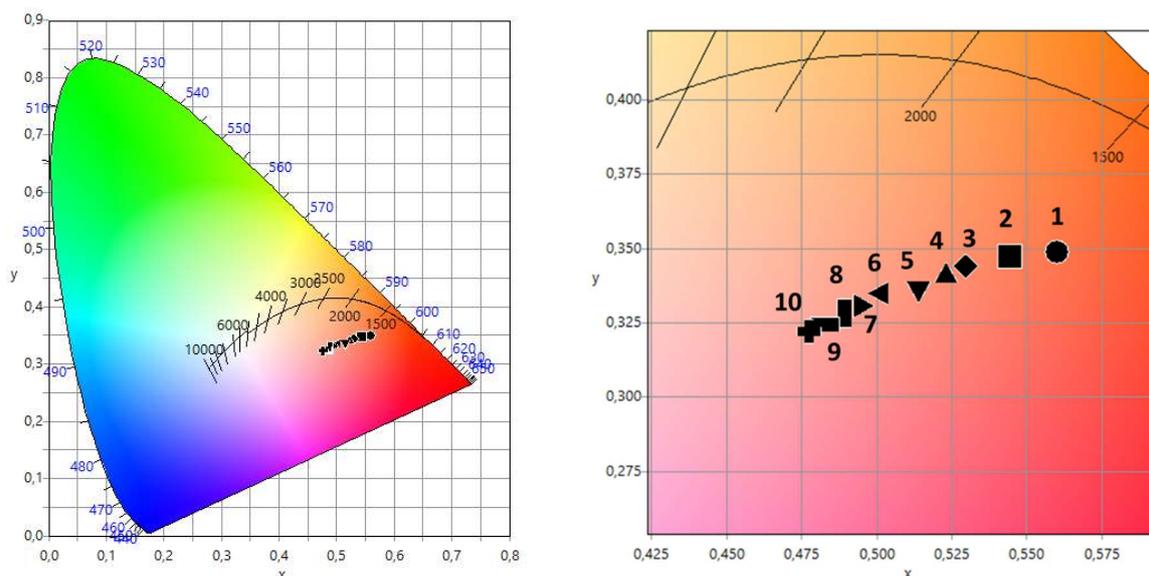
**Figura 76** – (a) Espectros de emissão por conversão ascendente na região de 405 a 850 nm para a amostra de  $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  com excitação utilizando um laser de 980 nm em diferentes potências. (b) Zoom da região de 455 a 580 nm evidenciando o aumento da intensidade relativa da emissão do  $\text{Tm}^{3+}$  em comparação a do  $\text{Er}^{3+}$ .

Ao analisar a Figura 76, percebem-se bandas referentes às emissões nas regiões do azul ao infravermelho próximo correspondentes aos íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . As bandas que se referem a emissões do  $\text{Er}^{3+}$  estão nas regiões de aproximadamente 484, 524, 548 e 666 nm sendo as emissões  $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  respectivamente, bem coerente ao apresentado no espectro de emissão por conversão ascendente para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , discutida anteriormente (Figura 34) <sup>10,137,196,241,245,247-249</sup>. Já as bandas nas posições de 464, 475, 650, 692 e 791 nm são referentes as seguintes emissões do  $\text{Tm}^{3+}$ :  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$  e  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , respectivamente <sup>242,275-281</sup>.

De modo geral, para a faixa de potência analisada, a intensidade das bandas aumentou com o crescimento da potência do laser de excitação. Entretanto, a emissão no azul obteve um aumento de intensidade superior à do verde (Figura 76b), essa tendência é evidenciada quando analisadas os espectros a partir da potência de 342,0 mW, a banda das emissões no azul é mais intensa em comparação ao verde. Esse fenômeno muito possivelmente está relacionado a emissão  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  do  $\text{Tm}^{3+}$ , já que para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 34), a banda da emissão  $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  em região muito próxima, não apresentou aumento de intensidade que a fizesse ser mais forte que a banda da emissão no verde.

O fenômeno da emissão do  $\text{Tm}^{3+}$  no azul ser mais intensa que as emissões do  $\text{Er}^{3+}$  em regiões próximas e no verde já foi observado por Yang e colaboradores <sup>276</sup> em estudos de amostras de  $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ ) nos quais observou a interferência do padrão de emissão de acordo com a variação da concentração do par dopante. Li e colaboradores <sup>280</sup>, em um trabalho muito recente, confirmou a importância de se escolher as concentrações adequadas de íons terra rara na estrutura de materiais de  $\text{YVO}_4:\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e relacionou o perfil de emissão para amostras de mesma composição e diferentes tamanhos. Esses dois trabalhos fornecem indícios da relevância da codopagem de íons lantanídeos que podem ser excitados por conversão ascendente, dessa maneira, surge o desafio de estudar não só as potências de excitação mais elevadas, como também as diferentes concentrações dos lantanídeos nas diferentes matrizes de pirogermanatos.

Em todos os experimentos observou-se maior influência da emissão no vermelho, e o fenômeno da inversão de intensidade das emissões no azul e vermelho pode ser percebida no diagrama de cromaticidade. As coordenadas de cor para as emissões causadas pelas diferentes potências do laser de 980 nm foram calculadas e suas posições no diagrama são apresentadas na Figura 77. Além disso, as coordenadas e a pureza da cor para cada ponto estão listadas na Tabela 10.



**Figura 77** - Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de  $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  excitada em 980 nm utilizando diferentes potências. À direita o zoom da região do diagrama contendo a localização das emissões.

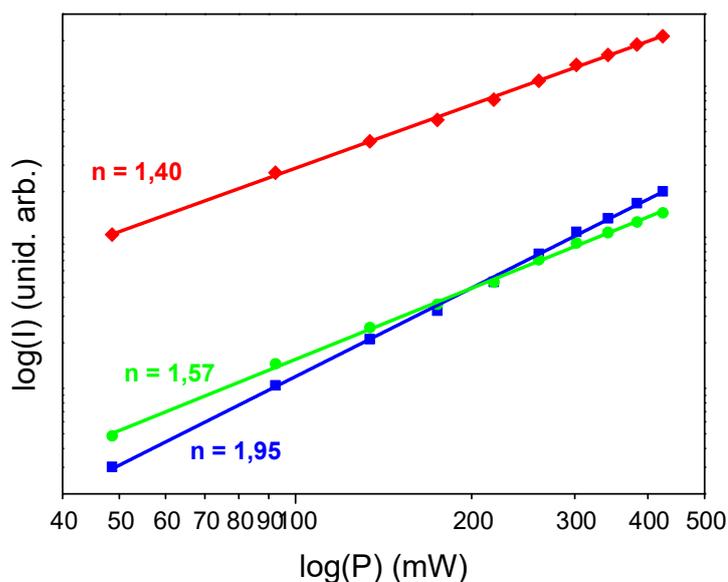
**Tabela 10** – Coordenadas de cor para as emissões por conversão ascendente da amostra de  $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  excitada com laser de 980 nm em diferentes potências

#	Potência (mW)	x	y
1	48,6	0,5602	0,3486
2	92,4	0,5445	0,3474
3	134,0	0,5297	0,3441
4	174,7	0,5233	0,3411
5	218,2	0,5140	0,3372
6	260,4	0,5017	0,3350
7	302,0	0,4946	0,3307
8	342,0	0,4895	0,3281
9	383,0	0,4829	0,3243
10	424,0	0,4777	0,3220

Através da análise do diagrama de cromaticidade e seu zoom apresentados na Figura 77, percebe-se que para todas as potências utilizadas a emissão predominante foi na região do vermelho, sendo que apresentou uma tendência de os pontos irem se direcionando para o branco com o aumento da potência do laser de excitação. A presença do  $\text{Tm}^{3+}$  na composição é a principal causa de a emissão no vermelho ser cada vez menos pura com o aumento da potência.

Em seguida, com o intuito de compreender os mecanismos responsáveis pelas bandas de emissão observadas para a amostra de  $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ , foi plotado o gráfico do log da

área de intensidade da emissão ( $I$ ) em função do log da potência do laser ( $P$ ), apresentado na Figura 78, com base na lei da potência, na qual  $I \propto P^n$ , onde  $n$  é o número de fótons envolvidos no processo, conforme já discutido anteriormente<sup>241,244,245,251,252</sup>. O valor de  $n$  é a inclinação da reta gerada através dos pontos experimentais no gráfico  $\log(I)$  em função de  $\log(P)$ . A regressão linear foi obtida utilizando o *software Origin 8.6*.



**Figura 78** - Gráfico do  $\log(I)$  em função do  $\log(P)$  para a amostra de  $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  para as emissões nas regiões do vermelho, verde e azul indicados por pontos das respectivas cores.

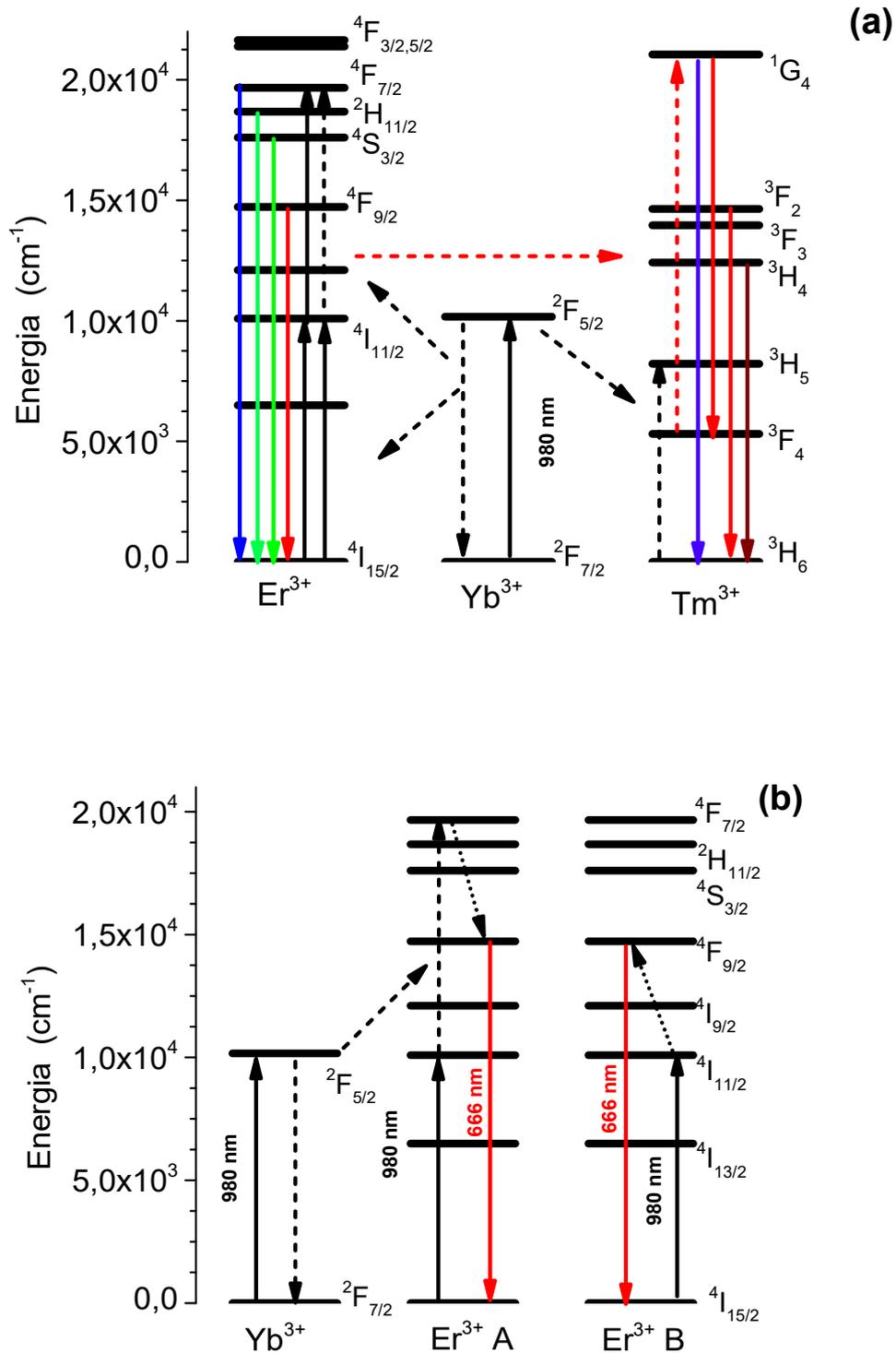
Conforme pode ser observado na Figura 78, as inclinações das retas foram 1,40 (vermelho), 1,57 (verde) e 1,95 (azul). A partir da potência de 218,2 mW as intensidades os pontos das retas do verde e do azul se encontram, confirmando a observação do aumento mais acelerado da emissão do azul em relação ao verde. Os valores de  $n$  encontrados foram inferiores a maioria dos materiais contendo esses três lantanídeos em sua composição, para o  $\text{Tm}^{3+}$  é muito comum encontrar  $n = 3$  ou  $n = 4$  para emissões no azul  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  e  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ , por exemplo<sup>275,280,282,283</sup>. Por outro lado, Yue-Bo e colaboradores<sup>284</sup>, em estudos de luminescência por conversão ascendente de energia para amostras de  $\text{BaF}_2:\text{Tm}^{3+},\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ , encontraram valores de  $n$  para as emissões no vermelho, verde e azul de 1,54, 1,48 e 1,81 respectivamente. Eles concluíram que para todas as emissões era preciso dois fótons no infravermelho se baseando no trabalho de Yan e colaboradores<sup>285</sup> cuja investigação foi feita em  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Tm}^{3+},\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  onde encontraram valores de  $n$  entre 2,34 e 2,46 para todas as emissões estudadas.

Considerando os valores de  $n$  para a amostra de  $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  deste trabalho, e na discussão apresentada para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (item 5.1.6) é razoável propor que a emissão no azul seja explicada pelo mecanismo de  $n = 2$ , a emissão no vermelho segue o mecanismo de  $n = 1,5$  apresentada para amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , com a contribuição também do íon  $\text{Yb}^{3+}$ <sup>241,251-254</sup>. Já para a emissão no verde, o mais razoável é propor o mecanismo de absorção de dois fótons, mesmo com o valor de  $n = 1,57$ , não há reportado na literatura nenhum mecanismo que envolva relaxação cruzada entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  capaz de ser sugerido um mecanismo semelhante ao de  $n = 1,5$  para o vermelho.

As emissões no azul e no verde intrínsecas ao  $\text{Er}^{3+}$  podem ocorrer das duas formas, conforme já discutido para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 37), entretanto, para a  $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  há também a transferência de energia pelo  $\text{Yb}^{3+}$  (Figura 79a): o íon  $\text{Yb}^{3+}$  é excitado até o nível  $^2\text{F}_{5/2}$  e após sofrer uma relaxação não radiativa, transfere energia para o  $\text{Er}^{3+}$  que é excitado do estado fundamental até o  $^4\text{I}_{11/2}$  e a partir desse nível, é excitado novamente até o nível  $^4\text{F}_{7/2}$ . No nível  $^4\text{F}_{7/2}$  os elétrons podem decair até o estado fundamental originando a emissão na região do azul ou sofrer decaimento não radiativo para os níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  e a partir deles, retornam ao estado fundamental causando a emissão no verde<sup>239,241,244,245,251,252,254</sup>.

Já o mecanismo da emissão no vermelho já foi observado por Gonçalves e colaboradores<sup>252-254</sup> em diferentes matrizes contendo  $\text{Er}^{3+}$ , conforme apresentado na Figura 37c. No caso dessa amostra, o  $\text{Er}^{3+}$  é excitado até o nível  $^4\text{F}_{7/2}$ , não só através da excitação dois fótons pelo próprio íon  $\text{Er}^{3+}$ , conforme já explicado anteriormente, como também pela transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  (Figura 79b). A sequência do mecanismo já foi apresentada anteriormente para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (item 5.1.6)<sup>254</sup>.

Já o mecanismo que explica as emissões do íon  $\text{Tm}^{3+}$  envolve a transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  excitado até o nível  $^2\text{F}_{5/2}$ , promovendo a excitação  $^3\text{H}_5 \leftarrow ^3\text{H}_6$ . Na sequência, os elétrons relaxam de maneira não radiativa para o nível  $^3\text{F}_4$ , assim os elétrons são excitados até o nível  $^1\text{G}_4$  por transferência de energia oriunda do decaimento dos elétrons do nível  $^4\text{F}_{9/2}$  para o estado fundamental do  $^4\text{I}_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$  (Figura 79a, seta tracejada vermelha). Assim, os elétrons decaem originando as emissões  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  (475 nm) e  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  (650 nm) ou relaxam de maneira não radiativa para os níveis  $^3\text{F}_2$  e  $^3\text{H}_4$ , decaindo até o estado fundamental  $^3\text{H}_6$  originando as emissões em 692 e 791 respectivamente<sup>284,285</sup>.



**Figura 79** - Mecanismos de conversão ascendente de energia **(a)** Absorção em dois passos com as emissões do  $\text{Er}^{3+}$  e do  $\text{Tm}^{3+}$ , sendo que para o  $\text{Er}^{3+}$  a excitação pode acontecer através dos seus próprios níveis de energia ou por transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$ , já na excitação do  $\text{Tm}^{3+}$  há a transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . **(b)** Emissão no vermelho para  $n = 1,5$  envolvendo a relaxação cruzada de dois íons  $\text{Er}^{3+}$ , nesse caso a representação da excitação do íon  $\text{Er}^{3+}$  A é através da transferência de energia oriunda do  $\text{Yb}^{3+}$ <sup>3+252-254,284,285</sup>.

## 6. CONCLUSÕES

De acordo com o apresentado neste trabalho, foi possível produzir de maneira satisfatória pirogermanatos de lantanídeos,  $Ln_2Ge_2O_7$  puros através do método de síntese via sal fundido, sendo o NaCl o meio de fluxo, na temperatura de 900 °C e tempo de 4h, temperatura e tempo de síntese inferiores àqueles já reportadas para esse conjunto de amostras. Para esse conjunto, a caracterização estrutural através de DRX revelou que os materiais de  $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$  foram obtidos na estrutura triclinica ( $P1, \#1$ ), já os materiais onde  $Ln = Gd-Lu$ , a fase estrutural observada foi a tetragonal ( $P4_12_12, \#92$ ). A morfologia foi estudada por HRTEM, através de medidas de SAED os planos cristalinos foram observados de acordo com as fichas de referência, ratificando os resultados de DRX, além disso a pureza das amostras foi ratificada por EELS e EDS.

Para complementar a análise estrutural, foi realizada uma investigação detalhada das propriedades óptico-vibracionais através da espectroscopia Raman para duas diferentes fases de  $Ln_2Ge_2O_7$  produzidos pela síntese em sal fundido. Após a otimização das condições experimentais, foi possível obter, de maneira inédita espectros Raman para toda a série de  $Ln_2Ge_2O_7$  de uma forma bastante efetiva, pois foi possível observar os 63 modos Raman previstos para a fase triclinica e 53 dos 81 modos esperados para a estrutura tetragonal. De modo geral, os resultados de espectroscopia Raman foram muito coerentes com os dados de DRX, portanto, os espectros Raman das duas fases agora podem ser utilizados para diferenciá-las do ponto de vista estrutural.

Outro estudo inédito presente neste trabalho foi a investigação através da DRS, onde foi possível identificar os valores de *band gap* para as duas fases cristalinas obtidas, confirmando que o *band gap* dos compostos triclinicos é, de maneira geral, menor que o dos compostos tetragonais, o valor médio de *band gap* para esse conjunto foi de 5,80 eV. Além disso, foi possível observar com bastante clareza as transições intraconfiguracionais para cada um dos íons lantanídeos estudados. As bandas nos espectros de DRS foram identificadas em posições semelhantes às referências contendo os mesmos lantanídeos em diversas matrizes. Esses resultados foram muito importantes para a investigação preliminar das propriedades luminescentes desses compostos.

