



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIA EXATAS E DA NATUREZA (CCEN)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

CÍCERO INÁCIO DA SILVA FILHO

**ESTUDO DA EMISSÃO TÉRMICA FOTOINDUZIDA EM PrO_2 E TbO_2 E
PARTÍCULAS JANUS CONTENDO ÍONS Ln^{3+}**

Recife

2019

CÍCERO INÁCIO DA SILVA FILHO

**ESTUDO DA EMISSÃO TÉRMICA FOTOINDUZIDA EM PrO_2 E TbO_2 E
PARTÍCULAS JANUS CONTENDO ÍONS Ln^{3+}**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de doutor em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Junior

Recife

2019

Catalogação na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

S586e Silva Filho, Cícero Inácio da
Estudo da emissão térmica fotoinduzida em PrO₂ e TbO₂ e partículas Janus
contendo íons Ln³⁺ / Cícero Inácio da Silva Filho. – 2019.
144 f.: il., fig.

Orientador: Severino Alves Júnior.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência
de Materiais, Recife, 2019.
Inclui referências e apêndice.

1. Materiais não metálicos. 2. Emissão térmica. 3. Dióxido de lantanídeos. 4. Luminóforos. 5. Upconversion. I. Alves Júnior, Severino (orientador). II. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2022 - 17

CÍCERO INÁCIO DA SILVA FILHO

ESTUDO DA EMISSÃO TÉRMICA FOTOINDUZIDA EM PrO_2 E TbO_2 E PARTÍCULAS JANUS CONTENDO ÍONS Ln^{3+}

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.
Área de concentração: Materiais não metálicos.

Aprovada em: 06 / 09 / 2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Severino Alves Júnior (Orientador)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo (Examinador Interno)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire (Examinador Externo)

Departamento de Química
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)

Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Joaquim Ferreira Martins Filho (Examinador Externo)

Departamento de Eletrônica e Sistemas
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico aos meus pais, Zenilda e Cícero, aos meus irmãos, e a minha esposa amada (Rafaela), que passou por inúmeras privações comigo para que eu pudesse ter esta oportunidade. A minha dedicatória com amor, admiração e gratidão, pelo carinho, presença e apoio em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, pelas provações, pela oportunidade de poder lutar a cada dia, e recomeçar quando for preciso.

Aos meus familiares, como representante maior minha mãe, pelo apoio e incentivo, mesmo na distância.

A minha esposa Rafaela que mesmo na distância, na dificuldade e nas lutas sempre me apoiou.

Ao meu orientador professor Severino Alves Junior, ao Dr. Leonis Lourenço da Luz, por me conduzirem durante a realização deste trabalho, pela amizade e pelo conhecimento compartilhado.

Aos professores da Pós-Graduação de Ciências de Materiais e pelo conhecimento compartilhado.

Aos amigos e colegas de grupo, pelas discussões científicas, em particular aos colaboradores desde trabalho, Leonis, Leonel, Suelen pela parceria, amizade e por proporcionarem um ambiente de trabalho agradável.

Ao professor Celso Pinto, seu estudante, Edson, e o laboratório de polímeros não-convencionais (PNC - UFPE), ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pelo suporte nas caracterizações.

A CAPES pelo apoio financeiro através de bolsa de estudo.

As instituições que apoiaram através recursos para os custeios no desenvolvimento deste trabalho: UFPE, CAPES, CNPq e FACEPE.

RESUMO

As propriedades de conversão ascendente de energia (CAE) ou *upconversion* (UC) de várias matrizes com íons lantanídeos (Ln^{3+}) têm sido estudadas e atraído a atenção devido suas aplicações em iluminação, lasers, detecção de infravermelho, sensores de temperatura e células fotovoltaicas, com o intuito de aumentar a resposta espectral das células solares. A crescente demanda por energia renovável tem promovido um rápido desenvolvimento de tecnologias fotovoltaicas. Diante disso, a emissão térmica fotoinduzida está sendo explorada com o objetivo de melhorar o desempenho das células solares convertendo fótons na região do infravermelho próximo (NIR) de baixa energia em luz visível. Nós relatamos neste trabalho, a emissão térmica brilhante (corpo negro) de luz visível a partir de LnO_2 ($\text{Ln} = \text{Pr}$ e Tb), fotoinduzido por laser NIR 980 nm, utilizando o método Pechini para produzir o material, como um potencial emissor para aplicações termofotovoltaicas. Os dióxidos de lantanídeos exibem uma ampla absorção de infravermelho e *gap* de banda óptico direto de 1,49 (PrO_2) e 1,51 eV (TbO_2). Estes materiais exibem uma emissão de luz branca brilhante estável e atingem uma temperatura máxima de 1500 K, estimada pela distribuição de Planck, sob excitação com laser na densidade de potência de 160 W cm⁻². A emissão térmica pode ser ajustada a partir da modulação da densidade de potência do laser. Relatamos também a conversão ascendente de energia em composto de fósforos mistos contendo íons Ln^{3+} (Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+}), preparados por reação hidrotérmica. Estes compostos apresentaram propriedades *upconversion* com emissão azul, vermelho e verde. Para potências acima do limite de 2,5 W obtém-se esferas e variando a potência do laser incidente e o tempo de exposição são formadas esferas com características Janus ou esferas totalmente transparentes. O aumento da potência de excitação resulta no aumento da temperatura local e posteriormente a emissão brilhante de banda larga, atribuído à emissão de corpo negro. Esforços adicionais no desenvolvimento de métodos para a preparação de materiais de conversão ascendente são, portanto, justificados com o objetivo de melhorar sua eficiência de UC e reduzir os custos de produção.

