



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA FUNDAMENTAL

**ANTONIO LEONEL DE OLIVEIRA**

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ÍONS  $Zr^{4+}$  NA EMISSÃO TÉRMICA  
FOTOINDUZIDA DE  $PrO_2$**

Recife  
2020

**ANTONIO LEONEL DE OLIVEIRA**

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ÍONS  $Zr^{4+}$  NA EMISSÃO TÉRMICA  
FOTOINDUZIDA DE  $PrO_2$**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, para obtenção do Título de doutor em Química.

**Área de concentração:** Química inorgânica

**Orientador:**

Dr. Severino Alves Junior (UFPE, Brasil)

**Coorientador:**

Dr. Leonis Lourenço da Luz (UFPE, Brasil)

Recife  
2020

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Mariana de Souza Alves CRB4-2105

O48i Oliveira, Antônio Leonel de  
Influência da incorporação de íons  $Zr^{4+}$  na emissão térmica fotoinduzida de  $PrO_2$ / Antônio Leonel de Oliveira. – 2020.  
89f., il., fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química,  
Recife, 2020.  
Inclui referências.

1. Química inorgânica. 2. Emissão térmica. 3. Incandescência. 4. Dióxidos. I.  
Alves Júnior, Severino. (orientador) II. Título.

546

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2021-28

**ANTÔNIO LEONEL DE OLIVEIRA**

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ÍONS  $Zr^{4+}$  NA EMISSÃO  
TÉRMICA FOTOINDUZIDA DE  $PrO_2$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 08/05/2020

**BANCA EXAMINADORA**

Participação via Videoconferência

**Prof. Severino Alves Júnior (Orientador)**

Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Química Fundamental

Participação via Videoconferência

**Profa. Juliana Angeiras Batista da Silva**

Universidade Federal de Pernambuco  
Campus do Agreste

Participação via Videoconferência

**Prof. Luiz Gonzaga de França Lopes**

Universidade Federal do Ceará  
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica

Participação via Videoconferência

**Prof. Mike Melo do Vale**

Universidade Estadual do Piauí  
Campus Prof. Antônio Geovanne Alves de Sousa

Participação via Videoconferência

**Prof. Rodrigo da Silva Viana**

Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Química Fundamental

Dedico este trabalho a Deus pelo dom da vida, conhecimento, saúde e coragem concedidos para seguir nessa caminhada.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a minha família em especial a minha mãe, irmã e minha esposa.

A Universidade Estadual do Piauí pelo suporte oferecido para desenvolvimento do trabalho.

A meu orientador pelo suporte e conhecimento repassado durante esse período.

Ao professor Ricardo Luiz Longo pela simplicidade, colaboração no trabalho e conhecimento repassado.

Ao Professor Dr. Celso Pinto e a aluna Winne do laboratório de polímeros não-convencionais (PNC - UFPE);

Ao Professor Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin (UFPR) pela colaboração e medidas realizadas.

Ao Professor Dr. Luís Carlos e Professora Dra. Maria Rute Ferreira pelo disponibilidade e apoio durante período em Aveiro – Pt.

A Silvano Silva (in memoria) pela colaboração, aprendizado repassado e pelos bons sorrisos juntos, que Deus lhe receba de braços abertos. Sempre iremos lembrar de você.

A todos os colegas do BSTR pelos bons momentos e aprendizado adquirido nesse período.

Aos grandes amigos que adquiri nessa jornada Cícero, Edson, Yago, Leonis e Yure pelas boas conversas, aprendizado e força repassada.

Aos professores da Pós-Graduação em Química fundamental e secretária Patrícia.

Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pelo suporte nas caracterizações.

A CNPq pelo apoio financeiro através de bolsa de estudo.

As instituições que apoiaram através recursos para os custos no desenvolvimento deste trabalho: UFPE, Capes e FACEPE.

## RESUMO

O rápido desenvolvimento de tecnologias fotovoltaicas é impulsionado pela crescente demanda por energias renováveis. Atualmente as tecnologias de conversão de energia solar são limitadas por fraca resposta a fótons solares de baixa energia. Uma maneira de superar essa limitação é desenvolver materiais e métodos que possam converter eficientemente fótons de baixa energia em fótons de alta energia. Diante disso, a emissão térmica fotoinduzida vem sendo explorada com o objetivo de melhorar o desempenho de células solares, através da conversão de fótons na região do infravermelho próximo (NIR) de baixa energia em luz visível. Aqui, relatamos que a síntese via métodos Pequini de óxidos de lantanídeos ( $\text{PrO}_2$ ) contendo  $\text{ZrO}_2$ , em escala nanométrica, foi realizada com sucesso, onde apenas a fase cúbica do  $\text{PrO}_2$  foi observada, mesmo quando estabilizada com diferentes concentrações de  $\text{ZrO}_2$ . A síntese permitiu preparar pó de complexos com controle estequiométrico, em baixas temperaturas, baixo custo e alta pureza. Observou-se que a fração molar de  $\text{ZrO}_2$  influencia no tamanho de partículas, parâmetros de rede, bem como nas propriedades ópticas do  $\text{PrO}_2$ , que apresentam absorção ampla infravermelho. Observou-se que a amostra  $\text{PZ}_{10}$  apresentou menores tamanhos de partículas, enquanto a  $\text{PZ}_{30}$  as maiores, com a seguinte tendência observada para os tamanhos:  $\text{PZ}_{10} < \text{PZ}_5 < \text{PrO}_2 < \text{PZ}_{20} < \text{PZ}_{30}$ . Todos os mix apresentaram estreitos intervalos de *band gap*, que juntamente com a alta energia de fônon, atuam de forma eficiente para auxiliar no processo de emissão térmica. Observou-se que o intervalo de *band gap* 1,63 eV ( $\text{PZ}_5$ ), 1,65 eV ( $\text{PZ}_{10}$ ), 1,67 eV ( $\text{PZ}_{20}$ ) e 1,72 eV ( $\text{PZ}_{30}$ ) aumentam mais de 0,1 eV do  $\text{PrO}_2$  para  $\text{PZ}_5$  e depois aumenta constantemente com a incorporação de  $\text{Zr}^{4+}$ . Esses materiais apresentam emissão térmica brilhante quando excitados a 980 nm (CW), com ampla distribuição espectral do visível ao IR. Os ajustes de Planck foram ideais, apresentaram boa correlação com o modelo teórico e estimaram uma temperatura absoluta máxima de ~1650 K sob excitação de 1.1W para o sistema  $\text{PZ}_{10}$ , exibindo emissão de luz brilhante estável. A emissão térmica pode ser ajustada a partir da modulação da densidade de potência do laser. Quando comparado ao  $\text{PrO}_2$  puro, a presença de íons  $\text{Zr}^{4+}$  auxiliam no processo de emissão térmica, na absorção de fótons, transferindo energia para rede hospedeira, e na acumulação de fônons. Comparado com partículas de Reyleigh, os sistemas seguiram comportamento de corpo negro e não de corpo cinza, onde uma diferença de ~700 K foi observada, caracterizando-os como um corpo negro. Diante disso, a emissão térmica fotoinduzida foi explorada com o objetivo de melhorar o desempenho de células solares, convertendo fótons infravermelhos de baixa energia em luz visível. Com potencial emissor para aplicações termofotovoltaicas, mostramos que a incorporação de materiais com alto ponto de fusão, estabilidade química e baixa condutividade térmica facilitam o processo de emissão térmica fotoinduzida, que é uma rota atraente para a conversão ascendente de energia de fótons, com eficiências maiores do que as da conversão ascendente de transferência de energia, quando a excitação laser de ondas contínuas.

**Palavras chave:** Emissão térmica. Incandescência. Dióxidos. Corpo negro.

## ABSTRACT

The rapid development of photovoltaic technologies is driven by the growing demand for renewable energy. Currently, solar energy conversion technologies are limited by poor response to low-energy solar photons. One way to overcome this limitation is to develop materials and methods that can efficiently convert low-energy photons into high-energy photons. Therefore, the photoinduced thermal emission has been explored in order to improve the performance of solar cells, through the conversion of photons in the low energy near infrared (NIR) region into visible light. Here, we report that the synthesis via Pequini methods of lanthanide oxides ( $\text{PrO}_2$ ) containing  $\text{ZrO}_2$ , on a nanoscale, was successfully performed, where only the cubic phase of  $\text{PrO}_2$  was observed, even when stabilized with different concentrations of  $\text{ZrO}_2$ . The synthesis made it possible to prepare complex powders with stoichiometric control, at low temperatures, low cost and high purity. It was observed that the molar fraction of  $\text{ZrO}_2$  influences the particle size, network parameters, as well as the optical properties of  $\text{PrO}_2$ , which have wide infrared absorption. It was observed that the sample  $\text{PZ}_{10}$  had smaller particle sizes, while  $\text{PZ}_{30}$  the larger ones, with the following trend observed for the sizes:  $\text{PZ}_{10} < \text{PZ}_5 < \text{PrO}_2 < \text{PZ}_{20} < \text{PZ}_{30}$ . All mixes presented narrow band gap intervals, which together with the high phonon energy, act efficiently to assist in the thermal emission process. It was observed that the band gap interval 1.63 eV ( $\text{PZ}_5$ ), 1.65 eV ( $\text{PZ}_{10}$ ), 1.67 eV ( $\text{PZ}_{20}$ ) and 1.72 eV ( $\text{PZ}_{30}$ ) increase more than 0.1 eV from  $\text{PrO}_2$  to  $\text{PZ}_5$  and then constantly increases with the incorporation of  $\text{Zr}^{4+}$ . These materials exhibit brilliant thermal emission when excited at 980 nm (CW), with a wide spectral distribution from visible to IR. Planck's adjustments were ideal, showed good correlation with the theoretical model and estimated a maximum absolute temperature of  $\sim 1650$  K under 1.1W excitation for the  $\text{PZ}_{10}$  system, exhibiting stable bright light emission. The thermal emission can be adjusted by modulating the laser power density. When compared to pure  $\text{PrO}_2$ , the presence of  $\text{Z}^{4+}$  ions helps in the process of thermal emission, in the absorption of photons, transferring energy to the host network, and in the accumulation of phonons. Compared with Reyleigh particles, the systems followed a blackbody and not a graybody behavior, where a difference of  $\sim 700$  K was observed, characterizing them as a blackbody. Therefore, the photoinduced thermal emission was explored in order to improve the performance of solar cells, converting low energy infrared photons into visible light. With potential emitter for thermophotovoltaic applications, we show that the incorporation of materials with a high melting point, chemical stability and low thermal conductivity facilitate the process of photoinduced thermal emission, which is an attractive route for the upward conversion of photon energy, with greater efficiencies than the upward conversion of energy transfer, when laser excitation of continuous waves.

**Keywords:** Thermal emission. Incandescence. Dioxides. Blackbody.

## LISTA DE FIGURAS

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1 –</b>  | Método dos precursores poliméricos. Esquema de formação do citrato metálico e esterificação.                                                                                                                                                                                                                       | 21 |
| <b>Figura 2 –</b>  | Funções de distribuição radial para os orbitais 4f, 5s e 5p. A imagem inserida mostra esquematicamente que os orbitais 4f são mais internos que os orbitais 6s, 5p e 5s.                                                                                                                                           | 24 |
| <b>Figura 3 –</b>  | Representação espacial da estrutura do $\text{PrO}_2$ do tipo fluorita de cálcio cúbica de face centrada ( $\text{CaF}_2$ ). Bolas verdes íons $\text{Pr}^{4+}$ e bolas vermelhas íons $\text{O}^{2-}$ .                                                                                                           | 27 |
| <b>Figura 4 –</b>  | Representação espacial da estrutura e dos grupos espaciais do $\text{ZrO}_2$ do tipo (a) fluorita ( $Fm3m$ ) de cálcio cúbica de face centrada ( $\text{CaF}_2$ ), (b) tetragonal ( $P4_2/nmc$ ) e (c) monoclinico ( $P2_1/c$ ). Bolas azuis íons $\text{Zr}^{4+}$ e bolas azuis íons $\text{O}^{2-}$ .            | 29 |
| <b>Figura 5 –</b>  | a) possíveis interações entre o objeto e radiação eletromagnética: 1. Transmissão; 2. Refração; 3. Difusão; 4. Absorção; 5. Emissão; 6. Reflexão especular e 7. Reflexo difuso.<br>b) Esquema ilustrativo para processo fotoestimulado incluindo diferentes fenômenos gerados pela interação da luz com a matéria. | 31 |
| <b>Figura 6 –</b>  | Exemplo de corpos com emissão térmica, em função da variação da temperatura.                                                                                                                                                                                                                                       | 32 |
| <b>Figura 7 –</b>  | Distribuição espectral da emissão de corpo negro em função da temperatura. A imagem inserida mostra barra de ferro em diferentes temperaturas.                                                                                                                                                                     | 34 |
| <b>Figura 8 –</b>  | Esquema representativo comparando as teorias para comportamento espectral da radiação do corpo negro propostas por Rayleigh-Jeans, Planck e Wien.                                                                                                                                                                  | 38 |
| <b>Figura 9 –</b>  | Esquema ilustrativo para mecanismo de transferência de energia por relaxação de multifônons. $I_0$ e $I_1$ correspondem aos estados energéticos fundamentais e excitado de maior energia.                                                                                                                          | 41 |
| <b>Figura 10 –</b> | Esquema ilustrativo para deposição dos filmes.                                                                                                                                                                                                                                                                     | 46 |

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 11 –</b> | Solução resultante após 2 h de agitação.                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 46 |
| <b>Figura 12 –</b> | Curvas de TG, DTG e DTA da decomposição térmica do pó obtido a 300 °C pelo método Pechini.                                                                                                                                                                                                                                                      | 51 |
| <b>Figura 13 –</b> | Difratogramas de raio-X dos compostos sintetizados a 800 °C através do método Pechini.                                                                                                                                                                                                                                                          | 52 |
| <b>Figura 14 –</b> | Resultados da análise de refinamento Rietveld com dados de difração das amostras em pó (PrO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , PZ <sub>5</sub> , PZ <sub>10</sub> , PZ <sub>20</sub> e PZ <sub>30</sub> ). Intensidades calculadas e experimentais.                                                                                              | 54 |
| <b>Figura 15 –</b> | Microscopias eletrônicas de varreduras das amostras de PrO <sub>2</sub> contendo íons Zr <sup>4+</sup> . a) PZ <sub>5</sub> ; b) PZ <sub>10</sub> ; c) PZ <sub>20</sub> ; d) PZ <sub>30</sub> ; e) ZrO <sub>2</sub> e f) PrO <sub>2</sub> . <i>Inset</i> : distribuição de tamanho de partículas.                                               | 56 |
| <b>Figura 16 –</b> | Os espectros de absorção para amostras de PrO <sub>2</sub> em função da variação de concentração do ZrO <sub>2</sub> .                                                                                                                                                                                                                          | 59 |
| <b>Figura 17 –</b> | Plot Tauc para band gap direto para amostras de PrO <sub>2</sub> contendo diferentes frações molares de ZrO <sub>2</sub> .                                                                                                                                                                                                                      | 60 |
| <b>Figura 18 –</b> | Curvas gaussianas de distribuição de densidade espectral (gráficos a esquerda) e área do spot gerada pela irradiação do laser (imagens a direita).                                                                                                                                                                                              | 62 |
| <b>Figura 19 –</b> | Intensidade de emissão em função da concentração de Zr <sup>4+</sup> . Densidade de potência de excitação de 110 W.cm <sup>-2</sup> .                                                                                                                                                                                                           | 64 |
| <b>Figura 20 –</b> | Espectros de emissão fotoinduzida de corpo negro das amostras PZ <sub>5</sub> , PZ <sub>10</sub> , PZ <sub>20</sub> e PZ <sub>30</sub> , com excitação 980 nm (CW) e densidade de potência de excitação de 50 a 110 W.cm <sup>-2</sup> . Linhas em preto correspondem ao ajuste de Planck para cada conjunto de dados experimentais (círculos). | 66 |
| <b>Figura 21 –</b> | Imagens da excitação com um laser de 980 nm CW com densidade de potência 50, 80 e 120 W.cm <sup>-2</sup> da amostra PZ <sub>10</sub> .                                                                                                                                                                                                          | 67 |
| <b>Figura 22 –</b> | Imagens da excitação com um laser de 980 nm CW com densidade de potência 50, 80 e 120 W.cm <sup>-2</sup> da amostra PZ <sub>10</sub> .                                                                                                                                                                                                          | 70 |
| <b>Figura 23 –</b> | Distribuição espectral dos dados experimentais para regiões de elevado $\lambda$ , de acordo com equação de Planck. a) Extrapolação para dados experimentais da amostra PZ <sub>10</sub> : <i>inset</i> dados experimentais. b) variação do máximo de emissão em função da                                                                      | 71 |

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|                    | potência de excitação.                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
| <b>Figura 24 –</b> | Relação densidade potência de excitação vs temperatura para $\text{PrO}_2$ e $\text{PZ}_{10}$ .                                                                                                                                                                             | 72 |
| <b>Figura 25 –</b> | Gráfico log-log para densidade de potência vs. Intensidade de emissão do corpo negro (área integrada). Sistema $\text{PZ}_{10}$ .                                                                                                                                           | 73 |
| <b>Figura 26 –</b> | Distribuições de potência emissiva espectral para dados experimentais ( $\text{PZ}_{10}$ ) e para valores distintos de $\xi = 0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $0,9$ , bem como suas respectivas temperaturas.                                                                           | 75 |
| <b>Figura 27 –</b> | Filmes contendo a) $\text{PrO}_2$ , b) uma camada de $\text{PrO}_2$ -rGO, c) duas camadas de $\text{PrO}_2$ -rGO e d) quatro camadas de $\text{PrO}_2$ -rGO.                                                                                                                | 76 |
| <b>Figura 28 –</b> | Filmes contendo uma a) e duas camadas b) de $\text{PrO}_2$ -rGO.                                                                                                                                                                                                            | 77 |
| <b>Figura 29 –</b> | Espectro de EDS para amostra de $\text{PrO}_2$ (lado esquerdo). Inset: Microscopia eletrônica de varredura. Quatro imagens de EDS para mapeamento atômico (lado direito).                                                                                                   | 78 |
| <b>Figura 30 –</b> | a) Espectros de emissão corpo negro corrigidos (símbolo) e não corrigidos (azul) do filme $\text{PrO}_2$ -rGO com 2 camadas sob vácuo com excitação a laser de 980 nm 2 W. Linha vermelha: ajuste equação de Planck. Inset: imagem da emissão brilhante do filme irradiado. | 79 |
| <b>Figura 31 –</b> | Imagens ópticas do substrato contendo filme $\text{PrO}_2$ -rGO após irradiação com laser 980 nm.                                                                                                                                                                           | 80 |

## LISTA DE TABELAS

|                   |                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1 –</b> | Parâmetros estruturais obtidos para as amostras atrás do refinamento de Rietveld.                                                                                                                                                       | 53 |
| <b>Tabela 2 –</b> | Variação do tamanho médio de cristalito das amostras de PrO <sub>2</sub> contendo íons Zr <sup>4+</sup> .                                                                                                                               | 55 |
| <b>Tabela 3 –</b> | Tamanho médios das nanopartículas e seus respectivos desvios.                                                                                                                                                                           | 57 |
| <b>Tabela 4 –</b> | Valores de <i>band gaps</i> , R <sup>2</sup> e números de fônons.                                                                                                                                                                       | 61 |
| <b>Tabela 5 –</b> | Temperatura de corpo negro estimada a partir dos espectros de emissão de PrO <sub>2</sub> , PZ <sub>5</sub> , PZ <sub>10</sub> , PZ <sub>20</sub> e PZ <sub>30</sub> irradiados com laser de 980 nm CW, variando potência de excitação. | 68 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                       |                                                      |
|-----------------------|------------------------------------------------------|
| A                     | Fator de escala                                      |
| $B_{\lambda}(T)$      | Potência emitida por um corpo real                   |
| $B_{\lambda}^{bb}(T)$ | Potência emitida por um corpo negro                  |
| $B_{\lambda}(T)$      | Radiancia espectral                                  |
| $c_0$                 | Velocidade da luz                                    |
| CCD                   | Dispositivo de carga acoplada                        |
| CW                    | Ondas contínuas                                      |
| DTA                   | Análise Térmica Diferencial                          |
| DTG                   | Termogravimetria Derivada                            |
| EDS                   | Espectroscopia de energia dispersiva                 |
| GO                    | Óxido de grafeno                                     |
| $h$                   | Constante de Planck                                  |
| $I$                   | Intensidade                                          |
| IR                    | Infravermelho                                        |
| K                     | Kelvin                                               |
| $K_B$                 | Constante de Boltzmann                               |
| LDP                   | Densidade de potência do laser                       |
| $\text{LnO}_2$        | Óxido de lantanídeo                                  |
| MEV                   | Microscopia eletrônica de varredura                  |
| NIR                   | Infravermelho próximo                                |
| NPs                   | Nanopartículas                                       |
| $P_T$                 | Potências total                                      |
| $\text{PZ}_{10}$      | Óxidos de praseodímio contendo 10% de óxido de zinco |
| $\text{PZ}_{20}$      | Óxidos de praseodímio contendo 20% de óxido de zinco |
| $\text{PZ}_{30}$      | Óxidos de praseodímio contendo 30% de óxido de zinco |
| $\text{PZ}_5$         | Óxidos de praseodímio contendo 5% de óxido de zinco  |
| rGO                   | Óxido de grafeno reduzido                            |
| REOs                  | Óxidos de terras raras                               |
| $R_T(\nu)$            | Radiância espectral                                  |
| TG                    | Termogravimetria                                     |
| W                     | Watts                                                |
| WL                    | Luz Branca                                           |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                       |                                                |
|-----------------------|------------------------------------------------|
| $\varepsilon_\lambda$ | Emissividade em comprimento de onda específico |
| $\lambda$             | Comprimento de onda                            |
| $\sigma$              | Constante de Stefan-Boltzmann                  |
| $E_g$                 | Energia do <i>gap</i>                          |

## SUMÁRIO

|          |                                                                                              |           |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução .....</b>                                                                      | <b>16</b> |
| <b>2</b> | <b>Objetivos .....</b>                                                                       | <b>18</b> |
| 2.1      | GERAL.....                                                                                   | 18        |
| 2.2      | ESPECÍFICOS.....                                                                             | 18        |
| <b>3</b> | <b>Fundamentação teórica.....</b>                                                            | <b>19</b> |
| 3.1      | MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....                                                                  | 20        |
| 3.2      | DIÓXIDOS DE LANTANÍDEOS ( $\text{LnO}_2$ ) .....                                             | 22        |
| 3.3      | DIÓXIDOS DE PRASEODÍMIO - $\text{PrO}_2$ .....                                               | 26        |
| 3.4      | DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO - $\text{ZrO}_2$ .....                                                   | 28        |
| 3.5      | RADIAÇÃO TÉRMICA .....                                                                       | 30        |
| 3.6      | RADIAÇÃO DE CORPO NEGRO .....                                                                | 33        |
| 3.7      | EMIÇÃO INDUZIDA POR LASER.....                                                               | 40        |
| <b>4</b> | <b>Materiais e métodos.....</b>                                                              | <b>44</b> |
| 4.1      | REAGENTES.....                                                                               | 44        |
| 4.2      | PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....                                                             | 44        |
| 4.2.1    | Síntese dos $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ .....                                                 | 44        |
| 4.2.2    | Síntese dos materiais híbridos .....                                                         | 45        |
| 4.2.3    | Preparação de filmes .....                                                                   | 45        |
| 4.3      | CARACTERIZAÇÕES.....                                                                         | 47        |
| 4.3.1    | Imagens térmicas.....                                                                        | 47        |
| 4.3.2    | Análise Termogravimétrica (TGA) .....                                                        | 47        |
| 4.3.3    | Difração de raios-X pelo método do pó (DRX) .....                                            | 48        |
| 4.3.4    | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) ..... | 48        |
| 4.3.5    | Espectroscopia de absorção na região ultravioleta-visível-Infravermelho (UV-Vis-NIR) .....   | 48        |
| 4.3.6    | Espectroscopia fotoluminescência .....                                                       | 49        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                                          | <b>50</b> |
| 5.1      | ANÁLISE ESTRUTURAL .....                                                                     | 50        |
| 5.2      | ANÁLISE MORFOLÓGICA .....                                                                    | 55        |
| 5.3      | PROPRIEDADES ÓPTICAS .....                                                                   | 58        |
| 5.4      | PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS .....                                                          | 62        |
| 5.5      | RADIAÇÃO TÉRMICA FOTOINDUZIDA.....                                                           | 65        |

|          |                                            |           |
|----------|--------------------------------------------|-----------|
| 5.6      | EMISSIVIDADE E CARACTERIZAÇÃO DAS NPs..... | 74        |
| 5.7      | FILMES AUTOMONTADOS.....                   | 76        |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÕES.....</b>                     | <b>81</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                    | <b>83</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia renovável vem promovendo um rápido desenvolvimento de tecnologias fotovoltaicas. As pesquisas e desenvolvimento de novos materiais luminescentes, eficientes na conversão energética de certos tipos de energias em radiação eletromagnética em diferentes do ultravioleta, visível e infravermelho, tem atraído considerável atenção dos pesquisadores (SILVA FILHO *et al.*, 2019; WANG, J. J. *et al.*, 2014; YE *et al.*, 2017). A geração de luz branca (WL) em materiais nanoestruturados, sob irradiação por laser no infravermelho próximo (NIR), é objeto de pesquisa contínuo e oferece uma alternativa para o desenvolvimento de iluminação limpa e energia fotovoltaica, emergindo como uma alternativa para sistemas já conhecidos (GONZÁLEZ; KHADKA; *et al.*, 2018).

Em um trabalho recente (SILVA FILHO *et al.*, 2019) demonstramos, pela primeira vez, a emissão térmica de luz visível brilhante (corpo negro) fotoinduzida por um laser contínuo (980 nm NIR) e o gap de banda direta e indireta com base na reflectância experimental de  $\text{TbO}_2$  e  $\text{PrO}_2$ , sintetizados pelo método sol gel (Pechini). Observamos que estes dióxidos de lantanídeos exibem ampla faixa de absorção, que compreende Uv-Vis-IR com temperatura máxima de  $\sim 1460\text{ K}$  sob excitação em baixa densidade de potência ( $160\text{ W cm}^{-2}$ ).

A geração incandescente induzida por laser ou a emissão de luz branca de banda larga por nanopartículas (NPs) ocorrem devido à inter-relação entre fenômenos ópticos e térmicos quando a radiação incidente interage com a amostra. Porém, a eficiência de emissão destes materiais depende de diferentes parâmetros, como intensidade de excitação, distribuição de tamanho de partículas, poros, cavidades, condutividade térmica, meio inserido, presença ou não de dopantes etc (MICHELSEN, 2003 ; WANG *et al.*, 2014).

Materiais incandescente, como, por exemplo,  $\text{VO}_4$ ,  $\text{LiYbF}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  etc, podem ter suas propriedades de emissão alteradas através da incorporação de dopantes que apresentem propriedades específicas, como elevada estabilidade física e química, alto ponto de fusão e baixa condutividade térmica. Com isso, novos sistemas podem ser desenvolvidos, surgindo como novas alternativas para potencializar a eficiência de geração de emissão de luz brilhante fotoinduzida (WANG *et al.*, 2014, MARTYNENKO, OGNEV, 2005).

O estudo e caracterização de materiais luminescentes para conversão de energia tem sido um dos temas mais atraentes para pesquisas fundamental e tecnológica nos últimos anos (ENRICHI *et al.*, 2018; RAKOV; MACIEL, 2020; WU *et al.*, 2020). Atualmente, apesar do grande número de publicações envolvendo fósforos luminescentes cujas propriedades espectroscópicas envolvem processos de conversão ascendente de energia (CAE) ou *Upconversion*<sup>1</sup> (UC), ainda há muito a ser explorado. Por isso, se faz necessário estudos buscando desenvolver novos materiais luminescentes e elucidar os mecanismos de transferência de energia geradoras destes processos, bem como analisar as possíveis aplicações tecnológicas, como por exemplo o melhoramento de células solares visando aumentar sua eficiência (AUZEL, 2003).