Através das medidas de fotoluminescência, foram observadas diversas possibilidades de emissão dos íons lantanídeos e, a depender das condições, pode-se observar emissão no azul da matriz de pirogermanato, indicando uma promissora aplicação desses materiais como

emissores. Os resultados de emissão foram bastante satisfatórios, sendo observadas emissões desde o visível até o infravermelho causadas por diferentes mecanismos como *downshifting* e ascendente de energia. Entre as amostras analisadas, o  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  se destacou por emitir diferentes cores com a variação da excitação pelos dois métodos citados anteriormente. A capacidade da matriz pirogermanato em emitir no azul, somada às inúmeras possibilidades de emissão dos lantanídeos possibilitam opções não só para aprofundamento da investigação das propriedades ópticas como também para o desenvolvimento de soluções sólidas de pirogermanatos contendo dois ou mais lantanídeos em sua estrutura.

Em termos das propriedades magnéticas, para alguns compostos tetragonais da série de  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foi possível identificar características similares aos polimorfos cúbicos, cuja síntese envolve condições mais elevadas de pressão e temperatura. O  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foi o único composto que apresentou um pico na susceptibilidade *dc* em aproximadamente 2,5 K sob um campo aplicado relativamente fraco. Além disso, a amostra de  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  apresentou uma transição do estado paramagnético (PM) para um estado antiferromagnético (AFM) ordenado de longo alcance em temperatura muito baixa.

A investigação dos materiais de  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  produzidos por sal fundido foi finalizada com o estudo térmico na fronteira entre as fases cristalinas obtidas:  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Foi possível observar, através da investigação por DSC, que após os processos de aquecimento e resfriamento das amostras não houve quaisquer vestígios de uma transformação polimórfica na faixa de -60 a 500 °C. Esse fato confirma a estabilidade térmica dos dois materiais na temperatura estudada. Como os dois materiais não possuem centros simétricos, a ausência de picos endotérmicos nessa faixa de temperatura sugere que as características ferroelétricas permanecem estáveis.

Os  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  também foram obtidos de maneira satisfatória através da síntese no estado sólido. Entretanto, as mesmas fases obtidas em 900 °C pelo método de síntese em sal fundido, só foram obtidas pelo método convencional a partir de 1100 °C no mesmo tempo de síntese. Particularmente para a amostra de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foi observado uma transformação polimórfica, em 1100 °C obteve-se a fase tetragonal ( $P4_12_12$ ) e a partir de 1200 °C se observou o surgimento da fase triclínica ( $PI$ ). A partir de 1240 °C foi possível obter materiais puros de estrutura triclínica. Os polimorfos foram caracterizados por DRX, Raman e DRS e os resultados apresentaram ótima concordância entre si. Comprovando que a estrutura cristalina tem influência nas propriedades ópticas, com destaque para o *band gap* que variou à medida que a transformação acontecia. O polimorfo triclínico, cuja coordenação dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  é tripla (7, 8 e 9), apresentou

menor valor de *band gap* que a estrutura tetragonal, cuja coordenação do íon  $Ln^{3+}$  é única (7). Logo, a mudança da covalência da ligação proporcionada pela modificação da coordenação do lantanídeo e a consequente mudança da estrutura provocou a redução do valor de *band gap*. O polimorfismo também foi observado através do perfil de emissão de amostras de  $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$  confirmando a capacidade do íon  $Eu^{3+}$  como sonda estrutural. Esses materiais demonstraram ser interessantes emissores com tempo de vida de emissão variando entre 1,5 e 1,9 ms sendo possível observar sinal de sua emissão na região do vermelho com até 7,0 ms de *delay*.

Foram investigados também os materiais  $Eu_{2-x}Gd_xGe_2O_7$  em diversas composições variando o valor de  $x$  entre 0 e 2. Foram obtidos compostos na fase triclínica para composições de  $x \leq 1,80$  e amostras com mistura de fases em composições superiores, nas mesmas condições em que se obteve  $Eu_2Ge_2O_7$  triclínico e  $Gd_2Ge_2O_7$  tetragonal, indicando uma preferência da estrutura se manter triclínica à medida que se adiciona Eu na rede cristalina do  $Gd_2Ge_2O_7$ . Os valores de *band gap* para esses compostos foram coerentes com os resultados de XRD e Raman. Nos materiais com composições da faixa de  $0,8 \leq x \leq 1,60$  foi possível observar duas regiões lineares pelo método de Kubelka-Munk uma relacionada a CTB  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$  e a outra ao *band gap* da solução sólida. Dessa forma, foi possível concluir a dificuldade desse método na determinação de *band gap* em compostos onde a CTB encobre o decaimento linear referente ao *band gap*. Para ratificar os dados, utilizou-se o método baseado na Lei de Vegard, onde foi observada satisfatória concordância com os dados calculados pela rota desenvolvida por Kubelka-Munk. As propriedades luminescentes ajudaram na caracterização dessas soluções, sendo obtidos tempos de vida similares ao estudo do polimorfismo do  $Gd_2Ge_2O_7:Eu^{3+}$  em função da temperatura.

O último capítulo apresenta investigações preliminares das propriedades luminescentes de pirogermanatos de lantanídeos dopados com outros íons  $Ln^{3+}$ . Foram observados perfis de emissões diversificados relacionados com a composição química do material. Esses últimos resultados corroboram com a perspectiva de desenvolvimento de emissores e sensores termométricos avançados, com a possibilidade de se escolher a região de emissão. Essas análises preliminares de propriedades luminescentes indicam oportunidades para o desenvolvimento de novas composições mapeando as possíveis cores resultantes das emissões em diversos comprimentos de onda cuja matriz a partir de agora possui sua caracterização estrutural, morfológica, vibracional e óptica completa.

## PERSPECTIVAS

A partir dos satisfatórios e promissores resultados já obtidos, são propostos próximos passos para dar seguimento às investigações desse conjunto:

- ✓ Testes de síntese de alguns pirogermanatos pelo método de sais fundidos em 1100 °C, nessa temperatura o NaCl não se projeta do cadinho de síntese. Através dessa investigação, tem-se o intuito de observar se o aumento da temperatura nesse tipo de processamento é capaz de causar transformações polimórficas nas amostras.
- ✓ Investigação mais detalhada de DRS na região do infravermelho. Sabe-se que alguns dos lantanídeos possuem transições eletrônicas na região do infravermelho. Sendo assim, a investigação dessas transições em  $Ln^{3+}$  é interessante pois, assim como no visível já auxiliou os ensaios de fotoluminescência, o estudo de DRS no infravermelho pode ampliar as possibilidades de investigação da luminescência de pirogermanatos por conversão ascendente de energia.
- ✓ Medidas de Raman sob pressão para os polimorfos de  $Gd_2Ge_2O_7$ . O intuito principal desses ensaios seria para compreender mais as transformações polimórficas observadas. Essa análise visa entender o comportamento das fases polimórficas desses compostos (triclínica e tetragonal) sob altas pressões em temperatura ambiente. Tendo em vista que há uma lacuna na literatura nesse ponto de vista e a menção de uma fase H, ainda não detalhada, em altas pressões, entre a estrutura triclínica e a cúbica.
- ✓ Síntese de  $Gd_2Ge_2O_7:Ln^{3+}$ . O  $Gd^{3+}$  se mostrou um ótimo íon sensibilizador, sendo assim, o desenvolvimento de matrizes (tetragonal e triclínica) dopadas com lantanídeos é uma promissora etapa a ser realizada.
- ✓ Preparo de soluções sólidas combinando lantanídeos como Yb, Er, Tm, Nd, Pr, Ho com o intuito de explorar mais o fenômeno de conversão ascendente de energia. Explorar uma maior faixa de potência de incidência do laser de excitação para o desenvolvimento de materiais percussores no desenvolvimento de termômetros luminescentes.
- ✓ Desenvolvimento de rotas de sínteses para a produção de materiais nanométricos. Como as propriedades observadas são muito interessantes e se relacionam, o desenvolvimento de pirogermanatos em escala nanométrica podem ampliar a faixa de aplicação podendo ser ótimos candidatos na área de termômetros luminescentes em aplicações biológicas.

## REFERÊNCIAS

1. Kingery, W.D.; Bowen, H.K.; Uhlmann, D.R. **Introduction to Ceramics**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. 1032p.
2. Loehman, R.E. **Characterization of Ceramics**. Stoneham: Butterworth-Heinemann & Manning Publications Co., 1993. 295p.
3. Connelly, N.G. et al. **Nomenclature of Inorganic Chemistry**. IUPAC Recommendations 2005. IUPAC, 2005. 377p.
4. Jewell, J.M. et al. Germanate Glass Ceramic. US5486495A. Depósito: 23 dez. 1994. Concessão: 23 jan. 1996.
5. Zhang, F.X. et al. *Phys. Ver. Lett.* 100, 045503-4, **2008**.
6. Eagleman, Y.; Weber, M.; Derenzo, S. *J. Lumin.* 137, 93–97, **2013**.
7. Zinatloo-Ajabshir, S.; Morassaei, M.S.; Salavati-Niasari, M. *J Clean Prod.* 222, 103-110, **2019**.
8. Xiao, Z. et al. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 127 (11), 1-10, **2021**.
9. Yu, L. et al. *J Lumin.* 243, 118674, **2022**.
10. Erdem, M.; Cantürk, S.B., Eryürek, G. *Spectrochim. Acta. Part. A Mol. Biomol. Spectrosc.* 270, 120854, **2022**.
11. Gupta, S.K. et al. *J. Mater. Chem. C.* 4, 4988-5000, **2016**.
12. Denisova, L.T. et al. *Phys. Solid State.* 58 (7), 1300–1303, **2016**.
13. Denisova, L.T. et al. *Dokl. Phys. Chem.* 472(1), 10–12, **2017**.
14. Kaspar, T.C. et al. *Acta Materialia.* 130, 111-120, **2017**.
15. Gupta, S.K. et al. *Inorg. Chem.* 57, 11815–11830, **2018**.
16. Zuniga, J.P. et al. *ACS Omega.* 3, 7757–7770, **2018**
17. Gu, S. et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* 38, 1938–1945, **2018**.
18. Gu, S. et al. *Ceram. Int.* 44, 2048–2057, **2018**.
19. Martins, G.M. et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 482, 160-167, **2019**.
20. Martins, G.M. et al. *Ceram. Int.* 46(9), 13491-13501, **2020**.
21. Martins, G.M. et al. *Ceram. Int.* 47(11), 15202-15209, **2021**.
22. Martins, G.M. et al. *J. Lumin.* 238, 118312, **2021**.
23. Saez-Puche, R. et al. *J. Alloys Comp.* 184, 25-34, **1992**.
24. Ryumshin, V.S.; Chernyshev, V.A. *Phys Solid State.* 63(6), 797-806, **2021**.
25. Lipina, O.A. et al. *CrystEngComm.* 21(42), 6491-6502, **2019**.
26. Lipina, O.A. et al. *New J Chem.* 44(38), 16400-16411, **2020**.
27. Lipina, O.A. et al. *Dalt Trans.* 50(31), 10935-10946, **2021**.
28. Bocquillon, G.; Maugrion, J.; Loriers, L. *C. R.A.C.Sc.* 287, 5-8, **1978**.
29. Bocquillon, G.; Chateau, C.; Loriers, L. In McCarthy, G.J. et al (ed.), **The rare earth in modern science and technology**. 209-214, 1980.
30. Clark, G.M.; Morley, R. *Chem. Soc. Rev.* 5, 269-295, **1976**.
31. Spink, D.R., Schemel, J.H. *J. Nucl. Mater.* 49(1), 1-9, **1973**.
32. Brixner, L.H. *Mater. Res. Bull.* 19(2), 143-149, **1984**.
33. Zhao, F. et al. *Mater. Res. Bull.* 38(6), :931-940, **2003**.
34. Pidol, L. et al., *Phys. Rev. B.* 72(12),1-9, **2005**.
35. Trojan-Piegza, J.; Zych, E.; Kosińska, M. *Radiat. Meas.* 45(3-6), 432-434 **2010**.
36. Trojan-Piegza, J. et al.. *J. Mater. Chem. C.* 8, 7005-7011, **2020**.
37. Yang, R.Y. et al. *J. Lumin.* 132(2), 478-483, **2012**.
38. Gardner, J.S.; Gingras, M.J.P.; Greedan, J.E. *Rev. Mod. Phys.* 82(1), 53-107, **2010**.
39. Jaubert, L.D.C. et al. *Phys. Rev. Lett.* 105(8), 1-4, **2010**.
40. Zhou, H.D. et al. *Nat. Commun.* 2(1), 6-10, **2011**.
41. Briffa, A.K.R.; Mason, R.J.; Long, M.W. *Phys. Rev. B.* 84(9), 1-11, **2011**.

42. Fennell, T. *Collection SF.*, 13, 04001, **2014**.
43. Liu, B. et al., *Acta Mater.* 58(13), 4369-4377, **2010**.
44. Li, H. et al. *RSC Adv.* 5(55), 44121-44127, **2015**.
45. Yang, J. et al. *J. Alloys Compd.* 663, 834-841, **2016**.
46. Playford, H.Y. et al. *Dalt Trans.* 46(44), 15415-15423, **2017**.
47. Sanjeeva, L.D. et al. *Inorg Chem.* 57(20), 12456-12460, **2018**.
48. Demianets, L.N.; Lobachev, A.N.; Emelchenko, G.A. In: Freyhardt, H.C. (ed.), **Crystals: Growth, Properties, and Applications. 4. Organic Crystals, Germanates, Semiconductors.** 101-144, 1980.
49. Silva, R da C. **Investigações de excitações magnéticas em gelos de spin bidimensionais.** 2012. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.
50. Hallas, A.M. et al. *Phys. Rev. B.* 93(10), 1-9, **2016**.
51. Zhou, H.D. et al. *Phys. Rev. Lett.* 108(20), 2-5, **2012**.
52. Hallas, A.M. et al. *Phys. Rev. B.* 86(13), 1-5, **2012**.
53. Hallas, A.M. et al. *Phys. Rev. Lett.* 113(26), 1-6, **2014**.
54. Li, X. et al. *Phys. Rev. B.* 89(6), 1-7, **2014**.
55. Dun, Z.L. et al. *Phys. Rev. B.* 89(6), 1-7, **2014**.
56. Dun, Z.L. et al. *Phys. Rev. B.* 92(14), 1-5, **2015**.
57. Li, X. et al. *Phys. Rev. B.* 94(21), 1-9, **2016**.
58. Ke, X. et al. *Phys. Rev. B.* 78(10), 2-7, **2008**.
59. Morosan, E. et al. *Phys. Rev. B.* 77(22), 3-9, **2008**.
60. Taddei, K.M. et al. *Phys Rev Mater.* 3(1), 22-26, **2019**.
61. Bassett, H. et al. **Nomenclature of Inorganic Chemistry Definitive Rules for Nomenclature of Inorganic Chemistry.** IUPAC, 5523-5544, **1960**.
62. Avila, H.J.C. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em novos complexos tetrakis 8-hidroxiquinolina de terras raras.** 2012. Dissertação (Mestrado em Física). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2012.
63. Siqueira, K.P.F. **Processamento e investigação das propriedades estruturais e ópticas de eletrocerâmicas contendo terras raras.** 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.
64. Smolin, Y.I. *Sov. Phys. Crystallogr.* 15, 36-37, **1970**.
65. Wanklyn, B.M. *J. Mater. Sci.* 8(5), 649-653, **1973**.
66. Jouhet-Vetter, G.; Queyroux, F. *Mater. Res. Bull.* 10(9), 1201-1204, **1975**.
67. Bocquillon, G.; Padiou, J. *Mater. Res. Bull.* 15(8), 1069-1072, **1980**.
68. Jouhet-Vetter, G. et al. *J. Solid State Chem.* 45(3), 293-302, **1982**.
69. Stadnicka, K. et al. *J. Phys. Condens. Matter.* 2(22), 4795-4805, **1990**.
70. Chiragov, M.I.; Mamedov, K.S.; Kulieva, T.Z. *Sov. Phys. Crystall.* 28, 613, **1983**.
71. Geller, S.; Gaines, J.M. *Zeitschrift für Krist - New Cryst Struct.* 180(1-4), 243-247, **1987**.
72. Palinka, K.K.; Kuz'mina, N.E.; Dzhurinskii, B.F. *Zh. Neorg. Khim.* 40, 1449-1451, **1995**.
73. Becker, U.W.; Felsche, J. *J. Less-Common Met.* 128(C), 269-280, **1987**.
74. Jouhet-Vetter, G.; Queyroux, F. *J. Solid State Chem.* 73(2), 287-297, **1988**.
75. Hanuza, J. et al. *J. Raman Spectrosc.* 42(4), 782-789, **2011**.
76. Hanuza, J. et al. *J. Solid State Chem.* 191, 90-101, **2012**.
77. Fleet, M.E.; Liu, X. *J. Solid State Chem.* 178(11), 3275-3283, **2005**.
78. Juarez-Arellano, E.A. et al. *J. Solid State Chem.* 70(2), 418-423, **2003**.
79. Ye, W. et al. *J. Lumin.* 227, 117567, **2020**.
80. Ma, Y. et al. *J. Lumin.* 242, 118530, **2022**.