Palavras-chave: emissão térmica; dióxido de lantanídeos; luminóforos; *upconversion*.

ABSTRACT

The upward conversion (CAE) or upconversion (UC) properties of various arrays with lanthanide ions (Ln^{3+}) have been studied and attracted attention due to their applications in lighting, lasers, infrared detection, temperature sensors and photovoltaic cells, in order to increase the spectral response of solar cells. The growing demand for renewable energy has promoted a rapid development of photovoltaic technologies. Therefore, the photoinduced thermal emission is being explored in order to improve the performance of solar cells by converting photons in the low energy near infrared (NIR) region into visible light. We report in this work, a brilliant thermal emission (blackbody) of visible light from LnO_2 ($\text{Ln} = \text{Pr}$ and Tb), photoinduced by NIR 980 nm laser, using the Pechini method to produce the material, as a potential emitter for applications thermophotovoltaic. Lanthanide dioxides exhibit broad infrared absorption and direct optical band gap of 1.49 (PrO_2) and 1.51 eV (TbO_2). These materials exhibit a stable bright white light emission and reach a maximum temperature of 1500 K, estimated by the Planck distribution, under excitation with laser density at the power density of 160 W cm^{-2} . A thermal emission can be adjusted by modulating the laser power density. We also report the upward conversion of energy into mixed phosphorus compounds containing Ln^{3+} ions (Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} and Er^{3+}), prepared by hydrothermal reaction. These compounds upconversion association property with blue, red and green emission. For powers above the 2.5 W limit, spheres are supplied and varying the incident laser power and the exposure time, spheres with Janus characteristics or totally transparent spheres are formed. The increase in the excitation power results in an increase in the local temperature and subsequently the bright emission of broadband, attributed to the emission of blackbody. Additional efforts in the development of methods for the preparation of upconversion materials are therefore justified with the aim of improving their UC efficiency and reducing production costs.

Keywords: thermal emission; lanthanide dioxide; luminophores; upconversion.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –	Distribuição radial dos elétrons 4f, 5s, 5p, 5d, 6s e 6p. Sendo o eixo x representado pela distância ao núcleo e o eixo y pela densidade eletrônica.	23
FIGURA 2 –	Diagrama dos níveis de energia de Dieke para os íons Ln^{3+} do cério (Ce) ao itérbio (Yb).	25
FIGURA 3 –	Diagrama esquemático ilustrando os processos de luminescência downshifting (DS), downconversion (DC) e upconversion (UC).	27
FIGURA 4 –	Mecanismo de emissão em materiais inorgânicos: a) emissão entre bandas, após absorção em um semicondutor (BV e BC, bandas de valência e de condução, A e D níveis de energia do aceitador e doador), b) emissão de um íon ativador após absorção da energia de excitação e c) absorção da energia, durante excitação, por um íon sensibilizador e transferência para o íon ativador.	29
FIGURA 5 –	Representação esquemática de diagramas de bandas típicos para materiais (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes.	30
FIGURA 6 –	a) Esquema de transição direta entre bandas e b) exemplo de transição indireta entre bandas em função do vetor de onda (\mathbf{k}) do cristal.	32
FIGURA 7 –	Esquema representativo de possíveis transições ópticas em sesquióxidos de lantanídeos Ln_2O_3 .	34
FIGURA 8 –	Os gráficos de gap direto $(\alpha h\nu)^2$, gráfico à esquerda, e gap indireto $(\alpha h\nu)^{1/2}$, gráfico à direita, versus a energia de fótons para nanocristais de (a) CeO_2 e (b) $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, respectivamente.	35
FIGURA 9 –	Espectros de absorção UV-Vis dos sistemas $(\text{Ce, La, Pr, Sm, Y})\text{O}_{2-\delta}$ (a) como sintetizados e (b) calcinados. Plot de Tauc, dos sistemas sintetizados e calcinados com $n = \frac{1}{2}$ para gap direto (c) $n = 2$ para a determinação do gap indireto (d).	36
FIGURA 10 –	Estrutura possíveis para os materiais do tipo AO_2 e $(\text{BC})\text{O}_4$. Modificado da referência.	38
FIGURA 11 –	Representação esquemática dos processos de UC. Diagramas de níveis de energia para os processos a) ESA, b) ETU, c) PA, d) CET, e) MEU. Seta vermelha (excitação) e azul (emissão), respectivamente. As setas tracejadas representam processos de transferência de energia. Os relaxamentos não-radiativos não são mostrados.	40
FIGURA 12 –	Espectro Eletromagnético com a faixa de radiação térmica em destaque.	44