Este trabalho destinou-se ao estudo de materiais a base de íon lantanídeo ( $\text{PrO}_2$ ), análise de propriedades espectroscópicas e processos de sínteses, para geração de materiais luminescentes potencialmente aplicáveis desde área de saúde à tecnológica. Aqui avaliamos a influência da incorporação do metal de transição ( $\text{Zr}^{4+}$ ) na rede hospedeira do  $\text{PrO}_2$ . E ainda, estimar sua capacidade de emissão térmica incandescente (corpo negro) induzida por laser, com intuito de desenvolver novos materiais capazes de converter eficientemente fótons de baixa energia em fótons de alta energia, com emissão térmica brilhante e potencial aplicação em tecnologias fotovoltaicas.

---

<sup>1</sup> *Upconversion* - processo onde ocorre absorção sequencial de dois ou mais fótons, levando à emissão de luz com comprimento de onda menor na faixa espectral visível após a excitação no infravermelho próximo (NIR)

## 2 OBJETIVOS

Sintetizar materiais inorgânicos e avaliar a emissão térmica de luz branca brilhante fotoindução de nanopartículas de  $\text{PrO}_2$  contendo íons  $\text{Zr}^{4+}$  em diferentes concentrações.

### 2.1 GERAL

Sintetizar materiais inorgânicos e avaliar a emissão térmica de luz branca brilhante fotoindução de nanopartículas de  $\text{PrO}_2$  contendo íons  $\text{Zr}^{4+}$  em diferentes concentrações.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar dióxidos  $\text{PrO}_2$  contendo diferentes concentrações de  $\text{Zr}^{4+}$  pelo método de síntese Pechini;
- Avaliar a influência da incorporação de metal de transição ( $\text{Zr}^{4+}$ ) na rede hospedeira do  $\text{PrO}_2$ , para estimar a capacidade de emissão térmica (corpo negro);
- Estudar propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de sistemas mistos de óxidos de lantanídeos;
- Estimar a capacidade de emissão térmica incandescente (corpo negro) induzida por laser de óxidos de lantanídeo puros e contendo íons  $\text{Zr}^{4+}$ ;
- Averiguar a natureza da emissão fototérmica induzida por excitação a laser contínuo (980 nm);
- Estimar a temperatura de emissão térmica fotoinduzida através da distribuição de Planck;
- Desenvolver novos materiais capazes de converter eficientemente fótons de baixa energia em fótons de alta energia com emissão térmica brilhante, com potencial aplicação em tecnologias fotovoltaicas;
- Depositar filmes contendo  $\text{PrO}_2$  e  $\text{PrO}_2$ -rGO (óxido de grafeno reduzido) em substratos;
- Investigar as propriedades espectroscópicas dos filmes depositados.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A demanda energética mundial intensifica a necessidade do desenvolvimento de novos sistemas mais eficientes e alternativos aos sistemas convencionais de geração de energia. Mundialmente a energia solar supera, em crescimento, as energias eólica e hidroelétrica, onde no Brasil quase dobrou a geração em 2019 (92,2% de alta), e é uma das fontes renováveis mais promissora, tendo em vista que sua capacidade de suprir a demanda mundial a longo prazo é bem ampla (IRENA, 2019; ENERGIA, 2020). Com perspectivas de elevado crescimento de conversores de energia solar, surge a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias fotovoltaicas para atender essa demanda.

O desenvolvimento de tecnologia fotovoltaica está no cerne dos estudos tecnológicos energéticos e requer meios eficientes de captura, conversão e armazenamento da energia gerada. A capacidade de sistemas fotovoltaicos em capturar e converter, de forma efetiva, a luz solar em eletricidade é restrita, em decorrência de seu custo relativamente elevado e sistemas ineficientes na captação da radiação solar incidente. Tendo em vista que cerca de 49% (radiação no infravermelho próximo) do espectro de radiação solar não é captado para geração de energia elétrica (HUANG, HAN, *et al.*, 2013, WANG *et al.*, 2014). A viabilidade de sistemas fotovoltaicos é seguida pela necessidade de geração de sistemas de baixo custo e com alta eficiência de conversão de fótons de baixa energia em fótons de alta energia.

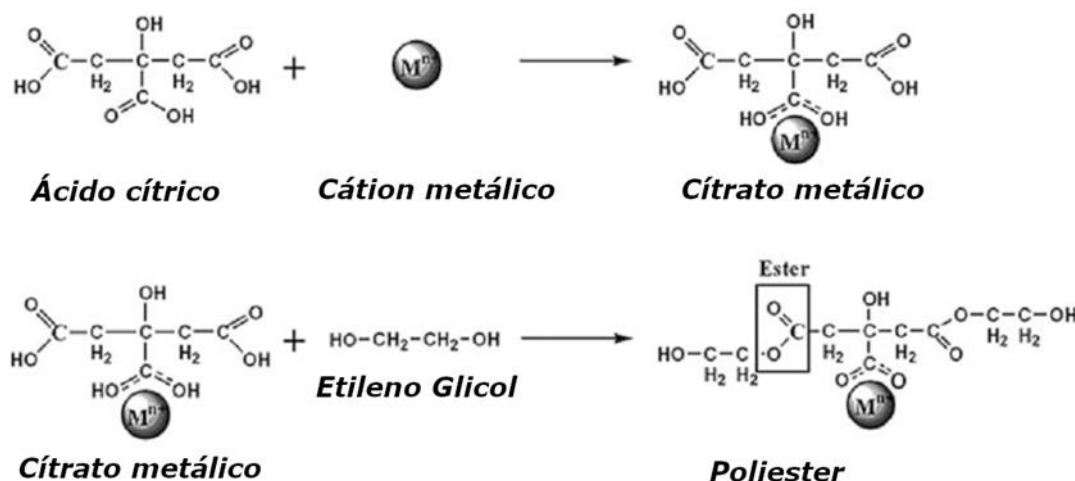
O estudo envolvendo íons lantanídeos é amplo, promissor e ativo em diferentes áreas. Uma classe importante de materiais luminescentes que vem recebendo vultosa atenção na última década são os hospedeiros inorgânicos com gap de banda larga dopado com íons lantanídeos (Ln) (WANG *et al.*, 2014 ; GUO *et al.*, 2019). Da junção entre as características luminescentes dos íons Ln e as propriedades intrínsecas de tais hospedeiros (em particular óxidos), surgem novos materiais que podem se enquadrar como possíveis alternativas para o desenvolvimento de sistemas com propriedades próprias, de forma a superar as necessidades atuais em fotônica e optoeletrônica (incluindo iluminação de estado sólido). Por outro lado, o rápido desenvolvimento de tecnologias de iluminação, baseadas em materiais de estado sólido, induz a uma intensa demanda por materiais luminescentes alternativos de elevado desempenho e menos onerosos.

A inserção de óxidos de lantanídeo em sistemas fotovoltaicos, surge como uma alternativa para aumentar a eficiência na conversão energética, principalmente através da conversão ascendente de energia (WANG, J. J. *et al.*, 2014). Uma grande classe de materiais apresenta emissão visível de luz brilhante quando excitados com laser IR. Entre eles estão óxidos de metais de transição e lantanídeos (SOARES, M. R. N. *et al.*, 2015), grafenos (STREK, Wieslaw *et al.*, 2017), vanadatos de terras raras (CHEN, Z. *et al.*, 2016), silicatos (CINKAYA *et al.*, 2017) e complexos à base de lantanídeos (YE *et al.*, 2017). Consequentemente, acredita-se que a conversão ascendente de energia de fótons seja um caminho promissor para a utilização da porção da radiação solar subutilizada nos atuais sistemas de conversão de energia solar pouco eficientes. Entende-se que a síntese adequada de novos materiais em escala nanométrica, com tais propriedades, possivelmente, pode auxiliar a suprir tal demanda.

### 3.1 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A síntese de materiais nanométricos deve ser realizada através de métodos que possibilitem a obtenção de partículas nanométricas com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho. A metodologia adequada para síntese de nanopartículas requer atenção para parâmetros relevantes que devem ser considerados, sendo aqueles que se direcionam a um melhor controle de área específica, menor tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração, os mais importantes. O método Pechini (Figura 1) surgiu como boa alternativa para síntese de materiais em escala nanométrica. Baseia-se na formação de complexos de metais alcalinos, metais de transição ou mesmo não-metais, utilizando agentes quelantes orgânicos bi e tridentados, como, por exemplo, o ácido cítrico que atua de forma relevante na determinação da relação estequiométrica dos óxidos formados. Um poliálcool também é utilizado na síntese e tem a função de possibilitar uma melhor distribuição aleatória na superfície polimérica. O etileno glicol é um poliálcool bastante utilizado, e é adicionado para estabelecer ligações entre os quelantes por uma reação de poliesterificação, resultando na gelificação da mistura (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004 , DIMESSO, 2016; LIMA *et al.*, 2002).

**Figura 1** – Método dos precursores poliméricos. Esquema de formação do citrato metálico e esterificação.



Fonte. (DIMESSO, 2016)

O método se baseia na formação de compostos organometálicos, que envolve cátions metálicos com ácido carboxílico, geralmente dissolvidos em meio aquoso. Na esquematização de formação do citrato metálico é possível observar na primeira etapa que o ácido carboxílico promove a complexação dos cátions metálicos, formando citrato metálico. Em seguida, o citrato metálico formado reage com o poliálcool por meio da reação de poliesterificação. A reação de condensação entre o ácido cítrico e o etileno glicol pode ocorrer em qualquer um dos sítios do ácido carboxílico, e as reações posteriores não são previsíveis. Um ponto importante é que não há concorrência entre a reação de complexação e polimerização, pois, ambas ocorrem em etapas distintas, realizadas em condições controladas de temperatura e agitação (DIMESSO, 2016).

Após a dispersão dos precursores em solução aquosa e formação do gel, o produto formado é aquecido para iniciar a pirólise das espécies orgânicas, resultando em partículas de óxidos aglomeradas. Em uma etapa seguinte, a calcinação é realizada para formação do produto final. Este método de síntese é bastante difundido e promissor, utiliza de processamento relativamente simples, viáveis e possibilita a formação de compostos com precisão estequiométrica, morfologia regular e controle de tamanho do material nanoestruturado, surgindo como alternativa a métodos de síntese mais complexos e onerosos (RODRIGUES, E. S. *et al.*, 2019; SADYKOV *et al.*, 2018; SHARMA, M.; PATHAK; KAPOOR, 2018).

### 3.2 DIÓXIDOS DE LANTANÍDEOS ( $\text{LnO}_2$ )

Atualmente as células fotovoltaicas utilizam apenas uma fração relativamente pequena de fótons solares, correspondendo a uma faixa estreita do espectro eletromagnético com fótons de energia adequada ao intervalo de banda característico do material constituinte. Isso ocorre porque na maioria do sistema atuais, cada fóton infravermelho possui baixa energia necessária para promover transições eletrônicas desejadas dos respectivos processos (BURSCHKA *et al.*, 2013; HUANG, X. *et al.*, 2013; IRELAND *et al.*, 1979). Em princípio, apenas os fótons com energia superior, ou igual, ao intervalo de banda são absorvidos, mas o excesso de energia não é efetivamente usado e liberado como calor (WANG, J. J. *et al.*, 2014).

Alternativamente, sistemas baseados em conversão energética surgem como opções viáveis para geração de novos sistemas mais eficientes. A conversão ascendente (UC) é uma rota promissora para colher fótons da luz solar no infravermelho próximo (NIR) e aumentar a eficiência de conversão de energia de células fotovoltaicas. Em seu trabalho, CHEN *et al.*, (2016) investigou a luminescência de conversão ascendente de vanadato, através da radiação de corpos negros que coleta fótons de infravermelho próximo de banda larga para células fotovoltaicas, relatando que a emissão de UC é acionada pela absorção térmica do  $\text{VO}_4^{3-}$ .

Diversos relatos de conversão ascendente eficientes de energia a partir de óxidos dopados são relatados na literatura (WANG *et al.*, 2014, CHEN, LIU, *et al.*, 2008, BURSCHKA, PELLET, *et al.*, 2013, HUANG, HAN, *et al.*, 2013, IRELAND, WAGNER, *et al.*, 1979). Os íons dopantes desempenham um importante papel na geração de emissão de luz, usando os possíveis processos de transferência de energia dos níveis de energia dos íons terras raras para o hospedeiro por meio da criação de níveis reais entre a banda de condução e valência. Os íons com orbitais 4f acoplados, possuem níveis de energia sequenciados (como escadas) facilitando os processos de absorção de fótons e os processos subsequentes de transferência de energia, o que leva a uma maior eficiência de conversão sob densidades de excitação moderadas, por absorção em estado excitado ou conversão ascendente de transferência de energia (HAASE; SCHÄFER, 2011; LIU, Xiaogang; YAN, C. H.; CAPOBIANCO, 2015).

Os processos de conversão ascendente estão amplamente inseridos no contexto do estudo dos materiais luminescente, sendo processo de emissão bastante relatado pela literatura com aplicações bem diversificadas. Quase que todos os íons lantanídeos, absorvem radiação eletromagnética na região do UV/VIS e poucos na região do infravermelho (NIR). Os mecanismos envolvendo absorção de energia e emissão de luz, são gerados por diversos processos de transição, que envolvem níveis energéticos dos íons presentes no material luminescente em estudo (AUZEL, 2003; CINKAYA; ERYUREK, Gonul; BARTOLO, Baldassare DI, 2018; HAASE; SCHÄFER, 2011; ULLAH *et al.*, 2017; ZHOU, J. *et al.*, 2015).

A luminescência visível gerada em função da presença de íons lantanídeos, que atuam como conversores espectrais, é particularmente adequada para aumentar a eficiência de semicondutores com *band gaps*<sup>2</sup> amplos em células solares (WANG, J. J. *et al.*, 2014) , (ENDE, VAN DER; AARTS; MEIJERINK, 2009). Os óxidos de terras raras são conhecidos por suas interessantes propriedades ópticas, eletrônicas e químicas. O uso de íons lantanídeos para conversão espectral de fótons de diferentes comprimentos de onda emerge como potencial aplicação em células solares, e ainda aplicações em áreas como hipertermia e imageamento térmico, em decorrência da geração de calor localizado (RING; AMMER, 2012).

Os dióxidos de lantanídeo  $\text{LnO}_2$ , com estrutura do tipo fluorita cúbica, foram extensivamente estudados no passado. Estes materiais, são potencialmente aplicáveis em laser, materiais de componentes ópticos e de grande interesse para a indústria catalítica, além de serem amplamente utilizados para armazenamento de oxigênio em catalisadores de indústria automotiva e vidros dopados com íons de terras raras com potencial aplicação em fotônica, dispositivos optoeletrônicos, entre outros (HABERER, HUPPERTZ, 2010, ANNAPURNA DEVI, MAHAMUDA, *et al.*, 2018).

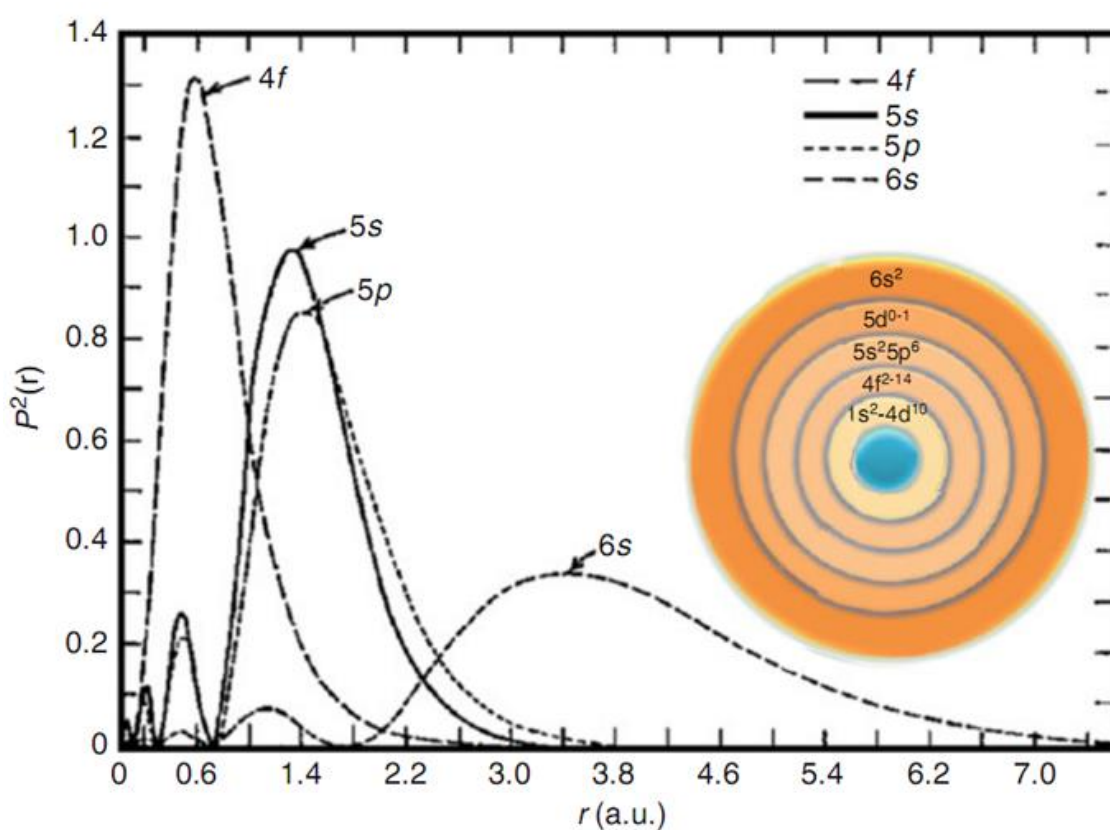
Os íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) são atualmente os mais estudados devido suas propriedades específicas, como, por exemplo, boa estabilidade química em sólido e solução. De acordo com o esquema de distribuição radial (Figura 2), os elétrons dos orbitais 4f estão localizados na parte interna do átomo e são

---

<sup>2</sup> A energia do gap de um semicondutor determina a região espectral na qual ocorrem as transições eletrônicas, tanto na absorção quanto nas emissões (Handb. Appl. Solid State Spectrosc., 2006).

eficientemente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p ocasionando contração lantanídica<sup>3</sup> (COTTON, 2006). Essa é a característica fundamental para determinar as propriedades químicas e espectroscópicas desses metais. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear efetiva devido a blindagem dos orbitais 4f e também devido a diminuição no tamanho iônico, em função do aumento do número atômico na serie (DOUGLAS, 1954).

**Figura 2** – Funções de distribuição radial para os orbitais 4f, 5s e 5p. A imagem inserida mostra esquematicamente que os orbitais 4f são mais internos que os orbitais 6s, 5p e 5s.



Fonte. (RIVERA; NUNES, 2017)

As funções de distribuição radial mostram a diminuição progressiva dos raios iônicos e atômicos em função do aumento do número atômico. O aumento do número atômico leva ao preenchimento dos orbitais 4f, que possuem natureza interna e menor capacidade de blindagem que os orbitais s, p ou d, levando ao aumento da repulsão intereletrônica que é, nesses casos, superada pelo aumento da carga nuclear. Assim há maior atração interna sobre elétrons 5s, 5p, na diminuição dos raios atômicos e iônicos devido a elevada carga nuclear sobre os

<sup>3</sup> Diminuição dos raios atômicos e iônicos dos  $\text{Ln}^{3+}$  devido ao aumento da carga nuclear.

elétrons desses orbitais (RIVERA; NUNES, 2017; SOUSA FILHO, DE; SERRA, 2014).

Os lantanídeos apresentam propriedades peculiares e podem apresentar estados de oxidação +2, +3 e +4, como é o caso dos íons  $\text{Yb}^{+2}$ ,  $\text{Pr}^{+3}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ . Os íons trivalentes (+3) apresentam boa estabilidade termodinâmica e representam a grande maioria dos lantanídeos, sendo os mais comuns. Íons com estado de oxidação (+2) não são tão comuns, pois são facilmente oxidados para o estado de oxidação (+3). O único lantanídeo no estado de oxidação (+4) que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon  $\text{Ce}^{4+}$ , podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante. O praseodímio também é encontrado no estado tetravalente, porém apresenta instabilidade em solução, pode ser obtido no estado sólidos, na forma de fluoretos ou de óxidos (EYRING, BAENZIGER, 1962, ABRÃO, 1994, BORCHERT et al., 2008). Os dióxidos de lantanídeo de Ce, Pr e Tb cristalizam na estrutura de fluorita cúbica, enquanto as outras terras raras formam sesquióxidos (GERWARD et al., 2005). O Pr ocorre naturalmente como  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , exibindo uma estrutura de fluorita levemente deficiente em oxigênio.

Estudos atuais sobre as propriedades espectroscópicas de óxidos dopados com Ln chamaram a atenção para a geração de luz brilhante de banda larga fotoinduzida (VAN DER ENDE; AARTS; MEIJERINK, 2009, (ENRICHI et al., 2018). Esses materiais podem ainda ser utilizados como hospedeiros inorgânicos e encontrados como emissores de luz, aproveitando seu *band gap* direto relativamente estreitos, sua eficiente recombinação de elétrons da banda de condução (BC) com os buracos da banda de valência (BV), conhecidas como transições banda – banda (Handb. Appl. Solid State Spectrosc., 2006). A energia do gap relaciona-se com a absorbância e energia de fótons de forma a permitir a determinação do gap óptico. Existe uma relação intrínseca entre a energia de fóton e o gap de energia ocasionada por meio da absorção difusa de carga da banda de valência e banda de condução, que determina a inclinação acentuada da curva de absorção e possibilita a determinação do bandgap de energia que é a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966).

Além dos defeitos intrínsecos da rede, existem os defeitos intencionalmente introduzidos através de dopantes em um hospedeiro, que pode levar a gerar centros opticamente ativos, induzindo propriedades luminescentes em semicondutores e até mesmo em materiais isolantes para diversas aplicações (Handb. Appl. Solid State

Spectrosc., 2006). A possibilidade de inserir intencionalmente dopantes em materiais inorgânicos e modificar o seu *band gap* de maneira controlada, surge como uma nova via para síntese de materiais luminescentes com potencial tecnológico para iluminação, aplicações biomédicas e células solares.

A incorporação de íons dopantes em uma rede cristalina leva a introdução de níveis de energia eletrônicos do íon dopante dentro do *gap* de energia do hospedeiro. Desse modo, as propriedades luminescentes dos materiais dopados dependem das propriedades intrínsecas do hospedeiro e do íon dopante (Handb. Appl. Solid State Spectrosc., 2006). Em alguns materiais são incorporados íons sensibilizadores na rede, que apresentam alta absorção da energia de excitação, podendo aumentar a intensidade de emissão de um determinado íon ativador, após os processos de transferência de energia.

### 3.3 DIÓXIDOS DE PRASEODÍMIO - $\text{PrO}_2$

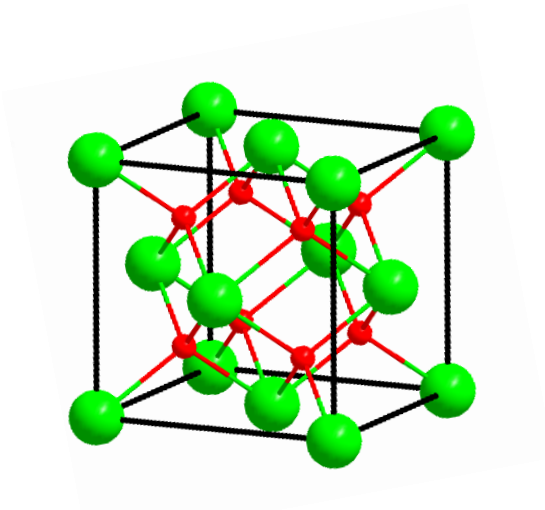
O dióxido de praseodímio ( $\text{PrO}_2$ ) tem amplas aplicações em diversos setores industriais, sendo largamente aplicado em vidros e esmaltes coloridos em conjunto com outros materiais em esmaltes amarelos de cerâmica e como matéria-prima em ligas de ímã permanente (BORCHERT *et al.*, 2008). Como a maioria dos outros metais da série dos lantanídeos, o praseodímio geralmente usa apenas três elétrons como elétrons de valência, pois posteriormente os elétrons 4f restantes ficam muito fortemente ligados. O praseodímio, no entanto, pode continuar perdendo um quarto elétron.

Os íons  $\text{Pr}^{4+}$  existem completamente em uma configuração 4f<sup>1</sup> e o estado fundamental degenerado orbitalmente, em se tratando do íon isolado. O  $\text{PrO}_2$  apresenta um tipo de estrutura geralmente de fluorita de cálcio cúbica ( $\text{CaF}_2$ ) com grupo espacial  $Fm3m$  (Figura 3), com íon o  $\text{Pr}^{4+}$  presente no centro de um cubo alternativos, cujos os vértices são ocupados por oito átomos de oxigênio, que normalmente, apresentam carga formal de -2 (DOGRA *et al.*, 2014).

Segundo MINASIAN *et al.*, (2017), a ligação nos dióxidos de lantanídeo ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$  e  $\text{TbO}_2$ ) é caracterizada por uma considerável combinação de orbitais de lantanídeo 4f e 5d com os orbitais de oxigênio 2p, ocorrendo nos orbitais de simetria  $t_{2g}$  (ligação  $\sigma$ ) e  $e_g$  (ligação  $\pi$ ). No entanto, um grande aumento na

mistura de orbital é observado para a  $\text{PrO}_2$ , que é atribuída a uma interação única derivada dos orbitais 4f da simetria  $t_{1u}$  (ligação  $\sigma$  e  $\pi$ ).

**Figura 3** – Representação espacial da estrutura do  $\text{PrO}_2$  do tipo fluorita de cálcio cúbica de face centrada ( $\text{CaF}_2$ ). Bolas verdes íons  $\text{Pr}^{4+}$  e bolas vermelhas íons  $\text{O}^{2-}$ .



Fonte. Autoria própria

Na série de óxidos de lantanídeos, o óxido de praseodímio tem posição especial, pois forma uma série homóloga com um grande número de óxidos estequiometricamente definidos:  $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ , com  $n = 4, 7, 9, 10, 11, 12, \infty$ . Os casos extremos são  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  e  $\text{PrO}_2$ , em que o  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  pode adotar uma estrutura hexagonal, enquanto  $\text{PrO}_2$  exibe uma do tipo fluorita, semelhante estrutura a cúbica e estável a temperatura ambiente (BORCHERT *et al.*, 2008).

Pesquisas exploraram o uso de óxidos binários de metais, dopados ou não, para uma variedade de processos industriais. O praseodímio é utilizado na fabricação de máscaras de soldas, devido a sua capacidade de absorção de radiações luminosas nocivas para os olhos, e é atraente para aplicações catalíticas (BORCHERT *et al.*, 2008), além disso, quando misturado com óxidos de neodímio, é adicionado em vidros com a finalidade de produção de filtros para a calibração de comprimentos de onda (MARTINS; ISOLANI, 2005). Desta forma, devido sua ampla gama de aplicações e propriedades ópticas, tratamos o  $\text{PrO}_2$  como uma alternativa viável para o desenvolvimento de novos materiais ópticos, através da otimização estequiométrica entre dopante-hospedeiro, de forma a melhorar a eficiência de sistema emissores.