81. Das, K. et al. *Solid State Phys.* 11, 1745-1755, **1999**.
82. Takahashi, Y. et al. *J. Ceram. Soc. Japan.* 116(1358), 1108-1114, **2008**.
83. Gupta, S.K. et al. *RSC Adv.* 6(50), 44908-44920, **2016**.
84. Garbout, A.; Turki, T.; Férid, M. *J. Lumin.* 196, 326-336, **2018**.
85. Gupta, S.K. et al. *J. Phys. Chem. Solids.* 116, 360-366, **2018**.
86. Gupta, S.K.; Abdou, H.; Mao, Y. *Opt Mater.* 12, 110789, **2021**.
87. Gupta, S.K.; Mao, Y. *Mater. Lett.* 303:130560, **2021**.
88. Denisova, L.T. et al. *Phys. Solid State.* 60(3), 626-630, **2018**.
89. Denisova, L.T. et al. *Inorg Mater.* 54(2), 167-170, **2018**.
90. Denisova, L.T. et al. *Russ. J. Inorg. Chem.* 63(3), 361-363, **2018**.
91. Denisova, L.T. et al. *Inorg Mater.* 54(4), 361-365, **2018**.
92. Denisova, L.T. et al. *Inorg Mater.* 55(9), 952-958, **2019**.
93. Denisova, L.T. et al. *Russ. J. Inorg. Chem.* 64(9), 1161-1164, **2019**.
94. Denisova, L.T. et al. *Russ. J. Inorg. Chem.* 64(7), 886-889, **2019**.
95. Denisova, L.T. et al. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 93(3), 598-601, **2019**.
96. Denisova, L.T. et al. *Inorg Mater.* 56(1), 62-65, **2020**.
97. Sun, C.; Li, K.; Xue, D. *J. Rare Earths.* 37, 1-10, **2019**.
98. Dorenbos, P. *J Phys. Condens. Matter.* 15(49), 8417-8434, **2003**.
99. Dorenbos, P. *J Lumin.* 111(1-2), 89-104, **2005**.
100. Dorenbos, P. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2(2), R3001-R3011, **2013**.
101. Binnemans, K. *Coord. Chem. Rev.* 295, 1-45, **2015**.
102. Liu, X. et al. *Inorg Chem.* 59(17), 12348-12361, **2020**.
103. Gérard, I. et al. *J. Alloys Compd.* 207/208, 120-127, **1994**.
104. Tanner, P.A. Lanthanide Luminescence in Solids. in **Lanthanide Luminescence**. Springer. 2010, 183-233.
105. Ueda, K. et al. *J. Lumin.* 229, 117683, **2021**.
106. Gupta, S.K.; Sudarshan, K.; Kadam, R.M. *Mater Today Commun.* 27, 102277, **2021**.
107. Hehlen, M.P.; Brik, M.G.; Krämer, K.W. *J. Lumin.* 136, 221-239, **2013**.
108. Yan, B. **Photofunctional Rare Earth Hybrid Materials**. 251st ed. (Springer Series in Materials Science, ed.), Singapore: Springer, 2017, 261p.
109. Dieke, G.H.; Crosswhite, H.M.; Dunn, B. *J. Opt. Soc. Am.* 51(8), 820-827, **1961**.
110. Wegh, R.T. et al. *J. Lumin.* 87, 1002-1004, **2000**.
111. Carnall, W.T.; Fields, P.R.; Rajnak, K. *J. Chem. Phys.* 49(10), 4424-4442, **1968**.
112. Carnall, W.T.; Fields, P.R.; Rajnak, K. *J. Chem. Phys.* 49(10), 4447-4449, **1968**.
113. Judd, B.R. *Phys. Rev.* 127(3), 750-761, **1962**.
114. Ofelt, G.S. *J. Chem. Phys.* 37(3), 511-520, **1962**.
115. Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K.. Spectral intensities of f-f transitions in **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Gscheneidner Jr, K.A.; Eyring, L. (eds) 25 ed. 1998, 101-264.
116. Binnemans K. *Chem. Rev.* 109(9), 4283-4374, **2009**.
117. Malta, O.L. et al. *J. Chem. Phys. Solids.* 52(4), 587-593, **1991**.
118. Reisfeld, R.; Zigansky, E.; Gaft, M. *Mol Phys.* 102, 1319-1330, **2004**.
119. Ribeiro, S.J.L. et al. *J. Non. Cryst. Solids.* 348, 180-184, **2004**.
120. Gupta, S.K.; Mao, Y. *Prog. Mater. Sci.* 117, 100734, **2021**.
121. Zheng, B. et al. *Chem. Rev.* 122(6), 5519-5603, **2022**.
122. Zhang, Q.Y.; Huang, X.Y. *Prog. Mater. Sci.* 55(5), 353-427, **2010**.
123. Wang, F.; Liu, X. *Chem. Soc. Rev.* 38(4), 976-989, **2009**.
124. Lian, H. et al. *Energy.* 57, 270-283, **2013**.
125. Huang, X. et al. *Chem. Soc. Rev.* 42(1), 173-201, **2013**.
126. Galleani, G. **Conversão descendente de energia envolvendo íons lantanídeos. Vidros**

- emissores de luz na região de 1000 nm.** 2013. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2013.
127. Calil Jr., M.A. **Síntese e caracterização de matrizes inorgânicas baseadas em NaYF<sub>4</sub> e ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: propriedades upconversion, downconversion e luminescência persistente.** 2017. Tese (Doutorado em Química). Universidade de Brasília, Brasília, 2017.
  128. Muscelli, W.C. **Estudo e desenvolvimento de materiais fotoconversores dopados com íons terras raras para aplicações em células solares.** 2017. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2017.
  129. Hilário EG. **Síntese e estudo de partículas de LaPO<sub>4</sub>/Pr<sup>3+</sup> ou Pr<sup>3+</sup>:Gd<sup>3+</sup> com amplo espectro de emissão (UV ao IV) visando aplicações tecnológicas e biotecnológicas.** 2018. Tese (Doutorado em Química) Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.
  130. Wegh, R.T. et al. *J. Lumin.* 87, 1017-1019, **2000**.
  131. Richards, B.S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90(9), 1189-1207, **2006**.
  132. Auzel, F. *Chem. Rev.* 104(1), 139-173, **2004**.
  133. Joubert, M.F. *Opt. Mater.* 11(2-3), 181-203, **1999**.
  134. Gupta, S.K.; Mao, Y. *J. Phys. Chem. C.* 125(12), 6508-6533, **2021**.
  135. Vlášková, K.; Colman, R.H.; Klicpera, M. *Mater. Chem. Phys.* 258, 123868, **2021**.
  136. Zhang, L. et al. *Phys. B Condens. Matter.* 407(1), 68-72, **2012**.
  137. Siqueira, K.P.F. *J. Lumin.* 179, 146-153, **2016**.
  138. Qiu, X. et al. *S Chem Eng J.* 405(13), 126994, **2021**.
  139. Deyneko, D.V., et al. *J. Alloys Compd.* 887, 161340, **2021**.
  140. Stanjek, H.; Häusler, W.. *Hyperfine Interact.* 154, 107-119, **2004**.
  141. Malard, L.M. et al. *Phys. Rev. B.* 87(20), 1-5, **2013**.
  142. Winey, M. et al. *Mol Biol Cell.* 25(3), 319-323, **2014**.
  143. Su, D.. *Green Energy Environ.* 2(2), 70-83, **2017**.
  144. Vijayalakshmi, M.; Saroja, S.; Mythili, R. *Sadhana - Acad. Proc. Eng. Sci.* 8(3-4), 763-782, **2003**.
  145. Timofeeff, M.N.; Lowenstein, T.K.; Blackburn, W.H. *Chem Geol.* 164(3-4), 171-181, **2000**.
  146. Malis, T.; Cheng, S.C.; Egerton, R.F. *J. Electron. Microsc. Tech.* 8(2), 193-200, **1988**.
  147. Egerton, R.F. *Rep. Prog. Phys.* 72, 016502, **2009**.
  148. Sala, O. **Fundamentos Da Espectroscopia Raman e No Infravermelho.** São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 2ª ed. , 2008, 276p
  149. Raman, C.V.; Krishnan, K.S. *Nature.* 121(3048), 501-502, **1928**.
  150. Kauffmann, T.H.; Kokanyan, N.; Fontana, M.D. *J. Raman Spectrosc.* 50(3), 418-424, **2019**.
  151. Moraes, E.C. **Fundamentos de sensoriamento remoto.** In: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Ministério Da Ciência e Tecnologia. Cap. 1. 2002, 23p.
  152. Morales, A.E.; Mora, E.S.; Pal, U. *Rev. Mex. Física.* 53(5), 18-22, **2007**.
  153. Kubelka, P., Munk, F. *Z. Tech. Phys.* 12, 593-601, **1931**.
  154. Kortum, G.; Braun, W.; Herzog, G. *Angew. Chem. Internat. Edit.* 2(7), 333-341, **1963**.
  155. Yang, L.; Kruse, B. *J. Opt. Soc. Am. A.* 21(10), 1933-1941, **2004**.
  156. Tauc, J. *Phys. Solid State.* 15, 627-637, **1966**.
  157. Tauc, J. *Mat. Res. Bull.* 3, 37-46, **1968**.
  158. Wood, D.L.; Tauc, J. *Phys. Rev. B.* 5(8), 3144-3151, **1972**.
  159. Moura, A.P. et al. *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2(4), 465-473, **2012**.
  160. Silva, M.V. et al. *Mater. Res. Bull.* 122, 110665, **2020**.
  161. Costa, R.K.S.; Teles, S.C.; Siqueira, K.P.F. *Chem. Pap.* 75(1), 237-248, **2021**.
  162. Silva Jr., R.C. et al. *Ceram. Int.* 47(4), 5388-5398, **2021**.

163. Sasca, V.; Popa, A. *J. Appl. Phys.* 114, 133503, **2013**.
164. Neves, J.C.; Mohallem, N.D.S.; Viana, M.M. *Ceram. Int.* 46(8), 11606-11616, **2020**.
165. Salehi, Z., Zinatloo-Ajabshir, S., Salavati-Niasari, M. *J. Mol. Liq.* 222, 218-224, **2016**.
166. Zinatloo-Ajabshir, S.; Morassaei, M.S.; Salavati-Niasari, M. *Compos. B.* 167, 643-653, **2019**.
167. Salehi, Z.; Zinatloo-Ajabshir, S.; Salavati-Niasari, M. *RSC Adv.* 6(32), 26895-26901, **2016**.
168. Zinatloo-Ajabshir, S.; Salavati-Niasari, M. *J. Mol. Liq.* 243, 219-226, **2017**.
169. Zinatloo-Ajabshir, S.; Morassaei, M.S.; Salavati-Niasari, M. *J. Colloid. Interface Sci.* 497, 298-308, **2017**.
170. Morassaei, M.S.; Zinatloo-Ajabshir, S.; Salavati-Niasari, M. *Adv. Powder Technol.* 28(3), 697-705, **2017**.
171. Zinatloo-Ajabshir, S.; Salavati-Niasari, M.; Zinatloo-Ajabshir, Z. *Sep. Purif. Technol.* 177, 110-120, **2017**.
172. Zinatloo-Ajabshir, S.; Salavati-Niasari, M. *Sep. Purif. Technol.* 179, 77-85, **2017**.
173. Salehi, Z.; Zinatloo-Ajabshir, S.; Salavati-Niasari, M. *J. Rare Earths.* 35(8), 805-812, **2017**.
174. Zinatloo-Ajabshir, S. et al. *J. Energy Chem.* 26(2), 315-323, **2017**.
175. Cardoso, C.A. **Técnica de Suscetibilidade AC aplicada ao Estudo de Supercondutores do Tipo-II.** 2001. Tese (Doutorado em Física). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
176. Dalan, R.A. *Archaeol. Prospect.* 15(1), 1-31, **2008**.
177. Yu, J. et al. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 41(5), 349-359, **2020**.
178. Menczel, J.D.; Prime, R.B. **Thermal Analysis of Polymers - Fundamentals and Applications.** Wilwy, USA. v. 148, 2009, 688p.
179. Kim, W. et al. *Talanta.* 94, 348-352, **2012**.
180. Cullity, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction.** Addison-Wesley Publishing Company. 2<sup>nd</sup> ed., v. 29.; 1978.
181. Li, Y. et al. *Dalt. Trans.* 48(28), 10642-10651, **2019**.
182. Siqueira, K.P.F.; Moreira, R.L.; Dias, A. *Chem. Mater.* 22(8), 2668-2674, **2010**.
183. Siqueira, K.P.F.; Carvalho, G.B.; Dias, A. *Dalt. Trans.* 40(37), 9454-9460, **2011**.
184. Siqueira, K.P.F. et al. *Chem. Mater.* 26(22), 6351-6360, **2014**.
185. Siqueira, K.P.F. et al. *J. Phys. Chem. C.* 119(31), 17825-17835, **2015**.
186. Rousseau, D.L.; Bauman, R.P.; Porto, S.P.S. *J. Raman Spectrosc.* 10, 253-290, **1981**.
187. Pekgözlü I. *Optik.* 127(8), 4114-4117, **2016**.
188. Hartley, P. et al. *J. Phys. Chem. C.* 125(11), 6387-6400, **2021**.
189. Landi, S. et al. *Solid State Commun.* 341, 1-7, **2022**.
190. Shukla, M. et al. *J. Phys. Condens. Matter.* 32, 115501, **2020**.
191. Solomon, S. et al. *J. Electron Mater.* 44(1), 28-37, **2015**.
192. Nashim, A.; Parida, K.M. *Chem. Eng. J.* 215-216, 608-615, **2013**.
193. Zhang, W. et al. *J. Alloys Compd.* 704, 26-31, **2017**.
194. Blasse, G. *J. Solid State Chem.* 4(1), 52-54, **1972**.
195. Blasse, G. *Int. Rev. Phys. Chem.* 11(1), 71-100, **1992**.
196. Chhillar, P. et al. *Mater Chem Phys.* 277, 125542, **2021**.
197. Lei, R. et al. *J. Lumin.* 205, 440-445, **2019**.
198. Das, K. et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 189(3), 310-320, **1998**.
199. Stewart, G.A.; Cadogan, J.M.; Edge, A.V.J. *J. Phys. Condens. Matter.* 4(7), 1849-1858, **1992**.
200. Cadogan, J.M. et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 265(2), 199-203, **2003**.
201. Gruber, J.B. et al. *Phys Rev B.* 41(12), 7999-8012, **1990**.

202. Velchuri, R. et al. *J. Rare Earths*. 33(8), 837-845, **2015**.
203. Ramakrishna, P.V.; Pammi, S.V.N.; Samatha, K. *Solid State Commun.* 155, 21-24, **2013**.
204. Ma, Y.H. et al. *Ceram. Int.* 42, 14749-14753, **2016**.
205. Ma, R.; Li, Z.; Liu, F. *Ceram. Int.* 45, 16130-16137, **2019**.
206. Selvaraju, K.; Marimuthu, K. *J. Alloys Compd.* 553, 273-281, **2013**.
207. Binnemans, K.; Görrler-Walrand, C. *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* 92(13), 2487-2493, **1996**.
208. Binnemans, K.; Görrler-Walrand, C. *J. Phys. Condens. Matter.* 9, 1637-1648, **1997**.
209. Li, X. et al. *Opt Mater* 110, 110526, **2020**.
210. Garbout, A.; Kallel- Kchaou, N.; Férid, M. *J. Lumin.* 169, 359-366, **2016**.
211. Mrázek, J. et al. *J. Alloys Compd.* 645, 57-63, **2015**.
212. Berdowski, P.A.M.; Blasse, G. *J. Solid State Chem.* 62(3), 317-327, **1986**.
213. Blasse, G.; Van Keulen, J. *Chem. Phys. Lett.* 124(6), 5-8, **1986**.
214. Borges, A.S. et al. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 117, 718-727, **2014**.
215. Scarpari, S.L.; Stucchi, E.B. *J. Alloys Compd.* 323-324, 740-742, **2001**.
216. Berdowski, P.A.M.; Blasse, G. *J. Solid State Chem.* 63(1), 86-88, **1986**.
217. Wegh, R. et al. *Phys. Rev. B.* 56(21), 13841-13848, **1997**.
218. Gao, G. et al. *Sci Rep.* 5, 1-6, **2015**.
219. Kavitha, V.S. et al. *J. Alloys Compd.* 788, 429-445, **2019**.
220. Vishwnath, V. et al. *Invertis. J. Sci. Technol.* 9(2), 67-71, **2016**.
221. Wardzyńska, M.; Wanklyn, B.M. *Phys. Status Solidi.* 40(2), 663-668, **1977**.
222. Malinowski, M. et al. *J. Alloys Compd.* 300, 389-394, **2000**.
223. Macalik, L. et al. *Opt. Mater.* 31(6), 790-794, **2009**.
224. Preda, E. et al. *Phys. Scr.* 79, 035304, **2009**.
225. Yaeger, I.; Shuker, R.; Wanklyn, B.M. *Phys. Status Solidi.* 104(2), 621-625, **1981**.
226. Bian, X. et al. *Mater. Res. Bull.* 110, 102-106, **2019**.
227. OSRAM Sylvania. **ColorCalculator User Guide**. 2019, 69p.
228. Thulasiramudu, A.; Buddhudu, S. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 67(3-4), 802-807, **2007**.
229. Ouertani, G. et al. *J. Alloys Compd.* 885, 161178, **2021**.
230. Chen, S. et al. *J. Lumin.* 237, 118148, **2021**.
231. Wan, J. et al. *J. Alloys Compd.* 496(1-2), 331-334, **2010**.
232. Xu, W. et al. *Sensors Actuators, B Chem.* 188, 1096-1100, **2013**.
233. Boyer, J.C. et al. *J. Lumin.* 106(3-4), 263-268, **2004**.
234. Mariselvam, K.; Liu, J. *J. Solid State Chem.* 293, 121793, **2021**.
235. Lu, D.Y.; Guan, D.X. *Sci. Rep.* 7(1), 1-8, **2017**.
236. Osiac, E.; Sokólska, I.; Kück, S. *J. Alloys Compd.* 323-324, 283-287, **2001**.
237. Moran, D.M. et al. *J. Alloys Compd.* 180(1-2), 171-175, **1992**.
238. Pujol, M.C. et al. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 68(2), 187-197, **1999**.
239. Silva, D.L.; Pugina, R.S.; Caiut, J.M.A. *J. Lumin.* 243, 118639, **2022**.
240. Langlet, M. et al. *Opt. Mater.* 16(4), 463-473, **2001**.
241. Xu, H. et al. *J. Alloys Compd.* 897, 162963, **2022**.
242. Liang, L. et al. *J. Alloys Compd.* 368(1-2), 94-100, **2004**.
243. Wegh, R.T. et al. *Mol Phys.* 101(7), 1047-1056, **2003**.
244. Caixeta, F.J. et al. *J. Phys. Chem. C.* 124(37), 19892-19903, **2020**.
245. Borges, F.H. et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 102(21), 1-15, **2021**.
246. Maurya, S.K. et al. *J. Alloys Compd.* 865, 158737, **2021**.
247. Xie, T. et al. *J. Alloys Compd.* 905, 164226, **2022**.
248. Sarakovskis, A. et al. *Opt. Mater.* 39, 90-96, **2015**.

249. Voiculescu, A.M. et al. *J. Lumin.* 242, 118602, **2022**.
250. Lou, Z.; Hao, J. *Thin Solid Films.* 450(2), 334-340, **2004**.
251. Pollnau M. et al. *Phys. Rev. B.* 61(5), 3337-3346, **2000**.
252. Caixeta, F.J.; Aquino, F.T.; Gonçalves, R.R. *J. Lumin.* 188, 295-300, **2017**.
253. Gonçalves, R.R. et al. *J. Non. Cryst. Solids.* 322(1-3), 306-310, **2003**.
254. Aquino, F.T. et al. *J. Lumin.* 170, 431-443, **2016**.
255. Smolin, Y.I.; Shepelev, Y.F.; Butikova, I.K. *Kristallografiya.* 16, 911-917, **1971**.
256. Rada, S.; Culea, E. *Mol. Phys.* 108(14), 1877-1886, **2010**.
257. Borges, F.H. et al. *RSC Adv.* 10(29), 16917-16927, **2020**.
258. Dejneka, M.; Snitzer, E.; Riman, R.E. *J. Lumin.* 65(5), 227-245, **1995**.
259. Gonçalves, R.R. et al. *J. Nanosci Nanotechnol.* 11(3), 2433-2439, **2011**.
260. Duverger, C. et al. *Philos. Mag. B.* 77(2), 363-372, **1998**.
261. Gray, M.B.; McClure, E.T.; Woodward, P.M. *J. Mater. Chem. C.* 7(31), 9686-9689, **2019**.
262. Mikkelsen Jr., J.C.; Boyce, J.B. *Phys. Rev. Lett.* 49(19), 1412-1415, **1982**.
263. Jobst, B. et al. *Appl. Phys. Lett.* 69(1), 97-99, **1996**.
264. Liou, B.T.; Yen, S.H.; Kuo, Y.K. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 81(3), 651-655, **2005**.
265. Charifi, Z.; Baaziz, H.; Bouarissa, N. *Int. J. Mod. Phys. B.* 18(1), 137-142, **2004**.
266. Charifi, Z. et al. *J. Phys. Condens. Matter.* 17(44), 7077-7088, **2005**.
267. Abdiche, A. et al. *Acta. Phys. Pol. A.* 117(6), 921-927, **2010**.
268. Yamini, S.A.; Patterson, V.; Santos, R. *ACS Omega.* 2, 3417-3423, **2017**.
269. Kahouadji, B. et al. *J. Lumin.* 241, 118499, **2022**.
270. Peixoto, J.C. et al. *J. Lumin.* 238, 118284, **2021**.
271. McCamy, C.S. *Color Res. Appl.* 17(2), 142-144, **1992**.
272. Li, Q. et al. *Spectrochim. Acta. - Part. A Mol. Biomol. Spectrosc.* 228, 117755, **2020**.
273. Pathak, N.; Mukherjee, S.; Ali, K. *Opt. Mater.* 124, 112062, **2022**.
274. Alves, L.L.S. et al. *J. Lumin.* 222, 117109, **2020**.
275. Mita, Y. *J. Appl Phys.* 74(7), 4703-4709, **1993**.
276. Yang, J. et al. *Chem. - A Eur. J.* 15(18), 4649-4655, **2009**.
277. Kedar, S. et al. *J. Lumin.* 228, 117654, **2020**.
278. Li, J. et al. *Nanomaterials.* 11(10), 2660, **2021**.
279. Zhou, H. et al. *J. Lumin.* 229, 117656, **2021**.
280. Li, K. et al. *Opt Mater.* 125, 112053, **2022**.
281. Erdem, M. et al. *Dalt. Trans.* 48(19), 6464-6472, **2019**.
282. Yang, H.M. et al. *J. Alloys Compd.* 488(1), 331-333, **2009**.
283. Pugina, R.S.; Caiut, J.M.A. *Mater. Lett.* 314, 3-6, **2022**.
284. Hu, Y.B. et al. *Chin. Phys. B.* 23(2), 024205, **2014**.
285. Yan, D. et al. *J. Mater. Chem.* 22(35), 18558-18563, **2012**.