FIGURA 13 –	Representação da emissão térmica em diferentes temperaturas com diferentes cores de missão.	45
FIGURA 14 –	Espectros do corpo negro para densidades de energia e de fótons, e para irradiações de energia e de fótons, para uma temperatura de 5782 K. Os valores inseridos fornecem os totais em todos os comprimentos de onda.	52
FIGURA 15 –	Esquema de conversão de energia por radiação térmica, por meio do relaxamento multifônicos (esquerda) e espectro típico de emissão térmica.	54
FIGURA 16 –	a) Espectro de irradiação (azul) da amostra sob excitação de 976 nm (1,7 W, 800 W.cm ⁻²). O espectro se ajusta bem ao modelo de Planck para temperatura de 2.850 K (vermelho). Em b) as potências irradiantes registradas para diversas densidades de potência de excitação que aumentam gradualmente de 364 para 815 W.cm ⁻² . Cada espectro foi ajustado de acordo com a lei de Planck para obter a temperatura do corpo negro.	54
FIGURA 17 –	Algumas aplicações em potencial atualmente encontradas para materiais upconversion contendo íons lantanídeos.	55
FIGURA 18 –	Ilustração esquemática dos princípios básicos de (a) uma célula solar típica com junção p-n e (b) um processo photocatalítico típico baseado em um semicondutor.	57
FIGURA 19 –	Esquema ilustrativo do processo de perda em uma célula solar de junção única p-n.	58
FIGURA 20 –	Fluxograma da síntese dos dióxidos PrO ₂ e TbO ₂ .	60
FIGURA 21 –	Fluxograma do esquema representativo do processo de obtenção dos fósforos mistos.	63
FIGURA 22 –	Esquema de obtenção das esferas com características Janus.	64
FIGURA 23 –	ANÁLISE DE TG (LINHA AZUL), DTA (LINHA VERMELHA) E DTG (LINHA CINZA) DOS PRECURSORES DE PrO ₂ (a) E TbO ₂ (b) TRATADOS A 300 °C.	71
FIGURA 24 –	Padrões experimentais de XRD DOS ÓXIDOS (a) PrO ₂ E (b) TbO ₂) SINTETIZADOS E COMERCIAIS (Pr ₆ O ₁₁ E Tb ₄ O ₇) E PADRÃO CALCULADO PARA PrO ₂ (JCPDS-15-37779), Pr ₂ O ₃ (JCPDS-10-10280), TbO ₂ (JCPDS-90-09045) E Tb ₂ O ₃ (JCPDS-15-37837).	72
FIGURA 25 –	Micrografias de MEV DOS REOS SINTETIZADOS, a) PrO ₂ , b) TbO ₂ E COMERCIAIS, c) Tb ₄ O ₇ E d) Pr ₆ O ₁₁ .	73

FIGURA 26 –	Distribuição de tamanho DLS da suspensão etanólica de REO's sintetizados.	74
FIGURA 27 –	Espectros de absorção a) PrO_2 e Pr_6O_{11} e b) TbO_2 e Tb_4O_7 .	75
FIGURA 28 –	Gráficos de Tauc para intervalo de bandas direta (a e b) e indireto (c e d) de PrO_2 (linha verde), TbO_2 (linha azul) e os óxidos comerciais correspondentes (linha cinza).	77
FIGURA 29 –	Fotografias dos REO's sob excitação com laser CW de 980 nm a diferentes densidades de potência variando de 50, 100 e 160 W.cm^{-2} .	78
FIGURA 30 –	Espectros de emissão fotoinduzidos de PrO_2 e Pr_6O_{11} (círculo verde em a e b), TbO_2 e Tb_4O_7 (círculo azul em c e d) registrados sob excitação com laser de 980 CW e densidade de potência de 50 a 160 W.cm^{-2} . Cada espectro foi ajustado de acordo com a distribuição de Planck (linhas sólidas vermelhas (a e c) e cinzas (b e d)) para obter a temperatura de emissão de corpo negro.	79
FIGURA 31 –	Espectros de emissão de corpos negros não corrigidos (a e c) e corrigidos (b e d) de PrO_2 , TbO_2 sob vácuo (40 mPa) e condições atmosféricas. As linhas vermelhas são as curvas planckianas. A estrutura no espectro do TbO_2 sob vácuo está correlacionada com a fusão da amostra e sua possível evaporação.	80
FIGURA 32 –	Gráficos Log x Log da intensidade integrada da emissão fotoinduzida sob pressão atmosférica dos pós REOs sintetizados nas densidades de potência de excitação de 50 a 160 W.cm^{-1} .	83
FIGURA 33 –	Micrografias de MEV do LnO_2 sintetizado após exposição a feixes de laser 980 nm, com densidade de potência variando de 50 a 160 W.cm^{-2} . A barra de menor escala corresponde a 200 μm e a barra de maior escala corresponde a 50 μm .	84
FIGURA 34 –	Difratogramas de raios - X dos pós de LnO_2 como sintetizados e após exposição ao laser CW 980 nm com densidade de potência de 160 W.cm^{-2} .	85
FIGURA 35 –	Emissão térmica fotoinduzida de PrO_2 (a) e TbO_2 (b) adquiridos sob excitação com laser CW de 980 nm a densidade de potência de 100 e 160 W.cm^{-2} . Espectros de emissão foram adquiridos a 100 e depois a 160 W.cm^{-2} (círculo preto). Em seguida, a densidade de potência foi ajustada para 100 W.cm^{-2} para realizar as medições do segundo ciclo (círculo vermelho) e assim por diante.	86