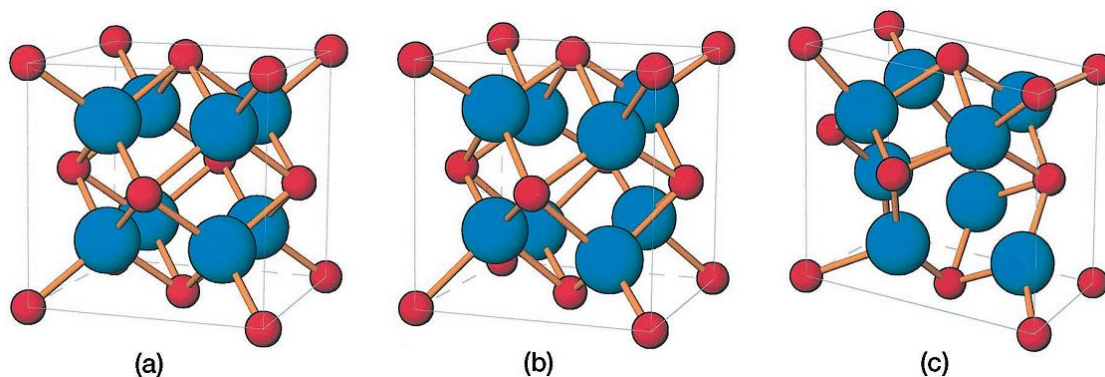
### 3.4 DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO - $\text{ZrO}_2$

O dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) é um material tecnologicamente importante de grande interesse científico. É um excelente hospedeiro para a incorporação de íons Ln e produção de materiais luminescentes de alta performance (WANG, J. J. *et al.*, 2014). Diversas são as propriedades que fazem este material ser amplamente investigado do ponto de vista teórico e experimental. Estes possuem ainda propriedades ópticas apropriadas, incluindo energia de gap de banda larga, entre 4-6 eV, que é dependente da natureza da fase cristalina (KIISK *et al.*, 2016; STERNIK; PARLINSKI, 2005). Esse óxido possui elevada temperatura de fusão, baixa condutividade térmica e dureza. Todas essas características fazem da zircônia uma escolha apropriada para aplicação em ambientes agressivos, por exemplo, devido a sua alta fotoestabilidade, a zircônia é bastante resistente a incidência de altas densidade ópticas de energia, sem deteriorar suas propriedades físicas (KIISK *et al.*, 2016, WANG *et al.*, 2014).

Estudos envolvendo diferentes sistemas de óxidos parcialmente dopados com íons de terras raras e metais de transição vem sendo desenvolvidos, alguns com foco na emissão de luz branca (WANG, J. J. *et al.*, 2014). Dentre os diferentes sistemas, a zircônia estabilizada com ítrio é atualmente a que recebe maior atenção para desenvolvimento de sistema de emissão de luz branca (GONZÁLEZ, KHADKA, *et al.*, 2018, GONZÁLEZ, LÓPEZ-JUÁREZ, *et al.*, 2018). Entende-se, por meio da apreciação destes trabalhos, que agrupar propriedades específicas de certos compostos é uma alternativa para desenvolvimento de novos sistemas mais eficientes com emissão de luz branca fotoinduzida.

Aplicação do  $\text{ZrO}_2$  passa pela necessidade do entendimento completo de sua estrutura eletrônica. O dióxido de zircônia (Figura 4) apresenta uma estrutura de banda altamente dependentes de microestruturas químicas, particularmente as fases de cristal, tamanhos de cristalitos e natureza dos defeitos. Segundo González, *et al.* (2018), a banda de valência de  $\text{ZrO}_2$  envolve estados 2p do oxigênio, juntamente com estados 4d do zircônio. A banda de condução é estabelecida, principalmente, por estados de Zr 4d misturados com alguns estados de O 2p. A absorção óptica é o método frequentemente mais empregado para determinar experimentalmente suas estruturas eletrônicas e intervalos de banda.

**Figura 4** – Representação espacial da estrutura e dos grupos espaciais do  $\text{ZrO}_2$  do tipo (a) fluorita ( $Fm3m$ ) de cálcio cúbica de face centrada ( $\text{CaF}_2$ ), (b) tetragonal ( $P4_2/nmc$ ) e (c) monoclinico ( $P2_1/c$ ). Bolas azuis íons  $\text{Zr}^{4+}$  e bolas azuis íons  $\text{O}^{2-}$ .



Fonte. HANNINK; KELLY; MUDDLE, (2004)

A zircônia estabilizada com ítrio (YSZ) e a zircônia como hospedeiros para a incorporação de íons lantanídeos apresentam propriedades interessantes e tem sido objeto de estudo em diversos grupos de pesquisa (BOISSONNET *et al.*, 2020; GUO, X. *et al.*, 2019; SOARES, M. R. N. *et al.*, 2015). A síntese da zircônia e YSZ dopados com íons lantanídeos distintos, pode ser realizada por diferentes técnicas, que podem levar à formação de cristais poli e monocristalinos, filmes, cerâmicas e nanopartículas. Não há relatos de estudos de síntese de sistemas de zircônia com  $\text{Pr}^{4+}$  ou com dióxidos de lantanídeos ( $\text{LnO}_2$ ). De fato, apenas sistemas contendo  $\text{Pr}^{3+}$  foram relatados e utilizados para produzir materiais luminescentes baseados em zircônia e YSZ (BOISSONNET *et al.*, 2020; RAMOS-BRITO *et al.*, 2008; SOARES, M. R. N. *et al.*, 2011). Um grande interesse para o desenvolvimento de novas estratégias de emissão de luz no estado sólido e bioaplicativos surge como alternativas aos sistemas já disponíveis. Nesse sentido, entende-se que o desenvolvimento de novos materiais exige, além da ciência de suas propriedades fundamentais, estratégias de síntese adequadas.

Entre outras aplicações modernas e interessantes, a luz provou ser uma ferramenta muito útil nas técnicas de medição e varredura. Isso é particularmente verdadeiro no campo da espectroscopia óptica, cuja análise dos fenômenos de interação luz-matéria fornece informações fundamentais sobre a natureza da matéria e da luz.

### 3.5 RADIAÇÃO TÉRMICA

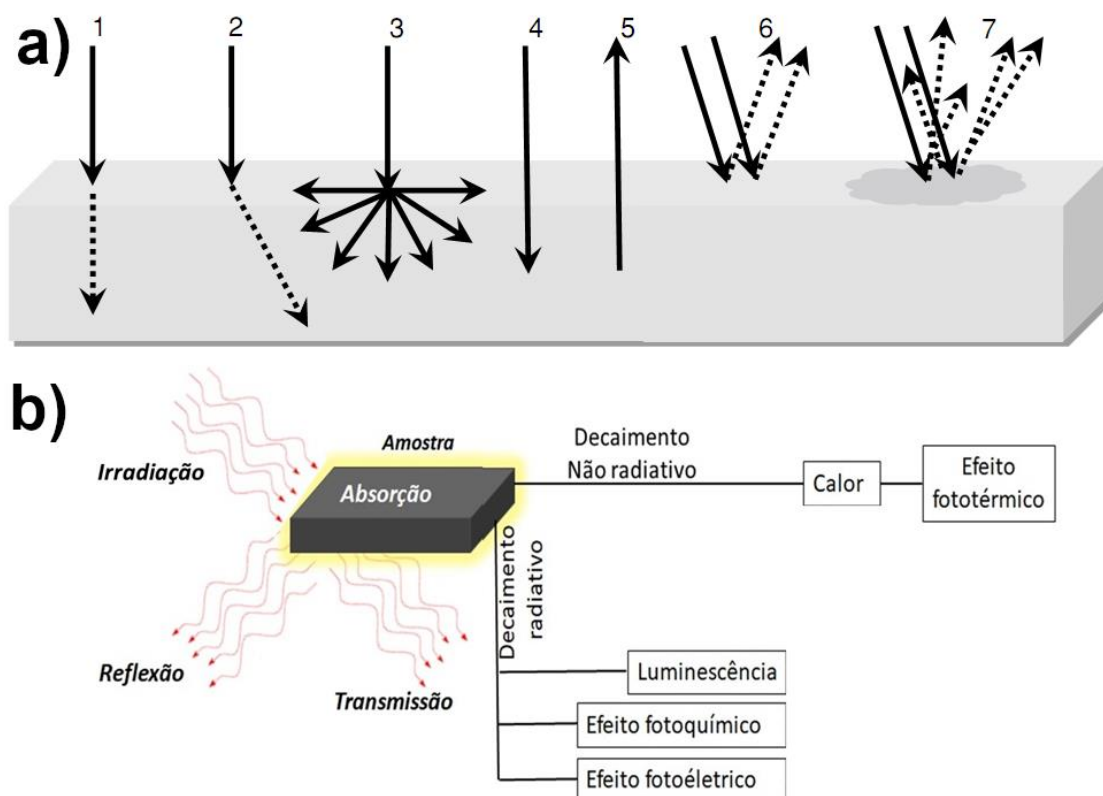
Existem dois modos pelos quais os materiais podem emitir luz. O primeiro modo é conhecido como luminescência, o qual é responsável pela emissão de luz sob condições de temperatura normalmente mais brandas, e envolvem níveis de energia quantizados. Nesse caso, a radiação emitida é característica de cada material sob diferentes fontes de excitação. O segundo modo é por aquecimento, o qual é conhecido como emissão térmica, que pode envolver dois fenômenos: candoluminescência e incandescência.

A candoluminescência, que também pode gerar a emissão de luz branca, não segue uma função de distribuição espectral do tipo Planck, embora mesmo quando presente, se a temperatura for superior a 800 K, a candoluminescência se torna insignificante em comparação com a incandescência (IVEY, 1974). Certos óxidos, quando expostos a uma temperatura dentro de uma faixa estabelecida, geralmente estreita, podem emitir radiação em uma faixa específica do espectro muito além da radiação emitida naquela faixa por um corpo negro à mesma temperatura (NICHOLS; HOWES, 1922). A incandescência se trata de radiação térmica descrita por uma potência emissiva espectral contínua, dada pela função de distribuição de Planck corrigida pela emissividade e é, em geral, dependente do comprimento de onda, sendo a principal fonte de emissão de luz branca e perda de energia radiativa (COTTON, 2006; GOULAY; SCHRADER; MICHELSEN, 2010; IVEY, 1974).

A irradiação de um material pode gerar diferentes fenômenos (Figura 5 a), como por exemplo a absorção de fótons, reflexão e/ou transmissão da radiação incidente. A interação da matéria com a luz através de excitação óptica, seguida de relaxamento do estado excitado (figura 5 b), resulta em emissão por meio de decaimentos do tipo radioativos (luminescência, efeito fotoquímico e efeito fotoelétrico) ou não radioativos (efeito fototérmico). Quando os elétrons retornam ao estado fundamental, ocorre então transferência de energia para a rede da matriz. O relaxamento térmico transfere energia para a matriz da amostra, resultando em seu aquecimento. O decaimento térmico é um processo não radiativo que gera um desequilíbrio térmico em diferentes regiões do material. Para restituir o equilíbrio, uma transferência de energia é realizada em função do gradiente de temperatura, quando se observa alterações nos parâmetros termodinâmicos do material e

emissão térmica é gerada (MARTYNENKO; OGNEV, 2005; MESEGUER; PÉREZ-GRANDE; SANZ-ANDRÉS, 2012; SANTOS; MIRANDA, 1981; ZHANG, Y.; LI, Q.; ZHOU, H., 2016a).

**Figura 5** – a) possíveis interações entre o objeto e radiação eletromagnética: 1. Transmissão; 2. Refração; 3. Difusão; 4. Absorção; 5. Emissão; 6. Reflexão especular e 7. Reflexo difuso. b) Esquema ilustrativo para processo fotoestimulado incluindo diferentes fenômenos gerados pela interação da luz com a matéria.



Fonte. a) Sankaran, 2014. b) Autoria própria.

A radiação térmica é composta por ondas eletromagnéticas de diferentes comprimentos de onda, diretamente proporcional à magnitude da temperatura do corpo e gerada por oscilações e transições de partículas carregadas que compõem os corpos aquecidos. São radiações compostas por campos elétricos e magnéticos, que é ocasionada na superfície do corpo com emissividade característica quando o objeto está em equilíbrio térmico (ZHANG, Y.; LI, Q.; ZHOU, H., 2016b). Em temperatura ambiente, um corpo pode ser visto, não por emissão, mas por reflexão da luz. Entretanto, em altas temperaturas os corpos podem emitir luz visível, embora

mais de 90% desta radiação esteja na região do infravermelho do espectro eletromagnético (ZHANG, Y.; LI, Q.; ZHOU, H., 2016b). Todos os corpos acima de zero absoluto ( $0^{\circ}\text{K}$ ) emitem radiação eletromagnética em função de sua temperatura. Dentre os diversos corpos que irradiam no visível, os filamentos de lâmpadas é um bom exemplo de nosso cotidiano, cuja intensidade de emissão depende da temperatura (Figura 6).

**Figura 6** – Exemplo de corpos com emissão térmica, em função da variação da temperatura.



Fonte. Autoria própria.

Exemplos clássicos de radiação térmica são observados na figura 6, como o efeito Joule na lâmpada, a combustão na fogueira e emissão química do corpo humano. Ao se observar uma lâmpada a baixa corrente e, portanto, a baixa temperatura, o filamento é levemente avermelhado. Em alta corrente e, portanto, em alta temperatura, o filamento brilha intensamente amarelado. A radiação emitida por estes corpos permite a determinação de suas temperaturas, já que a energia emitida está na forma de radiação eletromagnética e consiste em uma ampla gama de comprimentos de onda. O comportamento espectral destes corpos, a temperaturas acima do zero absoluto, pode ser registrado em função de suas distribuição de frequência emitida (JAIN, 1996). O sol, cuja temperatura na superfície é cerca de  $5777\text{ K}$  é o exemplo familiar de emissão de radiação térmica, cujo espectro abrange toda a região do visível incluindo emissões de comprimentos de onda maiores (infravermelho) e menores (ultravioleta).

A distribuição espectral da radiação térmica pode ser descrita, a uma determinada temperatura, pela radiância espectral  $R_T(\nu)d\nu$ , que determina a medida

da energia irradiada por unidade de área e unidade de tempo, em um determinado intervalo de frequência ( $\nu$  e  $d\nu$ ) ou ainda em termos de comprimento de onda ( $\lambda$  e  $d\lambda$ ). A radiância espectral total  $R_T$ , ou intensidade total da radiância, emitida por um corpo aquecido a uma temperatura  $T$ , é definida por (JAIN, 1996):

$$R_T = \int_0^{\infty} R_T(\nu) d\nu . \quad (1)$$

A radiação eletromagnética se propaga no vácuo à mesma velocidade ( $c_0=2,998 \times 10^8$  m/s), e o comprimento de onda  $\lambda$  e a frequência  $f$  estão relacionados pela velocidade de propagação:

$$c = \nu \cdot \lambda . \quad (2)$$

O movimento dos átomos depende da temperatura, que determina a intensidade destes movimentos. Então, radiação eletromagnética (fótons) pode ser emitida em diferentes comprimentos de onda, do visível ao infravermelho em sua maioria. Desta forma, o movimento térmico das partículas carregadas na matéria gera radiação eletromagnética que é emitida por todo corpo com uma temperatura maior que o zero absoluto. Essa radiação térmica emitida é muitas vezes aproximada pela radiação de corpo negro.

### 3.6 RADIAÇÃO DE CORPO NEGRO

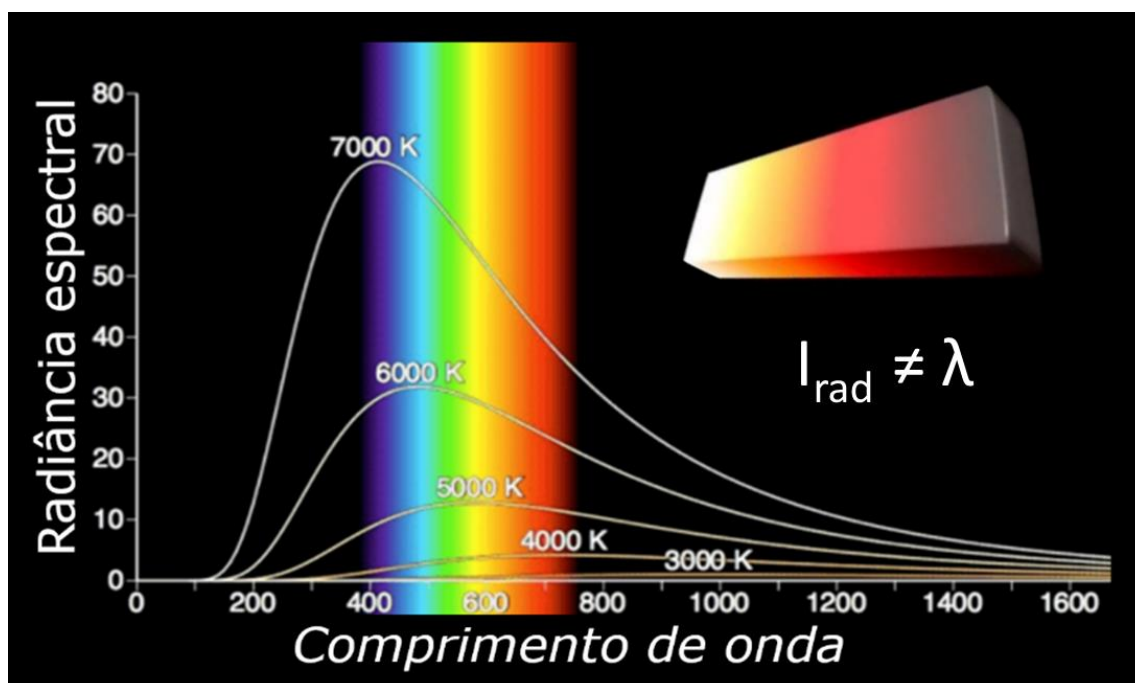
As características da luz refletida, devido à interação da luz com a matéria, dependem exclusivamente de quais comprimentos de onda são absorvidos, refletindo em certos comprimentos de onda específicos. Isso fica claro quando observamos um material com uma cor específica (SANKARAN; EHSANI, 2014). A cor refletida indica que quase todos os comprimentos de onda que incidem sobre o objeto são absorvidos, exceto a faixa de comprimento de onda da cor observada. Os comprimentos de onda que são refletidos definem a cor que observamos do objeto. Um absorvedor perfeito é aquele capaz de absorver todos os comprimentos de onda da luz incidente e, portanto, não refletir nenhuma radiação visível. Porém, esse tipo de objeto ainda não existe na concepção real. O que se tem na realidade, é que todo

objeto sempre reflete uma parte da radiação incidente, mesmo ele sendo totalmente preto. Desta forma o conceito de um corpo absorvedor perfeito ideal (corpo negro) é algo abstrato (ZHANG; LI; ZHOU, 2016a, SANKARAN; EHSANI, 2014).

A forma como o espectro eletromagnético interage com qualquer material pode ser usada em análises qualitativas e quantitativas. Quando a energia é absorvida por um corpo, ela passa a interagir com a matéria, de forma que toda a energia que é absorvida não pode simplesmente desaparecer. Se o corpo não emitir essa radiação absorvida, a energia térmica passará a ser emitida, torna-se visível devido ao aumento da energia interna e, conseqüentemente, sua temperatura passa a aumentar constantemente, independentemente de o mesmo ser um corpo ideal ou real (MARTYNENKO; OGNEV, 2005; ZHANG, Y.; LI, Q.; ZHOU, H., 2016b).

Todos os corpos com  $T > 0 \text{ K}$  emitem radiação térmica. Se um determinado objeto é muito aquecido, a radiação térmica emitida pode ser vista em vários comprimentos de onda, a depender da temperatura do corpo. Como exemplo, diferentes cores são observadas quando uma barra de metal é aquecida em diferentes temperaturas, sendo um corpo que emite radiação térmica (Figura 7) (JAIN, 1996).

**Figura 7** – Distribuição espectral da emissão de corpo negro em função da temperatura. A imagem inserida mostra barra de ferro em diferentes temperaturas.



Fonte. Adaptado de (SOARES, 2020)

Pode-se observar que a barra de ferro apresenta uma variação da intensidade da radiação térmica ao emitir luz visível em função da temperatura, onde a intensidade irradiada é diferente para cada comprimento de onda. A temperaturas ordinárias, vemos um corpo pela luz que ele reflete e seu espectro de comprimento de onda emitido depende fortemente da temperatura do corpo. Mas se sua temperatura aumentar o suficiente por meio da atuação de ondas eletromagnéticas, provocando geração de calor em um meio material, é possível enxergar a luz emitida por esse corpo. Desta forma, é notório que a intensidade da radiação emitida é uma função crescente da temperatura do corpo e que essa radiação não é monocromática, mas uma superposição de diferentes contribuições devido a todos os possíveis comprimentos de onda (ou distribuição em frequência) (JAIN, 1996).

Teoricamente, um corpo negro é um corpo hipotético que pode ser descrito como capaz de absorver toda a radiação incidente sobre ele e emite toda radiação absorvida. Quando esse corpo está em equilíbrio, ele emite radiação na mesma proporção em que absorve, de forma a emitir a energia máxima obtida, a qualquer temperatura especificada. Em geral, o espectro de frequência da radiação térmica emitido por um objeto aquecido altera sua faixa de comprimento de onda com a temperatura (Lei de Wien) e é espectro característico, contínuo e dependente da temperatura (figura 7) (ZHANG, LI, *et al.*, 2016b, MESEGUER, PÉREZ-GRANDE, *et al.*, 2012).

Uma das formas de caracterizar nanopartículas emissoras de luz branca é por meio da emissividade e a radiação espectral do corpo negro. Da interação entre radiação e matéria, ocorre a absorção de determinada quantidade de energia através de um ou vários fótons, resultando em um aumento de temperatura local. Em decorrência direta da absorção de fótons por um corpo, esse corpo emite imediatamente a mesma quantidade de fótons com mesma energia que forma absorvidos. Caracterizando-se como um emissor perfeito. A energia que se perde através da emissão de radiação é estabelecida pela equação de Planck alterada pela emissividade de forma a corrigir desvios de emissão perfeita de corpo negro (MICHELSEN, 2003; STROJNIK; SCHOLL; GARCIA-TORALES, 2016).

Para corpos postulados como ideias a emissividade (espectral, total, direcional) é igual a absortividade (espectral, total, direcional), que é igual a 1, bem determinada por meio da lei Kirchhoff. Mesmo para valores menores que

1, a igualdade entre absorvidade e emissividade é aceita (STROJNIK; SCHOLL; GARCIA-TORALES, 2016). Sendo definido como uma superfície ideal, a proposta por trás do corpo negro é tomá-lo como referência e definir as propriedades dos corpos reais, como a emissividade ( $\epsilon_\lambda$ ), a refletividade e a absorvidade. Por ser um emissor perfeito, qualquer superfície real emitirá menos que o corpo negro na mesma temperatura, mesmo comprimento de onda e mesma direção. A emissividade do objeto ( $\epsilon_\lambda$ ) é definida como a razão entre a potência emitida do objeto e a potência emitida por um corpo negro com a mesma temperatura do objeto (MESEGUER; PÉREZ-GRANDE; SANZ-ANDRÉS, 2012)

$$\epsilon_\lambda = \frac{B_\lambda(T)}{B_\lambda^{bb}(T)} \Rightarrow B_\lambda(T) = \epsilon_\lambda B_\lambda^{bb}(T) \quad . \quad (3)$$

A radiação espectral  $B_\lambda(T)$  de uma determinada partícula pode então ser expressa como o produto da equação de Planck para a radiação espectral de um corpo negro  $B_\lambda^{bb}(T)$ , na mesma temperatura e mesmo comprimento de onda, e a emissividade ( $\epsilon_\lambda$ ) dependente da frequência (ou comprimento de onda) (MESEGUER; PÉREZ-GRANDE; SANZ-ANDRÉS, 2012).

A radiação espectral é expressa como o produto da emissividade e da radiação espectral do corpo negro dada pela equação de Planck. Para nanopartículas, a emissividade é geralmente proporcional a  $\lambda^{(-\xi)}$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $\xi$  é o expoente da emissividade. Para um corpo negro ( $\xi = 0$ ) ou um corpo cinza, com a constante proporcionalmente menor que 1 para os posteriores (MICHELSEN, 2003). Enquanto para nanopartículas com raios  $R_p$  no regime Rayleigh ( $R_p \ll \lambda$ ) o expoente de emissividade é a unidade ( $\xi = 1$ ) (MOOSMÜLLER; ARNOTT, 2009). Assim, a potência emissiva espectral (irradiância) deve ser proporcional a  $\lambda^{-(5+\xi)} (e^{(a/T)} - 1)^{-1}$ ,  $a = hc/(\lambda k_B)$ , em que  $h$  é a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz, e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

O espectro de comprimento de onda emitido de um corpo negro não pôde ser explicado por um longo tempo. Até então, sempre foi assumido que a energia seria distribuída continuamente (indícios da mecânica clássica). Somente após a

introdução de níveis discretos de energia, Max Planck conseguiu descrever matematicamente a radiação do corpo negro. Embora ele não soubesse interpretar fisicamente a introdução de níveis discretos de energia, ele lançou as bases para a mecânica quântica (JAIN, 1996; ZHANG, Y.; LI, Q.; ZHOU, H., 2016a).

A distribuição espectral da radiação do corpo negro é dada pela equação de Planck, que foi derivada na tentativa de explicar os resultados experimentais obtidos em relação à emissão radiativa de vários tipos de superfícies. Os resultados foram integrados em todo o espectro para obter a potência emissiva total do corpo negro (lei de Stefan - Boltzmann). Planck derivou a seguinte fórmula para obter a distribuição da intensidade espectral  $I$  em função do comprimento de onda  $\lambda$  (equação 4):

$$B_{\lambda}(T) = I = A \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right)} - 1} , \quad (4)$$

Em que  $I$  é a intensidade do espectro no comprimento de onda  $\lambda$ ,  $h$  é constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $k_B$  é constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $A$  é o fator de escala para explicar o fator geométrico para a configuração de medição, a eficiência de detecção do espectrômetro e emissividade (JAIN, 1996; WANG, J. J. *et al.*, 2014; ZHANG, Y.; LI, Q.; ZHOU, H., 2016a).

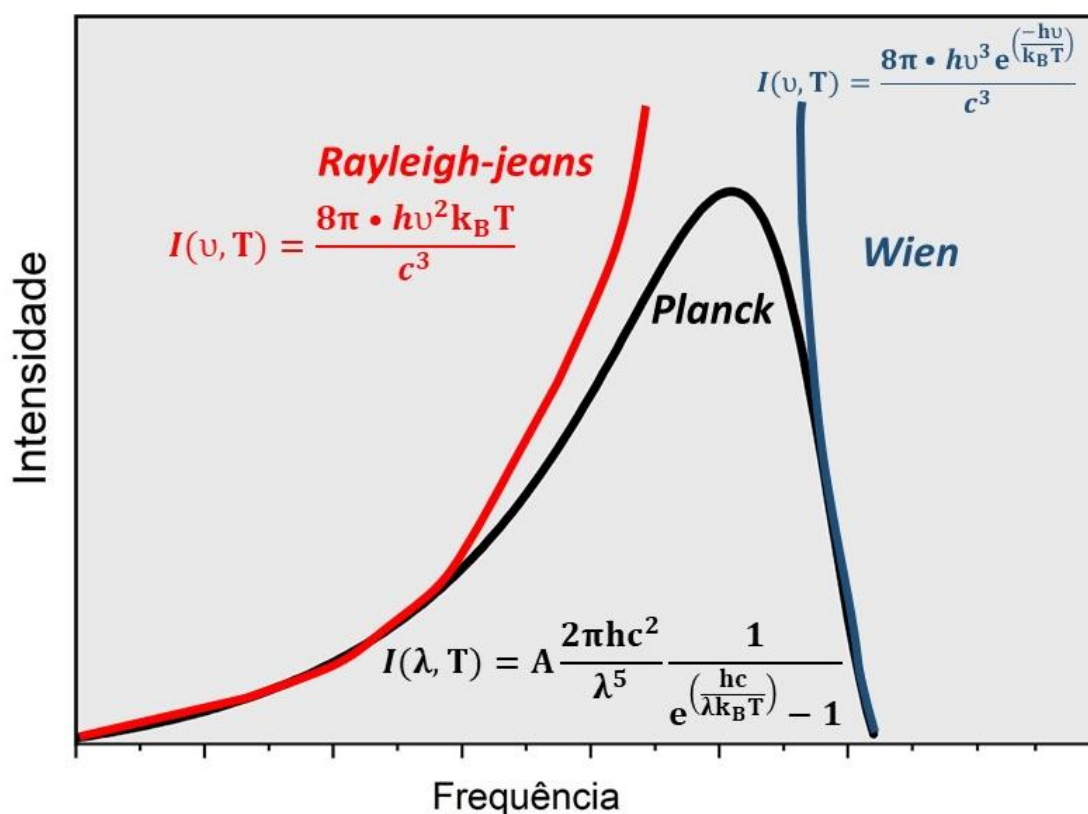
A radiação total emitida por um corpo negro pode ser obtida integrando-se a função de Planck em todo o domínio de comprimento de onda, a partir da qual se obtém a lei de Stefan-Boltzmann, dada por:

$$P_T = \int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda = \sigma \cdot T^4 , \quad (5)$$

Em que  $P$  é a potência total irradiada por unidade de área e  $\sigma$  a constante de Stefan-Boltzmann com valor de  $5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$  (JAIN, 1996). Stefan-Boltzmann obteve experimentalmente que a potência total emitida por um corpo aquecido, por unidade de área em todos os comprimentos de onda é proporcional a quarta potência da sua temperatura (MESEGUER; PÉREZ-GRANDE; SANZ-ANDRÉS, 2012). Desta forma, a equação de Stefan-Boltzmann pode ser usada para obter a energia emitida por um corpo negro em todas as direções e comprimentos de onda.