## ANEXOS

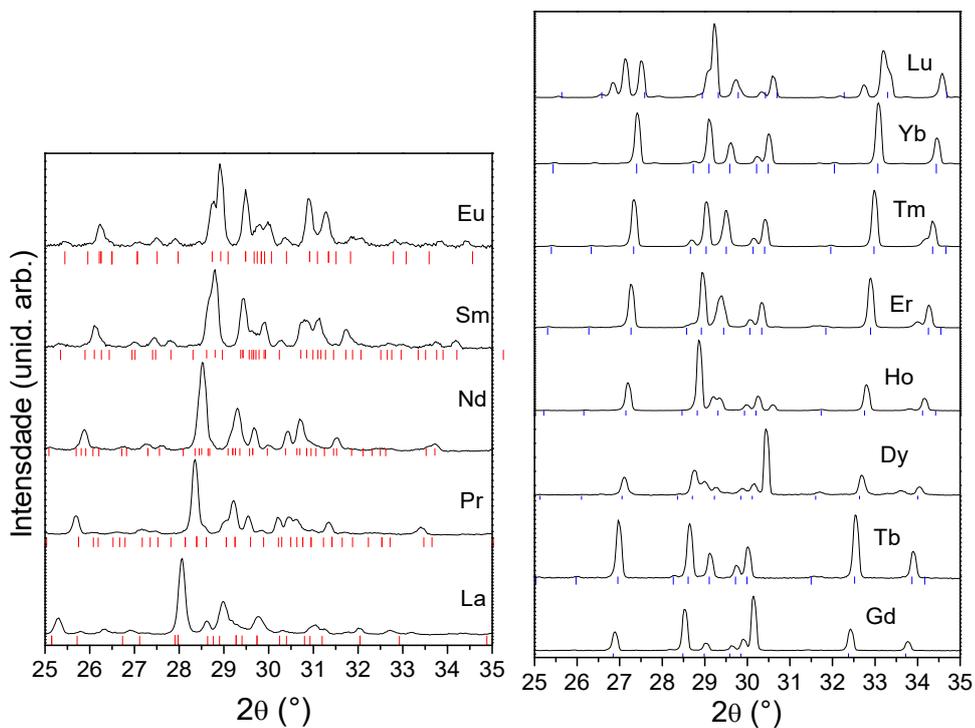
### Artigos publicados

Os artigos relacionados à presente tese estão listados a seguir em ordem cronológica de publicação com o respectivo link para acesso virtual:

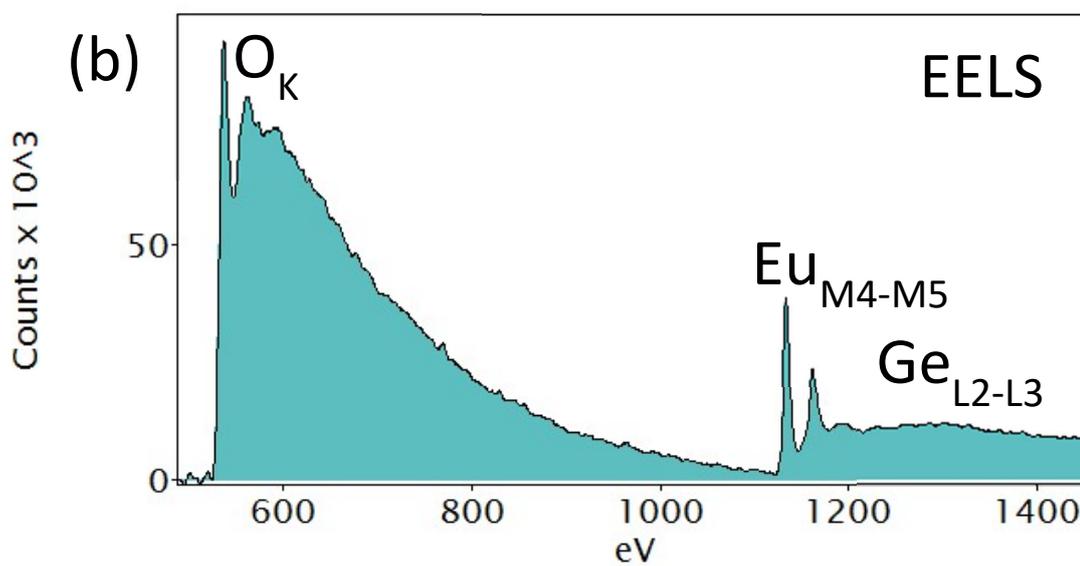
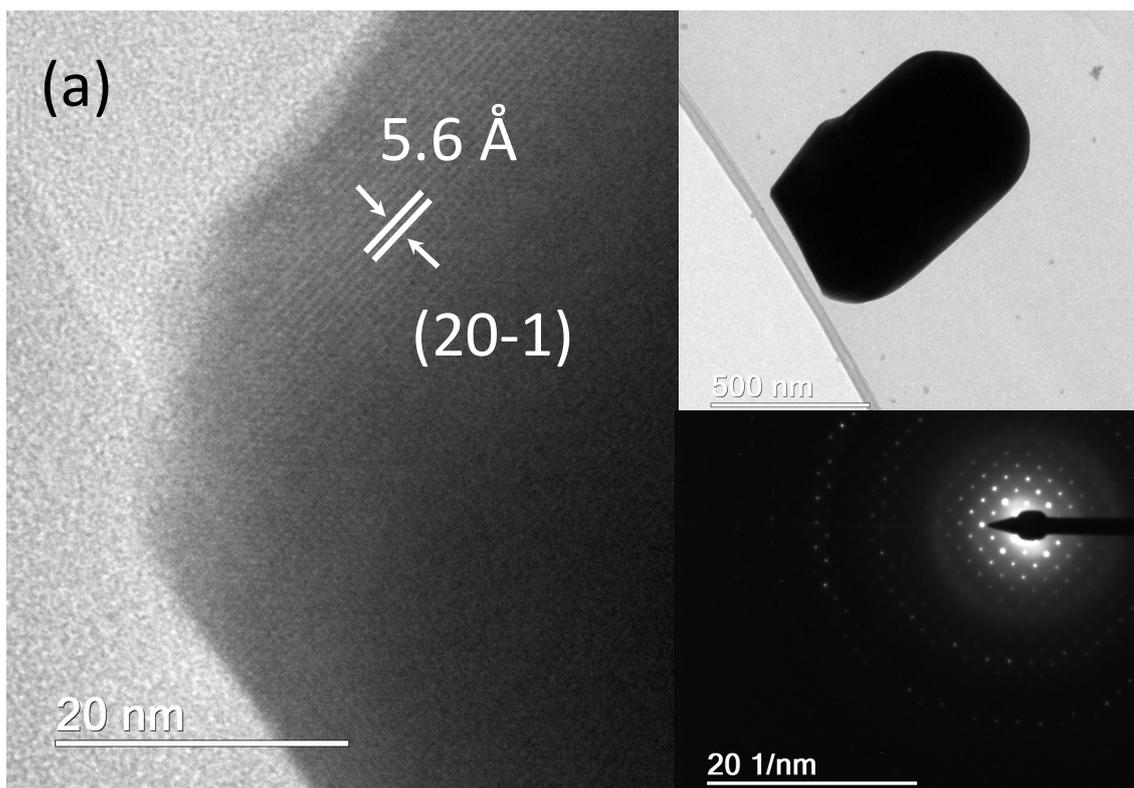
1. “*Structural, optical-vibration and magnetic properties of tetragonal lanthanide pyrogermanates obtained by molten-salt synthesis*”. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.03.065>.
2. “*New insights on the structural and optical-vibration properties of noncentrosymmetric lanthanides pyrogermanates*”. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.133>.
3. “*Polymorphism in Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics: Structural, vibrational, and optical features*”. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.082>.
4. “*New insight on the use of diffuse reflectance spectroscopy for the optical characterization of Ln<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = lanthanides) pyrogermanates*”. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118312>.

## Material complementar

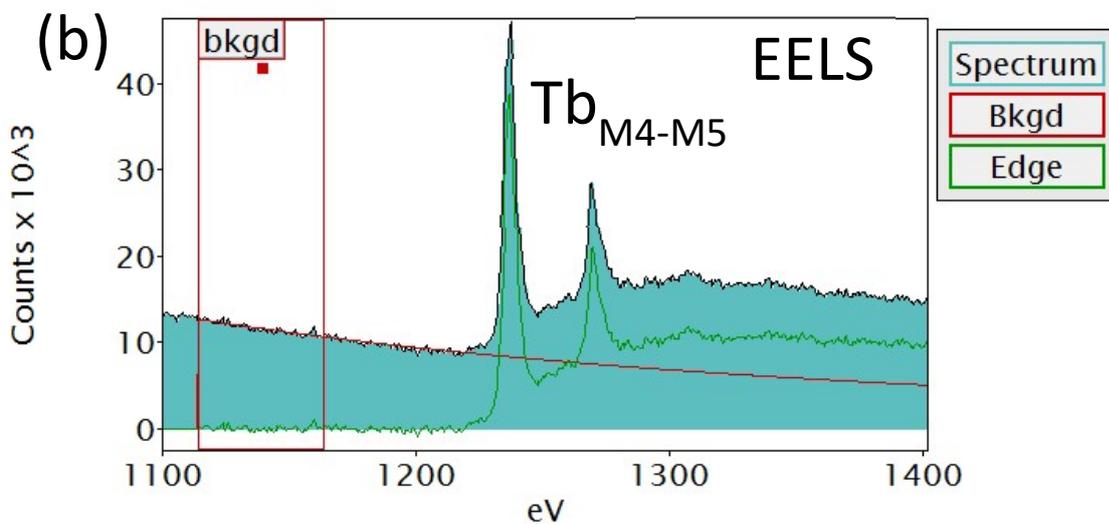
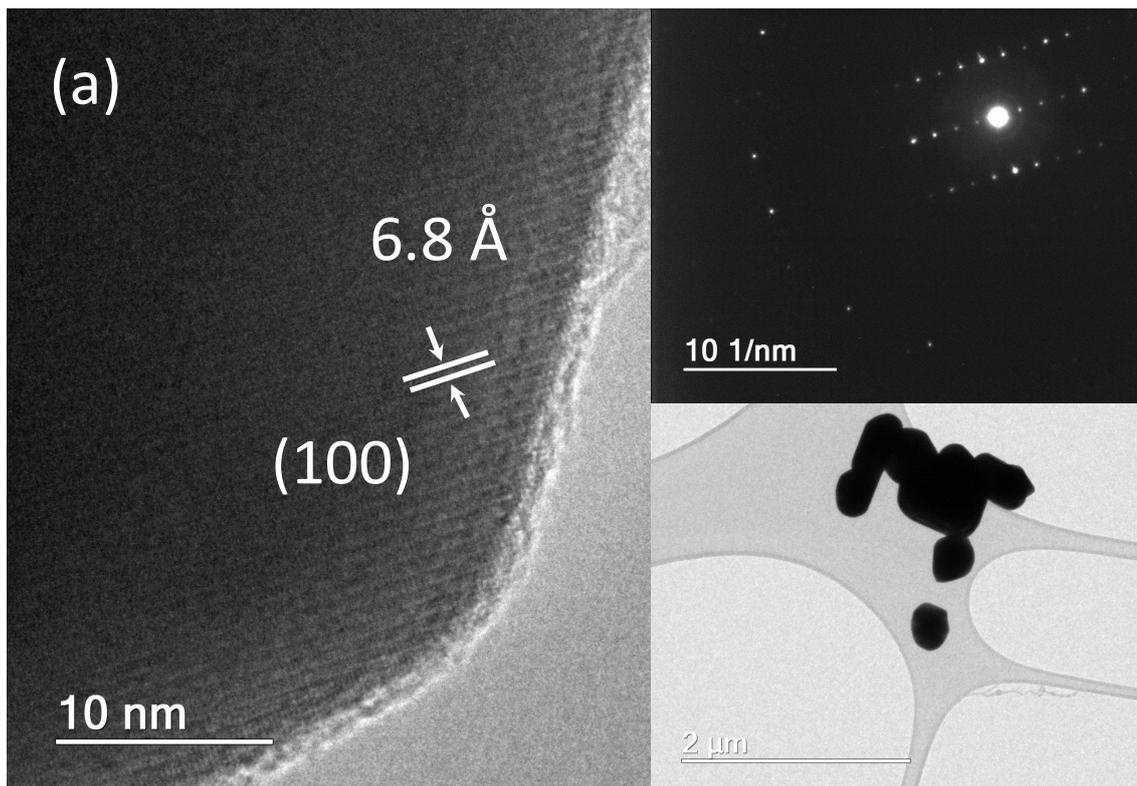
Neste tópico estão as Figuras e Tabelas complementares para auxiliar no entendimento dos resultados discutidos anteriormente.



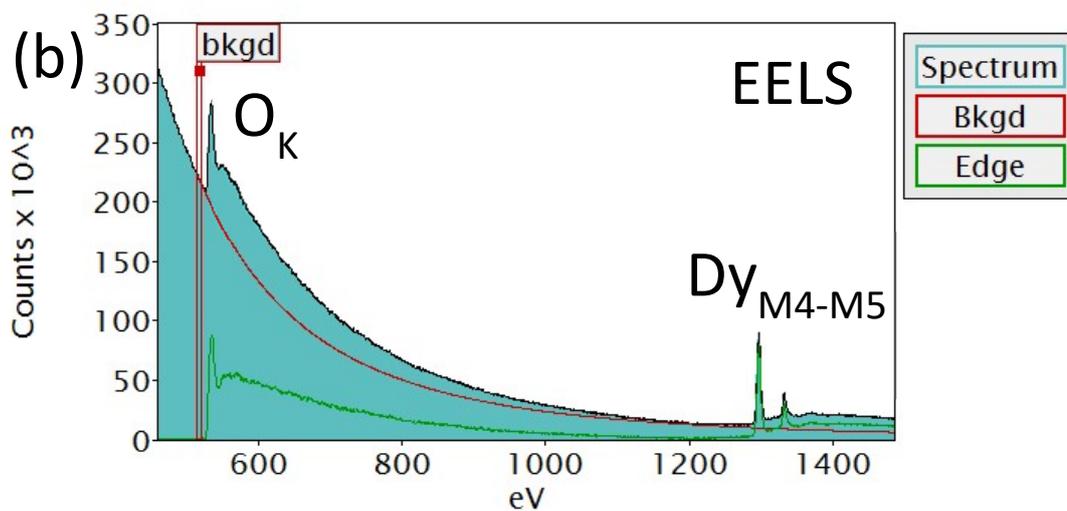
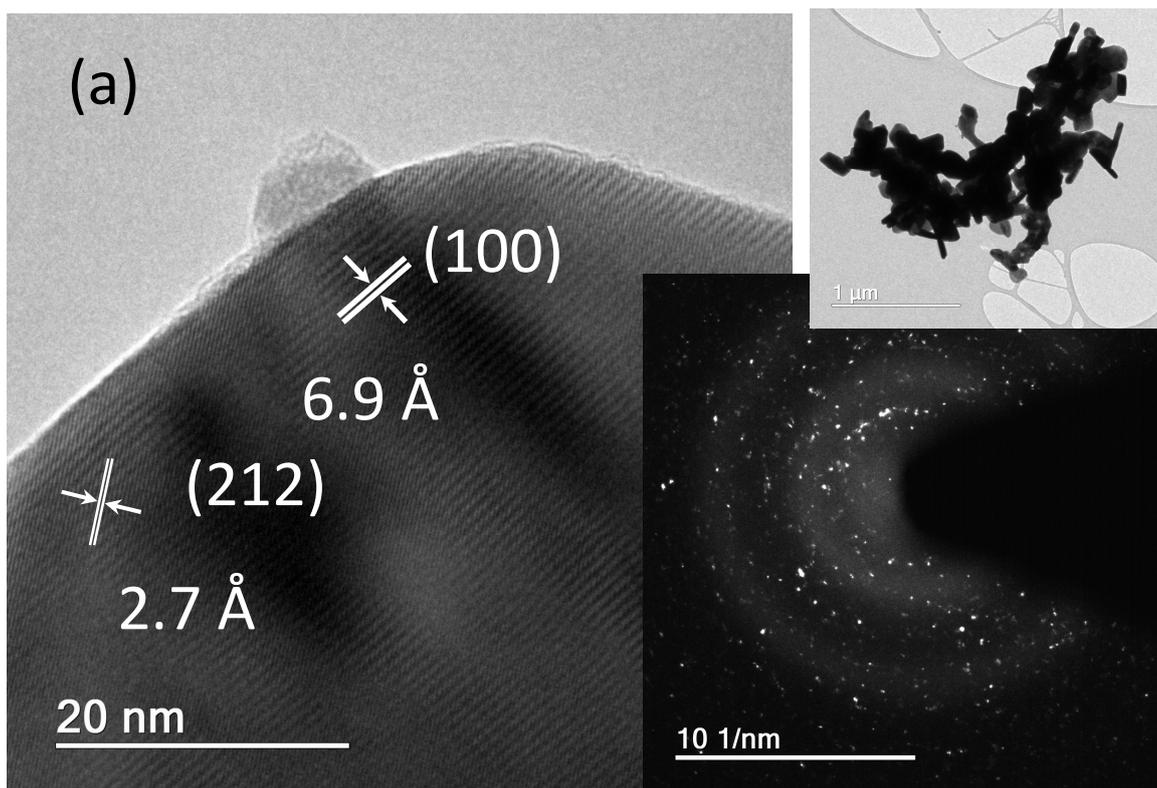
**Figura A1** - Padrões de DRX em temperatura ambiente para as amostras produzidos via síntese em sal fundido no intervalo de 25 a 35°  $2\theta$  acompanhados dos dados das respectivas fichas de referências representadas por barras vermelhas (triclinicas) e azuis (tetragonais).