FIGURA 36 –	Intensidade de emissão térmica fotoinduzida medida em função do tempo sob excitação com laser CW de 980 nm (100 e 160 W cm ⁻²) para PrO ₂ (a) e TbO ₂ (b).	87
FIGURA 37 –	Imagens das fotografias de emissão térmica (a, b, e e f) e sua imagem termográfica correspondente (c, d, g e h) sob excitação a laser.	88
FIGURA 38 –	Curvas de TG (a) e DTG (b) para as decomposições térmicas dos pós hidrotérmicos ZGP_p, ZGYb _{0.99} Tm _{0.01} _p, ZGYb _{0.99} Ho _{0.01} _p e ZGYb _{0.99} Er _{0.01} _p.	91
FIGURA 39 –	Padrão de DRX do pó, da amostra hidrotérmica ZGP_p (linha preta) e os padrões simulado dos cristais inorgânicos NTHU-13 (linha azul) e Ga ₂ O ₃ (linha laranja).	92
FIGURA 40 –	Padrões de DRX do pó antes do tratamento térmico. ZGP_p, ZGYb _{0.99} Tm _{0.01} _p, ZGYb _{0.99} Ho _{0.01} _p e ZGYb _{0.99} Er _{0.01} _p e DRX simulado do Ga ₂ O ₃ e dos cristais inorgânicos (NTHU-13).	93
FIGURA 41 –	Padrão de DRX do pó de ZGP_c calcinado a 1000 °C/2h, com a identificação dos principais planos de difração, • (GaPO ₄ - trigonal) e ◆ (ZnGa ₂ O ₄ - cúbico).	94
FIGURA 42 –	Padrões de DRX da amostra pura ZGP_c e da amostra contendo íons YbTm_c, calcinadas a 1000°C/2h e o padrão de DRX simulado das fases YbPO ₄ , GaPO ₄ e ZnGa ₂ O ₄ .	95
FIGURA 43 –	Difratogramas de DRX da amostra ZGP_c e as amostras com os íons lantanídeos, YbTm_c, YbHo_c e YbEr_c, calcinadas à 1000 °C/2h.	96
FIGURA 44 –	Espectros de FTIR-ATR do pó hidrotérmico, sem tratamento térmico (a) ZGP_p e após o tratamento térmico (b) ZGP_c em 1000 °C/2h.	97
FIGURA 45 –	Espectros de FTIR-ATR do pó hidrotérmico, sem tratamento térmico das amostras ZGP_p, YbTm_p, YbHo_p e YbEr_p.	98
FIGURA 46 –	Espectros de FTIR-ATR do pó após o tratamento térmico das amostras ZGP_c, YbTm_c, YbHo_c e YbEr_c.	99
FIGURA 47 –	Imagens de MEV dos pós (a) ZGP_p, (b) YbTm_p, (c) YbHo_p e (d) YbEr_p, como sintetizados antes da calcinação.	101
FIGURA 48 –	Imagens de MEV das amostras (a) ZGP_c, (b) YbTm_c, (c) YbHo_c, (d) YbEr_c, após a calcinação à 1000 °C/2h.	102
FIGURA 49 –	Espectro de absorção (UV-Vis) no estado sólido (a) ZGP_c e (b) compostos contendo os íons YbTm_c, YbHo_c e YbEr_c.	103

FIGURA 50 –	Espectros de absorção no estado sólido dos compostos calcinados, (a) ZGP_c, (b) YbTm_c, (c) YbHo_c e (d) YbEr_c para comprimentos de onda entre 300 a 1100 nm.	105
FIGURA 51 –	Espectros de emissão UC das amostras (a) YbTm, (b) YbHo e (c) YbEr, tratadas termicamente em 1000 °C/2h. Excitação com laser diodo 980 nm com potência 1,5 W e do lado esquerdo superior as imagens da luz emitida observada.	108
FIGURA 52 –	Espectros de emissão UC do sistema (a) YbTm_c, (b) YbHo_c e (c) YbEr variando a potência do laser em 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 W.	109
FIGURA 53 –	Espectros de emissão UC normalizado dos sistemas YbTm_c, YbHo_c e YbEr_c sob excitação laser com potência de 0,5 W.	110
FIGURA 54 –	(a) diagrama esquemático de níveis de energia dos íons Yb ³⁺ :Tm ³⁺ , mecanismos envolvidos no processo upconversion e (b) gráfico log – log da intensidade integrada de emissão como função da potência de excitação.	112
FIGURA 55 –	(a) diagrama esquemático de níveis de energia dos íons Yb ³⁺ :Ho ³⁺ , mecanismos envolvidos no processo upconversion e (b) gráfico log – log da intensidade de emissão como função da potência de excitação.	113
FIGURA 56 –	(a) diagrama esquemático de níveis de energia dos íons Yb ³⁺ :Er ³⁺ , mecanismos envolvidos no processo upconversion e (b) gráfico log – log da intensidade de emissão como função da potência de excitação.	115
FIGURA 57 –	Esquema ilustrativo para obtenção das esferas Janus por irradiação laser CW 980 nm.	120
FIGURA 58 –	Fotografias das esferas a) esfera opaca, (b e c) esferas Janus e d) esferas mistas (transparentes, opacas e Janus).	121
FIGURA 59 –	Imagens de MEV das esferas a partir dos fósforos mistos, a) YbTm, e) YbHo e i) YbEr. Imagens da superfície da parte transparente da esfera (b, f e j), mostrando a fronteira entre a parte transparente e a parte opaca (c, g e l) e imagens da superfície da parte da esfera opaca (branca).	122
FIGURA 60 –	Espectros de emissão térmica fotoinduzida corrigidos (a, c e e) e não corrigidos (b, d e f), a) esfera com YbTm, b) esfera com YbHo e c) esfera com YbEr em condições atmosférica.	123