A descrição do comportamento da curva da radiação do corpo negro foi demonstrada por Planck utilizando apenas duas variáveis: frequência (ou comprimento de onda) e temperatura. Com base nos conhecimentos dos resultados obtidos anteriormente por Wien e Rayleigh-Jeans, Planck propôs que a radiação espectral de um corpo negro a temperatura  $T$  poderia ser descrita por uma função no limite de altas frequências ( $u \gg kT$ ) e baixas frequências ( $u \ll kT$ ), propostas por Wien e Rayleigh-Jeans, respectivamente, conseguindo, desta forma, abordar toda distribuição espectral da radiação (Figura 8).

**Figura 8** – Esquema representativo comparando as teorias para comportamento espectral da radiação do corpo negro propostas por Rayleigh-Jeans, Planck e Wien.



Fonte. Adaptado de (POPESCU, 2019)

Observa-se que, de fato, as leis de Wien e Rayleigh-Einstein-Jeans falham em alguns domínios na explicação do comportamento da emissão de um corpo negro. A lei de Rayleigh é aplicada apenas para baixas frequências (catástrofe do ultravioleta), e a de Wien, apenas para altas frequências. Todavia, esses modelos fornecem a potência total e o máximo da distribuição espectral, respectivamente.

Planck propôs um novo modelo que, para baixas frequências concordava bem com o modelo Rayleigh-Jeans e para altas com o modelo de Wien (ZHANG, Y.; LI, Q.; ZHOU, H., 2016a). As deduções matemáticas das teorias que envolvem estudos da radiação do corpo negro fogem do objetivo deste trabalho.

Em resumo, destaca-se as características mais relevantes atribuídas ao corpo negro: um corpo negro perfeito absorve toda radiação eletromagnética incidente, independentemente do comprimento de onda e de sua direção, com absorvidade igual a 1; para uma determinada temperatura e um determinado comprimento de onda, nenhuma superfície pode emitir nem absorver mais energia do que um corpo negro; embora a radiação eletromagnética emitida por um corpo negro seja função do comprimento de onda e da temperatura, ela independe da direção. Isto quer dizer que um corpo negro é um emissor difuso, ou seja, um perfeito emissor de radiação eletromagnética; a radiação eletromagnética emitida varia continuamente com o comprimento de onda; para um determinado comprimento de onda a radiação eletromagnética emitida aumenta com o aumento de temperatura; a região do espectro na qual a radiação eletromagnética está concentrada depende da temperatura (ZHANG; LI; ZHOU, 2016a, JAIN, 1996, POPESCU, 2019, ROURA et al., 1988).

A distribuição espectral da radiação da superfície de um corpo negro satisfaz completamente à lei de Planck, sendo que os espectros para esses corpos são uniformes em cada direção. Quando comparamos um corpo real com um corpo negro podemos identificar algumas particularidades que os diferenciam. A energia do espectro de radiação da superfície de um corpo real é menor que a de um corpo negro na mesma temperatura, portanto, sua emissividade monocromática é menor que 1. A distribuição do comprimento de onda do espectro tem seletividade em relação à estrutura de moléculas e átomos que compõem o objeto, superfície, bem como a temperatura do corpo real. A distribuição espacial da radiação da superfície de um corpo real não é uniforme, e sua intensidade de radiação é uma função do ângulo de direção, portanto, a superfície falha em obedecer à lei de Lambert. Suas propriedades estão relacionadas à estrutura geométrica da superfície (ZHANG; LI; ZHOU, 2016a, JAIN, 1996).

Muitas substâncias refletem ou transmitem uma parte da radiação incidente. Portanto, a quantidade de radiação absorvida é menor que para um corpo negro e a energia emitida será menor que a de um emissor de corpo negro. Um emissor que

não seja de corpo negro emitirá uma fração de radiação em comparação com um emissor de corpo negro na mesma temperatura. Essa fração é denominada emissividade do corpo não negro e depende do comprimento de onda da radiação emitida. Assim, a emissividade é uma medida de quão perto da quantidade máxima de radiação um corpo é capaz de emitir. No entanto, para chamas, a emissividade nas regiões ultravioleta e visível é mais próxima de zero. Quando partículas sólidas, como fuligem, aparecem em chamas, a emissividade fica mais próxima de um corpo preto ou "cinza". Um corpo cinza é tal que a emissividade menor que um, não apresentando dependência da emissividade com o comprimento de onda (ZHANG, Y.; LI, Q.; ZHOU, H., 2016b).

### 3.7 EMISSÃO INDUZIDA POR LASER

Na emissão induzida por laser NIR, lasers com comprimentos de onda na região óptica são utilizados como fonte de excitação. Esse tipo de fonte apresenta algumas vantagens como alta pureza espectral, coerência temporal e espacial, uma vez que o sinal fototérmico é proporcional à potência do laser. Além disso, permite que a luz seja focalizada em pequenas áreas de incidência, possibilitando a utilização de amostras de tamanho reduzido. A emissão contínua gerada através da excitação NIR pode ainda produzir calor localizado, permitindo aplicações potenciais em bio- e nanomedicina (CHITGUPI, QIN, *et al.*, 2017, CHATTERJEE, YONG, 2008).

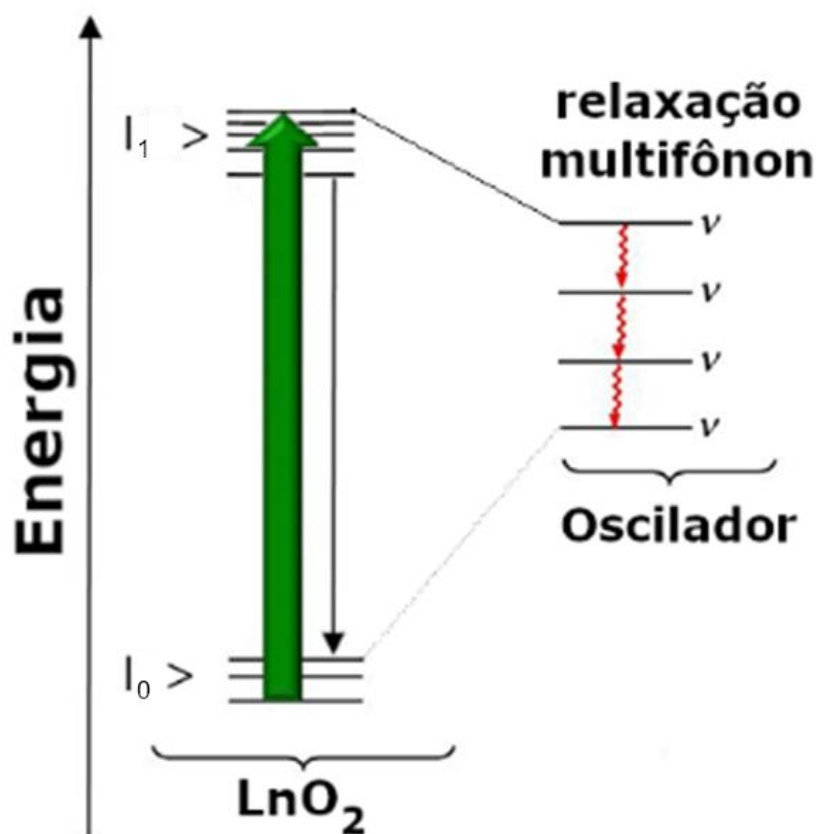
Esse tipo de excitação possibilita o desenvolvimento de sistemas menos prejudiciais às células e medições de sinal não perturbados pela autofluorescência tecidual, já que sua profundidade de penetração é bem maior que radiações no UV e visível. A geração de calor local ainda pode gerar o aumento de energia interna de sistemas, consequentemente, a geração de emissão térmica, acarretando no aquecimento de NPs, e consequentemente, a geração de fenômenos como a incandescência induzida.

A origem do fenômeno de emissão induzida por laser ainda é objeto de estudo e diversos mecanismos foram referidos e/ou invocados para caracterizá-lo, como incandescência (LIM, Z. H. *et al.*, 2009), absorção de multifotons (WANG, J. J. *et al.*, 2014), conversão de transferência de energia (ZHENG, Y. *et al.*, 2014),

avalanche de fótons (JOUBERT, 1999) e luminescência por transferência de carga. Em todos esses processos, um aspecto de suma importância é o envolvimento das bandas de valência e condução do nanomaterial, bem como estatísticas localizadas intermediárias de terras raras dopantes ou íons de metais de transição. De fato, não há consenso na literatura em relação a seus mecanismos de emissão de luz brilhante e estes requerem investigações adicionais. Vale ressaltar que, mesmo na presença de dopantes, a emissão fotoinduzida de corpos negros é um processo relacionado à matriz hospedeira, embora a presença de dopantes possa contribuir com a eficiência da absorção, adição de estados de emissão, entre outros.

Em um trabalho anterior, relatamos a emissão de corpo negro induzida por laser, onde propomos que a natureza de emissão, a partir de materiais de óxido de metal, é atribuída à emissão térmica (ou emissão de corpo negro) como resultado do relaxamento não-radiativo de multifônicos (SILVA FILHO *et al.*, 2019). Alguns trabalhos na literatura relatam o mesmo mecanismo (MARCHENKO, ISKHAKOVA, *et al.*, 2013, WANG *et al.*, 2014) . Em seu trabalho, Wang, *et al.* (2014) demonstrou a conversão de energia de fótons por radiação térmica em sistemas contendo  $\text{Yb}^{3+}$  dopado em  $\text{ZrO}_2$ , onde há transferência de energia entre sensibilizadores iônicos, capazes de absorver fótons infravermelhos, e a rede do hospedeiro ocorre através do relaxação de multifônons (Figura 9).

**Figura 9** – Esquema ilustrativo para mecanismo de transferência de energia por relaxação de multifônons.  $I_0$  e  $I_1$  correspondem aos estados energéticos fundamentais e excitado de maior energia.



Fonte. Adaptado de (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018)

A maioria dos estados excitados de íons de terras raras (ER) em sólidos e líquidos perde sua energia através de processos radiativos. Por ser um processo não radiativo, a relaxação multifônon gera vários fônons quando há relaxamento do nível excitado de maior energia para níveis de menor energia. Esse mecanismo de emissão pode ser observado em interação de íons de terras raras devido à vibração da rede ocasionada por perturbações. Fônons múltiplos são normalmente necessários para transições desse tipo, porque a energia de um único fônon não é suficiente para corresponder ao gap de energia dos níveis. A quantidade de fônons necessária para ocorrência de relaxamento de multifônons está sujeita à energia de gap e do espectro de fônons do cristal hospedeiro (ZHENG, H.; MELTZER, 2007).

A figura 9 representa o processo de relaxação multifônon, quando um nível excitado decai para um nível menos energético, nesse processo a energia é liberada de forma não-radioativa, ou seja, a perda de energia acontece na forma de liberação de calor para a rede elevando a temperatura local. Em consequência, processos como

emissão Upconversion têm sua eficiência de emissão atenuada devido à atuação da relaxação multifônon e, na maioria dos casos, ele não é desejado em um sistema.

A emissão de luz branca brilhante por conversão induzida por laser (CW) pode oferecer uma alternativa para desenvolver uma iluminação livre de metais pesados e favorável ao meio ambiente, ao contrário das lâmpadas fluorescentes tradicionais. A obtenção de um sólido misto eficiente com emissão térmica fotoinduzida, emerge como alternativas a sistemas convencionais que compõem dispositivos fotovoltaicos atuais.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir será descrito a metodologia empregada para a realização dos experimentos bem como os materiais e procedimentos experimentais utilizados para desenvolvimento deste trabalho.

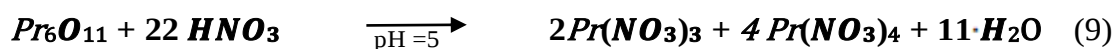
### 4.1 REAGENTES

Os reagentes óxido de praseodímio (III, IV) ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  - 99.99%) e borohidreto de sódio  $\text{NaBH}_4$  foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  PA), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e Tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) da Dinâmica. O ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) e oxicloreto de zircônio IV ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) da Vetec, o monoetileno glicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) da Cinética LTDA. Todos os reagentes foram utilizados sem previa purificação.

### 4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 4.2.1 Síntese dos $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

Os nitratos de lantanídeos foram obtidos por reação direta ao misturar  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  com água destilada. Ácido nítrico (PA) foi adicionado, em gotas, até que a solução se tornasse límpida. A redução dos íons  $\text{RE}^{4+}$  em  $\text{RE}^{3+}$  foi feita por reação com peróxido de hidrogênio. Após ajuste do pH para um valor em torno de 5, a solução foi aquecida até completa evaporação do solvente e um sólido verde foi obtido, segundo equação química abaixo:



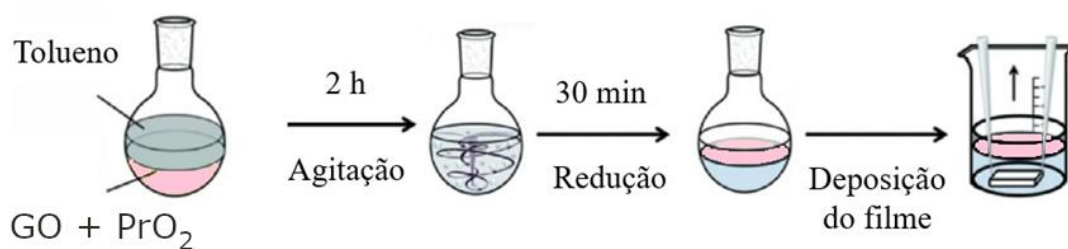
#### 4.2.2 Síntese dos materiais híbridos

Os materiais híbridos contendo  $\text{ZrO}_4$  e  $\text{PrO}_2$  foram preparados de acordo com o método Pechini (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004; SILVA FILHO *et al.*, 2019), dissolvendo-se diferentes proporções molares de nitrato de lantanídeo e  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (5%; 10%; 20% e 30%) na presença de ácido cítrico (3 mmol) dissolvidos em água ultrapura, sob agitação magnética constante. Após completa homogeneização, 0,9 mmol de monoetileno glicol foram adicionados e a solução foi aquecida (80 °C) até obtenção de um material gelatinoso. Em seguida, este material foi tratado a 300 °C durante 30 min. Após esta etapa, o material foi macerado e um pó marrom foi obtido e calcinado a 800 °C por 4 h. No fim do processo, um pó preto foi formado. As amostras foram denominadas de acordo com as proporções molares de  $\text{Zr}^{4+}$  adicionada ao  $\text{PrO}_2$ , onde  $\text{PZ}_5$  corresponde a incorporação de 5% de  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{PZ}_{10}$  a 10%,  $\text{PZ}_{20}$  a 20% e  $\text{PZ}_{30}$  a 30%.

#### 4.2.3 Preparação de filmes

Todos os substratos, antes de serem utilizados, passaram por um processo de limpeza com água, detergente e posterior aquecimento em acetona. Todo procedimento de limpeza das lâminas dos substratos é de suma importância, tendo em vista que auxilia na remoção de impurezas que podem estar aderidas na superfície dos mesmos, podendo interferir no processo de adsorção das espécies presentes em solução. Os filmes foram depositados por técnica de dip coating seguindo o procedimento ilustrado na figura 10. Inicialmente 0,3 mg de GO e 2 mg foram adicionadas a uma mistura de 10 mL de água ultrapura e 10 mL de Tolueno sob agitação por 30 min. Nesta etapa,  $\text{NaBH}_4$  foi adicionado. Em seguida, o substrato foi imerso na solução resultante e deixado em repouso por 5 min, tempo necessário para a adsorção de uma camada.

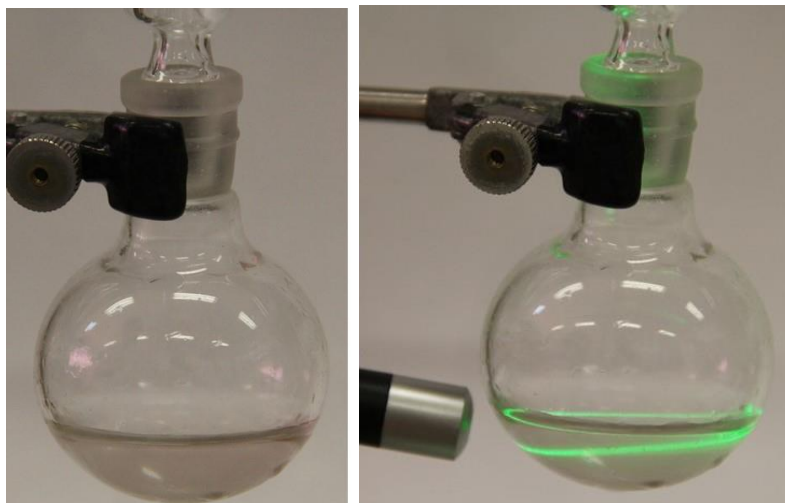
**Figura 10** – Esquema ilustrativo para deposição dos filmes.



Fonte. autoria própria

As amostras foram preparadas utilizando o rGO, obtido da redução do GO com NaBH<sub>4</sub>. Os filmes contendo rGO, foram os que apresentaram melhor interação com as partículas de PrO<sub>2</sub>, facilitando a dispersão (Figura 11) e formando uma solução homogênea.

**Figura 11** – Solução resultante após 2 h de agitação.



Fonte. Autoria própria

### 4.3 CARACTERIZAÇÕES

#### 4.3.1 Imagens térmicas

A radiação eletromagnética emitida pela matéria sólida a uma determinada temperatura possibilita a detecção visível da temperatura proveniente de qualquer massa, que, por sua vez, permite que a termografia gere imagem com base na temperatura emitida. Dependendo da sua emissividade, diferentes corpos irradiam de maneira diferente, em diversos comprimentos de onda em função da temperatura. Quando usada junto com a ótica, uma imagem térmica da área circundante é gerada. Para gerar imagens, o processo utilizado é um modelo de detecção de tecnologia de infravermelho prospectivo (FLIR).

Utilizando um laser 980 nm como fonte de excitação e com arranjo experimental análogo ao das medidas de emissão, as temperaturas das amostras foram registradas em condições ambiente com auxílio de uma câmera termográfica IR (FLIR T450sc), equipada com um detector de microbolômetro Vanadium Oxide (VoX) não resfriado, que produz imagens térmicas de 320 x 240 pixels. Esta câmera determina a temperatura da amostra com base na emissão de IV e registra imagens até 1600 °C, com sensibilidade térmica de  $< 0,03\text{ }^{\circ}\text{C}$  (30 mK). Uma câmera termográfica modelo FLIR E4 com sensibilidade térmica/NETD  $< 0,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $0,27\text{ }^{\circ}\text{F}$ )/ $< 150\text{ mK}$  e temperatura de operação  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , foi utilizada para determinar emissividade dos materiais.

#### 4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os pós obtidos a 300 °C foram submetidos a avaliação da estabilidade térmica, via análise termogravimétrica em um analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo DTG-60H em atmosfera de ar sintético e fluxo de 50mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C.

#### **4.3.3 Difração de raios-X pelo método do pó (DRX)**

As análises estruturais foram realizadas através dos padrões de difração de raio X de pó que foram medidos em um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D8 Advance, com fonte de cobre ( $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ), com passo de  $0,01^\circ$ , tempo de aquisição de 1 segundo e janela angular ( $2\theta$ ) de  $10-70^\circ$ . Análise por método de refinamento Rietveld foi realizado para comparação entre padrão de difração calculado e padrão observado, permitindo definição das posições e intensidades de reflexões de Bragg (CIUPINĂ; ZAMFIRESCU; PRODAN, 2007).

#### **4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com intuito de verificar a morfologia das amostras e foram então obtidas em microscópio eletrônico de varredura, TESCAN – MIRA 3, com aceleração de 10 kV. Todas as amostras foram analisadas em suporte de alumínio depositadas sobre fita de carbono. As amostras foram recobertas com uma camada de aproximadamente de 10 nm (30 seg de exposição) de ouro. O mapeamento qualitativo composicional dos elementos químicos dos filmes foi realizado através da espectroscopia de dispersão em energia (EDS).

#### **4.3.5 Espectroscopia de absorção na região ultravioleta-visível-Infravermelho (UV-Vis-NIR)**

Os espectros de reflexão difusa foram obtidos através de um espectrofotômetro UV-Vis-NIS (SHIMADZU, UV-2600, Co., Japão), usando  $\text{BaSO}_4$  como referência. As absorções ópticas foram convertidas a partir dos espectros de reflectância através do método Kubelka-Munk. De acordo com Tauc (1966), a energia do gap ( $E_g$ ) relaciona a absorbância e a energia dos fótons a partir dos espectros obtidos. Os bandgaps das bandas ópticas são determinadas pela aplicação da relação Tauc:

$$[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^{1/n} = A \cdot (h\nu - E_g) , \quad (6)$$

em que  $F(R_{\infty})$  é a função Kubelka–Munk,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência vibracional,  $A$  é uma constante e  $E_g$  é a energia do *gap*. O expoente  $n$  indica a natureza das transições ópticas. Os valores de  $n = 1/2$  e  $n = 2$  são usados para transições permitidas direta e indiretamente, respectivamente. Os valores de energia de *gap* (direto e indireto) são calculados a partir da regressão linear no ponto de inflexão dos gráficos de  $[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^{1/n}$  vs  $h\nu$ . Os valores dos interceptos  $h\nu$  obtidos são tomadas como os valores de *gap* (SARKAR et al., 2017, TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966).

#### 4.3.6 Espectroscopia fotoluminescência

As propriedades fotoluminescentes foram obtidas no espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3 equipado com monocromador de grade dupla na posição de emissão UV-VIS (visível por ultravioleta), fotomultiplicadores R928P Hamamatsu. Todos os espectros de emissão foram corrigidos por espectros de correção típicos fornecidos pelo fabricante. Como fonte de excitação, foi utilizado um diodo laser contínuo 980 nm (DMC LTDA) com potência de excitação variando de 0,5 a 4,5 W.

As medidas foram realizadas utilizando um tubo capilar de quartzo como porta amostra. As amostras foram depositadas no capilar através de força gravitacional, sem compactação, de forma a se obter uma superfície mais homogênea possível. Com intuito de realizar as medidas com elevado grau de reprodutibilidade dos resultados, diferentes regiões das amostras foram irradiadas quando dispostas no capilar.

A potência óptica incidente (em unidades de W) foi medida com medidores de potência (OP2-Vis, Coherent). A densidade de potência do laser foi calculada usando a razão entre a potência de excitação (medida na saída da fibra óptica personalizada) e a área iluminada obtida com um dispositivo de carga acoplada analisador de perfis Beam (CCD beam profiler BC106N-VIS, Thorlabs). A fibra utilizada possui diâmetro de 600  $\mu\text{m}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para os pós sintetizados através do método de Pechini, em que diferentes pós de compostos  $\text{PrO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  (em diferentes razões molares) foram sintetizados com sucesso e suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas foram avaliadas por diferentes técnicas de caracterização.

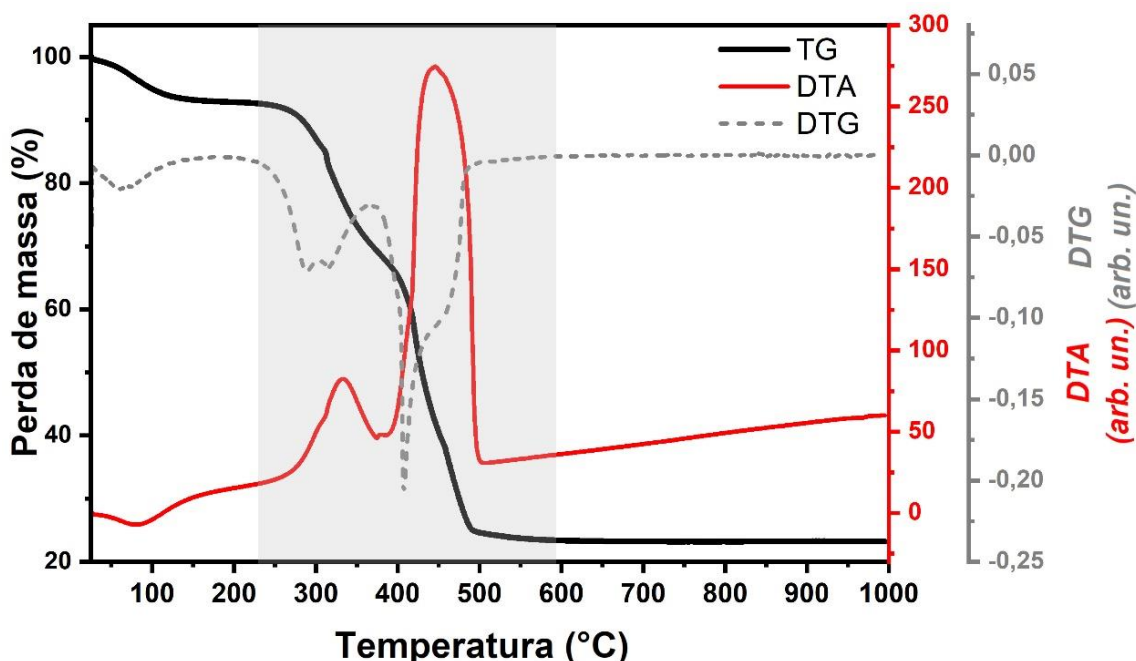
### 5.1 ANÁLISE ESTRUTURAL

Primeiramente, buscou-se avaliar quais as condições adequadas de síntese dos nanomateriais inorgânicos mistos via método Pechini e como esse método influencia na formação dos pós. O método Pechini foi escolhido devido à necessidade de formação de partículas homogêneas e pós nanométricos em condições mais amenas de síntese. As reações de formação dos citratos metálicos e polimerização, levaram a formação de uma resina marrom, como produtos da primeira etapa de aquecimento (300 °C). Desta resina, foram realizadas análises termogravimétrica, da qual foi possível, a partir dos picos de perda de massa e derivadas, determinar a faixa de decomposição e identificar ciclos térmicos ideais para síntese dos óxidos (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004, DIMESSO, 2016, SILVA FILHO et al., 2019).

A estabilidade térmica do  $\text{PrO}_2$ , em atmosfera oxidante, foi avaliada via análise termogravimétrica. Com base no método Pechini, a síntese de  $\text{PrO}_2$  é realizada em duas etapas de tratamento térmico. A etapa inicial possibilita a remoção da matéria orgânica. Para realização da análise termogravimétrica, os pós precursores obtidos a 300 °C foram utilizados. A figura 12 mostra as curvas de TG, DTG e DTA que foram obtidas para determinação da temperatura de tratamento térmico e obtenção dos óxidos. Observa-se que a curva de TG apresenta três perdas de massas caracterizadas por diferentes eventos. Uma perda inicial de aproximadamente 6,8%, corresponde ao primeiro evento pouco pronunciado, é indexada à perda de moléculas de água adsorvidas na superfície, ocorrendo entre 30 °C e 150 °C. De acordo com os dados de DTA, esse primeiro evento correspondo

ao sinal de transformação endotérmica. Uma segunda perda de massa, de acordo com gráfico de TG, correspondente a 69% ocorre no intervalo entre 230 a ~700 °C. Essa decomposição é relacionada a parte orgânica, seguida da formação de compostos intermediários. Isso pode ser confirmado por meio das curvas de DTG, que indicam que degradação oxidativa ocorre em mais de uma etapa. O produto final, onde não há mais perda de massa, corresponde a formação de um pó escuro que corresponde ao dióxido de  $\text{PrO}_2$  (SILVA FILHO *et al.*, 2019). Os óxidos mix, também apresentaram aspecto de pó na cor escura. Analisando as curvas de DTA, dois sinais de transformações exotérmicas são observados. Estes resultados estão em boas concordância com os encontrados na literatura (BORCHERT *et al.*, 2008) .