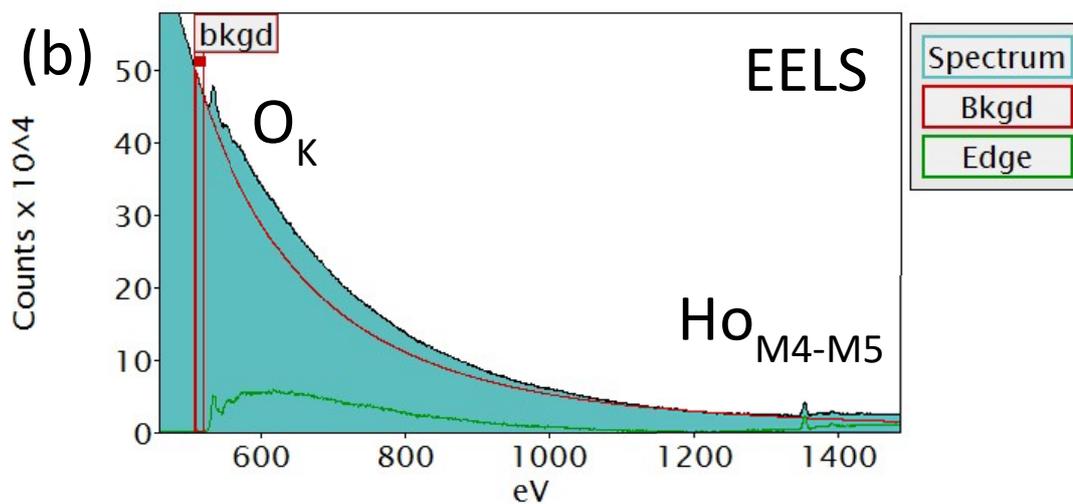
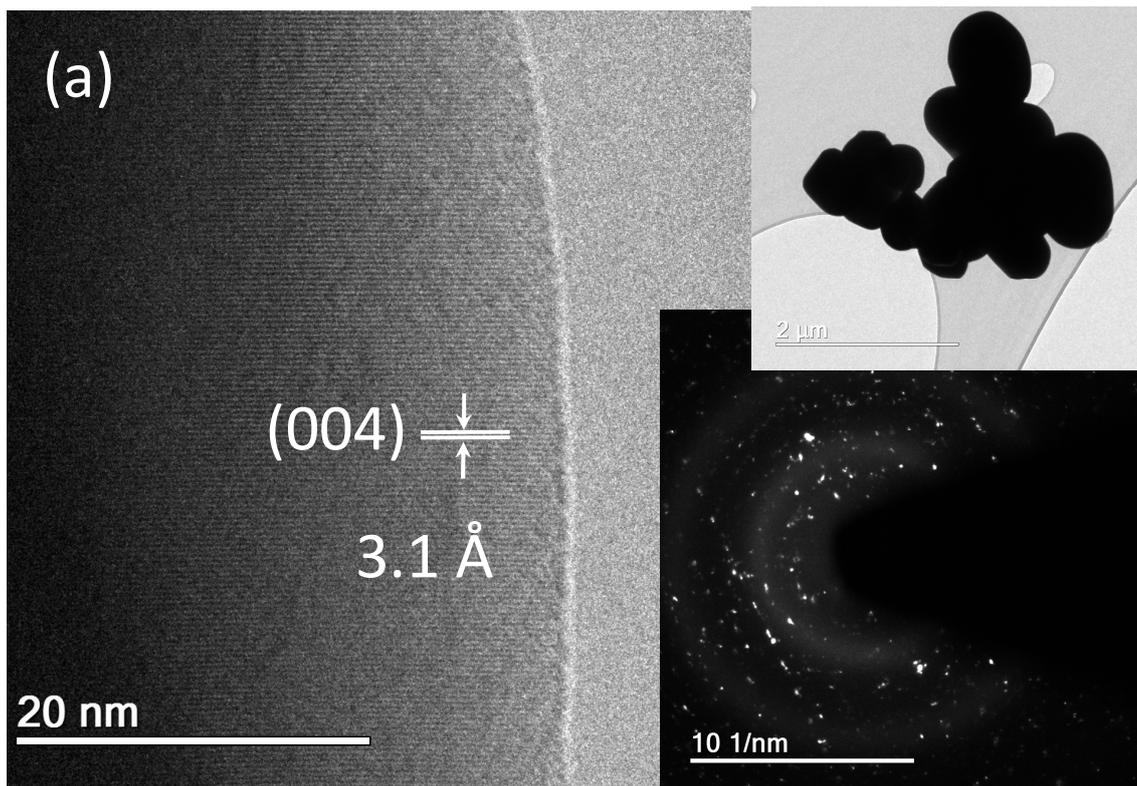
**Figura A2 - (a)** Imagens de MET/HRTEM e padrões de SAED para a amostra de  $Eu_2Ge_2O_7$  **(b)** Espectro de EELS com a clara identificação das energias eletrônicas para todos os íons presentes na estrutura.



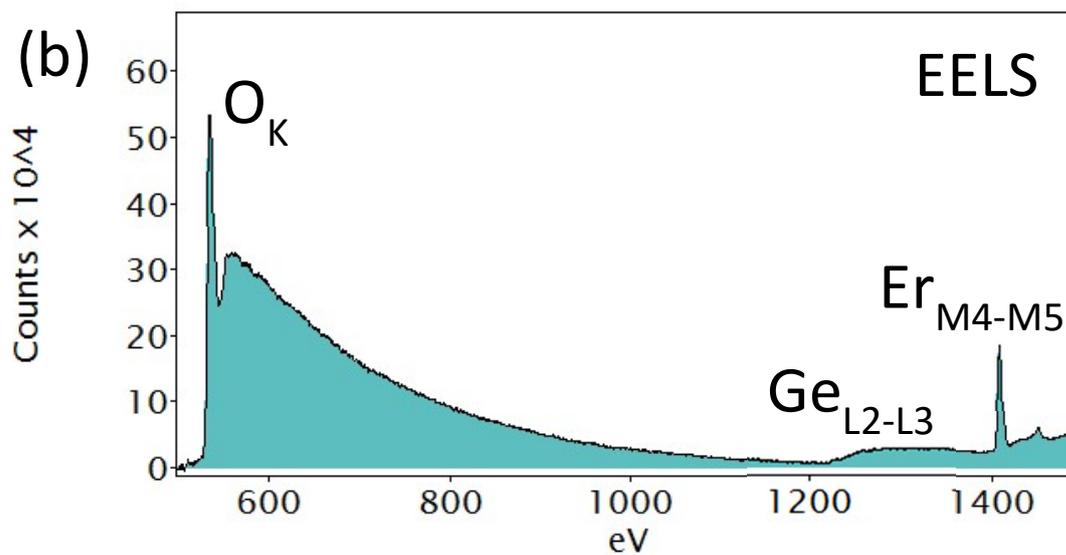
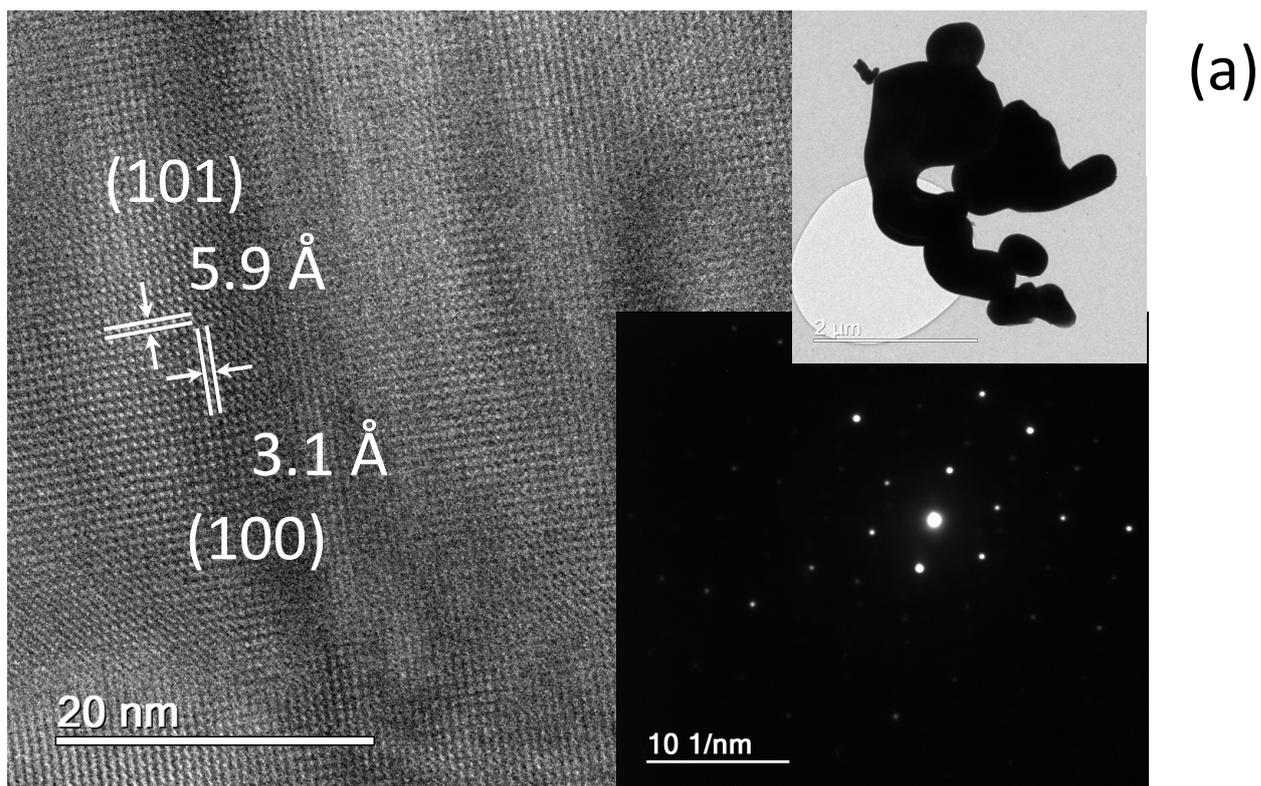
**Figura A3 - (a)** Imagens de MET/HRTEM e padrão SAED para a amostra de  $Tb_2Ge_2O_7$  **(b)** espectros de EELS para essa amostra, onde as energias eletrônicas de todos os íons presentes na estrutura foram identificadas.



**Figura A4 - (a)** Imagens de MET/HRTEM e padrão SAED para a amostra de  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Em destaque na parte superior é mostrado a imagem em baixa magnificação revelando suas características morfológicas. A imagem de HRTEM revelam as distâncias interplanares relacionadas aos planos (100) e (212) do grupo espacial  $P4_12_12$  **(b)** espectro de EELS para essa amostra, onde as energias eletrônicas de todos os íons presentes na estrutura foram identificadas.



**Figura A5 - (a)** Imagens de MET/HRTEM e padrão SAED para a amostra de  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Em destaque na parte superior é exibida sua característica morfológica obtida através de imagem em baixa magnificação. A imagem de HRTEM revelam distâncias interplanares de 3,1 Å relacionadas ao plano (004) do grupo espacial  $P4_12_12$  **(b)** espectro de EELS para essa amostra, onde as energias eletrônicas de todos os íons presentes na estrutura foram identificadas.



**Figura A6 - (a)** Imagens de MET/HRTEM e padrão SAED para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Em destaque na parte superior é exibida sua característica morfológica obtida através de imagem em baixa magnificação. A imagem de HRTEM revelam distâncias interplanares relacionadas aos planos (101) e (100) do grupo espacial  $P4_12_12$  **(b)** espectro de EELS para essa amostra, onde as energias eletrônicas de todos os íons presentes na estrutura foram identificadas.

**Tabela A1** – Modos Raman observados nas amostras de  $Ln_2Ge_2O_7$  triclinicas. Números de onda ( $N$ ) referentes a cada  $Ln$  estão em  $cm^{-1}$ . A última coluna exibe a diferença relativa:  $(N_{Eu}-N_{La})/N_{La}$  ou  $\Delta N/N$ .

#	La	Pr	Nd	Sm	Eu	$\Delta N/N$
1	46,7	46,2	44,3	43,8	41,4	-11,3
2		48,7		46,7	44,3	
3	52,1	52,1	50,8		48,7	-6,6
4	55,1	54,1		55,1	55,2	0,2
5	62,9	61,0	58,0	60,0	60,9	-3,2
6	64,4	63,9	62,4	64,9	63,8	-0,9
7		69,3	68,9	66,9	65,3	
8	74,7	72,3	72,5	72,3	69,6	-6,9
9	83,6	81,1	78,2	76,7	74,6	-10,8
10	87,0	85,5	84,7	83,1	78,2	-10,1
11	94,4	92,4	90,5	89,0	88,4	-6,3
12	99,8	99,8	97,0	99,8	97,7	-2,1
13	101,3	102,7	102,1	101,8	102,1	0,8
14	110,1	110,1	108,6	111,6	110,0	-0,1
15	114,5	115,5	117,2		117,2	2,3
16	118,5	119,0		119,0		
17	130,7	127,3	126,6	125,3	123,7	-5,4
18	134,7	134,7	130,9	133,7	133,1	-1,2
19	148,4	147,0	146,8		145,3	-2,1
20		151,4		151,4	151,1	
21	156,8	163,2	162,0	165,6	163,4	4,2
22	167,1	167,1		169,6	167,7	0,3
23	174,0	174,5	175,7	181,4	181,4	4,3
24	182,4	182,8	182,9	186,8	185,8	1,9
25	185,3	186,8	189,4	194,1	195,1	5,3

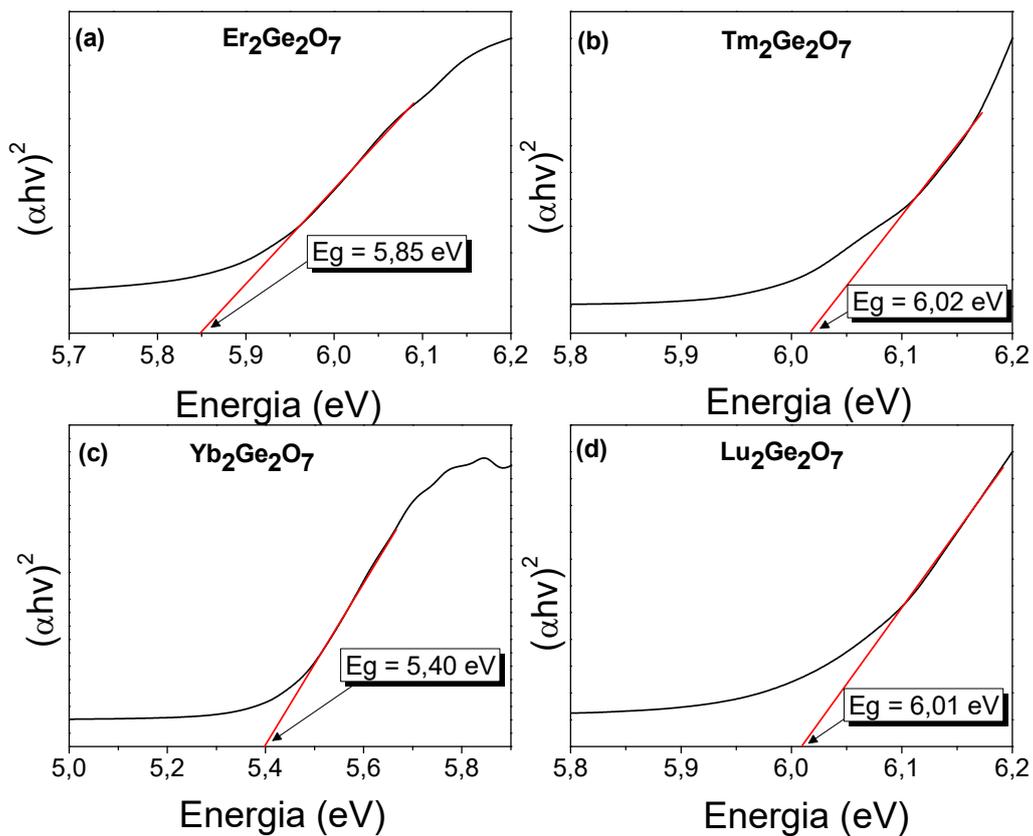
#	La	Pr	Nd	Sm	Eu	$\Delta N/N$
26	193,7	195,1	198,8	201,5		
27	206,9	203,4	204,5	203,5	203,1	-1,8
28	213,3	214,3	214,6	218,2	219,7	3,0
29	223,1	222,2	224,7		228,4	2,4
30	231,5	232,0	232,0		234,8	1,4
31	239,4	238,9	239,9	244,8	244,9	2,3
32	256,6	265,4	265,9	271,3	268,8	4,8
33	271,3	272,3		275,2	275,3	1,5
34	287,5	289,0	290,4	296,4	294,0	2,3
35	291,0	291,9	295,5		299,1	2,8
36	304,2	302,3	306,3	316,5	314,9	3,5
37	325,4	331,8	333,7	339,6	338,0	3,9
38	344,5	342,5	340,2	346,0	345,3	0,2
39	358,8	366,6	369,1	375,0	374,8	4,5
40	377,9	386,8	387,8	395,6	394,3	4,3
41	395,2	397,1	401,5	407,9	408,8	3,4
42	406,0	412,8	416,0	425,6	425,4	4,8
43	414,3	419,2		428,1	434,0	4,8
44	433,5	442,3	444,1	444,8	444,8	2,6
45	451,7	454,6	455,7	464,0	464,3	2,8
46	469,9	482,6	491,0	503,8	504,7	7,4
47	506,7	514,1	512,0	516,0	516,3	1,9
48	529,8	528,8	533,6	542,6	545,9	3,0
49	583,9	588,3	588,5	592,2	591,3	1,3
50		647,8	649,8	655,6	654,8	
51	679,2	681,2	681,5		688,8	1,4
52	711,2	704,8	703,9		698,9	-1,7
53		720,0	717,6		711,9	

#	La	Pr	Nd	Sm	Eu	$\Delta N/N$
54	730,3	732,3	730,6	733,3	731,3	0,1
55	744,6	749,5	750,8	757,4	757,3	1,7
56	761,8	764,7	765,3	769,6	768,1	0,8
57	774,6	780,4	782,6	785,9	786,2	1,5
58	787,8	788,3	789,1	795,2	792,7	0,6
59	797,6	802,1	803,5	807,5	804,9	0,9
60	809,4	809,9	809,3	815,3	814,3	0,6
61	815,3	824,7	826,6	834,0	833,8	2,3
62	843,8	845,3	843,9	847,3	844,6	0,1
63	848,8	851,7	851,9	860,1	856,9	1,0

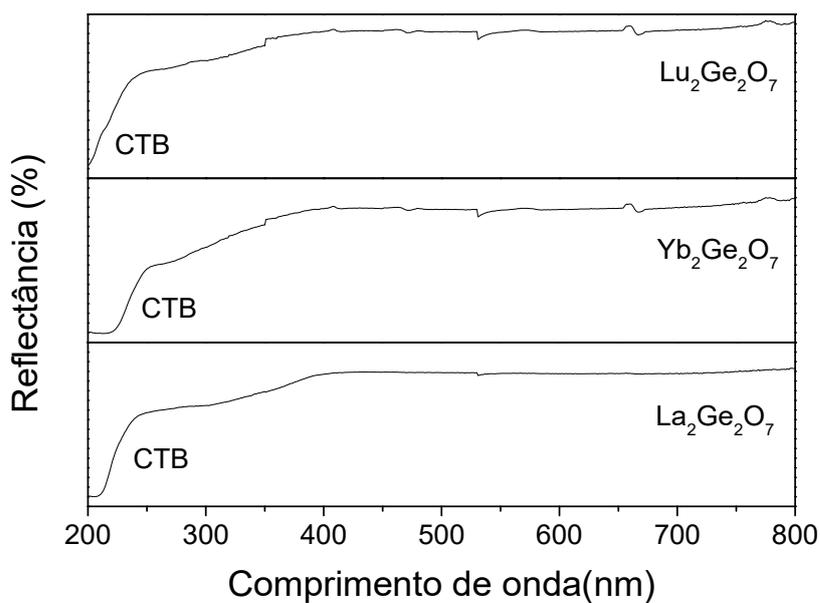
**Tabela A2** - Modos Raman observados nas amostras de  $Ln_2Ge_2O_7$  tetragonais. Números de onda ( $N$ ) referentes a cada  $Ln$  estão em  $cm^{-1}$ . A última coluna exibe a diferença relativa:  $(N_{Lu}-N_{Gd})/N_{Gd}$  ou  $\Delta N/N$ .