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	Configurações eletrônicas dos lantanídeos (Ln) e os respectivos íons trivalentes (Ln ³⁺).	22
TABELA 2 –	Equações de radiação de corpo negro para densidade de energia e de fótons e para irradiância de energia plana de fótons, em unidades espectrais de comprimento de onda λ , frequência ν e número de onda $\tilde{\nu}$. As equações requerem comprimento de onda em metros e número de onda em 1/metro. Divida as fórmulas E_d e Q_d por π para obter as fórmulas para radiância de corpo negro.	51
TABELA 3 –	Reagentes e solventes utilizados nas sínteses neste trabalho.	59
TABELA 4 –	Temperatura estimada pelo ajuste dos dados de emissão com a equação de Planck.	82
TABELA 5 –	Principais bandas de absorção observados nos espectros de FTIR dos compostos obtidos.	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Fator de escala geométrico
APTE	Adição de fótons por transferência de energia
ATR	Refletância Total Atenuada
BC	Banda de condução
BTC	Banda de transferência de carga
BV	Banda de valência
CAE	Conversão ascendente de energia
CET	Transferência de energia cooperativa
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
CW	Feixe de onda continuo
DC	<i>Downconversion</i>
DFT	Teoria do funcional de densidade
DLS	Dispersão de luz dinâmica
DRX	Difração de raios-X
DS	<i>Downshifting</i>
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Primeira derivada da TG
EMU	Migração de energia mediada por <i>upconversion</i>
ESA	Absorção do estado excitado
ETU	Transferência de energia por <i>upconversion</i>
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
IR	Infravermelho
JCPDS	<i>Joint Committee on Power Diffraction Standards</i>
LAC	Laboratório de Combustíveis
LDC	Monitores de cristais líquidos
Ln	Lantanídeos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MT	Metal transição
NIR	Infravermelho próximo
NTHU-13	Cristais inorgânicos porosos
P	Potência do laser
PA	Avalanche de fótons
PNC	Laboratório de Polímeros Não-Convencionais
REOs	Óxidos de terras raras
SHG	Geração de segundo harmônico
STPA	Absorção simultânea de dois fótons
TE	Transferência de energia
TGA	Análise termogravimétrica
TR	Terras raras
UC	<i>Upconversion</i>
UV	Ultravioleta
UV-Vis-NIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho próximo

XPS	Espectroscopia de absorção de raios X
ZGO	$ZnGa_2O_4$
ZGP	Amostra sem lantanídeos
ZGP_c	Amostra calcinada
ZGP_p	Amostra sem tratamento térmico

LISTA DE SÍMBOLOS

$d\lambda$	Intervalo de comprimento de onda correspondente
du	Intervalo de frequência unitário
$E_{1,2}$	Estado de energia excitado
E_d	<i>gap</i> direto
E_d	Irradiância energética no plano espectral
E_f	Energia de Fermi
E_{fi}	Energia final
E_g	Energia de <i>band gap</i>
$e\text{-}h$	Par elétron-buraco
E_i	Energia inicial
E_i	<i>gap</i> indireto
E_p	Energia de fonôns
eV	Eletron volt
$F(R_\infty)$	Função Kubelta Munk
F	Nível energia fundamental
h	Constante Planck
$I_{\lambda, b}$	Intensidade espectral de emissão
I	intensidade
k	Vetor de onda
kPa	quilopascal
mPa	milipascal
n	Parâmetro de ordem do número de fótons
Q_d	Irradiância de fótons no plano espectral
sr	Unidades de esteroradianos
U_E	Densidade de energia espectral
U_Q	Densidade de fótons ou irradiância
UV	Ultravioleta
W	Watt
σ	Constante de Stefan-Boltzmann
u	Frequência
\tilde{u}	Número de onda
hu	Energia de fóton