**Figura 12** – Curvas de TG, DTG e DTA da decomposição térmica do pó obtido a 300 °C pelo método Pechini.

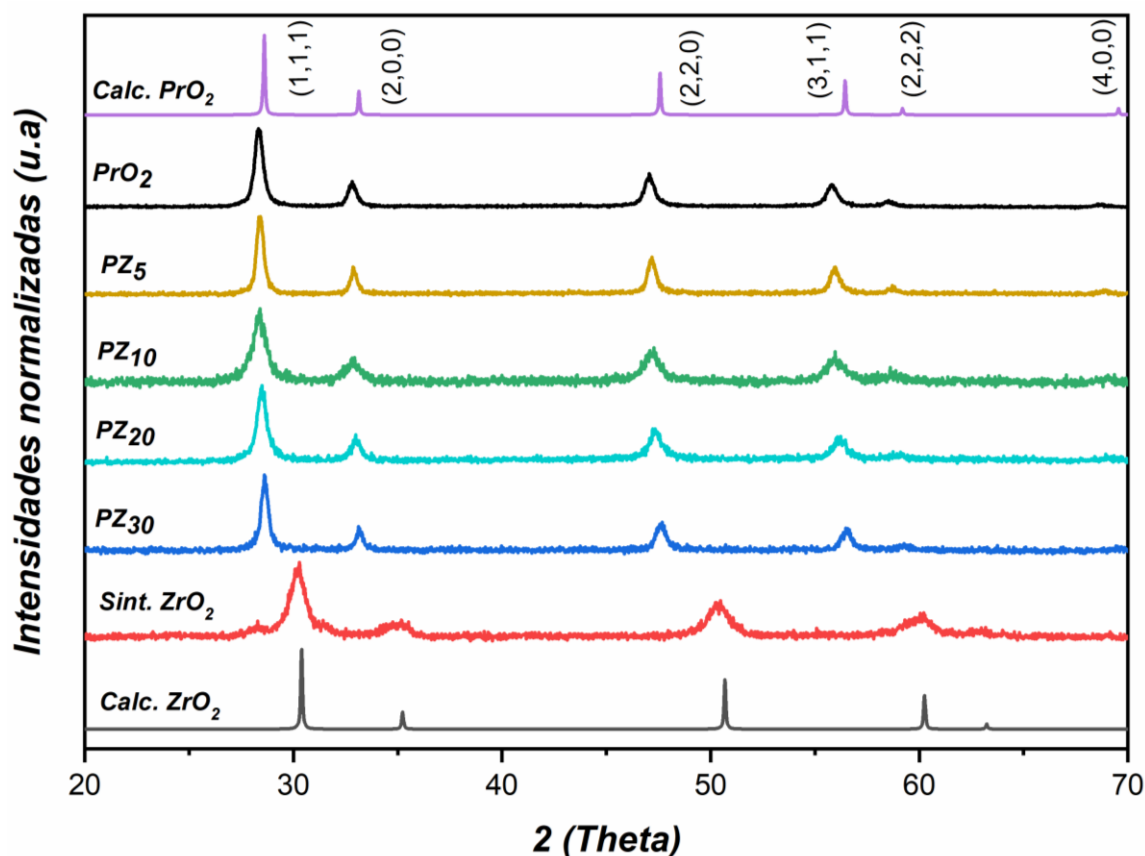


Fonte. Autoria própria

Através de análise de difração de raios X (DRX) foi possível determinar características estruturais dos compostos, como fase estrutural, cristalinidade e parâmetros de rede, considerando difração do feixe de raios X incidente sobre as amostras. Todas as amostras foram analisadas na fase sólida utilizando equipamento de DRX de pó. O padrão de difração de raios X do  $\text{PrO}_2$  puro e

contendo  $\text{Zr}^{4+}$  em diferentes proporções molares (5%; 10%; 20% e 30%) em relação ao  $\text{PrO}_2$ , sintetizados nas mesmas condições, são mostrados na Figura 13.

**Figura 13** – Difratogramas de raio-X dos compostos sintetizados a 800 °C através do método Pechini.



Fonte. Autoria própria

A figura 13 mostra picos proeminentes em todos os padrões, que podem ser indexados e correspondem à estrutura fluorita cúbica, com grupo espacial  $Fm3m$  (DOGRA *et al.*, 2014). Nota-se que os picos marcados como (1, 1, 1), (2, 0, 0), (2, 2, 0), (3, 1, 1), (2, 2, 2) e (4, 0, 0), correspondentes à fase cúbica do  $\text{PrO}_2$  obtidas com a rota sol-gel e indicaram a formação de uma fase monofásica de  $\text{PrO}_2$  (COD # 9009031). Mesmo quando estabilizado com diferentes concentrações molares de  $\text{ZrO}_2$ , não foram detectadas outras fases presentes e reflexões correspondentes ao  $\text{ZrO}_2$  (COD # 5000038) não foram observadas, sugerindo que uma solução sólida foi formada.

Um pequeno deslocamento para esquerda de  $2\theta$ , em função da proporção de  $\text{ZrO}_2$  adicionado, foi observado. Este resultado pode ser um indicativo de que houve a incorporação dos íons  $\text{Zr}^{4+}$  na estrutura do  $\text{PrO}_2$ . Esse pequeno deslocamento possivelmente é devido a mudanças no espaçamento entre os planos de rede  $\text{PrO}_2$  devido a substituição de íons  $\text{Pr}^{4+}$  por íons  $\text{Zr}^{4+}$  na estrutura do  $\text{PrO}_2$ . Ambos apresentam raios iônicos diferentes  $\text{Zr}^{4+} = 0,78 \text{ \AA}$  e  $\text{Pr}^{4+} = 0,85 \text{ \AA}$  (GONZÁLEZ; LÓPEZ-JUÁREZ; *et al.*, 2018; SHANNON, 1976), fato que pode corroborar para mudanças nas posições dos picos (VUGT, VAN; WIGMANS; BLASSE, 1973). Outro fato que contribui para essa constatação, é uma pequena variação nos parâmetros de rede em virtude da diferença na concentração de dopante presente, identificados no refinamento dos dados experimentais. A tabela 1 contém os dados cristalográficos para todos os diferentes sistemas sintetizados.

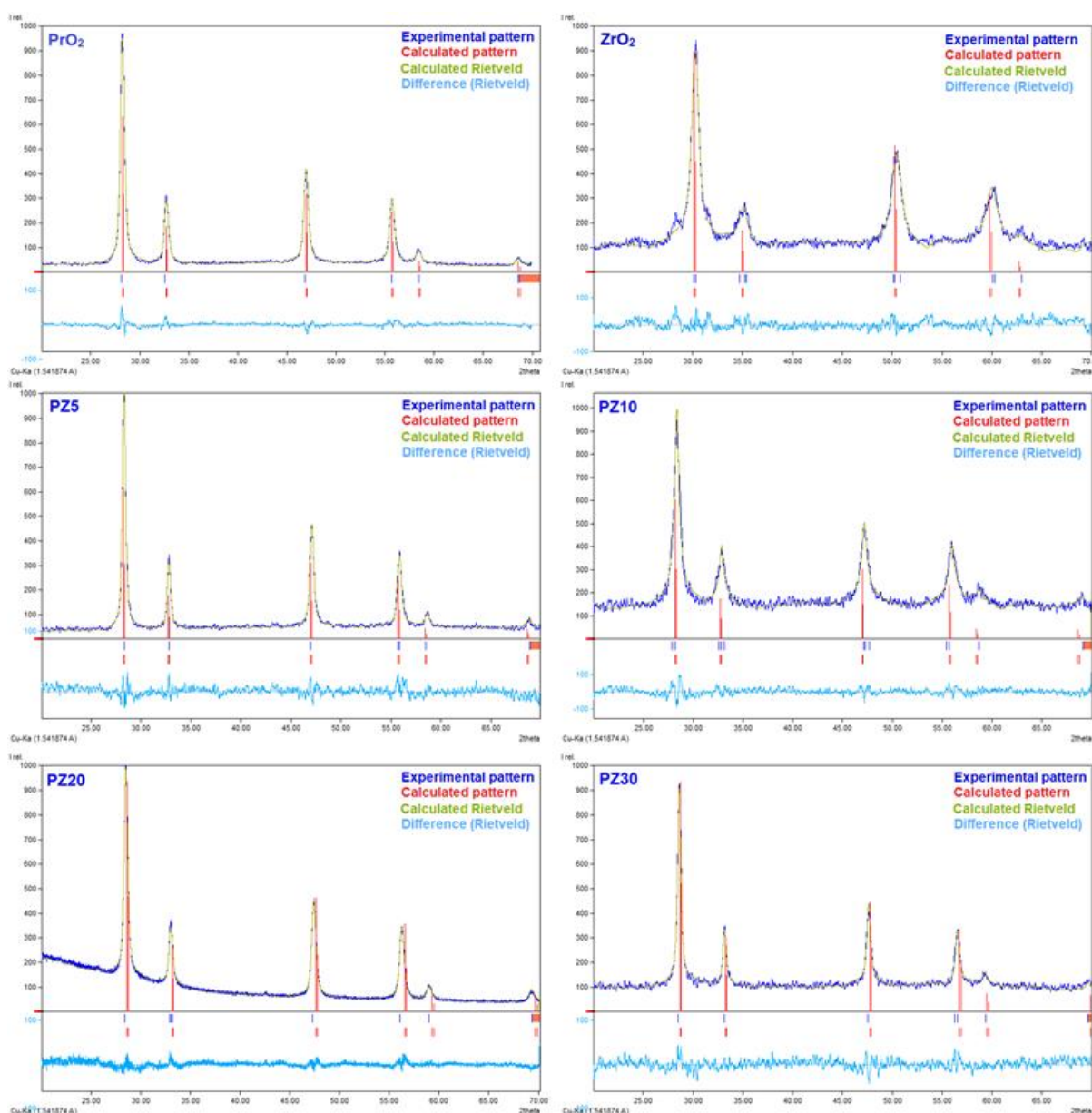
**Tabela 1** – Parâmetros estruturais obtidos para as amostras através do refinamento de Rietveld.

| Amostra          | Parâmetro de rede (Å) | Parâmetro de rede (Å) |
|------------------|-----------------------|-----------------------|
|                  | Calculado             | Refinamento           |
| $\text{PrO}_2$   | 5,469                 | 5,471                 |
| $\text{ZrO}_2$   | 5,129                 | 5,115                 |
| $\text{PZ}_5$    | 5,469                 | 5,457                 |
| $\text{PZ}_{10}$ | 5,402                 | 5,442                 |
| $\text{PZ}_{20}$ | 5,394                 | 5,423                 |
| $\text{PZ}_{30}$ | 5,381                 | 5,399                 |

A Figura 14 apresenta os resultados do refinamento de Rietveld para os sistemas puros e mix listados na Tabela 1. Pode-se ver pelas curvas de diferença que o refinamento é adequado para todos os sistemas. Os resultados estão de acordo com os padrões de difração das fases cristalinas e confirmam a pureza da

fase  $\text{PrO}_2$  (DOGRA *et al.*, 2014). Como observado, os picos de difração são bem definidos e apresentam boa concordância com os padrões calculados.

**Figura 14** – Resultados da análise de refinamento Rietveld com dados de difração das amostras em pó ( $\text{PrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{PZ}_5$ ,  $\text{PZ}_{10}$ ,  $\text{PZ}_{20}$  e  $\text{PZ}_{30}$ ). Intensidades calculadas e experimentais.



Fonte. Autoria própria

Na tabela 2 são mostrados os tamanhos médios de cristalitos em razão da quantidade molar de íons  $\text{Zr}^{4+}$  presente. Os tamanhos médios de cristalitos (tabela 2) foram estimados utilizando a equação de Scherrer's para os padrões de difração de pó (HOLZWARTH; GIBSON, 2011). Através desta, é possível relacionar o tamanho

aparente do cristalito com a largura integral a meia altura do pico na escala  $2\theta$  em amostras policristalinas. Verificou-se que a adição de íons  $Zr^{4+}$  influencia no tamanho de cristalito, onde o aumento da concentração de íons  $Zr^{4+}$  leva a diminuição dos cristalitos comparados ao  $PrO_2$  puro. Dentre os mix  $PZ_{10}$ ,  $PZ_{20}$  e  $PZ_{30}$ , também observou-se um aumento do tamanho de cristalito com aumento da concentração de íons  $Zr^{4+}$ . Todavia essa tendência não foi observada para amostra  $PZ_5$ .

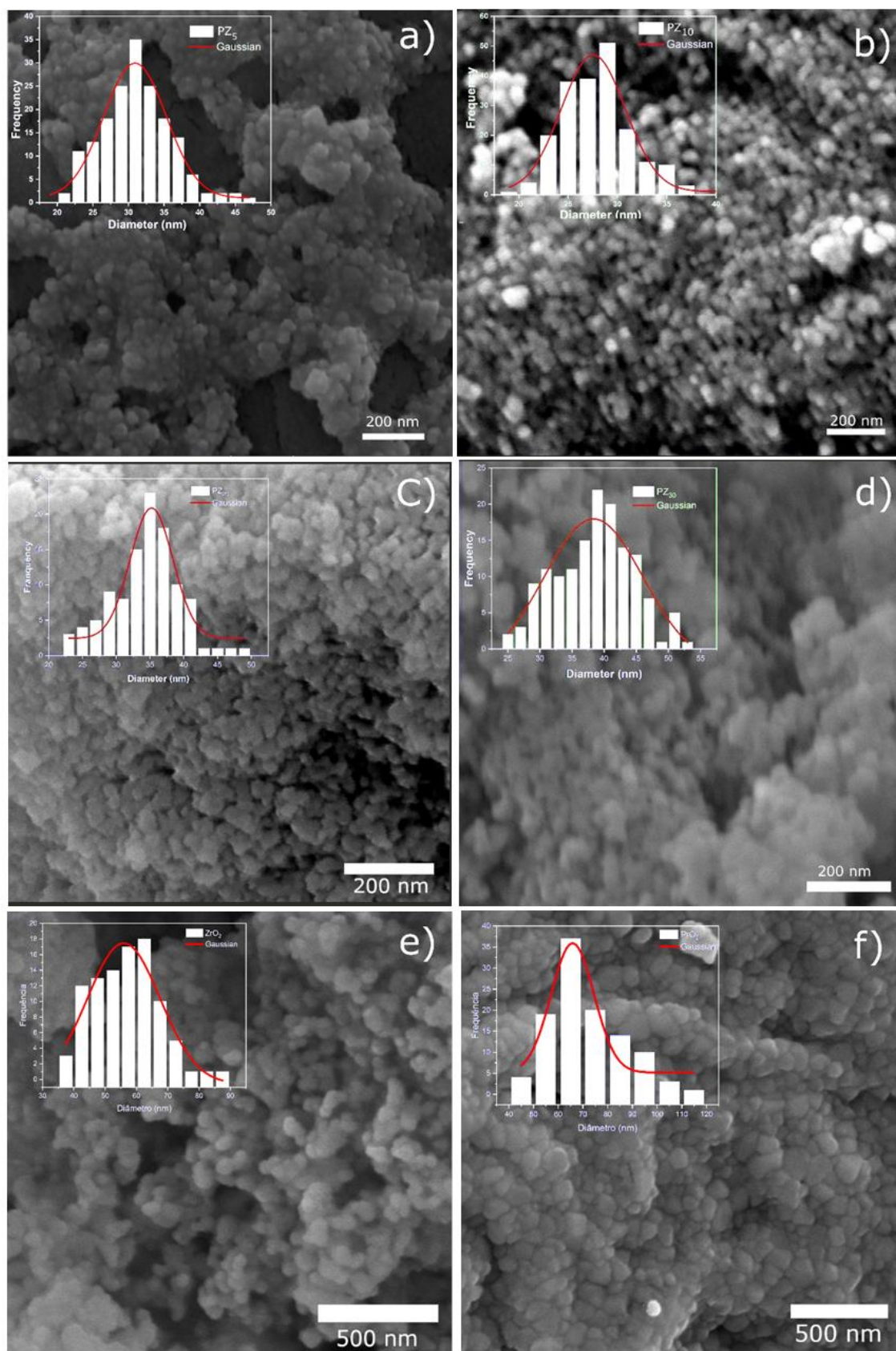
**Tabela 2** – Variação do tamanho médio de cristalito das amostras de  $PrO_2$  contendo íons  $Zr^{4+}$ .

| Amostra   | Tamanho médio de cristalito (nm) |
|-----------|----------------------------------|
| $PrO_2$   | 14,5                             |
| $PZ_5$    | 17,7                             |
| $PZ_{10}$ | 9                                |
| $PZ_{20}$ | 11,4                             |
| $PZ_{30}$ | 16                               |

## 5.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A morfologia das diferentes amostras foi investigada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV (Figura 15) mostram que todas as amostras são pós nanométricos e apresentam partículas aglomerado, em sua maioria com formato arredondadas. Um diâmetro médio em torno de  $27,5 \pm 0,26$  nm foi observado para amostra  $PZ_{10}$ . Com base nos tamanhos médios das nanopartículas e de cristalito, estes resultados indicam que as nanopartículas podem ser compostas por dois ou mais aglomerados de pequenos cristalitos. A distribuição de tamanho médio das partículas para cada sistema é apresentada no *inset* de cada imagem de MEV na figura 15.

**Figura 15** – Microscopias eletrônicas de varreduras das amostras de  $\text{PrO}_2$  contendo íons  $\text{Zr}^{4+}$ . a)  $\text{PZ}_5$ ; b)  $\text{PZ}_{10}$ ; c)  $\text{PZ}_{20}$ ; d)  $\text{PZ}_{30}$ ; e)  $\text{ZrO}_2$  e f)  $\text{PrO}_2$ . Inset: distribuição de tamanho de partículas.



Fonte. Autoria própria.

Observou-se ainda, uma variação significativa do tamanho médio das partículas em relação à fração molar  $\text{ZrO}_2$ . Partículas maiores são formadas quando frações maiores de  $\text{Zr}^{4+}$  são adicionadas à estrutura do  $\text{PrO}_2$ , onde o sistema  $\text{PZ}_{30}$  foi o que apresentou maior distribuição média de tamanho de nanopartículas e a seguinte tendência é observada (tabela 3) para os tamanhos:  $\text{PZ}_{10} < \text{PZ}_5 < \text{PZ}_{20} < \text{PZ}_{30}$ . Isto é um fator relevante, já que partículas menores possuem razão superfície-volume maior, o que poderia levar a mais defeitos de superfície podendo influenciar na absorção de radiação de excitação NIR, a medida em que há promoção de elétrons para a banda de condução. Além disso, a condutividade térmica através da amostra tende a ser menor para partículas menores (TABANLI, S. *et al.*, 2018).

**Tabela 3** – Tamanho médios das nanopartículas e seus respectivos desvios.

| Amostra          | Tamanho médio<br>(nm) | Desvio |
|------------------|-----------------------|--------|
| $\text{PrO}_2$   | 65,82                 | 10     |
| $\text{PZ}_5$    | 30,91                 | 4      |
| $\text{PZ}_{10}$ | 27,55                 | 3      |
| $\text{PZ}_{20}$ | 35,23                 | 3      |
| $\text{PZ}_{30}$ | 38,35                 | 8      |

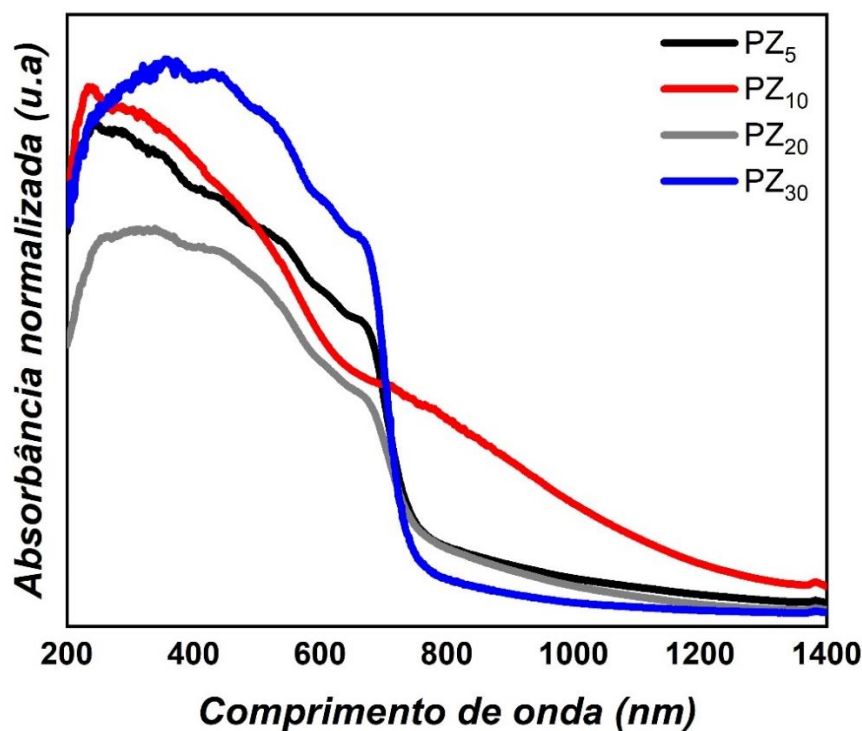
Desta forma, foi possível observar a relação entre o tamanho das partículas e suas propriedades de emissão de luz branca, uma vez que a diminuição da condutividade térmica, ou seja, diminuição da perda térmica, deve levar à aumento da intensidade de emissão. Estes resultados estão de acordo com a literatura, quando WANG *et al.*, 2014 e seus colaboradores, demonstraram através da dopagem de  $\text{ZrO}_2$  com íons  $\text{Yb}^{3+}$  que há relação entre a condutividade térmica dos materiais e sua capacidade de emissão de luz branca destes materiais

### 5.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

As propriedades ópticas foram inicialmente avaliadas através de espectros de absorção compreendendo a região do ultravioleta até o infravermelho (UV-vis-NIR) (Figura 16). Nos espectros de absorção bandas largas, estruturadas entre 200 nm e 800 nm, foram observadas e as absorções em comprimentos de onda maiores são atribuídas ao estado de transferência de carga do metal ligante  $O^{2-}Pr^{4+}$  (LMCT) (VAN VUGT; WIGMANS; BLASSE, 1973, GONZÁLEZ et al., 2018)

Os espectros de absorção dos pós calcinados são semelhantes, indicando que a pequena variação nos parâmetros de rede tem um efeito mínimo nas propriedades de absorção ópticas desses sistemas, em razão da similaridade dos espectros observados (SARKAR et al., 2017). Todavia, a amostra PZ<sub>10</sub> apresenta uma banda um pouco mais larga, possivelmente devido à maior ocupação de níveis mais energéticos nesse sistema por disponibilidade de estados emissores. Devido a larga faixa de absorção, esses materiais operam como excelentes candidatos à composição de células solares, que convertem fótons solares de baixa energia em fótons de alta energia por radiação térmica em uma ampla escala espectral (LENERT et al., 2014, STEFANSKI et al., 2017).

**Figura 16** – Os espectros de absorção para amostras de  $\text{PrO}_2$  em função da variação de concentração do  $\text{ZrO}_2$ .

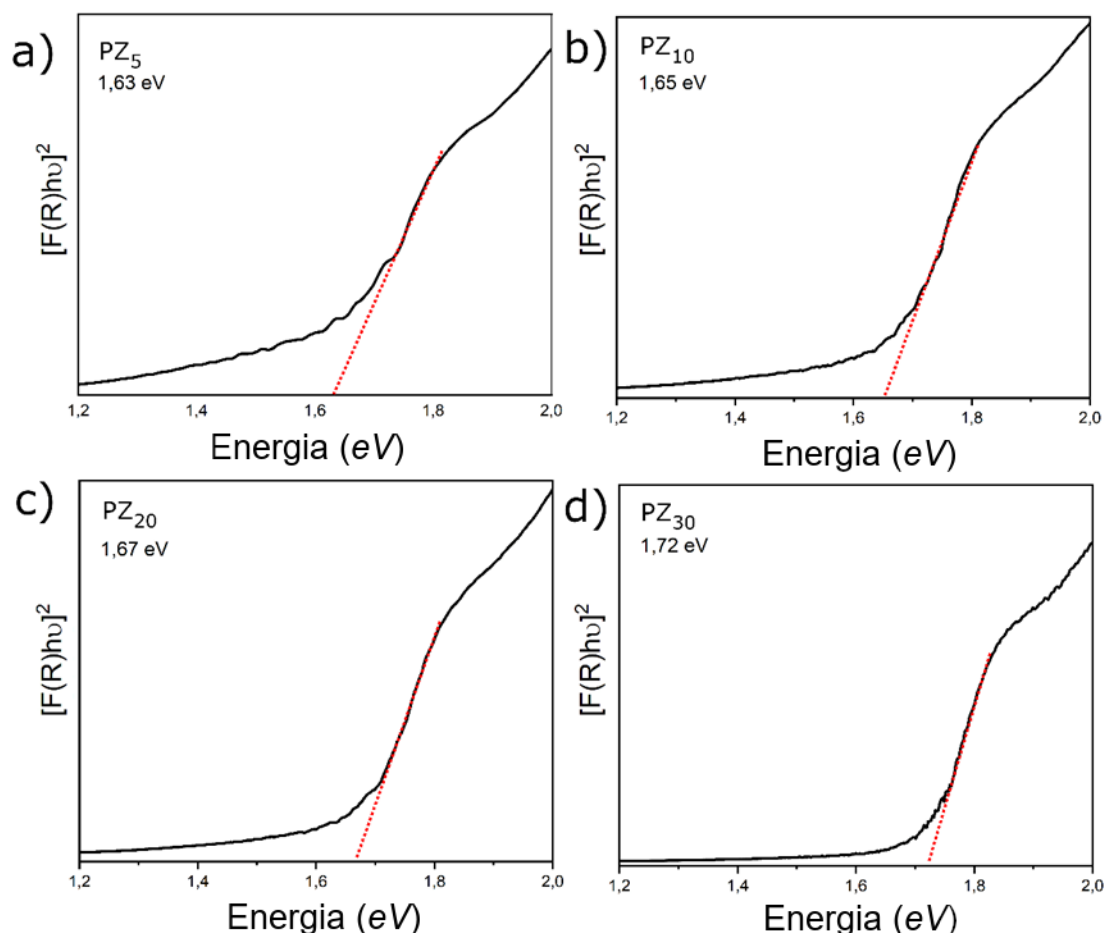


Fonte. Autoria própria

As análises de absorção desempenham um papel importante na caracterização do gap óptico para semicondutores. O fundamento teórico dessa técnica baseia-se na dependência energética da absorção do gap acima da banda de valência, que aparece como uma relação ao quadrado, dominada por transições diretas permitidas, ou uma relação de raiz quadrada dominada por transições indiretas permitidas (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966).

Utilizando o plot Tauc (SARKAR, LOHO, *et al.*, 2017, TAUC, GRIGOROVICI, *et al.*, 1966), os valores de energia do gap óptico experimental foram determinados através dos espectros de reflectância (extrapolação de plot Tauc) para todas as amostras (figura 17) com base na equação 10. A energia do gap ( $E_g$ ) é uma característica essencial da estrutura eletrônica dos materiais e, frequentemente, determina suas possíveis aplicações.

**Figure 17** – Plot Tauc para band gap direto para amostras de  $\text{PrO}_2$  contendo diferentes frações molares de  $\text{ZrO}_2$ .



Fonte. Autoria própria

A estrutura eletrônica dos óxidos de lantanídeos consiste de uma banda de valência de estados O (2p) preenchidos, um *band gap* de ordem 5,5 eV, uma banda de condução principal com estados Ln (5d) vazios, e estados Ln (4f) preenchidos e vazios que podem estar nestas bandas ou dentro do *gap* da banda principal (KANOUN *et al.*, 2012).