#	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Delta N/N$
1		51,6	51,5	51,5	51,5	51,6	51,6	51,6	
2		55,2	55,1	55,2	55,2	55,3	55,2	55,3	
3	57,4	59,8	59,8	59,5	59,5	59,6	59,5	59,6	3,8
4	61,5	63,5	64,5	65,3	65,5	65,3	65,7	66,5	8,1
5	69,3	71,2	71,2	71,5	71,4	71,5	71,5	71,4	3,0
6	72,2	75,1	75,1	75,1	75,2	75,1	75,2	75,1	4,0
7	74,4	76,9	77,3	78,0	78,4	78,7	79,1	79,8	7,3
8	81,4	83,1	83,1	83,1	83,2	83,1	83,1	83,1	2,1
9					91,1	91,0	90,8	90,7	
10	86,1	89,8	91,0	92,7	94,0	94,9	95,5	96,5	12,1
11	97,9	100,4	100,7	101,3	101,5				
12	103,0	104,0	104,1	104,9	104,6	103,5	101,8	103,0	0,0
13	111,8	111,6	111,5	111,3	111,3	110,4	109,9	111,0	-0,7
14	113,7	113,8	114,3	114,7	115,1	115,2	114,2	116,5	2,5
15	115,7	116,8	116,7	117,5	117,5	117,5	117,6	118,0	2,0
16	133,7	133,8	134,0	134,7	134,9	134,5	134,0	135,1	1,0
17				138,9	138,9	138,9	139,1	139,2	

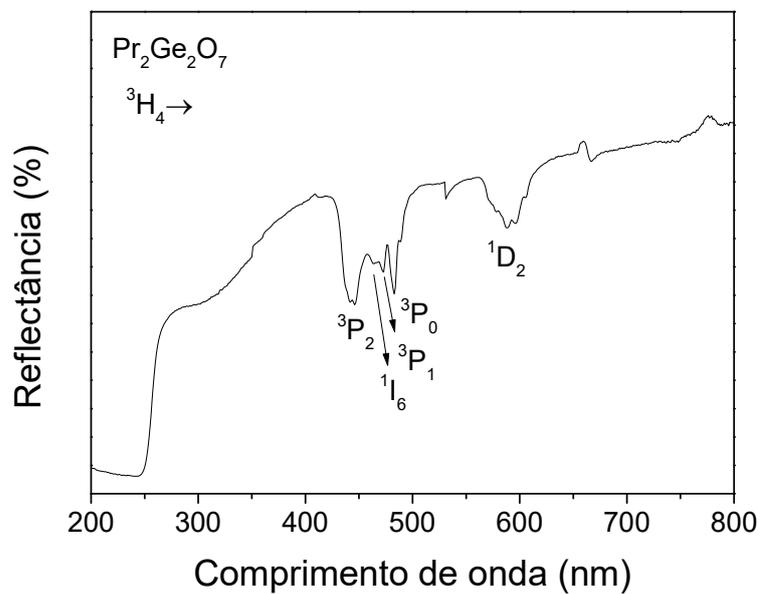
#	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Delta N/N$
18	141,4	142,1	142,5	143,3	144,1	144,3	144,9	145,9	3,2
19	144,0	145,5	146,7	147,8	148,7	148,7	149,0	150,3	4,4
20	153,9	155,5	155,3	155,7	155,9	155,9	154,6	155,0	0,7
21	162,6	165,7	165,7	166,4	166,9	167,7	169,2	168,7	3,8
22	168,2	169,6	171,5	174,2	175,8	176,2	175,9	179,4	6,7
23	185,7	188,4	188,8	189,3	190,1	190,8	191,1	191,7	3,2
24	191,9	194,2	195,5	197,8	197,8	198,0	199,1	200,6	4,5
25	195,3	197,7	198,9	200,0	200,9	201,6	202,4	203,8	4,4
26				214,7	215,5	216,8	220,6	223,2	
27		224,8	225,7	227,4	228,3	229,6	231,7	233,4	
28	225,7	230,4	232,9	235,5	237,6	239,3	241,5	244,0	8,1
29	245,3	246,1	248,3	251,2	252,1	253,4	254,7	257,3	4,9
30	259,3	260,2	262,3	264,0	264,4	264,1	264,4	265,3	2,3
31	271,6	272,5	273,8	276,8	277,2	277,6	278,0	279,7	3,0
32	290,4	292,0	293,4	293,7	295,1	293,8	294,2	294,6	1,4
33	295,5	296,3	297,2	298,0	299,3	300,2	301,0	302,7	2,4
34			318,0	318,9	319,7	320,1	322,3	324,4	
35	320,0	323,6	327,4	329,9	332,0	334,2	336,7	338,8	5,9
36	347,8	352,0	353,3	357,2	359,7	362,3	366,9	371,6	6,8
37	356,2	361,0	366,1	368,6	372,0	374,2	375,0	378,4	6,2
38					379,3	380,5	383,5	392,0	
39	377,6	381,8	386,5	390,8	393,7	397,6	401,4	403,9	7,0
40	421,8	428,1	432,5	436,4	440,4	444,3	446,3	450,2	6,7
41	435,6	438,9	441,8	445,7	449,9	451,7	454,9	458,5	5,3
42	442,0	446,8	450,7	453,1	456,1	459,0	460,0	464,4	5,1
43	466,5	471,9	476,7	480,7	484,6	487,5	488,0	492,5	5,6
44	510,5	513,1	518,0	519,5	521,3	524,4	526,9	529,3	3,7
45	525,8	528,2	530,6	533,2	535,6	538,3	540,4	542,8	3,2
46	689,9	703,8	706,5	708,2	711,2	714,6	717,1	718,0	4,1
47	741,4	745,6	751,0	751,9	754,9	758,3	762,8	763,2	2,9
48	762,4	765,6	772,1	773,6	777,0	780,9	785,7	780,1	2,3
49	778,2	780,9	786,3	787,3	789,7	792,7	799,5	797,2	2,4
50	785,5	788,3	793,7	796,5	799,1	802,3	806,8	808,5	2,9
51	822,3	824,7	830,1	832,5	835,5	835,7	838,7	842,9	2,5
52	841,0	842,4	846,2	847,2	849,3	851,2	853,7	854,2	1,6
53	866,3	873,8	880,7	882,7	886,1	889,6	894,5	896,4	3,5



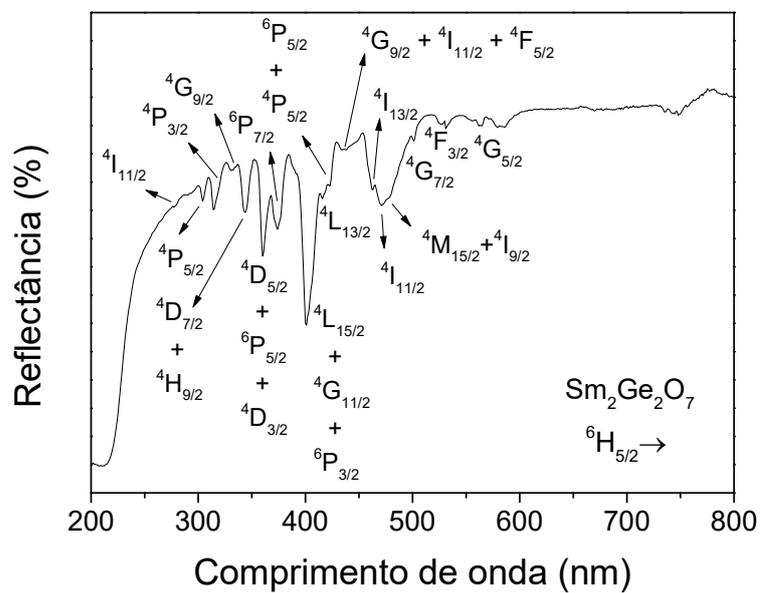
**Figura A7** - Band gap ( $E_g$ ) para o restante do conjunto de pirogermanatos de estrutura tetragonal: (a)  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , (b)  $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , (c)  $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , e (d)  $\text{Lu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .



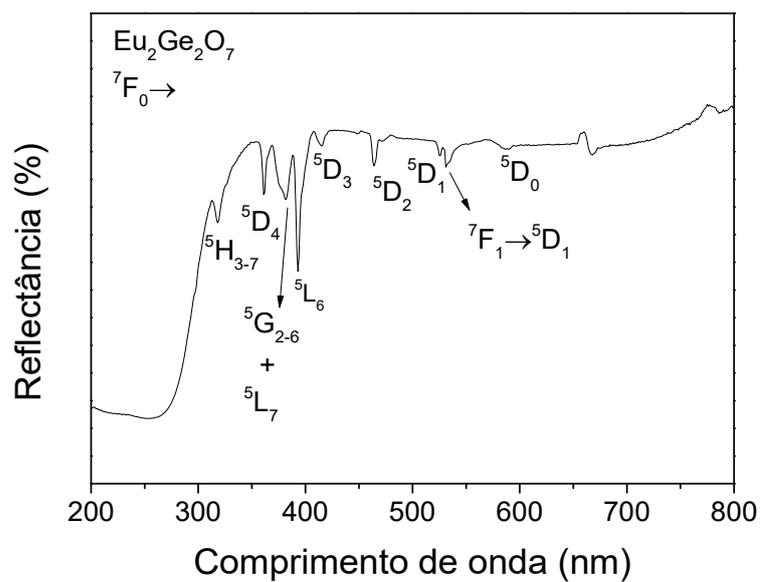
**Figura A8** – Espectros de reflectância difusa para as amostras de  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) na faixa de 200 a 800 nm



**Figura A9** - Espectro de refletância difusa para a amostra de  $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na faixa de 200 a 800 nm com as transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  do  $\text{Pr}^{3+}$  identificadas.



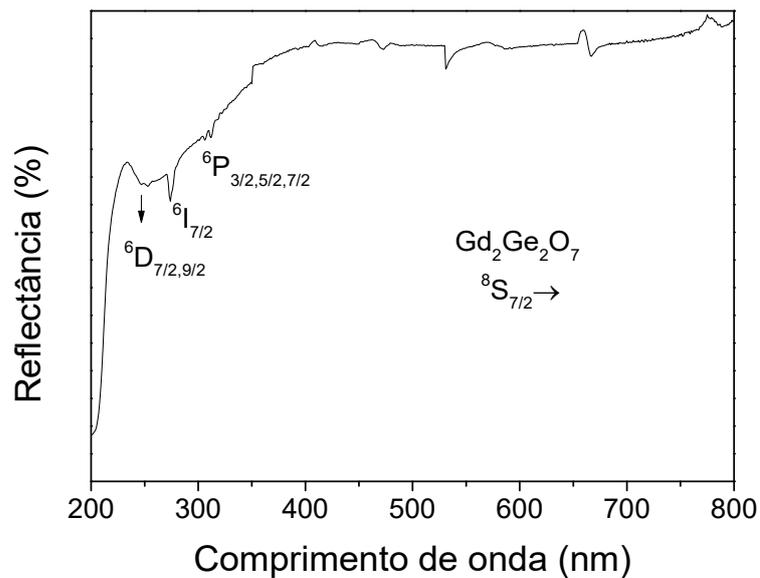
**Figura A10** - Espectro de refletância difusa para a amostra de  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na faixa de 200 a 800 nm com as transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  do  $\text{Sm}^{3+}$  identificadas.



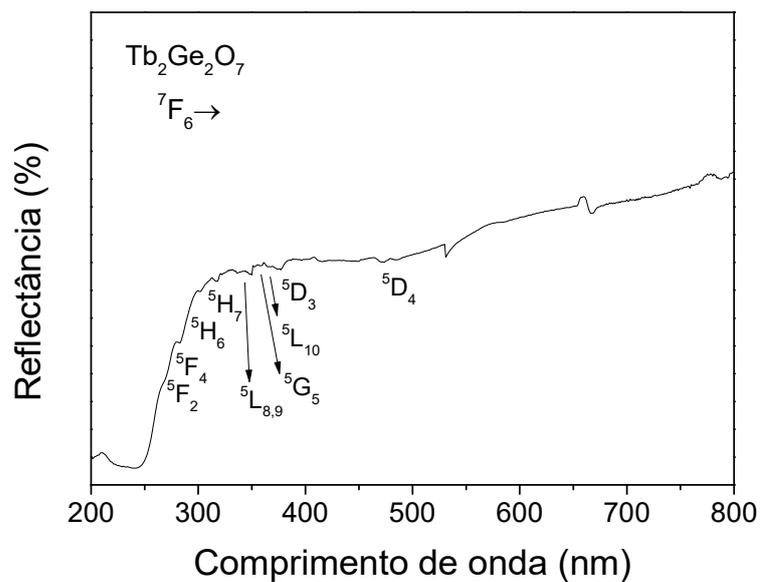
**Figura A11** - Espectro de reflectância difusa para a amostra de Eu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> na faixa de 200 a 800 nm com as transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  do Eu<sup>3+</sup> identificadas.

**Tabela A3** – Transições intraconfiguracionais para os  $Ln_2Ge_2O_7$  triclinicos. Os respectivos estados fundamentais e as energias das transições ( $cm^{-1}$  e nm) estão indicados.

$Pr^{3+}$		$Nd^{3+}$		$Sm^{3+}$		$Eu^{3+}$	
$^3H_4 \rightarrow$	Energia ( $cm^{-1}$ / nm)	$^4I_{9/2} \rightarrow$	Energia ( $cm^{-1}$ / nm)	$^6H_{5/2} \rightarrow$	Energia ( $cm^{-1}$ / nm)	$^7F_0 \rightarrow$	Energia ( $cm^{-1}$ / nm)
$^3P_2$	22421 / 446	$^2F_{7/2}$	39840 / 251	$^4I_{11/2}$	35971 / 278	$^5H_1$	31447 / 318
$^1I_6$	21552 / 464	$^2F_{5/2}$	38314 / 261	$^4P_{5/2}$	32895 / 304	$^5D_4$	27701 / 361
$^3P_1$	21142 / 473	$^2D_{5/2}(2)$	34364 / 291	$^4P_{3/2}$	31746 / 315	$^5G_J + ^5L_7$	26178 / 382
$^3P_0$	20704 / 483	$^2D_{3/2}(2)$	33112 / 302	$^4G_{9/2}$	30030 / 333	$^5L_6$	25445 / 393
$^1D_2$	17007 / 588	$^2I_{13/2}$	30395 / 329	$^4D_{7/2} + ^4H_{9/2}$	29070 / 344	$^5D_3$	24038 / 416
		$^4D_{3/2}$	28571 / 350	$^4D_{3/2} + (^4D, ^6P)_{5/2}$	27778 / 360	$^5D_2$	21552 / 464
		$^4D_{1/2}$	28011 / 357	$^6P_{7/2}$	26738 / 374	$^5D_1$	19011 / 526
		$^2P_{3/2}$	26109 / 383	$^4L_{15/2} + ^4G_{11/2}$	25575 / 391	$^5D_0$	16949 / 590
		$^2D_{5/2}$	23697 / 422	$^6P_{3/2}$	24938 / 401		
		$^2P_{1/2}$	23256 / 430	$^4L_{13/2}$	24038 / 416		
		$^4G_{11/2}$	21739 / 460	$(^4P, ^6P)_{5/2}$	23641 / 423		
		$^2K_{15/2}$	21142 / 473	$^4G_{9/2} + ^4I_{11/2}$	22831 / 438		
		$^2G_{9/2}$	20964 / 477	$^4F_{5/2}$	22321 / 448		
		$^4G_{9/2}$	19342 / 517	$^4I_{13/2}$	21598 / 463		
		$^4G_{7/2}$	18975 / 527	$^4I_{11/2}$	21231 / 471		
		$^2G_{7/2}$	17271 / 579	$^4M_{15/2}$	20877 / 479		
		$^4G_{5/2}$	17094 / 585	$^4I_{9/2}$	20619 / 485		
		$^2H_{11/2}$	15924 / 628	$^4G_{7/2}$	19960 / 501		
		$^4F_{9/2}$	14641 / 683	$^4F_{3/2}$	18832 / 531		
		$^4S_{3/2}$	13605 / 735	$^4G_{5/2}$	17699 / 565		
		$^4F_{5/2}$	13369 / 748				
		$^2H_{9/2}$	-				



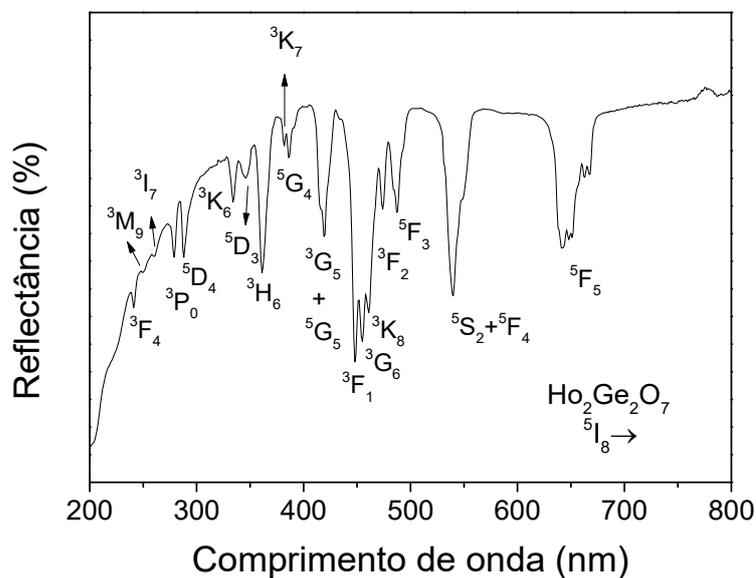
**Figura A12** - Espectro de reflectância difusa para a amostra de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na faixa de 200 a 800 nm com as transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  do  $\text{Gd}^{3+}$  identificadas.



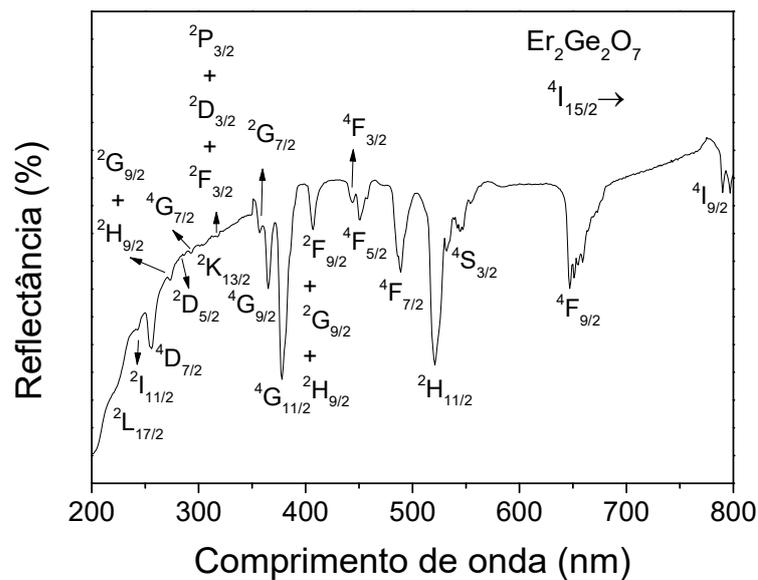
**Figura A13** - Espectro de reflectância difusa para a amostra de  $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na faixa de 200 a 800 nm com as transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  do  $\text{Tb}^{3+}$  identificadas.

**Tabela A4** – Transições intraconfiguracionais para os  $Ln_2Ge_2O_7$  tetragonais ( $Ln = Gd, Tb$  e  $Dy$ ). Os respectivos estados fundamentais e as energias das transições ( $cm^{-1}$  e  $nm$ ) estão indicados.