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Introdução	19
1.2	Objetivos	21
1.2.1	<i>Objetivo Geral</i>	21
1.2.2	<i>Objetivos Específicos</i>	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	Terra Raras	22
2.2	Materiais Luminescentes	27
2.3	Bandas de Energia (band gap direto e indireto)	29
2.4	Conversão ascendente de Energia (CAE) ou <i>Upconversion</i> (UC)	39
2.5	Emissão Térmica	43
3	ALGUMAS APLICAÇÕES DOS MATERIAIS UPCONVERSION	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1	Síntese dos Dióxidos de PrO_2 e TbO_2	59
4.2	Síntese dos Luminóforos Mistos	61
4.3	Obtenção das Esferas Vítreas com Características Janus	63
4.4	Técnicas de Caracterização	65
4.4.1	<i>Análise Termogravimétrica</i>	65
4.4.2	<i>Difração de Raios-X pelo Método do pó (DRX)</i>	65
4.4.3	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)</i>	65
4.4.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Dispersão de Luz Dinâmica (DLS)</i>	66
4.4.5	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra Violeta-Visível (UV-Vis)</i>	66
4.4.6	<i>Espectroscopia Fotoluminescência</i>	67
4.4.7	<i>Medidas de Temperatura com a Câmera Térmica</i>	67
5	EMISSÃO TÉRMICA FOTOINDUZIDA POR LAZER (980 nm) COM EMISSÃO DE LUZ BRILHANTE A PARTIR DE PrO_2 E TbO_2	68
5.1	Resultados e Discussão	70

5.1.1	<i>Caracterização Estrutural e Morfológica</i>	71
5.1.2	<i>Propriedades Ópticas</i>	75
5.1.3	<i>Emissão de Corpos Negros Induzidos por Laser</i>	78
5.1.4	<i>Conclusões</i>	89
6	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LUMINÓFORS MISTO (GaPO₄/Ln³⁺PO₄/ZGO) E ESFERAS JANUS CONTENDO ÍONS Ln³⁺ = Yb³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ e Er³⁺ COM EMISSÃO FOTOINDUZIDA POR UPCONVERSION E TÉRMICA	90
6.1	<i>Resultados e Discussão</i>	90
6.1.1	<i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	90
6.1.2	<i>Caracterizações Estruturais e Morfológicas</i>	91
6.1.3	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)</i>	96
6.1.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	100
6.1.5	<i>Propriedades Ópticas</i>	102
6.1.6	<i>Propriedades Luminescentes</i>	106
6.1.6.1	<i>Sistemas sensibilizados por Yb³⁺ contendo íons Tm³⁺, Ho³⁺ e Er³⁺ como íons emissores upconversion</i>	106
6.1.6.2	<i>Possível Mecanismo Upconversion (UC) para o sistema YbTm</i>	110
6.1.6.3	<i>Possível Mecanismo Upconversion (UC) para o sistema YbHo</i>	112
6.1.6.4	<i>Possível Mecanismo Upconversion (UC) para o sistema YbEr</i>	113
6.2	<i>Conclusões</i>	116
6.3	<i>Obtenção de Esferas com Características Janus a partir dos Luminóforos Misto Contendo Ínos Ln³⁺</i>	118
6.3.1	<i>Resultados e Discussão</i>	119
6.4	<i>Conclusões</i>	124
7	PERSPECTIVAS	125
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	126
	REFERENCIAS	127
	APÊNDICE A – CURRÍCULUM	143

1 INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

Atualmente a comunidade científica vem demonstrando um crescente interesse no desenvolvimento e aplicação de novos materiais luminescentes com potenciais aplicações em segurança, iluminação, saúde e geração de energia limpa (AUZEL, 2003; HÖPPE, 2009; NAKAMURA; MUKAI; SENO, 1994; X. CHEN; LIU; D. TU, 2013; YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2007). No campo da geração de energia, tem sido desafiador desenvolver conversores de energia à base de radiação solar mais eficientes, devido à dificuldade de obtenção de materiais capazes de absorver uma ampla faixa do espectro solar e de converter eficientemente esta radiação em energia elétrica.

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. Compostos contendo íons lantanídeos (Ln^{2+} e Ln^{3+}) faz parte de um grupo de materiais luminescentes que demonstram um grande potencial para diversas aplicações, tais como dispositivos luminescentes, materiais magnéticos, catalizadores, marcadores e detectores biológicos, células solares, entre outras. Com isso há um maior interesse na obtenção ou potencialização de novos materiais contendo íons lantanídeos que apresentem propriedades luminescentes específicas.

Existem dois modos pelos quais os materiais podem emitir luz. O primeiro modo é por aquecimento, o qual é conhecido como emissão térmica ou incandescência, que é um processo que requer altas temperaturas para emissão no visível. O segundo modo é conhecido como luminescência, o qual é responsável pela emissão de luz sob condições de temperatura normalmente mais brandas (YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2007). Nesse caso, a radiação emitida é característica de cada material sob diferentes fontes de excitação. Dentre esses materiais, os sólidos inorgânicos com propriedades luminescentes, chamados de fósforos ou luminóforos, são em geral compostos inorgânicos em pó ou nanopartículados, como os óxidos, fosfatos, fluoretos, aluminatos entre outros, materiais contendo uma ou mais impurezas ou íons ativadores (CAMBON; HAINES, 2017).

Atualmente apesar do grande número de publicações envolvendo fósforos luminescentes cujas propriedades espectroscópicas envolvem processos de conversão ascendente de energia (CAE) ou *upconversion* (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 melhoramento de células solares, visando aumentar sua eficiência.