Estudos (KANOUN *et al.*, 2012) com cálculos teóricos relataram propriedades fundamentais dos dióxidos de terra raras  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$  e  $\text{TbO}_2$ , dentre as quais a determinação das propriedades eletrônicas e ópticas. O intervalo entre as bandas de valência O (2p) e de condução para Pr (4f) é de 1,8 eV, um valor calculado ligeiramente maior que o medido experimentalmente de 1,49 eV ( $\text{PrO}_2$ ), relatado anteriormente (SILVA FILHO *et al.*, 2019). Para os mix de óxidos, após a

incorporação de íons  $\text{Zr}^{4+}$  na estrutura do  $\text{PrO}_2$ , foi observado um pequeno aumento no *band gap* direto em relação ao aumento da concentração de  $\text{ZrO}_2$ . Observou-se ainda valores maiores de *band gaps* quando comparados ao  $\text{PrO}_2$  puro (SILVA FILHO *et al.*, 2019), possivelmente em virtude da incorporação de íons  $\text{Zr}^{4+}$  em diferentes concentrações de 5% para 30% na estrutura do  $\text{PrO}_2$  (Tabela 4).

**Tabela 4** – Valores de *band gaps*,  $R^2$  e números de fônons

| Amostra (%)            | Bandgap (eV) | Fônons | $R^2$ |
|------------------------|--------------|--------|-------|
| <b>Direto</b>          |              |        |       |
| <b>PZ<sub>5</sub></b>  | 1,63         | 3,9    | 0,990 |
| <b>PZ<sub>10</sub></b> | 1,65         | 4,14   | 0,993 |
| <b>PZ<sub>20</sub></b> | 1,67         | 4,35   | 0,997 |
| <b>PZ<sub>30</sub></b> | 1,72         | 4,9    | 0,996 |
| <b>ZrO<sub>2</sub></b> | 5,1          | ---    |       |

Todos os sistemas apresentaram estreitos intervalos de *band gap*, que juntamente com a alta energia de fônon, atuam de forma eficiente para auxiliar no processo de emissão térmica. Observou-se que o intervalo de *band gap* aumenta mais de 0,1 eV do  $\text{PrO}_2$  para  $\text{PZ}_5$  e depois aumenta constantemente com a incorporação de  $\text{Zr}^{4+}$ . Esses resultados são relevantes porque mostram que o intervalo de banda pode ser ajustado pela quantidade de  $\text{Zr}^{4+}$  incorporada no *host*  $\text{PrO}_2$ .

Essa variação influencia significativamente nas respostas ópticas para as diferentes composições dos óxidos. Como observado, os óxidos sintetizados apresentam intervalos estreitos de *band gap*, o que permite a absorção de luz em uma ampla faixa espectral. Entendemos que os baixos valores de *band gaps* calculados para os sistemas e a alta energia de fônon dos  $\text{LnO}_2$  ( $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ ) (LI, Fangmin *et al.*, 2014), desempenham um papel importante na ocorrência e aprimoramento da eficiência de emissão de corpos negros fotoinduzidos. Ambos os fatores, corroboram para ocorrência de transições não-radioativas. A alta energia de fônon em materiais nanocristalinos possibilita uma maior probabilidade da ocorrência de relaxação multifônica, sendo possível que estes sistemas utilizem deste

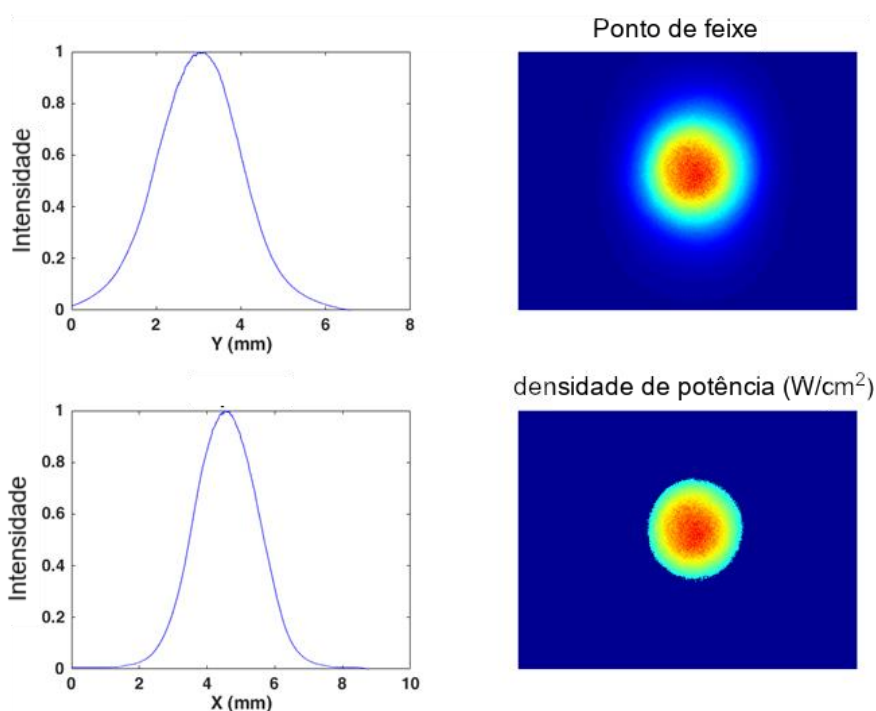
mecanismo como recurso distintivos para emissões não-radiativas (VETRONE *et al.*, 2004)

Quando um sistema emissor possui uma diferença de energia dos níveis participantes, no decaimento, maior que a energia de fônon característica da rede, torna-se necessário que ocorra a ativação de mais de um fônon, de forma que se tenha conservação de energia. Na tabela 4, foram calculadas a quantidade de fônons necessários para superar a diferença de energia entre os níveis de transição, sendo que essas transições multifônicas possuem dependência com a temperatura.

#### 5.4 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS

As medidas espectroscópicas foram realizadas utilizando como fonte de excitação um laser de 980 nm, com variação de potência de 0,5 a 4,5 W. Utilizamos um CCD Beam profile analyzer e um Power meter para determinar as especificações do laser: área de irradiação e densidade de potência ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ). Com o uso de um CCD foi possível determinar a área total de  $9,988 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  do spot gerada pela incidência da radiação do laser (figura 18)

**Figura 18** – Curvas gaussianas de distribuição de densidade espectral (gráficos a esquerda) e área do spot gerada pela irradiação do laser (imagens a direita).



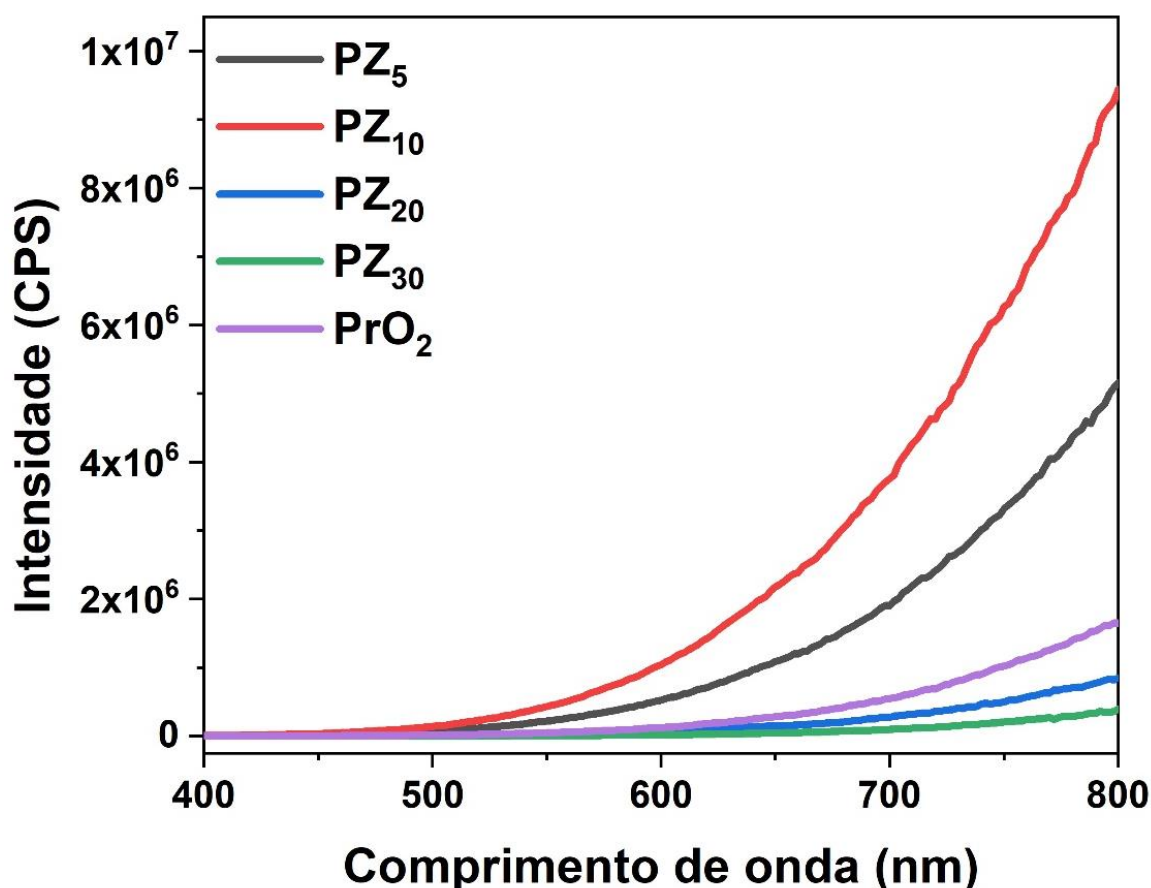
Fonte. Autoria própria

Da razão entre a potência aplicada e a área do spot gerada pela irradiação do laser, foi possível determinar a densidade de potência do laser 980 nm para cada potência aplicada. Para calcular a densidade de potência do laser (LPD), a intensidade em cada pixel foi correlacionada com a potência determinada e dividida pela área de pixel ( $6,45 \times 6,45 \mu\text{m}^2$ ). Uma média de LPD foi calculada considerando valores de LPD superiores a 36,8% (1 / e, valor de corte típico para curvas gaussianas).

Um teste de compactação foi realizado afim de avaliar a influência da compactação das amostras no processo de emissão após irradiação. Foram utilizados discos de amostras obtidos em uma prensa manual. Cada amostra foi colocada em um porta amostra e posto a ação de uma pressão, obtendo-se discos compactados de aproximadamente 5 mm de diâmetro e menos de 1 mm. Mesmo quando colocados a uma alta densidade de potência do laser, não foram observados sinais de emissão no equipamento. Possivelmente isso se deve em virtude da perda de calor por condução térmica devido a alta compactação das amostras. Como não obtivemos sinal de emissão, preferimos não disponibilizar esses resultados. Desta forma, optamos pelo processo de deposição por gravidade, descrito no processo experimental.

Avaliamos a influência nas propriedades espectroscópicas em função da variação da concentração  $\text{ZrO}_2$  presente na rede hospedeira do  $\text{PrO}_2$ . Na figura 19 nota-se que há um aumento significativo do máximo de emissão, considerando a intensidade de emissão em 800 nm, em relação a concentração de  $\text{Zr}^{4+}$  presente na densidade de potência de excitação de  $110 \text{ W.cm}^{-2}$ .

**Figura 19** – Intensidade de emissão em função da concentração de  $Zr^{4+}$ . Densidade de potência de excitação de  $110 \text{ W.cm}^{-2}$ .



Fonte. Autoria própria

Pode-se inferir, desta forma, que a variação da concentração de  $Zr^{4+}$ , contida na estrutura do  $PrO_2$ , atua de forma significativa na eficiência do processo de emissão luz branca do  $PrO_2$ . Observa-se na figura 19 que a intensidade de emissão fotoinduzida aumenta significativamente para determinadas relações molares, como em 10% ( $PZ_{10}$ ) e 5% ( $PZ_5$ ) de  $Zr^{4+}$ . Para o sistema  $PZ_{10}$  o aumento na intensidade de emissão, em comparação ao  $PrO_2$  puro, é de aproximadamente duas ordens de grandezas, sugerindo que essa seria a proporção ideal entre  $PrO_2$  e  $ZrO_2$  testadas para obtenção de uma maior eficiência de emissão. Estes resultados indicam que a presença de  $Zr^{4+}$ , na rede hospedeira do  $PrO_2$ , auxilia no processo de transferências de fótons de forma a intensificar o processo de emissão fotoinduzida e na diminuição da condutividade do sistema para determinadas relações molares entre ambos, (WANG, J. J. *et al.*, 2014).

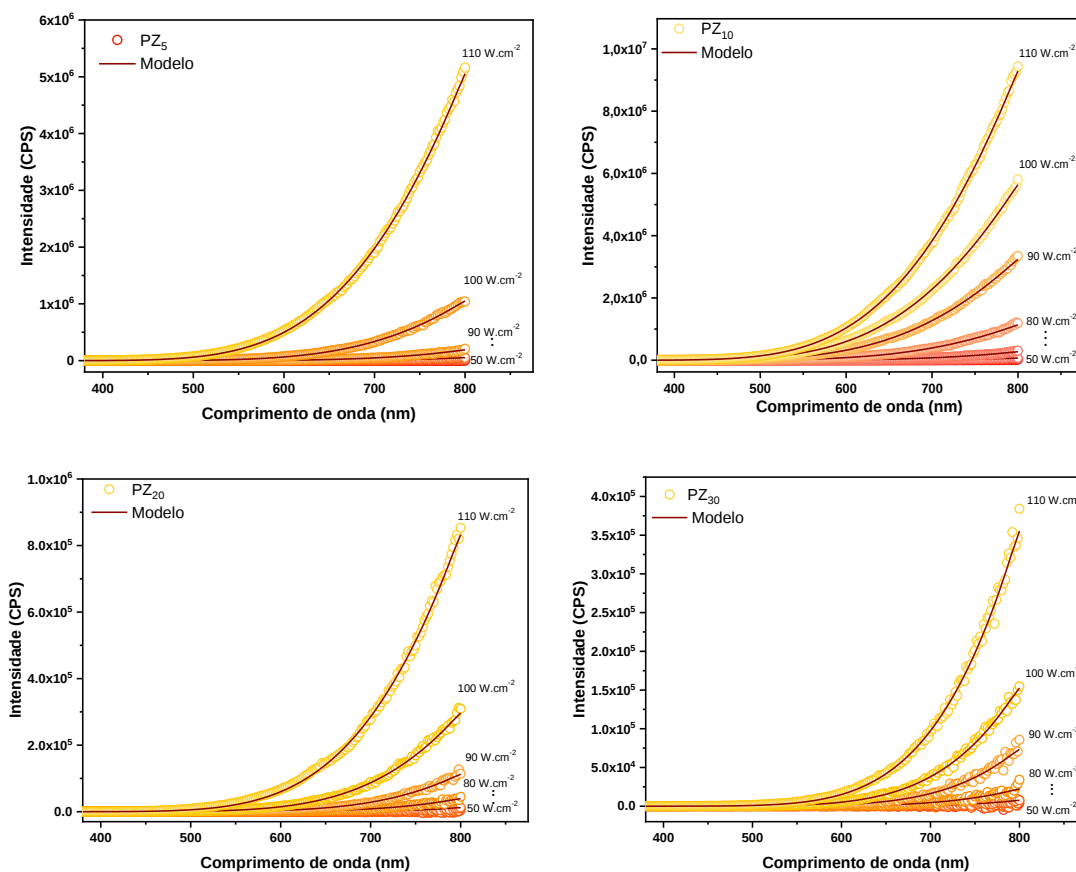
A energia absorvida pelo feixe de excitação é convertida em calor que se dissipa por condução, aumento da temperatura e irradiação do corpo negro. Assim, quanto maior a absorção da amostra, mais energia é absorvida e mais intensa será a emissão térmica. Isso explica a tendência observada na Figura 19, em que a intensidade diminui conforme  $PZ_{10} > PZ_5 > PrO_2 > PZ_{20} > PZ_{30}$ .

## 5.5 RADIAÇÃO TÉRMICA FOTOINDUZIDA

A interação da luz com a amostra pode gerar diferentes tipos de fenômenos. Quando a luz incidente é de alta intensidade, a interação radiação-amostra pode acarretar em um aquecimento local significativo e levar a geração de radiação térmica, induzindo ao aumento da temperatura local (DA SILVA, DE ARAUJO, *et al.*, 2000, ZHANG, LI, *et al.*, 2016a, MESEGUER, PÉREZ-GRANDE, *et al.*, 2012). Em um caso peculiar, essa emissão característica pode ser condita como um emissor de corpo negro, que exibe suas propriedades dependentes da temperatura (MOFFATT *et al.*, 2019).

Espectros de emissão fotoinduzida de corpo negro das amostras excitadas com laser 980 nm (CW) são apresentados na figura 20. As emissões térmicas fotoinduzidas, apresentam ampla distribuição espectral contínua para todos os sistemas e formam bandas de emissão assimétricas (quando extrapoladas para longos  $\lambda$  - vide figura 23) de acordo com a equação de Planck (Equação 5). As características espectrais e temporais da emissão de banda larga sugerem que a emissão é de origem térmica, onde a energia dos fótons de excitação (NIR) é convertida em energia na forma de calor, o que leva à emissão térmica (blackbody) brilhante radiativas (SILVA FILHO *et al.*, 2019, TABANLI *et al.*, 2018). Desta forma, a natureza da radiação térmica é bem descrita e se adequa ao conceito de emissão de corpo negro quando relacionada à distribuição de Planck, descrevendo sua potência emissiva espectral de forma satisfatória.

**Figura 20** – Espectros de emissão fotoinduzida de corpo negro das amostras PZ<sub>5</sub>, PZ<sub>10</sub>, PZ<sub>20</sub> e PZ<sub>30</sub>, com excitação 980 nm (CW) e densidade de potência de excitação de 50 a 110 W.cm<sup>-2</sup>. Linhas em preto correspondem ao ajuste de Planck para cada conjunto de dados experimentais (círculos).

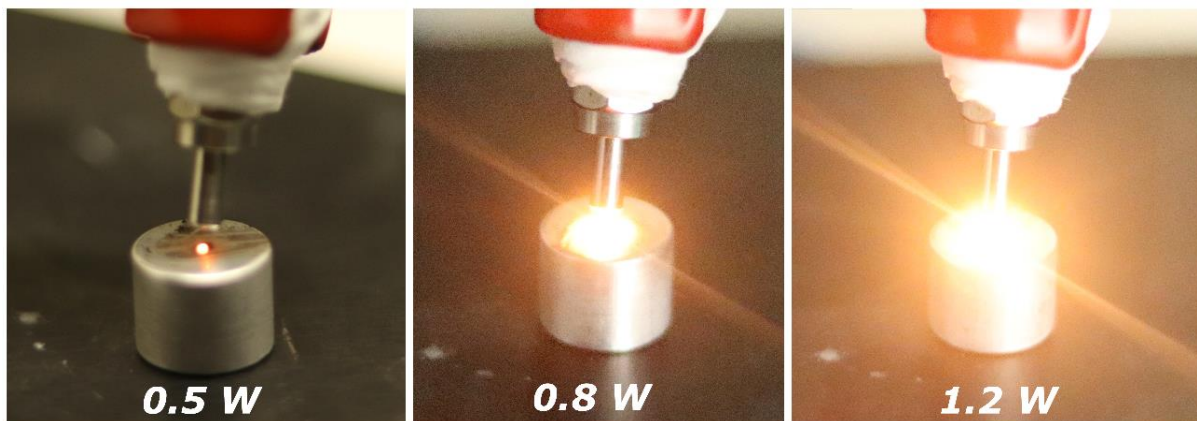


Fonte. Autoria própria

O mecanismo que envolve a emissão de radiação para energia liberada, pode estar relacionado às oscilações ou transições de elétrons que compõem a matéria. Essas oscilações são sustentadas pela energia interna e, portanto, pela temperatura da matéria (MESEGUER; PÉREZ-GRANDE; SANZ-ANDRÉS, 2012). Uma emissão de banda larga não-radiativa é gerada por oscilações devido à interação do laser com a amostra e excitação das partículas carregadas que as compõem. Com isso, a conversão da energia do fóton em radiação térmica ocorre através de relaxamento multifônico, o que leva a um aumento do número de fônons na rede hospedeira, aumento da temperatura e intensificação da radiação térmica (STREK, W. *et al.*, 2011). Em consequência, uma forte emissão brilhante (incandescente) é observada

(Figura 21). Entende-se que a incandescência observada nos sistemas, tenha origem do extenso aquecimento local induzido pelos processos não-radiativos que ocorrem após a excitação do laser (SINGH, A. K. *et al.*, 2012).

**Figura 21** – Imagens da excitação com um laser de 980 nm CW com densidade de potência 50, 80 e 120 W.cm<sup>-2</sup> da amostra PZ<sub>10</sub>.



Fonte. Autoria própria

Fatores importantes atuam na eficiência de emissão de corpos negros, como estreito gap de energia, o alto coeficiente de absorção, ampla absorção na região NIR e a baixa condutividade térmica. Esse conjunto de fatores atuam de forma significativa na geração e aprimoramento do desempenho de emissão de corpos negros fotoinduzidos. A maior energia fônon do ZrO<sub>2</sub> a 750 cm<sup>-1</sup> permite a dissipação de energia dos elétrons de estado excitado para a rede hospedeira através do relaxamento de multifônons, assim como no PrO<sub>2</sub>. Desta forma, o ZrO<sub>2</sub> age como sensibilizadores iônicos e ajuda a absorver fótons NIR, atuando na transferência de energia para a geração da emissão da radiação térmica (WANG, J. J. *et al.*, 2014). Esse comportamento também foi observado em sistemas contendo Yb<sup>3+</sup> dopado com ZrO<sub>2</sub> por Wang e colaboradores (2014), mostrando que a radiação térmica é uma rota atraente para a conversão ascendente de energia de fótons.

Os dados de emissão térmica foram usados para determinar a temperatura absoluta das amostras irradiadas com laser CW 980 nm. As temperaturas foram estimadas através do ajuste dos dados de emissão térmica com a distribuição do corpo negro de Planck na faixa espectral de 380 nm a 800 nm, limitada pelo

equipamento. Cada espectro foi ajustado de acordo com a equação de Planck (Eq. 1) e suas respectivas temperaturas são apresentadas na tabela 5.

**Tabela 5** – Temperatura de corpo negro estimada a partir dos espectros de emissão de PrO<sub>2</sub>, PZ<sub>5</sub>, PZ<sub>10</sub>, PZ<sub>20</sub>e PZ<sub>30</sub> irradiados com laser de 980 nm CW, variando a potência de excitação.

| Densidade<br>de Potência<br>(W.cm <sup>-2</sup> ) | PZ <sub>5</sub> | PZ <sub>10</sub> | PZ <sub>20</sub> | PZ <sub>30</sub> | PrO <sub>2</sub> |
|---------------------------------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                                                   | Temperatura (K) |                  |                  |                  |                  |
| 50                                                | 759             | 1155             | ---              | ---              | 476              |
| 60                                                | 1032            | 1193             | 821              | ---              | 741              |
| 70                                                | 1075            | 1332             | 963              | ---              | 1099             |
| 80                                                | 1168            | 1484             | 1164             | 1140             | 1234             |
| 90                                                | 1260            | 1597             | 1250             | 1175             | 1316             |
| 100                                               | 1417            | 1628             | 1350             | 1240             | 1397             |
| 110                                               | 1596            | 1649             | 1471             | 1301             | 1458             |

Observa-se que um excelente ajuste da equação de Planck, para todas as variações de potência, foi obtido (figura 20), estando em concordância com o comportamento de uma curva de corpo negro em todos os comprimentos de onda registrados, quando comparados com resultados encontrados na literatura (WANG et al., 2014, LIM, LEE, *et al.*, 2009). Desta forma, foi possível estimar de forma satisfatória as temperaturas absolutas de todos os sistemas. É possível identificar uma dependência da temperatura em relação à concentração de ZrO<sub>2</sub> presente e a densidade de potência de excitação. Dentre os diferentes sistemas estudados, o PZ<sub>10</sub> foi aquele que apresentou temperaturas mais elevadas, considerando as mesmas condições de análise e síntese.

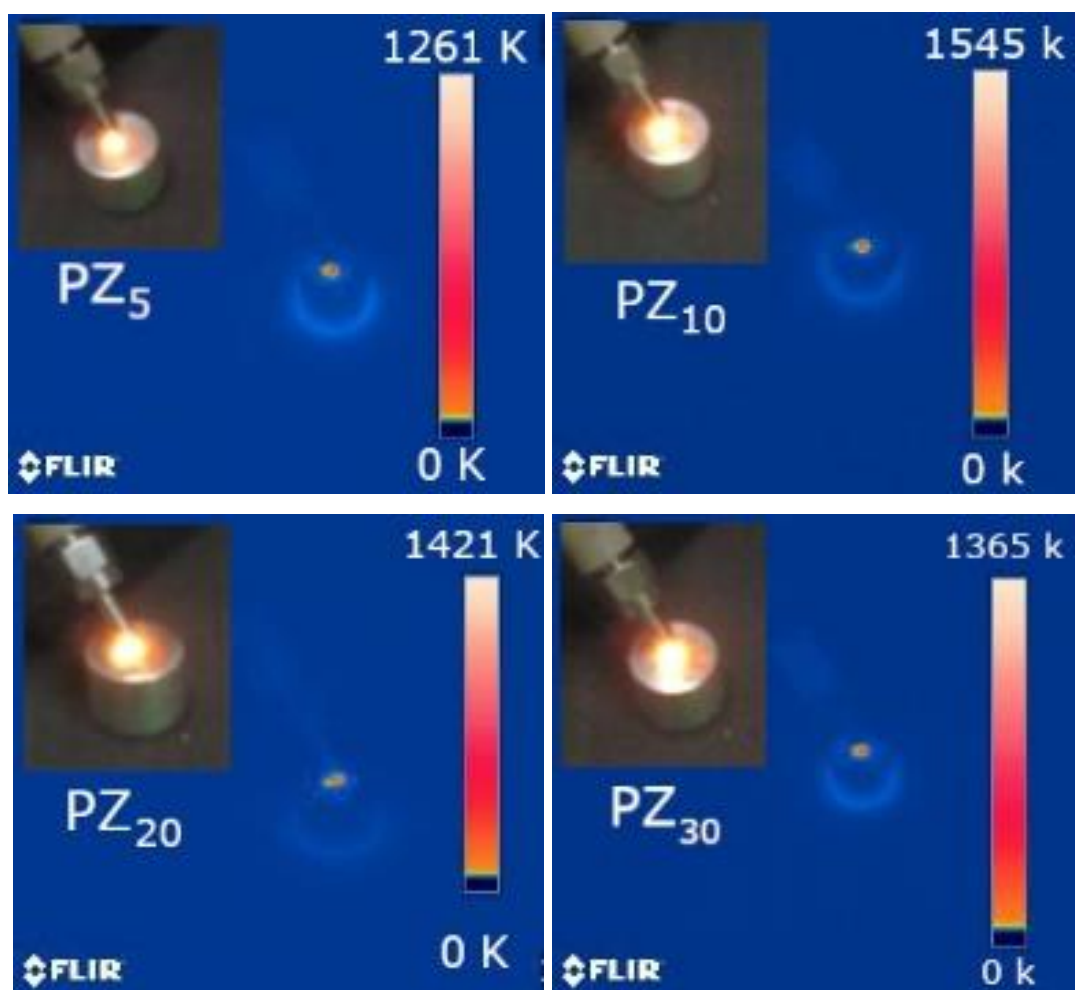
As temperaturas absolutas variam substancialmente em relação à densidade de potência de excitação sobre a amostra, variando até o máximo de 1649 K a temperatura ambiente. Uma temperatura tão elevada, em baixas densidades de potenciais de excitação, obtida a temperatura e pressão ambiente, possivelmente é devido à pequena energia de gap, bem como pequenos tamanhos de partículas e

baixa condutividade térmica em virtude da presença do  $\text{ZrO}_2$  na rede hospedeira ( $\text{PrO}_2$ ) (MESEGUER, PÉREZ-GRANDE, et al., 2012, SILVA FILHO, OLIVEIRA, et al., 2019, (WANG, J. J. et al., 2014)). Todos esses fatores influenciam de forma satisfatória na formação de um novo sistema de elevada eficiência de emissão térmica fotoinduzida.