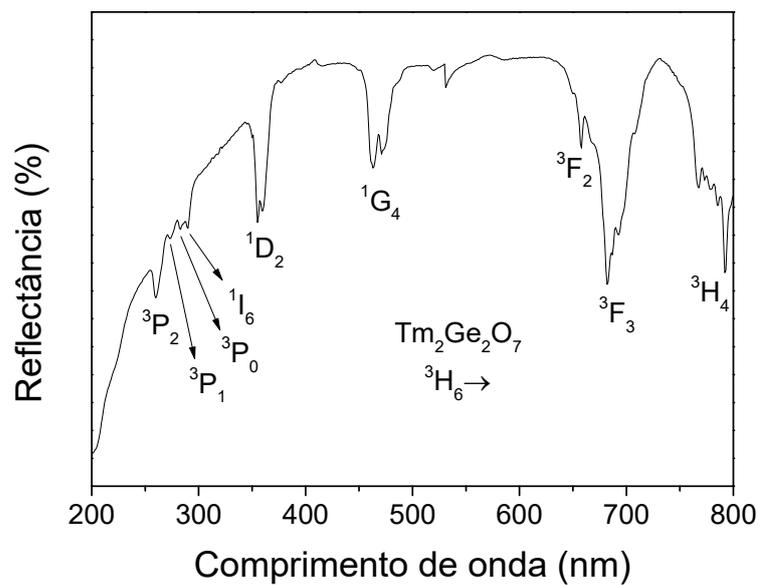
$Gd^{3+}$		$Tb^{3+}$		$Dy^{3+}$	
$^8S_{7/2} \rightarrow$	Energia ( $cm^{-1} / nm$ )	$^7F_6 \rightarrow$	Energia ( $cm^{-1} / nm$ )	$^6H_{15/2} \rightarrow$	Energia ( $cm^{-1} / nm$ )
$^6D_{7/2}$	40650 / 246	$^5F_2$	37175 / 269	$^4H_{13/2}$	33557 / 298
$^6D_{9/2}$	39536 / 253	$^5F_4$	35336 / 283	$^6P_{3/2}$	30675 / 326
$^6I_{7/2}$	36496 / 274	$^5H_6$	33113 / 302	$^4I_{9/2} + ^4F_{5/2} + ^4D_{5/2}$	29674 / 337
$^6P_{3/2}$	33223 / 301	$^5H_7$	31447 / 318	$^4P_{7/2} + ^4M_{15/2}$	28409 / 352
$^6P_{5/2}$	32680 / 306	$^5L_8$	29155 / 343	$^4I_{11/2}$	27624 / 362
$^6P_{7/2}$	32051 / 312	$^5L_9$	28329 / 353	$^6P_{5/2}$	27397 / 365
		$^5G_5$	27933 / 358	$^4M_{19/2}$	26667 / 375
		$^5L_{10}$	27100 / 369	$^4F_{7/2} + ^4I_{13/2}$	25907 / 386
		$^5D_3$	26525 / 377	$^4K_{17/2} + ^4M_{21/2}$	25510 / 392
		$^5D_4$	20661 / 484	$^4G_{11/2}$	23529 / 425
				$^4I_{15/2}$	22075 / 453
				$^4F_{9/2}$	21186 / 472
				$^6F_{1/2}$	13680 / 731
				$^6F_{3/2}$	13210 / 757
				$^6F_{5/2}$	12594 / 794



**Figura A14** - Espectro de reflectância difusa para a amostra de  $Ho_2Ge_2O_7$  na faixa de 200 a 800 nm com as transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  do  $Ho^{3+}$  identificadas.



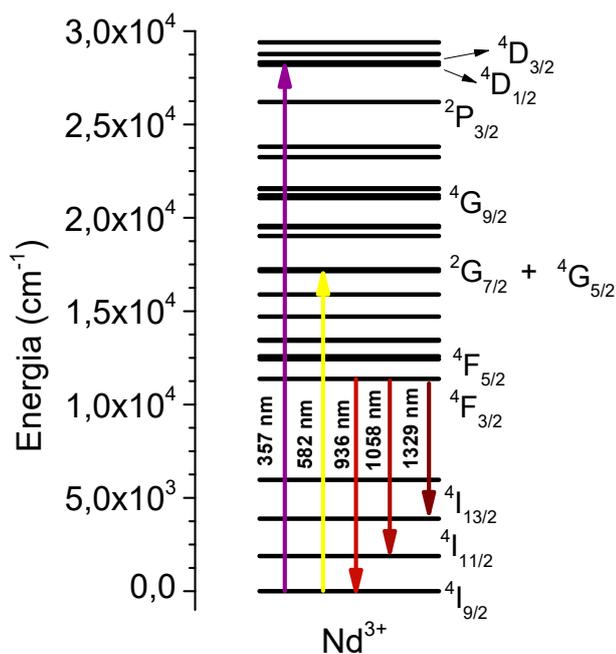
**Figura A15** - Espectro de reflectância difusa para a amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na faixa de 200 a 800 nm com as transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  do  $\text{Er}^{3+}$  identificadas.



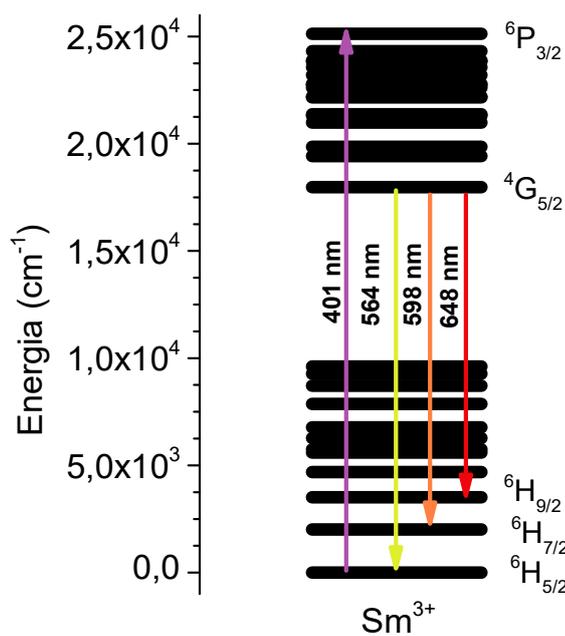
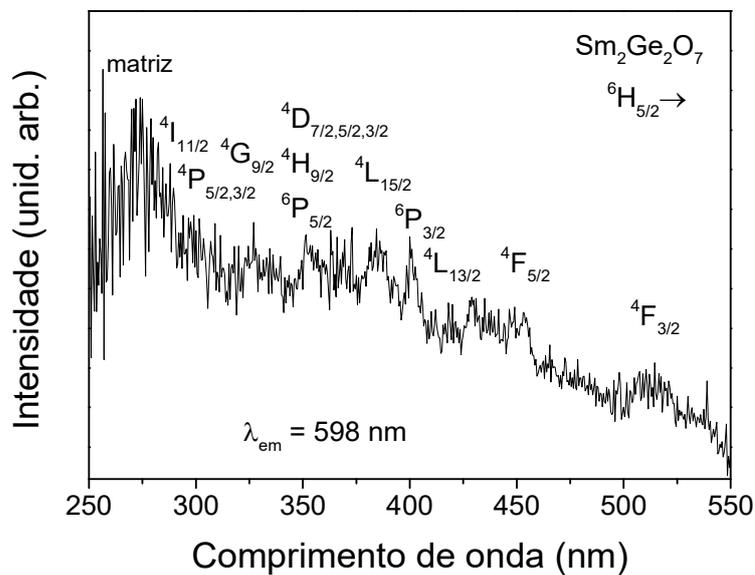
**Figura A16** - Espectro de reflectância difusa para a amostra de  $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na faixa de 200 a 800 nm com as transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$  do  $\text{Tm}^{3+}$  identificadas.

**Tabela A5** – Transições intraconfiguracionais para os  $Ln_2Ge_2O_7$  tetragonais ( $Ln = Ho, Er$  e  $Tm$ ). Os respectivos estados fundamentais e as energias das transições ( $cm^{-1}$  e  $nm$ ) estão indicados.

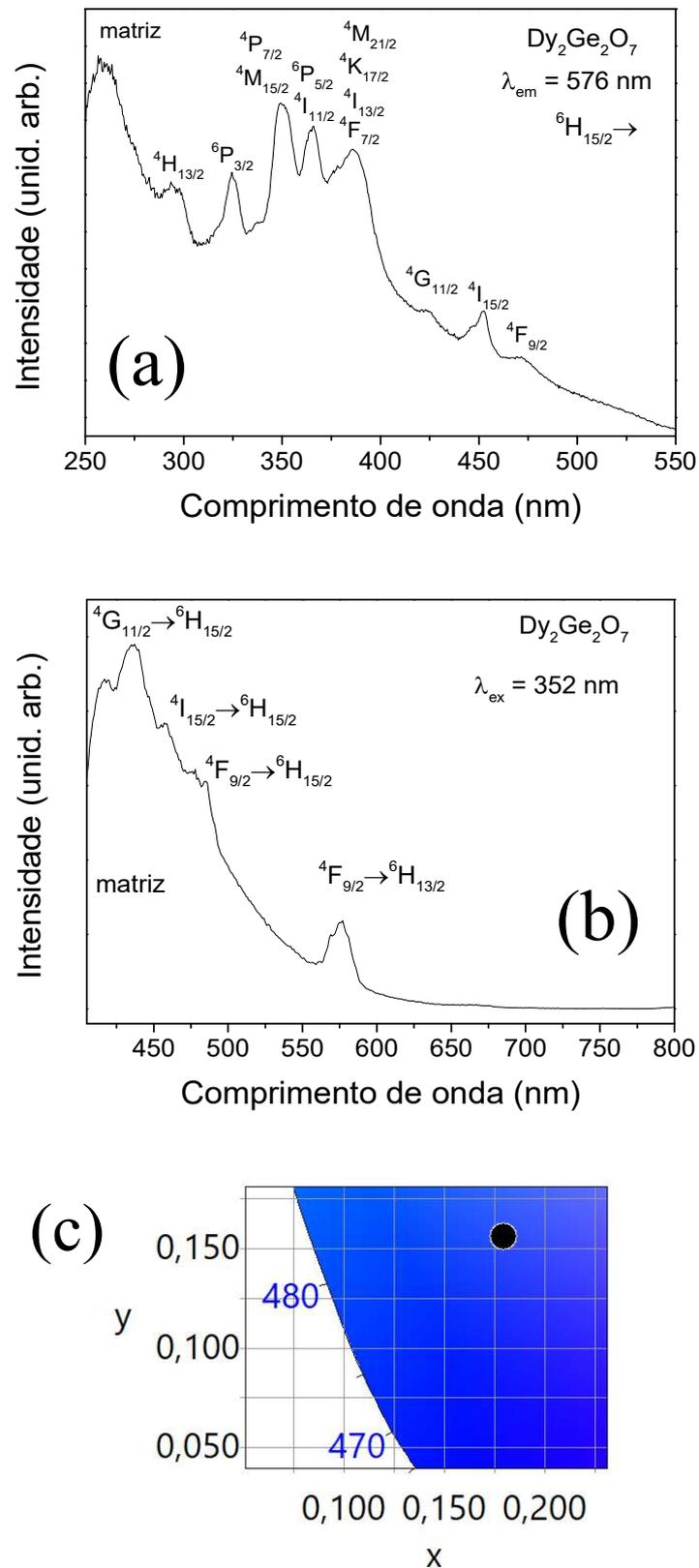
$Ho^{3+}$		$Er^{3+}$		$Tm^{3+}$	
$^5I_8 \rightarrow$	Energia ( $cm^{-1}$ / $nm$ )	$^4I_{15/2} \rightarrow$	Energia ( $cm^{-1}$ / $nm$ )	$^3H_6 \rightarrow$	Energia ( $cm^{-1}$ / $nm$ )
$^3F_4$	41494 / 241	$^2L_{17/2}$	43860 / 228	$^3P_2$	38168 / 262
$^3M_9$	39683 / 252	$^2I_{11/2}$	41152 / 243	$^3P_1$	36232 / 276
$^3I_7$	38314 / 261	$^4D_{7/2}$	39062 / 256	$^3P_0$	35336 / 283
$^3P_0$	35842 / 279	$(^2H, ^2G)_{9/2}$	36496 / 274	$^3I_6$	34483 / 290
$^5D_4$	34722 / 288	$^2D_{5/2}$	34965 / 286	$^1D_2$	28169 / 355
$^3K_6$	29940 / 334	$^4G_{7/2}$	34130 / 293	$^1G_4$	21598 / 463
$^5D_3$	28902 / 346	$^2K_{13/2}$	33003 / 303	$^3F_2$	15798 / 658
$^5H_6$	27701 / 361	$(^2P, ^2D, ^2F)_{3/2}$	31447 / 318	$^3F_3$	14663 / 682
$^3K_7$	26178 / 382	$^2G_{7/2}$	28011 / 357	$^3H_4$	12626 / 792
$^5G_4$	25907 / 386	$^4G_{9/2}$	27397 / 365		
$(^3G, ^5G)_5$	23866 / 419	$^4G_{11/2}$	26455 / 378		
$^3F_1$	22321 / 448	$(^2G, ^2F, ^2H)_{9/2}$	24570 / 407		
$^3G_6$	21978 / 455	$^4F_{3/2}$	22523 / 444		
$^3K_8$	21692 / 461	$^4F_{5/2}$	22173 / 451		
$^3F_2$	21097 / 474	$^4F_{7/2}$	20450 / 489		
$^5F_3$	20534 / 487	$^2H_{11/2}$	19194 / 521		
$^5F_4 + ^3S_2$	18519 / 540	$^4S_{3/2}$	18382 / 544		
$^5F_5$	15601 / 641	$^4F_{9/2}$	15456 / 647		
		$^4I_{9/2}$	-		



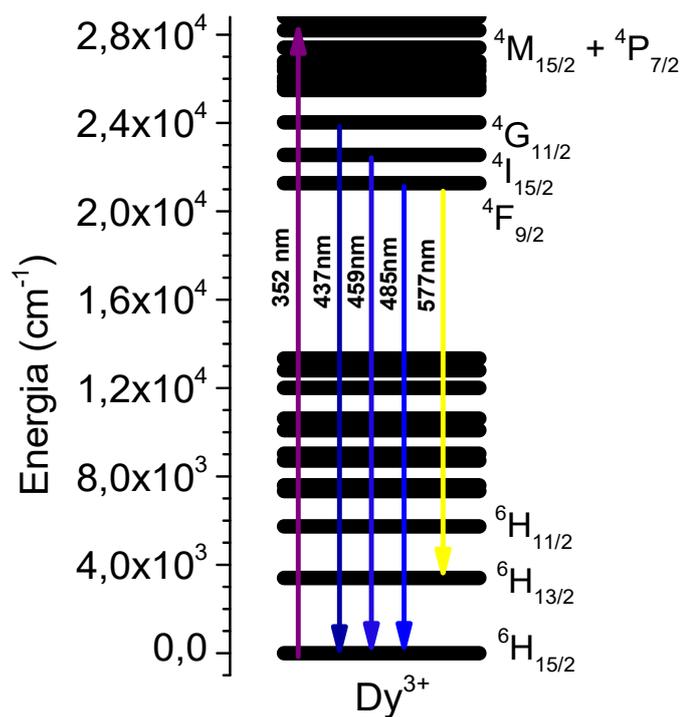
**Figura A17** – Diagrama de energia para o íon  $Nd^{3+}$  representando as emissões observadas nas duas excitações com alguns dos principais níveis eletrônicos identificados<sup>109,226</sup>.



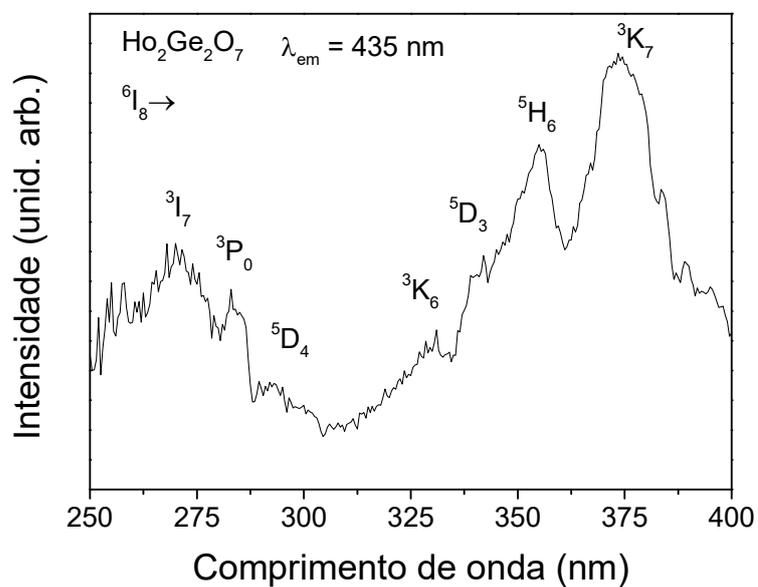
**Figura A18** – (a) Espectro de excitação na região de 250 a 550 nm para a amostra de  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com emissão centrada em  $\lambda_{\text{em}} = 598 \text{ nm}$  ( ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ ) com as respectivas transições identificadas. (b) Diagrama de energia para o íon  $\text{Sm}^{3+}$  representando as emissões observadas<sup>109,228–230</sup>.



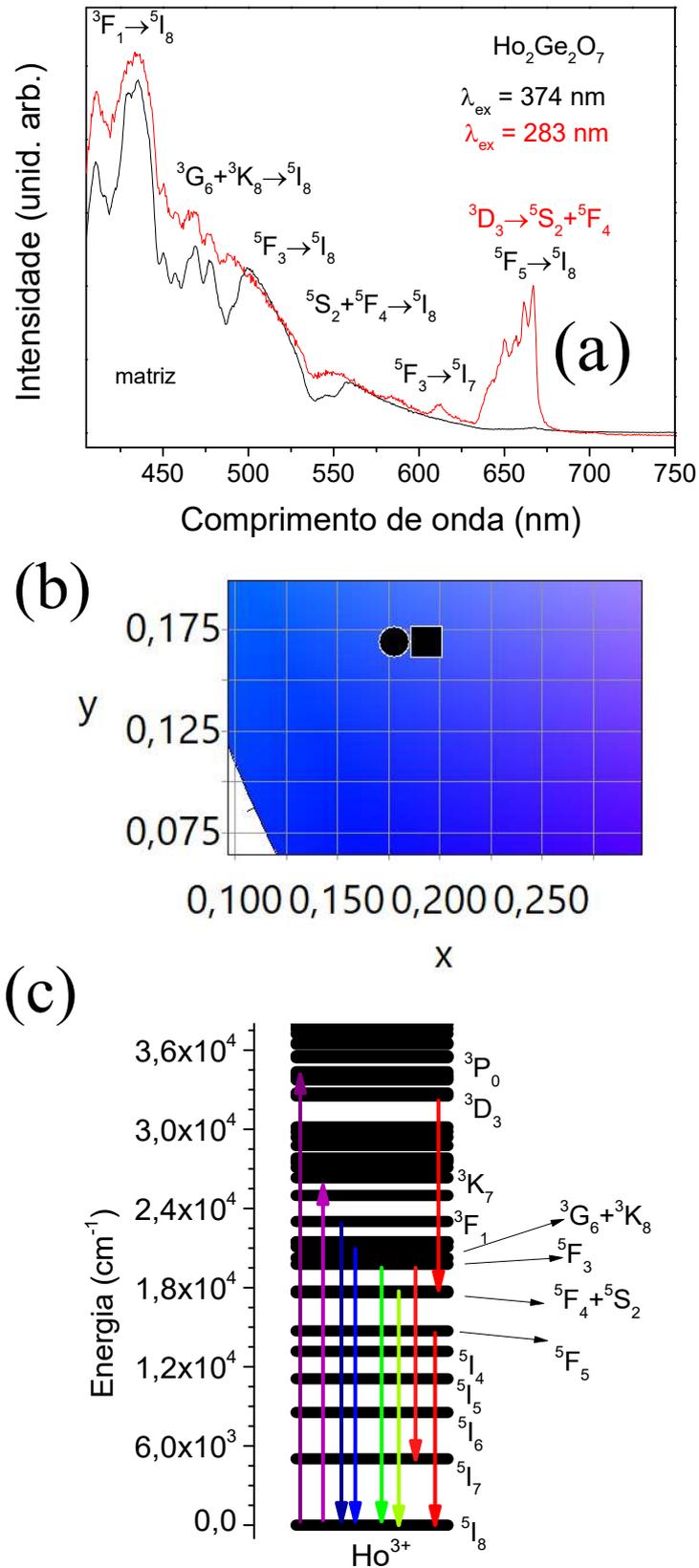
**Figura A19** – (a) Espectro de excitação na região de 250 a 550 nm para a amostra de  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com emissão centrada em  $\lambda_{\text{em}} = 576 \text{ nm}$  ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ) com as respectivas transições identificadas. (b) Espectro de emissão na região de 405 a 800 nm para a amostra de  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com excitação em 352 nm, (c) Zoom do diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  excitada em 352 nm (●).