As propriedades luminescentes dos materiais não dependem exclusivamente de sua composição ou estrutura, elas podem ser afetadas também pelo tamanho e morfologia das partículas. Por isso, a busca para melhorar e potencializar novos materiais e novas propriedades continua crescente. Entretanto, alguns obstáculos ainda são encontrados diante da vasta gama de materiais já existentes, tais como os métodos de síntese, a combinação entre compostos heteroestruturados, baixa eficiência de conversão de energia, altas temperaturas e pressões de obtenção destes materiais. Diante disso, a busca por novos materiais com propriedades luminescentes para aplicação em diversas áreas da ciência e tecnologia apresenta grande relevância.

A evolução da pesquisa em fósforos luminescentes levou ao desenvolvimento de materiais puros ou dopados com íons lantanídeos, não apenas por suas propriedades fotoluminescentes, mas também por seus potenciais aplicações em fotônica. A busca por novos materiais fotoluminescentes levou a investigação da fotoluminescência de íons Ln^{2+} e Ln^{3+} presente em uma matriz de fósforos mistos, que produzem conversão ascendente de energia.

No presente trabalho, são desenvolvidos e caracterizados materiais contendo íons Ln^{4+} e Ln^{3+} com a emissão térmica de luz branca brilhante fotoinduzida por laser (emissão de corpo negro), em sistemas de LnO_2 ($\text{Ln} = \text{Pr}$ e Tb), a conversão ascendente de energia em luminóforos mistos, dopados com os íons Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+} , além de estudos preliminares de emissão térmica em esferas vítreas com características Janus, obtidas a partir dos fósforos mistos.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo central a síntese de materiais inorgânicos luminescentes a base de íons lantanídeos tri e tetravalentes com emissão térmica fotoinduzida (PrO_2 e TbO_2), emissão por *upconversion* com luminóforos mistos ($\text{GaPO}_4/\text{Ln}^{3+}\text{PO}_4/\text{ZnGa}_2\text{O}_4$, $\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+} e esferas vítreas com características Janus, com emissão *upconversion* e térmica).

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os dióxidos PrO_2 e TbO_2 pelo método de síntese Pechini;
- Caracterizar os dióxidos através das técnicas de análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X de pó (DRX), espalhamento de luz dinâmico (DLS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Determinar o *band gap* óptico dos óxidos de LnO_2 , por meio de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-NIR por reflectância difusa;
- Investigar a natureza da emissão de luz branca brilhante fotoinduzida por laser contínuo de 980 nm;
- Investigar a dependência da emissão de luz com a densidade de potência de excitação, pressão e tempo de radiação;
- Determinar a temperatura de emissão térmica por meio da distribuição de Planck e por meio de uma câmera termográfica;
- Sintetizar luminóforos mistos ($\text{GaPO}_4/\text{Ln}^{3+}\text{PO}_4/\text{ZGO}$) contendo os íons Ln^{3+} (Yb, Tm, Ho e Er) pelo método de síntese hidrotermal seguido de calcinação.
- Caracterizar os luminóforos mistos por meio de técnicas de TGA, DRX, FTIR e MEV.
- Estudar as propriedades ópticas por meio de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis;
- Investigar os processos de conversão ascendente dos luminóforos mistos e determinar os possíveis mecanismos geradores de emissão por *upconversion*.
- Preparar as esferas vítreas com características Janus a partir dos luminóforos;
- Caracterizar as esferas com características Janus e investigar as propriedades luminescentes fotoinduzida.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Terra Raras

Os Terras Raras (TR) são os elementos químicos do Lantânio (La) ao Lutécio (Lu), com número atômico que compreende de 57-71, juntamente com escândio (Z=21) e o ítrio (Z=39), do grupo 3 da tabela periódica, totalizando 17 elementos. A configuração eletrônica destes elementos baseia-se na configuração do gás nobre xenônio $[Xe]4f^n\ 6s^2$ e $[Xe]4f^n\ 5d^1\ 6s^2$ com n variando entre 1 a 14 (ver Tabela 1). Apenas os elementos escândio (Sc) $[Ar]3d^14s^2$ e ítrio (Y) $[Kr]4d^15s^2$ não apresentam configuração do gás nobre Xe. A camada 4f, ainda incompleta, fica protegida da ação do meio externo devido as camadas eletrônicas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ que participam das ligações do elemento. Quando incorporados em materiais no estado sólido, estes elementos são trivalentes (Ln^{3+}), divalentes (Ln^{2+}), em alguns casos tetravalentes (Ln^{4+}) (BLASSE; GRABMAIER, 1994; SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005). Ambos os íons Ln trivalentes e divalentes são os mais utilizados e importantes ativadores óticos usados em diversas aplicações fotônicas (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

TABELA 1 - Configurações eletrônicas dos lantanídeos (Ln) e os respectivos íons trivalentes (Ln^{3+}).