Um aumento na densidade de potência de excitação não invalida o caráter da radiação de Planck, mas aumenta a temperatura do corpo negro. Comparando esses resultados com os dados disponíveis na literatura, verifica-se que os sistemas  $\text{PZ}_x$  empregam condições muito mais amenas, quando comparados a outros sistemas emissores de radiação térmica para atingirem temperaturas semelhantes (CHEN, Z. et al., 2016; CINKAYA et al., 2017; STREK, Wieslaw et al., 2017; YE et al., 2017). A tendência observada de aumentar a temperatura à medida que a densidade de potência da fonte de excitação aumenta, pode ser racionalizada em termos de aumento da energia absorvida que é convertida em calor. Além disso, como a emissão térmica do tipo corpo negro é responsável pela produção de luz branca, sua intensidade deve aumentar com o aumento da temperatura e, portanto, com a densidade de potência da fonte de excitação (Figura 24).

As temperaturas das amostras também foram estimadas utilizando uma câmera térmica quando irradiadas com laser 980 nm sob potência de excitação de 1.1 W. A figura 22 mostra as imagens térmicas e imagens reais dos sistemas quando irradiados com laser. É possível observar uma forte emissão brilhante quando o laser incide sobre as amostras (*inset*). Com base nas temperaturas obtidas, através dos registros da câmera térmica, verifica-se uma boa aproximação das temperaturas obtidas para os sistemas em relação as temperaturas estimadas com equação de Planck (Tabela 4). Uma divergência de valores foi observada, possivelmente devido à resolução espacial da câmera e condições experimentais realizadas.

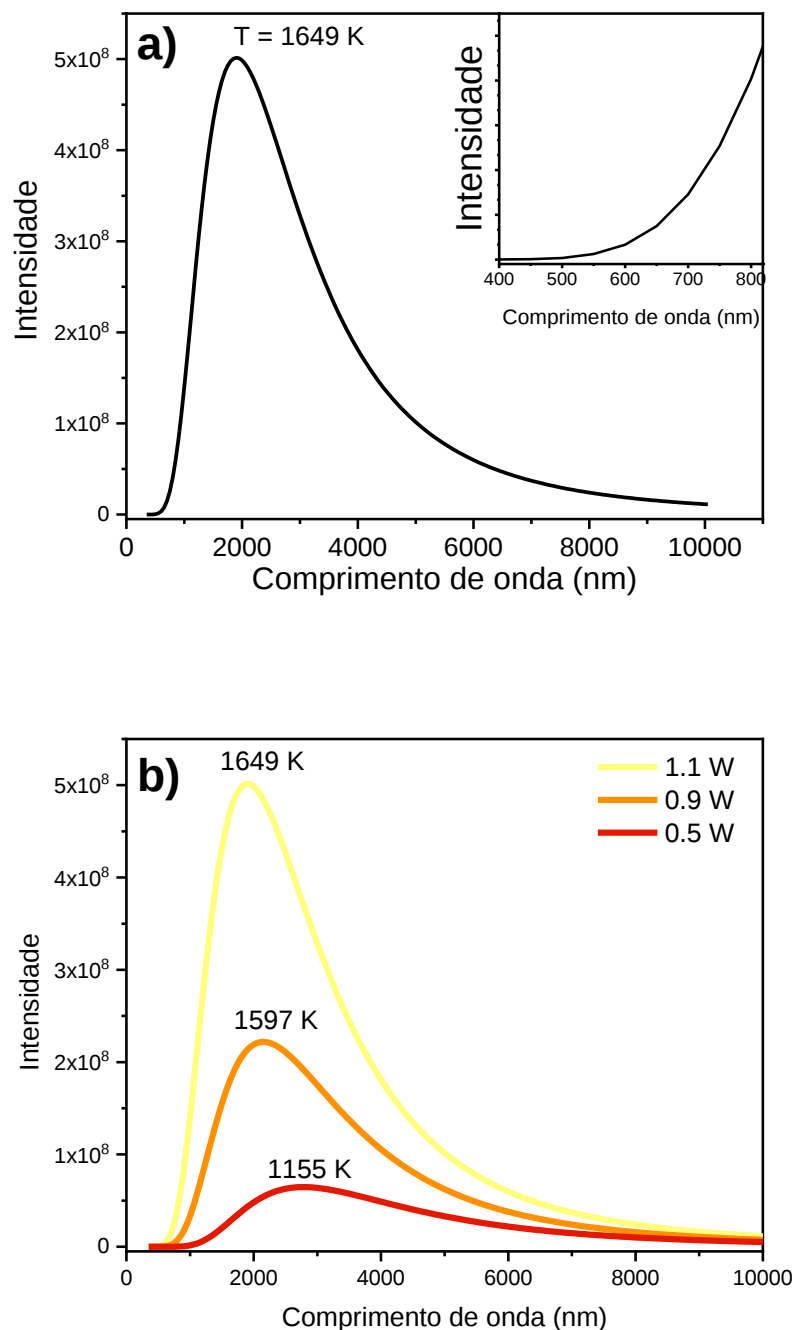
**Figura 22** – Fotografia térmicas e imagens da emissão térmica brilhante das amostras sintetizadas.



Fonte. Autoria própria

Com os dados experimentais obtidos e com uso da equação de Planck, foi feita uma estimativa do comportamento espectral da radiação através da extrapolação (400-10000 nm) da curva de emissão radiante espectral de corpo negro. Quanto maior a temperatura, mais intensa será a radiação emitida. Todavia, cada curva de emissão tem um valor máximo distinto em um determinado comprimento de onda, para determinada temperatura (figura 23). Esse comportamento do deslocamento do máximo de emissão para regiões de comprimentos de onda menores foi observado para todas as amostras e segue a lei de deslocamento de Wien, indicando um comportamento de emissão térmica de corpo negro (JAIN, 1996; YU; YOUN; KIM, 2010).

**Figura 23** – Distribuição espectral dos dados experimentais para regiões de elevado  $\lambda$ , de acordo com equação de Planck. a) Extrapolação para dados experimentais da amostra PZ<sub>10</sub>: *inset* dados experimentais. b) variação do máximo de emissão em função da potência de excitação.

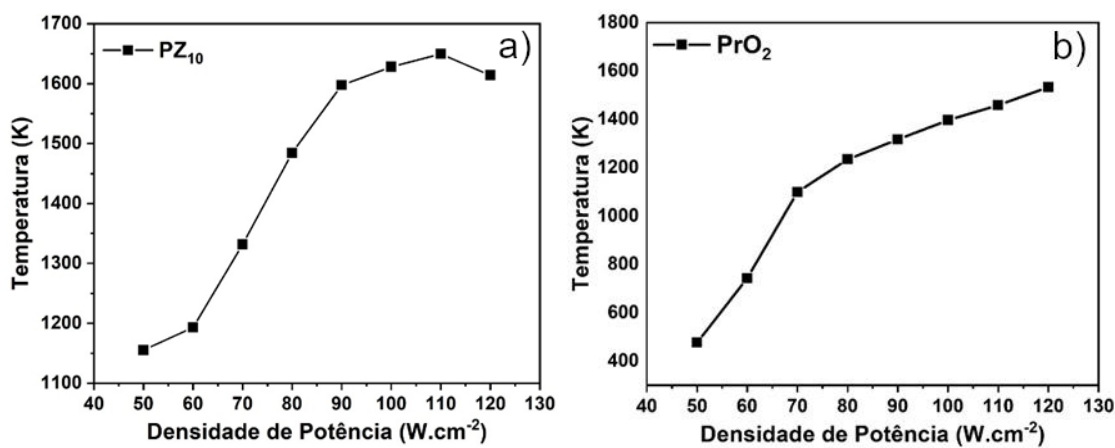


Fonte. Autoria própria

Esse é um resultado bastante interessante, pois através dele é possível estimar a posição do pico máximo de emissão, algo inviável para a determinação experimental, pois há um limite de detecção imposto pela faixa espectral do detector do equipamento utilizado (WU *et al.*, 2018).

A figura 24 mostra a relação entre a temperatura da amostra (PZ<sub>10</sub>) e a potência de excitação. Observa-se um aumento significativo da temperatura até um limite próximo a 1650 K, seguido de diminuições após esse limite máximo (Figura 24b). Comportamento semelhante é observado para PrO<sub>2</sub> (Figura 24a).

**Figura 24** – Relação densidade potência de excitação vs temperatura para PrO<sub>2</sub> e PZ<sub>10</sub>.



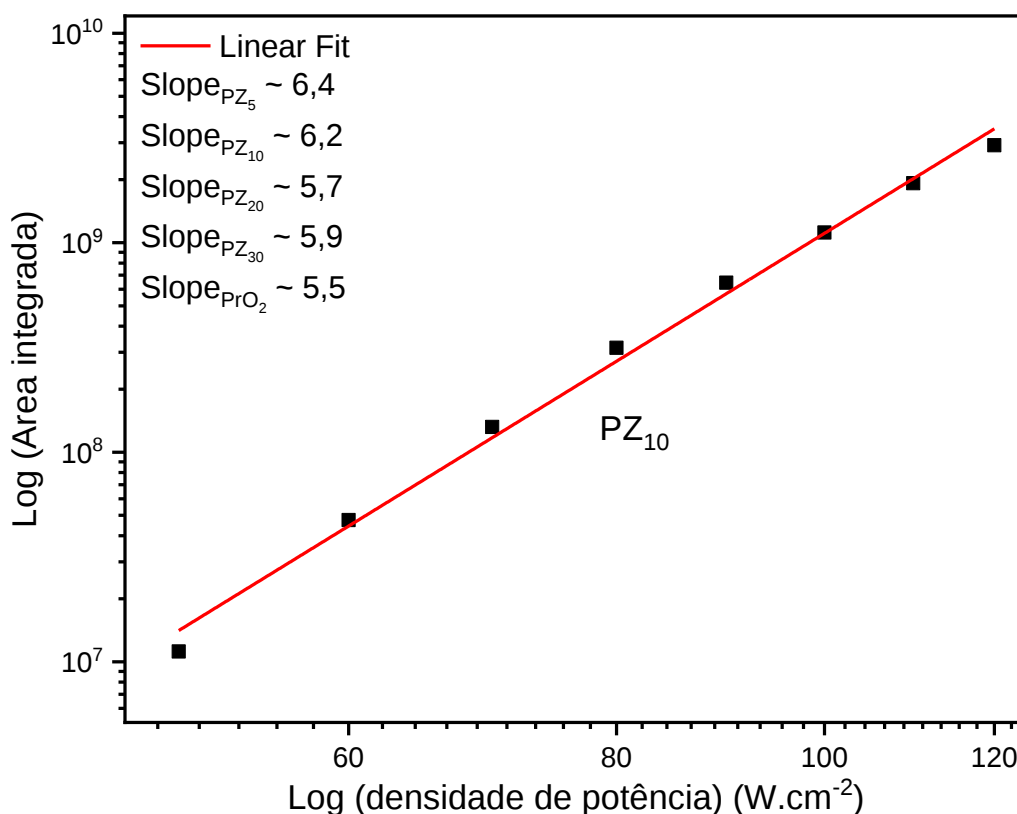
Fonte. Autoria própria

A diminuição da temperatura observada após um máximo, provavelmente ocorra em razão do aumento dos cristalitos na zona localizada do laser incidindo sobre a amostra. Gonzáles et al. (2018) mostra que a variação no tamanho, resultaria em uma maior condutividade térmica local, levando a perda de calor por condutividade térmica, o que diminui a propagação da “zona quente” onde a WL é gerada, fato que ocasiona diminuição de temperatura. A variação no tamanho do cristalito é possível, tendo em vista que as temperaturas registradas são maiores que as temperaturas de síntese (800 °C). Outro fator que pode ser relacionado a esse comportamento é a saturação ocasionada pela forte emissão a densidades de potências mais elevadas, limitando a detecção no equipamento.

A dependência da intensidade de emissão do corpo negro em relação a densidade de potência do laser foi medida e é apresentada na Figura 25. Supondo que essa dependência seja bem dimensionada de acordo com a taxa de absorção de multifotons, a intensidade pode ser descrita pela relação  $I \propto P^n$ , em que  $P$  é a densidade de potência do feixe de laser incidente e  $n$  é o

parâmetro de ordem, geralmente combinado com um número de fótons absorvidos. Determinado através da relação *log-log* da dependência de *I* integrada e densidade de potência do laser (LI et al., 2014, STEFANSKI et al., 2017).

**Figura 25** – Gráfico log-log para densidade de potência vs. Intensidade de emissão do corpo negro (área integrada). Sistema PZ<sub>10</sub>.



Fonte. Autoria própria

Na conversão ascendente convencional, com espectro de emissão discreto, a inclinação de  $\log I$  vs.  $\log P$ , pode estar relacionada ao número de fótons envolvidos no processo de excitação. Para a emissão de luz branca via conversão ascendente, essas inclinações estão na faixa de 4 a 6 fótons, onde esses valores estão de acordo com os relatados para REOs (MARCINIAK, L. *et al.*, 2016; STREK, W. *et al.*, 2013; TABANLI, Sevcan; ERYUREK, Gonul; BARTOLO, Baldassare DI, 2017). Ambos os sistemas (PZ<sub>5</sub>, PZ<sub>10</sub>, PZ<sub>20</sub> e PZ<sub>30</sub>) apresentaram uma boa relação linear entre  $I \times P$ , na qual a inclinação dos ajustes é aproximadamente 6 para todos como

observado na legenda dentro da figura 25, indicando que 6 fótons precisam ser absorvidos para emissão de um único fóton (SILVA FILHO *et al.*, 2019).

No entanto, o comportamento do limiar foi observado dentro dessa faixa de densidade de potência, como foi verificado em outros materiais. Porém, não é significativo interpretar essas grandes inclinações como o número de fótons, sendo, ainda necessário desenvolver um mecanismo abrangente para explicar essas observações e tendências.

## 5.6 EMISSIVIDADE E CARACTERIZAÇÃO DAS NPs

Como não temos conhecimento prévio da emissividade dos sistemas sintetizados, ajustamos a intensidade espectral a expressão  $[\lambda^{-(5+\xi)} (e^{(a/T)} - 1)^{-1}]$ ,  $a = hc/(\lambda k_B)$  para o expoente de emissividade  $\xi$  variando de 0 a 0,9. Os resultados, bem como as temperaturas correspondentes, estão representados na Figura 26. Claramente, o melhor ajuste foi obtido para  $\xi \cong 0$ , o que está em excelente concordância com a emissividade de ca. 0,99 obtido por uma câmera térmica (FLIR E4) das amostras de PZx e  $\text{PrO}_2$  em uma placa quente sob temperatura controlada (CT-HP). Observa-se que os materiais se comportam quase como corpos negros (cinza), ou seja, com emissividade independente do comprimento de onda ( $\xi \cong 0$ ) ( $\epsilon_\lambda = \frac{4\beta R_p}{3\lambda^\xi}$ ) (Michelsen, 2003).

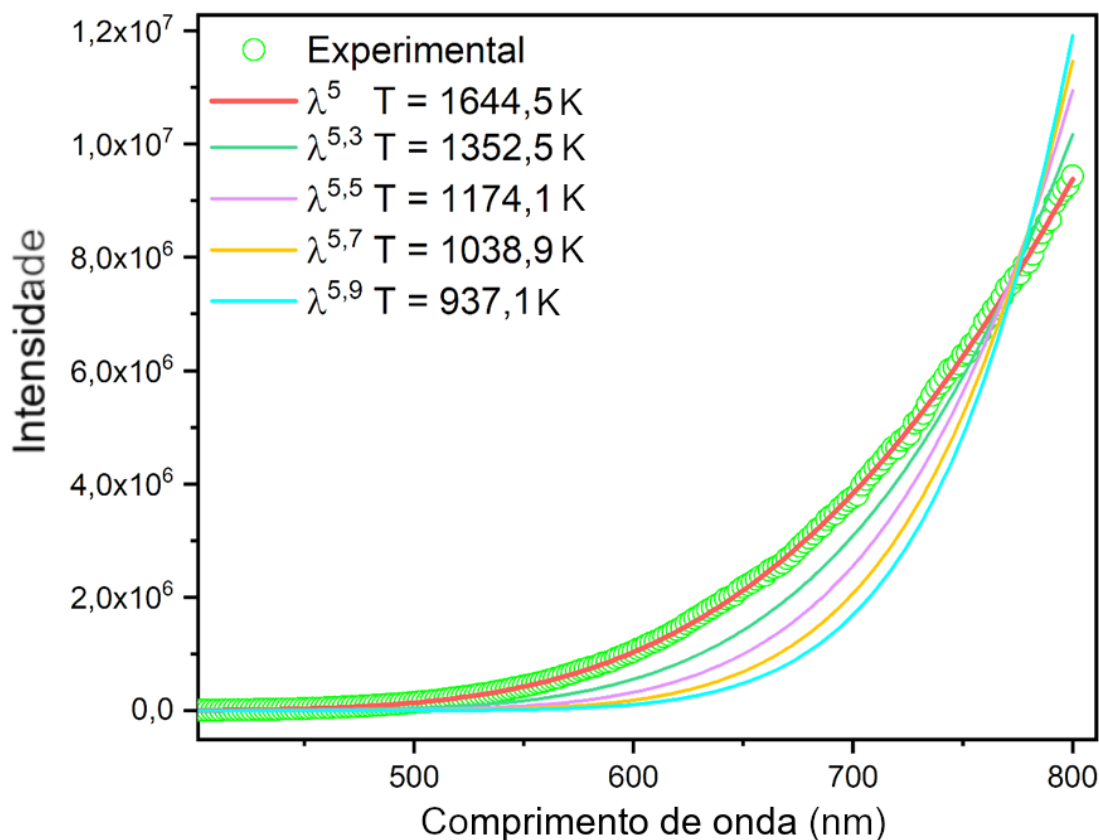
Assim, a intensidade de emissão espectral de cada amostra em cada densidade de potência irradiada foi ajustada à função descrita acima com  $\xi = 0$  (isto é, proporcional à expressão de Planck). Para um corpo negro perfeito,  $\epsilon_\lambda = 1$  e  $\xi = 0$ , a taxa de radiação é proporcional a  $T^4$ , enquanto as partículas de Rayleigh,  $\epsilon_\lambda \propto \frac{1}{\lambda}$   $\xi = 1$ , irradiam com taxa proporcional a  $T^5$ . A radiação espectral  $B_\lambda(T)$  para partículas do tipo Rayleigh

$$B_\lambda(T) = \frac{4\pi\beta D_p h c^2}{3} \frac{1}{\lambda^{5+\xi}} \frac{1}{(e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1)} \quad (7)$$

Com base na emissividade (equação 3) é possível estima:

$$I(\lambda, T) = A \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 + \xi} \frac{1}{e^{\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right)} - 1} \quad (10)$$

**Figura 26** – Distribuições de potência emissiva espectral para dados experimentais (PZ<sub>10</sub>) e para valores distintos de  $\xi = 0; 0,3; 0,5; 0,7$  e  $0,9$ , bem como suas respectivas temperaturas.



Fonte. Autoria própria

Pode-se observar que o comportamento de emissão térmica da luz branca espectral via conversão ascendente foram bem ajustadas a uma distribuição da função de Planck a partir da qual a temperatura absoluta pode ser determinada. Observamos que o aumento de  $\xi$  ( $\lambda^{5+\xi}$ ) para valores próximos a 1, o ajuste para equação de Planck deixa de ser o ideal para os dados experimental da amostra PZ<sub>10</sub>, porém a descrição é análoga ao comportamento de um corpo negro, porém com uma variação significativa nos valores de Temperatura. No entanto, o ajuste da expressão geral para a distribuição espectral de potência emissiva também é possível para corpos

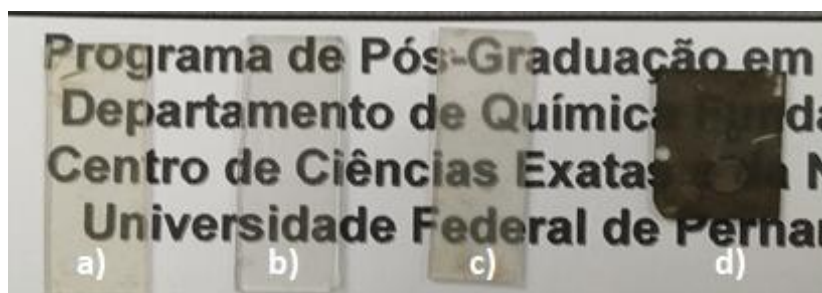
não negros, o que fornece temperatura diferente, seguindo tendência de uma partícula do tipo Rayleigh (ZHANG, Y.; LI, Q.; ZHOU, H., 2016a).

## 5.7 FILMES AUTOMONTADOS

Filmes condutores são de grande interesse para a indústria de dispositivos já que podem ser aplicados usualmente em dispositivos fotoelétricos, dispositivos de comunicação, displays e outras tecnologias. Devido as suas propriedades intrínsecas, o grafeno é tido como um excelente candidato no desenvolvimento de sensores, células solares, componentes em nanoeletrônica, eletrodos transparentes e condutores, dentre outras. Em células solares, o grafeno atua de forma a potencializar a eficiência desses sistemas, gerando aumento na absorção e condutividade (STREK, Wieslaw *et al.*, 2017).

Filmes contendo  $\text{PrO}_2$  e  $\text{PrO}_2$ -rGO foram depositados sobre substrato de vidro com diferentes camadas e algumas propriedades foram avaliadas. Primeiramente testes de adesão ao substrato com GO foram feitos. Os primeiros resultados levaram à formação de filmes com baixa aderência. Este problema foi solucionado quando o rGO foi utilizado, obtido através da redução do GO por  $\text{NaBH}_4$ . Inicialmente, foram depositados filmes contendo 1, 2 e 4 camadas, apresentados na figura 27.

**Figura 27** – Filmes contendo a)  $\text{PrO}_2$ , b) uma camada de  $\text{PrO}_2$ -rGO, c) duas camadas de  $\text{PrO}_2$ -rGO e d) quatro camadas de  $\text{PrO}_2$ -rGO.

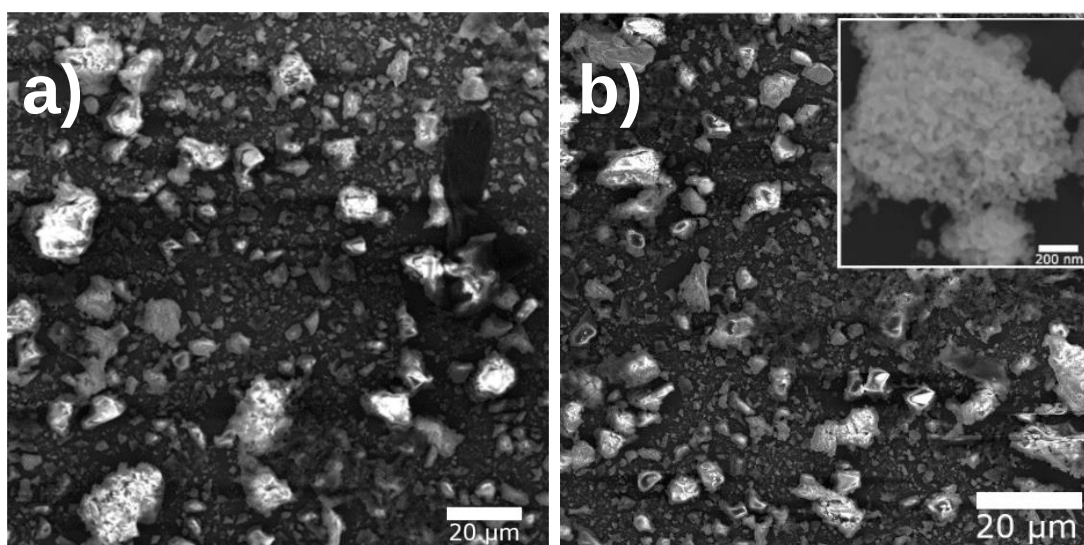


Fonte. Autoria própria

Como observado, a deposição via *dip coating* ocorreu nas superfícies dos substratos. Os filmes apresentaram aspecto visual uniformes, todavia, algumas irregularidades foram observadas e imagens de MEV foram realizadas com intuito de verificar homogeneidade e morfologia dos filmes.

As caracterizações das superfícies dos depósitos obtidos em relação a suas propriedades e composição, foram realizadas por meio de técnicas de MEV e EDS. Imagens de MEV dos filmes de uma e duas camadas foram obtidas e são apresentadas na figura 28. Ambos os filmes não apresentaram uniformidade na formação de filmes sobre os substratos, de forma que é visível, com auxílio de um microscópio óptico, a presença de granulados dispersos sobre o substrato. Verifica-se preliminarmente, através das imagens de MEV (inset da figura 28 b.), que a morfologia do  $\text{PrO}_2$  nos filmes é mantida quando comparado com a literatura (SILVA FILHO *et al.*, 2019), mesmo após processo de dispersão e deposição sobre o substrato. Pode-se ressaltar que não há uma uniformidade para os filmes, indicando que o procedimento de dispersão em solução e deposição dos filmes precisa ser aprimorado. A microscopia para amostras contendo 4 camadas ainda não foram realizadas.

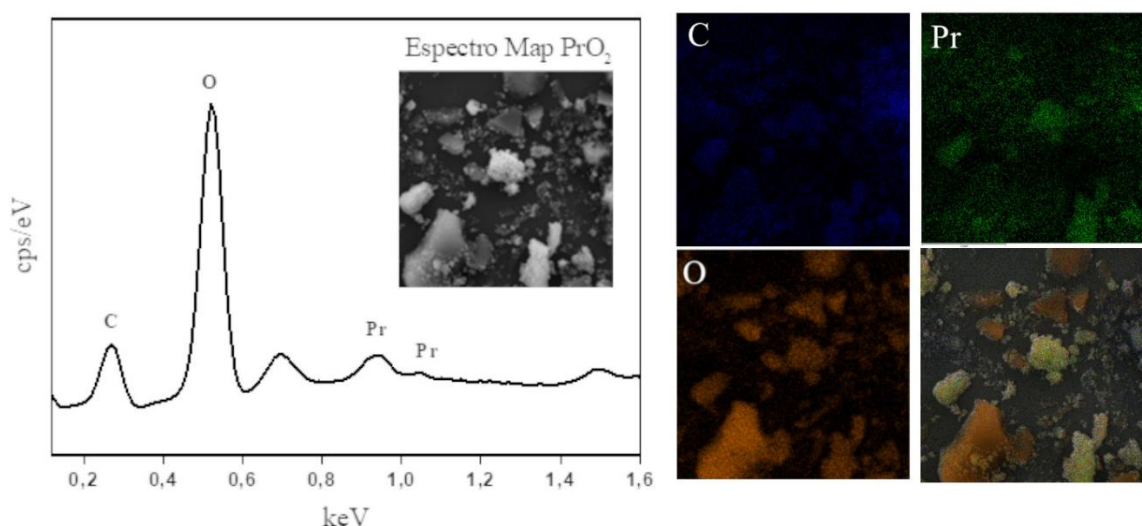
**Figura 28** – Filmes contendo uma a) e duas camadas b) de  $\text{PrO}_2$ -rGO.



Fonte. Autoria própria

Análises de EDS foram realizadas para avaliar a composição qualitativa, em termo de íons metálicos, dos filmes obtidos até o momento. Através do mapeamento atômico, foi possível verificar a presença dos íons  $C^{4+}$ ,  $O^{2+}$  e  $Pr^{4+}$  figura 29. Em concordância com o mapa de EDS, a imagem de microscopia eletrônica de varredura e seu respectivo espectro de EDS para o filme  $PrO_2$ -rGO foram analisados, e apenas os respectivos elementos citados foram observados.