**Figura A20** - Diagrama de energia para o íon  $\text{Dy}^{3+}$  representando as emissões observadas.



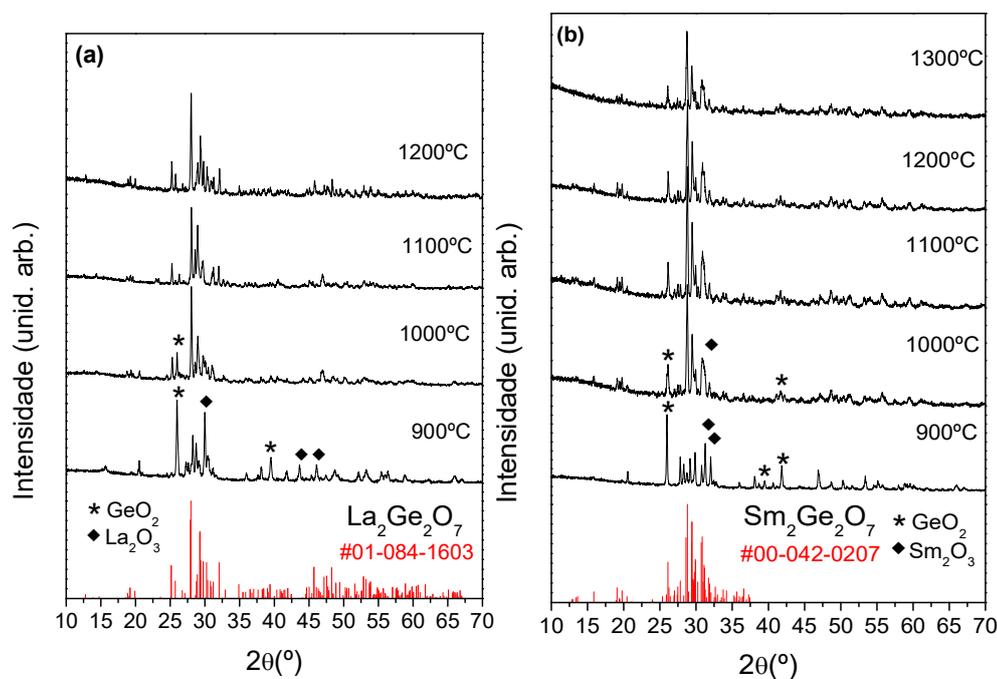
**Figura A21** - Espectro de excitação na região de 250 a 400 nm para a amostra de  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com emissão centrada em  $\lambda_{em} = 435 \text{ nm}$  ( ${}^3F_1 \rightarrow {}^5I_8$ ) com as respectivas transições identificadas.



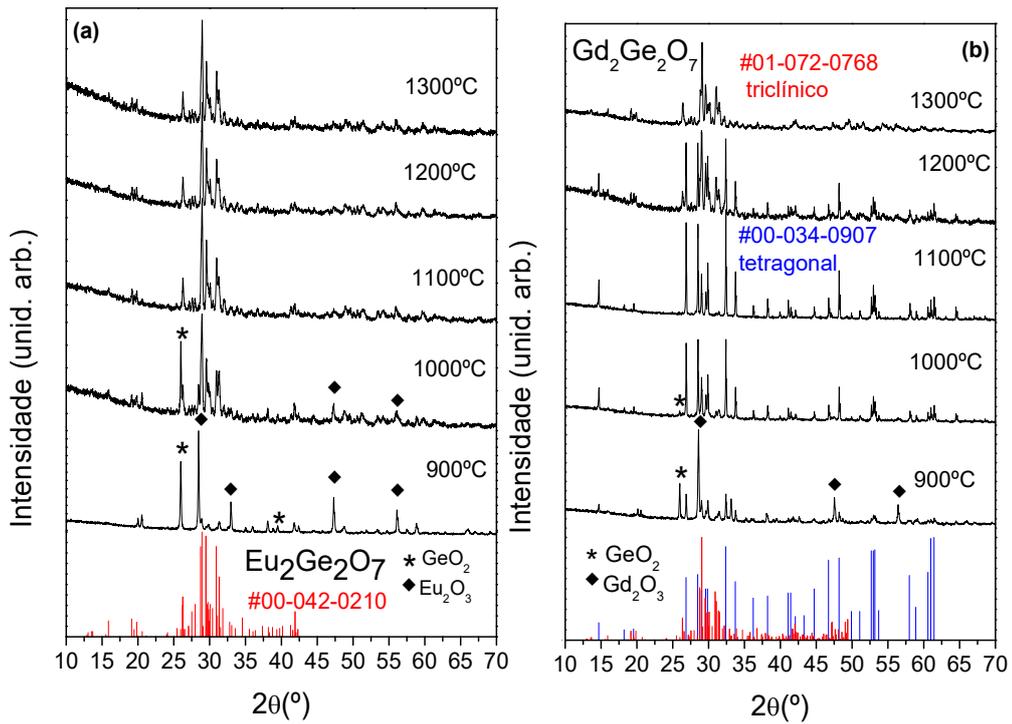
**Figura A22** - (a) Espectro de emissão na região de 405 a 750 nm para a amostra de  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  com excitação em 283 e 374 nm, (b) Zoom do diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as emissões da amostra de  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  excitada em 374 nm (●) e em 283 nm (■). (c) Diagrama de energia para o íon  $\text{Ho}^{3+}$  representando as emissões observadas<sup>109,233</sup>.

**Tabela A6** – Coordenadas e pureza de cor para as emissões por conversão ascendente da amostra de  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  excitada com laser de 980 nm em diferentes potências.

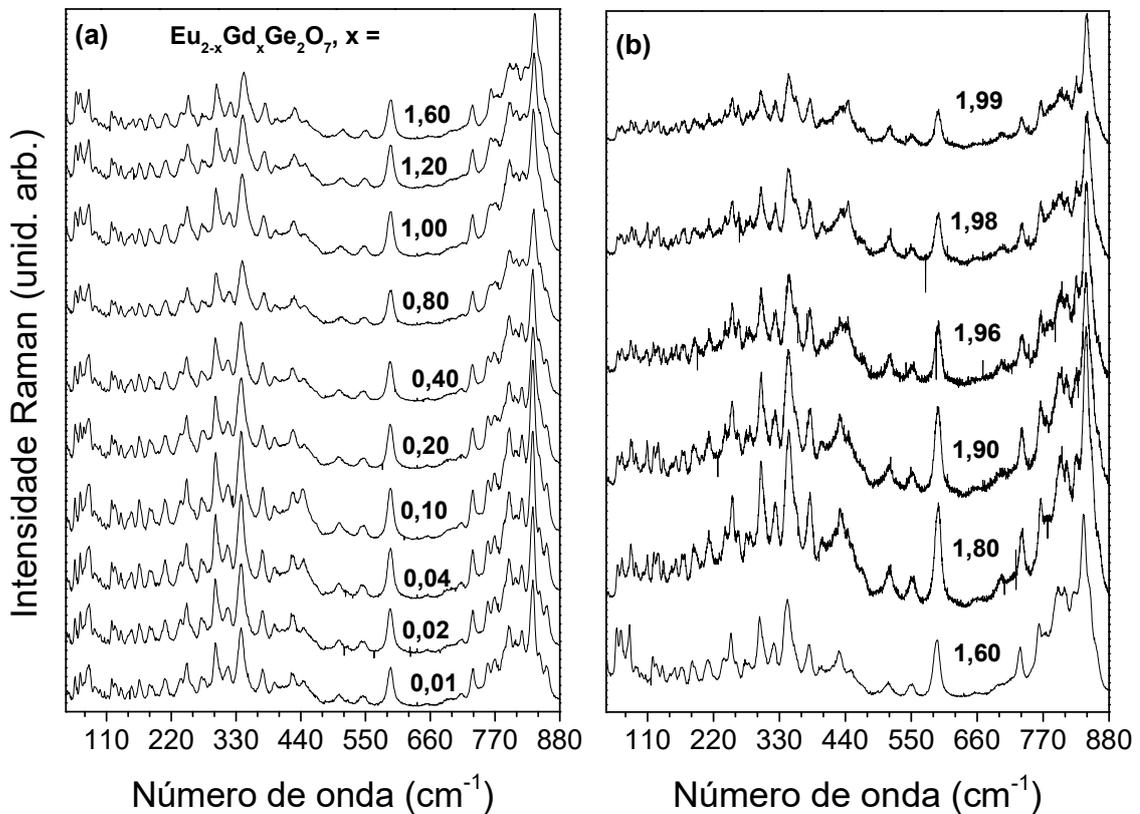
#	Potência (mW)	x	y	Pureza (%)
1	48,6	0,6847	0,3129	99,3
2	92,4	0,6816	0,3167	99,5
3	134,0	0,6757	0,3224	99,5
4	174,7	0,6769	0,3210	99,4
5	218,2	0,6706	0,3273	99,4
6	260,4	0,6668	0,3309	99,4
7	302,0	0,6651	0,3325	99,3
8	342,0	0,6635	0,3339	99,3
9	383,0	0,6611	0,3362	99,2
10	424,0	0,6584	0,3388	99,2



**Figura A23** - Padrões de DRX em temperatura ambiente das amostras obtidas via síntese em estado sólido em temperaturas de 900 a 1300 °C para os pirogermanatos **(a)**  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e **(b)**  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .



**Figura A24** - Padrões de DRX em temperatura ambiente das amostras obtidas via síntese em estado sólido em temperaturas de 900 a 1300 °C para os pirogermanatos (a)  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e (b)  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .



**Figura A25** – Espectros Raman das amostras de  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  (a)  $x = 0,01$  e  $1,60$  (b)  $x = 1,60$  e  $1,99$  sintetizadas pelo método de síntese no estado sólido a 1100 °C.

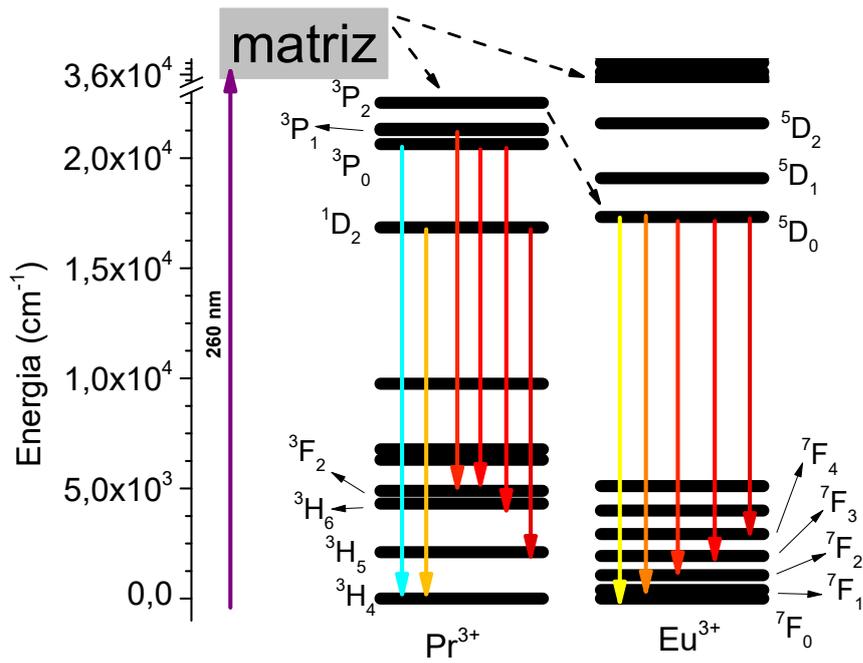
**Tabela A7** - Modos Raman observados nos materiais triclinicos  $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $x = 0; 0,40; 1,00; 1,60; 2,00$ ). Os Números de onda ( $N$ ) referente a cada modo observado está em  $\text{cm}^{-1}$ . A última coluna exibe a diferença relativa entre números de onda dos extremos  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , ( $N_{\text{Gd}} - N_{\text{Eu}}/N_{\text{Eu}}$  (%) ou  $\Delta N / N$ )

#	Eu	0,40	1,00	1,60	Gd	$\Delta N / N$
1	41,4	43,3	42,5	41,7	42,5	2,7%
2	44,3	46,3	46,3	47,1	47,1	6,3%
3	48,7	49,4	49,4	49,4	49,4	1,4%
4	55,2	56,3	57,0	58,6	57,8	4,7%
5	60,9	60,1	60,1	60,1	60,1	-1,3%
6	63,8	65,4	65,4	66,2	66,2	3,8%
7	65,3	70,0	67,7	70,0	71,5	9,6%
8	69,6	71,5	71,5	74,6	75,4	8,3%
9	74,6	76,9	76,9	76,9	79,2	6,1%
10	78,2	79,2	79,9	79,9	83,7	7,1%
11	88,4	89,8	89,1	89,8	87,5	-1,0%
12	97,7	92,1	93,6	93,6	92,9	-5,0%
13	102,1	98,9	98,9	98,9	98,9	-3,1%
14	110,0	104,3	103,5	102,0	113,4	3,1%
15	117,2	111,9	111,9	114,9	117,2	0,0%
16		118,7	118,7	118,7	118,7	
17	123,7	124,7	124,0	124,0	125,5	1,5%

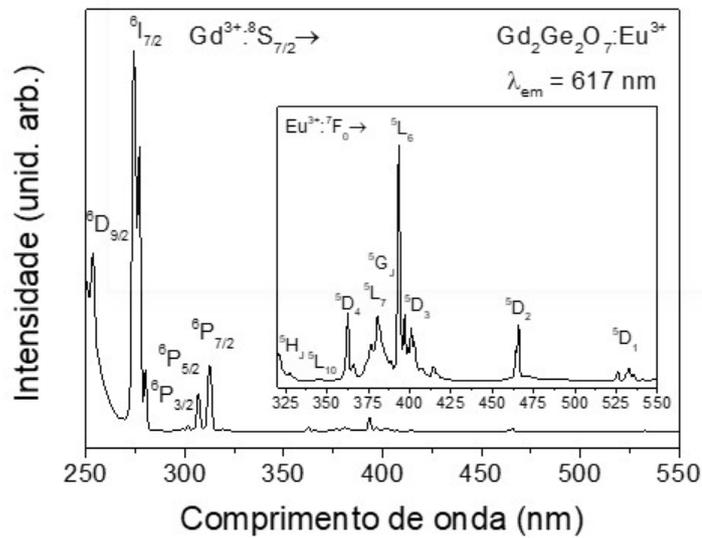
#	Eu	0,40	1,00	1,60	Gd	$\Delta N / N$
18	133,1	133,8	133,8	134,6	135,3	1,7%
19	145,3	145,9	148,2	147,4	147,4	1,5%
20	151,1	151,9	153,5	155,7	155,7	3,1%
21	163,4	165,5	165,5	165,5	165,5	1,3%
22	167,7	168,5	169,3	167,8	169,3	0,9%
23	181,4	182,8	184,3	185,1	184,3	1,6%
24	185,8	185,1	188,1	188,1	189,6	2,0%
25	195,1	191,8	194,1	194,1	194,1	-0,5%
26		197,1	197,8	197,8	196,3	
27	203,1	209,8	211,3	211,3	212,8	4,8%
28	219,7	221,0	220,3	221,0	219,5	-0,1%
29	234,8	234,5	236,7	236,7	239,7	2,1%
30	244,9	246,4	247,1	249,4	250,1	2,1%
31	252,9	253,8	256,1	256,8	258,3	2,1%
32	268,8	271,7	272,4	272,4	272,4	1,3%
33	275,3	275,4	275,4	279,1	279,1	1,4%
34	294,0	294,6	296,1	296,9	298,3	1,5%
35	299,1	301,3	302,8	302,0	303,5	1,5%
36	314,9	316,1	318,3	320,5	322,7	2,5%
37	338,0	338,9	340,4	343,3	346,2	2,4%

#	Eu	0,40	1,00	1,60	Gd	$\Delta N / N$
38	345,3	349,9	349,9	350,6	353,6	2,4%
39	374,8	376,3	376,3	379,9	381,4	1,8%
40	394,3	395,3	397,5	400,4	397,5	0,8%
41	408,8	407,7	409,1	410,6	410,6	0,4%
42	425,4	426,6	428,0	428,8	423,7	-0,4%
43	434,0	430,9	431,7	436,0	430,2	-0,9%
44	444,8	444,0	446,9	449,1	450,5	1,3%
45	464,3	467,1	466,4	464,2	469,3	1,1%
46	504,7	505,3	506,0	511,8	508,2	0,7%
47	516,3	519,6	522,5		514,6	-0,3%
48	545,9	546,8	549,0	551,8	554,0	1,5%
49	591,3	591,6	592,4	593,1	594,5	0,5%
50	654,8	655,9	655,9	655,9	655,9	0,2%
51	688,8				683,2	-0,8%
52	698,9				698,6	0,0%
53	711,9	711,8	714,6		717,4	0,8%
54	731,3	731,3	732,0	732,0	732,7	0,2%
55	757,3	758,4	761,8	763,2	763,9	0,9%
56	768,1	768,0	772,0	772,7	774,8	0,9%
57	786,2	785,3	786,7		792,3	0,8%

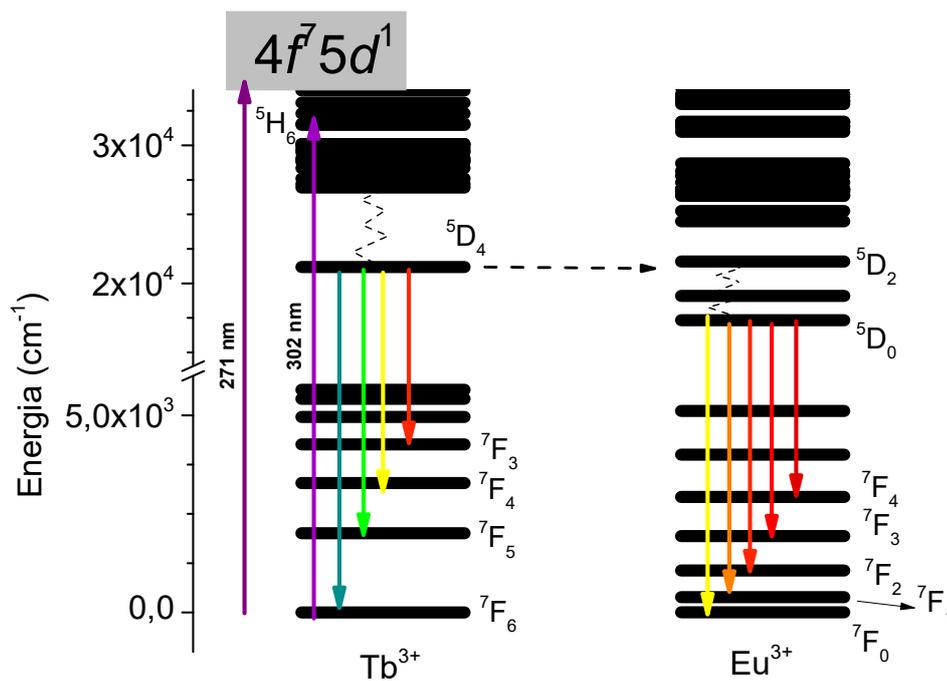
#	Eu	0,40	1,00	1,60	Gd	$\Delta N / N$
58	792,7	793,7	794,4	794,4	795,8	0,4%
59	804,9	804,9	806,3	805,6	805,6	0,1%
60	814,3	814,7	816,8	821,0	821,7	0,9%
61	833,8	834,2	834,9	837,0	838,4	0,5%
62	844,6	844,6	846,7	846,7	846,7	0,2%
63	856,9	855,7	855,7	855,7	859,9	0,3%



**Figura A26** – Diagrama de energia para os íons  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  representando as emissões observadas na excitação em 260 nm com alguns dos principais níveis eletrônicos identificados. As setas tracejadas indicam transferência de energia. Os decaimentos não radiativos não estão representados.



**Figura A27** - Espectro de excitação na região de 250 a 550 nm para a amostra de  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  com emissão centrada em  $\lambda_{em} = 617$  nm com as respectivas transições identificadas para os dois lantanídeos. Em destaque a região entre 325 e 550 nm para melhor identificação das transições do  $\text{Eu}^{3+}$



**Figura A28** – Diagrama de energia para os íons Tb<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup> representando as emissões observadas nas excitações em 260 nm com alguns dos principais níveis eletrônicos identificados. A seta tracejada indica transferência de energia e as linhas curvas tracejadas representam os decaimentos não radiativos.