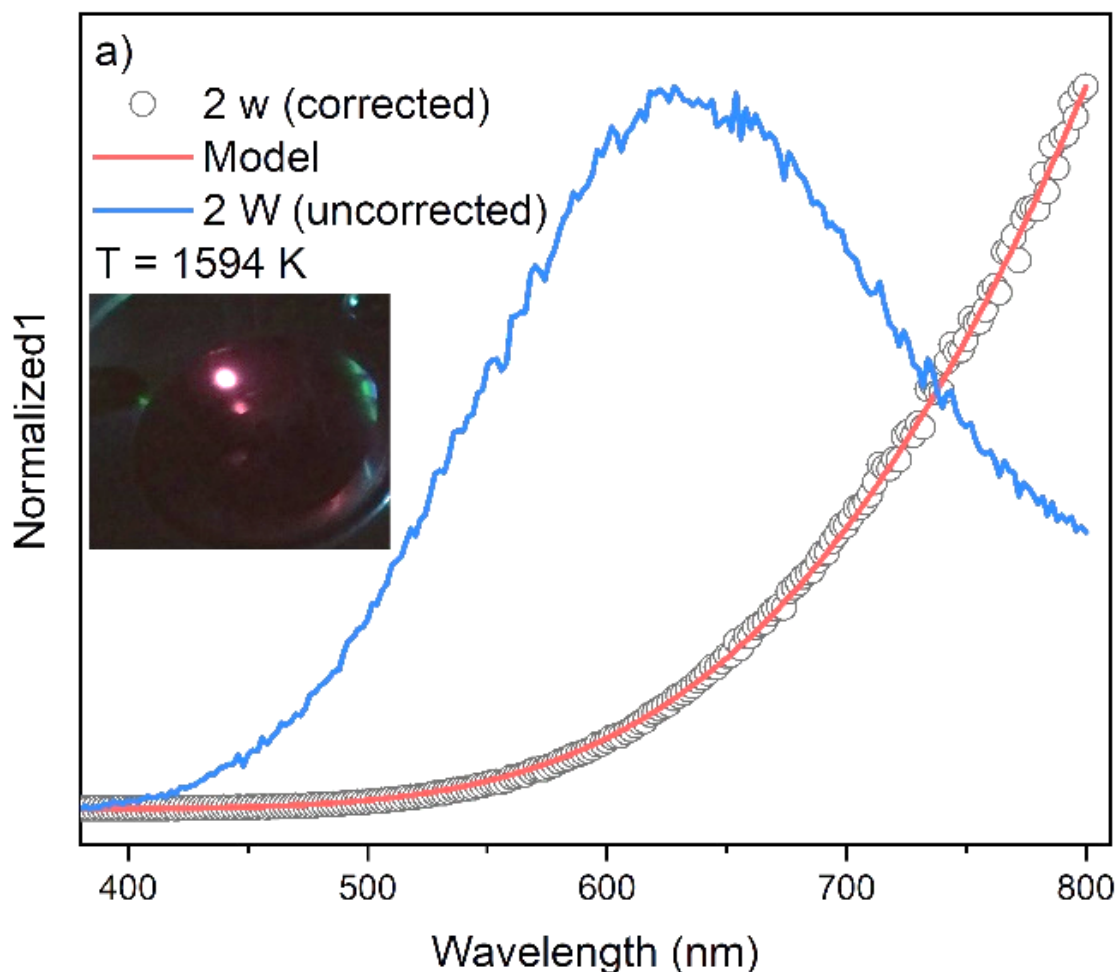
**Figura 29** – Espectro de EDS para amostra de  $PrO_2$  (lado esquerdo). Inset: Microscopia eletrônica de varredura. Quatro imagens de EDS para mapeamento atômico (lado direito).



Fonte. Autoria própria

Medidas de emissão térmica dos filmes automontados  $PrO_2$ -rGO foram realizadas com excitação a laser 980 nm (CW) . A figura 30 mostra que os filmes apresentam emissão brilhante de natureza térmica, com perfil espectral semelhante ao de um corpo negro e elevada intensidade de emissão sob vácuo, brilho intenso e constante. Essa intensidade de emissão elevada, a baixas pressões (40 mPa), se deve a diminuição de mecanismos de dissipação por condução térmica, prevalecendo a dissipação via emissão térmica não radiativa (WANG, J. J. *et al.*, 2014). Sob condições normais de temperatura e pressão, não observamos emissão intensa. Todas as correções dos espectros de emissão são realizadas pelo próprio equipamento descrito no procedimento experimental.

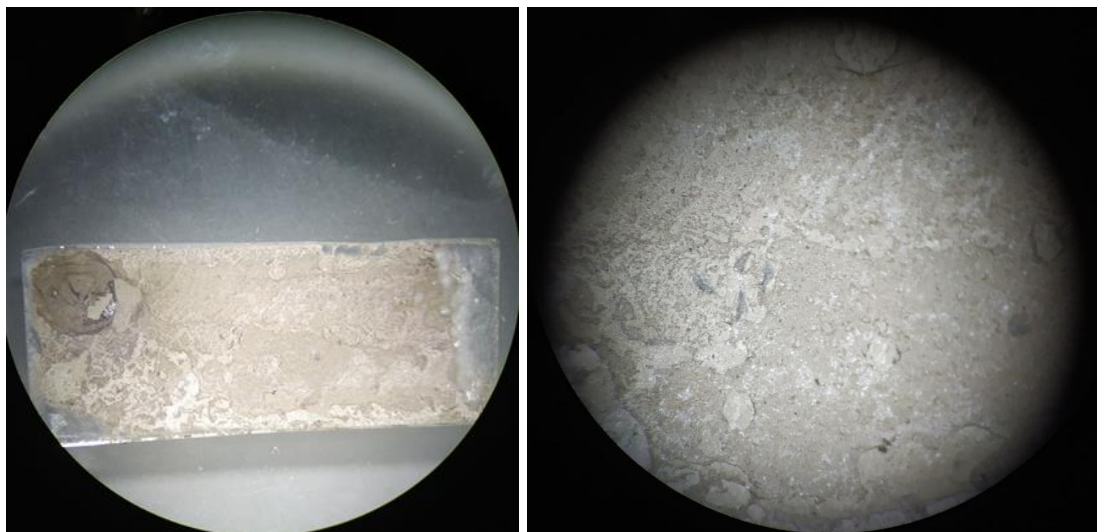
**Figura 30** – a) Espectros de emissão corpo negro corrigidos (símbolo) e não corrigidos (azul) do filme  $\text{PrO}_2\text{-rGO}$  com 2 camadas sob vácuo com excitação a laser de 980 nm 2 W. Linha vermelha: ajuste equação de Planck. *Inset*: imagem da emissão brilhante do filme irradiado.



Fonte. Autoria própria

A temperatura absoluta do filme irradiado com laser CW 980 nm, foi estimada ajustando os dados de emissão térmica com a distribuição do corpo negro de Planck e um espectro característico e contínuo, em que seu formato dependente experimentalmente da temperatura do corpo foi obtido. Os espectros de emissão apresentam um bom ajuste à equação de Planck com temperatura de corpo negro estimada de  $T = 1594\text{ K}$  (para 2 W). Após a irradiação em diferentes potências de excitação em vácuo, visualmente não observamos degradação do material depositado no substrato (Figura 31).

**Figura 31** – Imagens ópticas do substrato contendo filme  $\text{PrO}_2\text{-rGO}$  após irradiação com laser 980 nm.



Fonte. Autoria própria

Contudo, não foi possível quantificar experimentalmente a relação entre a variação da potência de excitação com as temperaturas obtidas comparando diferentes sistemas, em virtude da não homogeneidade dos filmes, fato que dificulta a reprodutibilidade de resultados em diferentes regiões dos mesmos. Vale ressaltar que mesmo depositadas na forma de filmes, propriedades de emissão térmica fotoinduzida são observados e suas respectivas temperaturas absolutas podem ser determinadas, de forma que as propriedades de emissão do material são mantidas.

## 6 CONCLUSÕES

Os pós mix de nanocristais  $\text{PrO}_2$  contendo razões molares de 5%, 10%, 20% e 30% de íons  $\text{Zr}^{4+}$  foram sintetizados com sucesso usando método Pechini precursores poliméricos. Através dos dados de análise térmica foi determinada a temperatura de síntese dos compostos. Os padrões de difração de raios-X confirmaram a pureza da fase cúbica do  $\text{PrO}_2$  das amostras que foram calcinadas a 800 °C, mesmo quando estabilizada com diferentes concentrações de  $\text{ZrO}_2$ . Pequenas variações nos parâmetros de rede e deslocamento de picos, em função da proporção de íons  $\text{Zr}^{4+}$  foram observados. Os pós sintetizados exibiram morfologia de partículas nanométricas, arredondadas e aglomeradas, com tamanho médio variando em relação a proporção de íons  $\text{Zr}^{4+}$  presentes.

Todos os sistemas apresentaram bandas largas de absorção similares. Os valores de energia dos gaps ópticos experimentais foram determinados através dos dados de reflectância, e estreitos valores de *band gap* foram determinados 1,63 eV ( $\text{PZ}_5$ ), 1,65 eV ( $\text{PZ}_{10}$ ), 1,67 eV ( $\text{PZ}_{20}$ ) e 1,72 eV ( $\text{PZ}_{30}$ ). Quando comparado ao  $\text{PrO}_2$  puro, os sistemas contendo  $\text{Zr}^{4+}$  possuem valores de band gap um pouco maior. Aumentando em função da quantidade molar de íons  $\text{Zr}^{4+}$  na estrutura do  $\text{PrO}_2$ .

A eficiência de emissão do  $\text{PrO}_2$  também foi influenciada devido à estabilização de íons  $\text{Zr}^{4+}$  em sua estrutura. Os sistemas contendo 5% e 10%, apresentaram intensidade de emissão maior quando comparados ao  $\text{PrO}_2$  puro, sendo que o sistema  $\text{PZ}_{10}$  apresentou uma intensidade de emissão maior na ordem de aproximadamente duas ordens de grandeza quando excitado com laser 980 nm (CW) nas mesmas condições experimentais.

Os espectros de emissão fotoinduzida por excitação a 980 nm (CW), apresentaram bandas largas com ampla distribuição espectral continua para todos os sistemas. Suas características espectrais e temporais sugerem que a emissão é de origem térmica, onde fótons de excitação são convertido em calor, levando a emissões térmicas de corpo negro. Resultados de uma boa síntese contribuíram para o processo de emissão térmica eficiente de corpo negro, tais como: estreito gap de energia, alto coeficiente de absorção, ampla

absorção na região NIR e baixa condutividade térmica devido a inserção de íons  $\text{Zr}^{4+}$ .

Todos os espectros de emissão se ajustaram bem à equação de Planck. Através do ajuste da equação de Planck foi possível estimar a temperatura absoluta dos sistemas, que apresentaram temperatura máxima de 1649 K para o sistema  $\text{PZ}_{10}$ . Utilizando uma câmera térmica estimamos a temperatura das amostras e verificou-se uma boa aproximação entre as temperaturas das imagens térmicas e com as obtidas através da equação de Planck. Uma relação direta foi observada entre intensidade de emissão com potência de excitação. Constata-se que grande parte das emissões possui um comportamento semelhante a um corpo negro na região visível e no infravermelho próximo. Foi possível sintetizar um nanomaterial inorgânico e misto, com propriedade de emissão fototérmica brilhante.

A método de deposição de filmes em substrato de vidro, contendo  $\text{PrO}_2$ -rGO ainda precisa ser aprimorado pela necessidade de obtenção de filmes homogêneos e reprodutíveis. Todavia, foi possível observar características de emissão térmicas dos filmes quando excitados a 980 nm sob vácuo, com bom ajuste à equação de Planck, com temperatura absoluta estimada de 1594 K excitado a 2 W.

## REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- ANNAPURNA DEVI, C. B. *et al.* Pr<sup>3+</sup> ions doped single alkali and mixed alkali fluoro tungsten tellurite glasses for visible red luminescent devices. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2018. 498, 345–351.
- AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews**, 2004, 104, 1, 139–174.
- BOISSONNET, G. *et al.* Phase stability and thermal insulation of YSZ and erbia-yttria co-doped zirconia EB-PVD thermal barrier coating systems. **Surface and Coatings Technology**, 2020. 125566.
- BORCHERT, Y. *et al.* Nanostructured Praseodymium Oxide: Preparation, Structure, and Catalytic Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2008, 112, 8, 3054–3063.
- BURCHKA, J. *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. **Nature**, 2013. v. 499, n. 7458, p. 316–319.
- CHATTERJEE, D. K.; YONG, Z. Upconverting nanoparticles as nanotransducers for photodynamic therapy in cancer cells. **Nanomedicine**, 2008. 3, 1, 73–82.
- CHEN, G. *et al.* Upconversion Emission Enhancement in Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>-Codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystals by Tridoping with Li<sup>+</sup> Ions. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2008. 112, 31, 12030–12036.
- CHEN, Z. *et al.* Up-conversion luminescence from single vanadate through blackbody radiation harvesting broadband near-infrared photons for photovoltaic cells. **Journal of Alloys and Compounds**, 2016. 663, 204–210.
- CHITGUPI, U.; QIN, Y.; LOVELL, J. F. Targeted Nanomaterials for Phototherapy. **Nanotheranostics**, 2017. 1, 1, 38–58.
- CINKAYA, H. *et al.* Spectral characterization and white light generation by yttrium silicate nanopowders undoped and doped with Ytterbium(III) at different concentrations when excited by a laser diode at 975 nm. **Optical Materials**, 2017. 63, 167–172.
- \_\_\_\_\_; ERYUREK, Gonul; BARTOLO, Baldassare DI. White light emission based on both upconversion and thermal processes from Nd<sup>3+</sup> doped yttrium silicate. **Ceramics International**, 2018. 44, 4, 3541–3547.
- CIUPINĂ, V.; ZAMFIRESCU, S.; PRODAN, G. EVALUATION OF MEAN DIAMETER VALUES USING SCHERRER EQUATION APPLIED TO ELECTRON DIFFRACTION IMAGES. **Nanotechnology – Toxicological Issues and Environmental Safety**,

2007. p. 231–237.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. [S.l.]: [s.n.], Wiley. 2006. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470010088>>. Acesso em 20 Dez. 2019.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, 2004. 104, 9, 3893–3946.

DIMESSO, L. Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. [S.l.]: Springer International Publishing, 2016, 1–22.

DOGRA, S. *et al.* Phase progression via phonon modes in lanthanide dioxides under pressure. **Vibrational Spectroscopy**, 2014. 70, 193–199.

DOUGLAS, B. E. The Lanthanide contraction. **Journal of Chemical Education**, 1954. 31, 11, 598. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed031p598>>. Acesso em: 9 fev. 2020.

ENDE, B. M. VAN DER; AARTS, L.; MEIJERINK, A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2009. 11, 47, 11081.

ENERGIA, M. De Minas E. Resenha energética brasileira: oferta e demanda de energia, instalações energéticas, energia no mundo. 2019. Disponível em: <<http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/publicacoes/resenha-energetica-brasileira>>. Acesso em: 1º Jan. 2020.

ENRICHI, F. *et al.* Visible to NIR downconversion process in Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped silica-hafnia glass and glass-ceramic sol-gel waveguides for solar cells. **Journal of Luminescence**, 2018. 193, 44–50.

EYRING, L.; BAENZIGER, N. C. On the structure and related properties of the oxides of praseodymium. **Journal of Applied Physics**, 1962. 33, 1, 428–433.

GERWARD, L. *et al.* Bulk modulus of CeO<sub>2</sub> and PrO<sub>2</sub> - An experimental and theoretical study. **Journal of Alloys and Compounds**, 2005. 400, 1–2, 56–61.

GONZÁLEZ, F.; KHADKA, R.; *et al.* Emission of white-light in cubic Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Yb<sup>3+</sup> induced by a continuous infrared laser. **Journal of Luminescence**, 2018. 198, 320–326.

\_\_\_\_\_; LÓPEZ-JUÁREZ, R.; *et al.* Structural, mechanical, thermal and optical properties of Yb, Pr-doped Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ceramics. **Ceramics International**, 2018. 44, 15, 17681–17687.

GOULAY, F.; SCHRADER, P. E.; MICHELSEN, H. A. Effect of the wavelength dependence of the emissivity on inferred soot temperatures measured by spectrally

resolved laser-induced incandescence. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, 2010. 100, 3, 655–663.

GUO, X. *et al.* Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on microstructure and thermal conductivity of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped YSZ coatings. **Materials**, 2019. 12, 18.

HAASE, M.; SCHÄFER, H. Upconverting Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, 2011. 50, 26, 5808–5829.

HABERER, A.; HUPPERTZ, H. Orthorhombic HP-PrO<sub>2</sub> - High-Pressure Synthesis and Crystal Structure. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 2010. 636, 2, 363–367.

**Handbook of Applied Solid State Spectroscopy**. [S.l.]: Springer US, 2006. Disónível em: < <https://link.springer.com/book/10.1007/0-387-37590-2>>. Acesso em 20 dez. 2019.

HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, 2004. 83, 3, 461–487.

HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation”. **Nature Nanotechnology**, 2011. 6, 9, 534–534.

HUANG, X. *et al.* Enhancing solar cell efficiency: The search for luminescent materials as spectral converters. Chemical Society Reviews. **Chemical Society Reviews**, 2013, 42, 173-201

IRELAND, P. J. *et al.* A combined irradiance-transmittance solar spectrum and its application to photovoltaic efficiency calculations. **Science**, 1979. 204, 4393, 611–613.

IRENA. FUTURE OF SOLAR PHOTOVOLTAIC: Deployment, investment, technology, grid integration and socio-economic aspects. **A Global Energy Transformation paper: About IRENA**. Abu Dhabi: [s.n.], 2019.

IVEY, H. F. Candoluminescence and radical-excited luminescence. **Journal of Luminescence**. 1974. 8, 4, 271-307.

JAIN, P. K. IR, visible and UV components in the spectral distribution of blackbody radiation. **Physics Education**, 1996. 31, 3, 149–155.

JOUBERT, M. F. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. **Optical Materials**, 1999. 11, 2–3, 181–203.

KANOUN, M. B. *et al.* Evidence of Coulomb correction and spinorbit coupling in rare-earth dioxides CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub> and TbO<sub>2</sub>: An ab initio study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2012. 324, 7, 1397–1405.

KIISK, V. *et al.* Photo-, thermo- and optically stimulated luminescence of monoclinic

zirconia. **Journal of Luminescence**, 2016. 174, 49–55.

KREIDT, E.; KRUCK, C.; SEITZ, M. Nonradiative Deactivation of Lanthanoid Luminescence by Multiphonon Relaxation in Molecular Complexes. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. [S.I.]: Elsevier B.V., 2018, 53, 35–79.

LENERT, A. *et al.* A nanophotonic solar thermophotovoltaic device. **Nature Nanotechnology**, 2014. 9, 2, 126–130.

LI, Fangmin *et al.* Up-conversion luminescence properties of Yb<sup>3+</sup>-Ho<sup>3+</sup> co-doped CaLa<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub>. **Ceramics International**, 2014. 40, 5, 7363–7366.

LIM, Z. H. *et al.* Sustained laser induced incandescence in carbon nanotubes for rapid localized heating. **Applied Physics Letters**, 2009. 94, 7, 073106.

LIMA, S. A. . *et al.* Europium(III)-containing zinc oxide from Pechini method. **Journal of Alloys and Compounds**, 2002. 344, 1–2, 280–284.

LIU, Xiaogang; YAN, C. H.; CAPOBIANCO, J. A. Photon upconversion nanomaterials. Chemical Society Reviews. **Royal Society of Chemistry**, 2015, 44, 1299-1301.

MARCHENKO, V. M.; ISKHAKOVA, L. D.; STUDENIKIN, M. I. Selective emission and luminescence of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under intense laser excitation . **Quantum Electronics**, 2013. 43, 9, 859–854.

MARCINIAK, L. *et al.* Laser induced broad band anti-Stokes white emission from LiYbF<sub>4</sub> nanocrystals. **Journal of Rare Earths**, 2016. 34, 3, 227–234.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, 2005. 28, 1, 111–117.

MARTYNENKO, Y. V.; OGNEV, L. I. Thermal radiation from nanoparticles. **Technical Physics**, 2005. 50, 11, 1522–1524.

MESEGUER, J.; PÉREZ-GRANDE, I.; SANZ-ANDRÉS, A. Thermal radiation heat transfer. **Spacecraft Thermal Control**. [S.I.]: Elsevier, 2012, 73–86.

MICHELSSEN, H. A. Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles. **The Journal of Chemical Physics**, 2003. 118, 5, 7012.

MINASIAN, S. G. *et al.* Quantitative Evidence for Lanthanide-Oxygen Orbital Mixing in CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub>, and TbO<sub>2</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, 2017. 139, 49, 18052–18064.

MOFFATT, J. E. *et al.* A practical review of shorter than excitation wavelength light emission processes. **Applied Spectroscopy Reviews**, 2019. 55, 4, 327-349.

MOOSMÜLLER, H.; ARNOTT, W. P. Particle optics in the rayleigh regime. **Journal**

of the Air and Waste Management Association, 2009. 59, 9, 1028–1031.

NICHOLS, E. L.; HOWES, H. L. The luminescence of incandescent solids. **Physical Review**, 1922. 19, 4, 300–318.

POPESCU, G. Black body radiation. **Principles of Biophotonics**, 2019. 2, 6-14

RAKOV, N.; MACIEL, G. S. Broadband light emission induced by laser absorption and optimized by thermal injection in Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> ceramic powder. **Journal of the American Ceramic Society**, 2020. 103, 3, 1782–1788.

RAMOS-BRITO, F. *et al.* Photoluminescent emission of Pr<sup>3+</sup> ions in different zirconia crystalline forms. **Optical Materials**, 2008. 30, 12, 1840–1847.

RING, E. F. J.; AMMER, K. Infrared thermal imaging in medicine. **Physiological Measurement**. 2012. 33 R33–R46.

RIVERA, V. A. G.; NUNES, L. A. O. Trivalent lanthanides in tellurite glass. **Springer Series in Materials Science**, 2017. 254, 41–57.

RODRIGUES, E. S. *et al.* ZnO nanoparticles with tunable bandgap obtained by modified Pechini method. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, 2019. 125, 8, 504.

ROURA, P. *ET AL.* BLACK-BODY EMISSION FROM NANOSTRUCTURED MATERIALS. **Journal of Luminescence**, 1988, 80, 1 1519–522.

SADYKOV, V. A. *et al.* Advanced Materials for Solid Oxide Fuel Cells and Membrane Catalytic Reactors. **Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy: Synthesis, Characterization and Applications**. [S.I.]: Elsevier, 2018, 435–514.

SANKARAN, S.; EHSANI, R. Introduction to the electromagnetic spectrum. **Imaging with Electromagnetic Spectrum: Applications in Food and Agriculture**. [S.I.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, 1–15.

SANTOS, R.; MIRANDA, L. C. M. M. Theory of the photothermal radiometry with solids. **Journal of Applied Physics**, 1981. 52, 6, 4194–4198.

SARKAR, A. *et al.* Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency. **Dalton Transactions**, 2017. 46, 36, 12167–12176.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, 1976. 32, 5, 751–767.

SHARMA, M.; PATHAK, M.; KAPOOR, P. N. The sol-gel method: Pathway to ultrapure and homogeneous mixed metal oxide nanoparticles. **Asian Journal of Chemistry**. 2018. 30, 7, 1405-1412.

SILVA, C. J. DA *et al.* Thermal effect on multiphonon-assisted anti-Stokes excited upconversion fluorescence emission in Yb<sup>3+</sup>-sensitized Er<sup>3+</sup> -doped optical fiber. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, 2000. 70, 185–188.

SILVA FILHO, C. I. *et al.* Bright thermal (blackbody) emission of visible light from LnO<sub>2</sub> (Ln = Pr, Tb), photoinduced by a NIR 980 nm laser. **Dalton Transactions**, 19 fev. 2019. 48, 8, 2574–2581.

SINGH, A. K. *et al.* Light-into-heat conversion in La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> phosphor: an incandescent emission. **Optics Letters**, 2012. 37, 5, 776.

SOARES, A. R. Espectro de Corpo Negro - Corpo Negro, Lei de Planck, Lei de Wien - Simulações Interativas PhET. [s.d.]. Disponível em: <[https://phet.colorado.edu/pt\\_BR/simulation/blackbody-spectrum](https://phet.colorado.edu/pt_BR/simulation/blackbody-spectrum)>. Acesso em: 3 mar. 2020.

SOARES, M. R. N. *et al.* Red and infrared luminescence from tetragonal YSZ:Pr<sup>3+</sup> single crystal fibres grown by LFZ. **Optical Materials**, 2011. 34, 1, 27–29.

\_\_\_\_\_ *et al.* Upconversion luminescence and blackbody radiation in tetragonal YSZ co-doped with Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>. **Nanoscale**, 2015. 7, 47, 19958–19969.

SOUSA FILHO, P. C. DE; SERRA, O. A. **Terras raras no brasil: Histórico, produção e perspectivas. Química Nova.** Sociedade Brasileira de Química.

STEFANSKI, M. *et al.* Laser induced white emission generated by infrared excitation from Eu<sup>3+</sup>:Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> nanocrystals. **Journal of Chemical Physics**, 2017. 146, 10, 104705.

STERNIK, M.; PARLINSKI, K. Lattice vibrations in cubic, tetragonal, and monoclinic phases of ZrO<sub>2</sub>. **Journal of Chemical Physics**, 2005. 122, 6.

STREK, W. *et al.* White emission of lithium ytterbium tetrphosphate nanocrystals. **Optics Express**, 2011. 19, 15, 14083.

\_\_\_\_\_ *et al.* Infrared laser stimulated broadband white emission of Yb<sup>3+</sup>:YAG nanoceramics. **Optical Materials**, 2013. 35, 11, 2013-2017.

STREK, Wieslaw *et al.* Laser induced white lighting of graphene foam. **Scientific Reports**, 2017. 7, 1, 1–9.

STROJNIK, M.; SCHOLL, M. K.; GARCIA-TORALES, G. Black-body radiation, emissivity, and absorptivity. **Spie Digital Library**, 2016. 9973, 997310.

TABANLI, S. *et al.* Broadband, White Light Emission from Doped and Undoped Insulators. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, 2018. 7, 1, R3199–R3210.

TABANLI, Sevcan; ERYUREK, Gonul; BARTOLO, Baldassare DI. White light emission from Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powder excited by infrared radiation. **Optical Materials**,

2017. v. 69, 207–213.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Physica Status Solidi (b)**, 1966. 15, 2, 627–637.

ULLAH, S. *et al.* Microwave-assisted synthesis of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> upconversion particles with tailored morphology and phase for the design of UV/NIR-active NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>@TiO<sub>2</sub> core@shell photocatalysts. **CrystEngComm**, 2017. 19, 25, 3465–3475.

VETRONE, F. *et al.* Significance of Yb<sup>3+</sup> concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, 2004. 96, 1, 661–667.

VUGT, N. VAN; WIGMANS, T.; BLASSE, G. Electron transfer spectra of some tetravalent lanthanide ions in ZrO<sub>2</sub>. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, 1973. 35, 7, 2601–2602.

WANG, J. J. *et al.* Photon energy upconversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16%. **Nature Communications**, 2014. 5, 1, 5669.

WU, J. *et al.* Conversion of constant-wave near-infrared laser to continuum white light by Yb-doped oxides. **Journal of Materials Chemistry C**, 2018. 6, 28, 7520–7526.

\_\_\_\_\_*et al.* Near-infrared laser driven white light continuum generation: Materials, photophysical behaviours and applications. **Chemical Society Reviews**. 2020,49, 3461-3483

YE, H. *et al.* Bright Photon Upconversion on Composite Organic Lanthanide Molecules through Localized Thermal Radiation. **Journal of Physical Chemistry Letters**, 2017. 8, 23, 5695–5699.

YU, S.-J.; YOUN, S. J.; KIM, H. Size effect of thermal radiation. **Physica B: Condensed Matter**, 2010. 405, 2, 638–641.

ZHANG, Y.; LI, Q.; ZHOU, H. Theoretical Foundation and Basic Properties of Thermal Radiation. **Theory and Calculation of Heat Transfer in Furnaces**. [S.l.]: Elsevier, 2016a, 1–43.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. Emission and Absorption of Thermal Radiation. **Theory and Calculation of Heat Transfer in Furnaces**. [S.l.]: Elsevier, 2016b, 45–74.

ZHENG, H.; MELTZER, R. S. Nonradiative relaxation of rare-earth ions in YPO<sub>4</sub> crystal. **Journal of Luminescence**, 2007. 122–123, 478–480.

ZHENG, Y. *et al.* Emission behaviors of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles pumped by 980 nm laser at different power densities. **Optics & Laser Technology**, 2014. 63, 39–44.

ZHOU, J. *et al.* Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications. **Chemical Reviews**, 2015. 115, 1, 395–465.