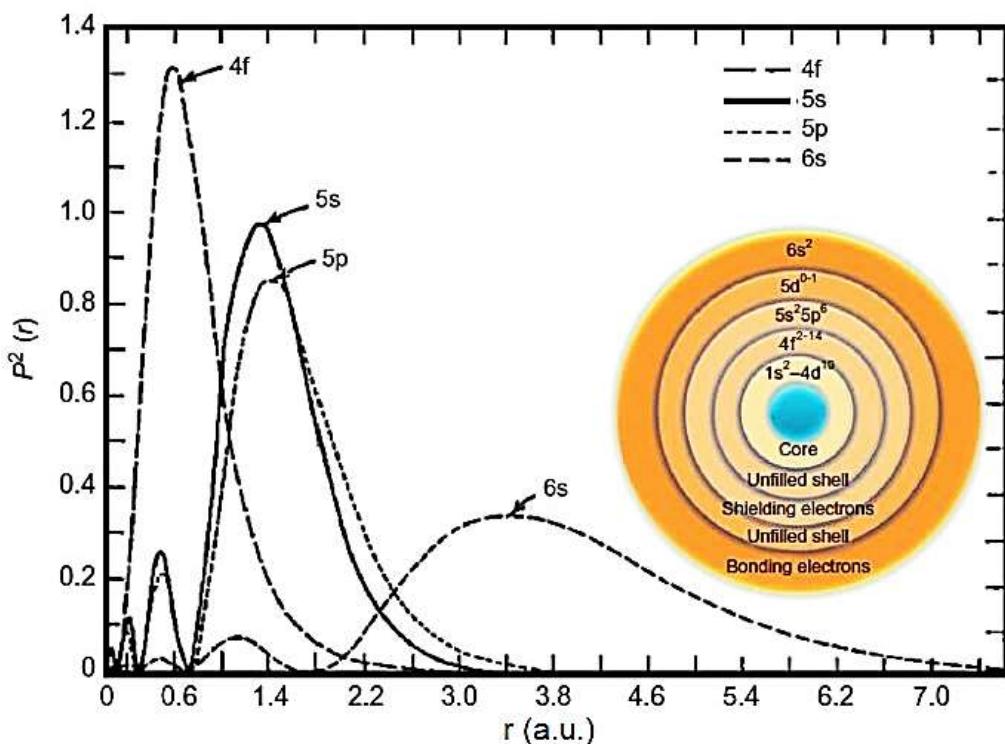
Elemento	Símbolo	Z	Configuração eletrônica (TR)	Configuração eletrônica (TR^{3+})	Oxidação
Lantânio	La	57	$[Xe]4f^0\ 5d^1\ 6s^2$	$[Xe]4f^0$	2,3
Cério	Ce	58	$[Xe]4f^1\ 5d^1\ 6s^2$	$[Xe]4f^1$	2,3,4
Praseodímio	Pr	59	$[Xe]4f^3\ 6s^2$	$[Xe]4f^2$	2,3,4
Neodímio	Nd	60	$[Xe]4f^4\ 6s^2$	$[Xe]4f^3$	2,3
Promécio	Pm	61	$[Xe]4f^5\ 6s^2$	$[Xe]4f^4$	3
Samário	Sm	62	$[Xe]4f^6\ 6s^2$	$[Xe]4f^5$	2,3
Európio	Eu	63	$[Xe]4f^7\ 6s^2$	$[Xe]4f^6$	2,3
Gadolínio	Gd	64	$[Xe]4f^7\ 5d^1\ 6s^2$	$[Xe]4f^7$	2,3
Térbio	Tb	65	$[Xe]4f^9\ 6s^2$	$[Xe]4f^8$	2,3,4
Disprósio	Dy	66	$[Xe]4f^{10}\ 6s^2$	$[Xe]4f^9$	2,3
Hólmio	Ho	67	$[Xe]4f^{11}\ 6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	2,3
Érbio	Er	68	$[Xe]4f^{12}\ 6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	2,3
Túlio	Tm	69	$[Xe]4f^{13}\ 6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	2,3
Itérbio	Yb	70	$[Xe]4f^{14}\ 6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	2,3
Lutécio	Lu	71	$[Xe]4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$	$[Xe]4f^{14}$	3

Fonte: (HUANG, 2010).

Os estados de oxidação +2 ou +4 são para os elementos que podem adquirir em seus orbitais configurações vazias (f^0), semi-preenchidas (f^7) ou totalmente preenchidas (f^{14}), como por exemplo, os íons Ce^{4+} (f^0), Tb^{4+} (f^7), Eu^{2+} (f^7) e Yb^{2+} (f^{14}), entre outros (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Como os orbitais 4f se encontram próximos ao núcleo, estão protegidos do ambiente químico devido a blindagem dos elétrons dos orbitais 5s, 5p e 6s (níveis mais externos), como pode-se ver na Figura 1. Este fato, impede que os elétrons 4f participem das ligações químicas. Essa proteção fornecida ao orbital 4f confere características únicas e específicas para determinadas aplicações (bio) tecnológicas (HUANG, 2010). Como as propriedades espectroscópicas dos íons Ln^{3+} estão fortemente relacionadas com os elétrons nos subníveis 4f, e estes sofrem pouca influência do ambiente externo, tem-se como resultado o comportamento quase atômico para as transições eletrônicas, explicando assim as bandas estreitas de absorção e de emissão ao invés de bandas largas, como as apresentadas por compostos orgânicos.

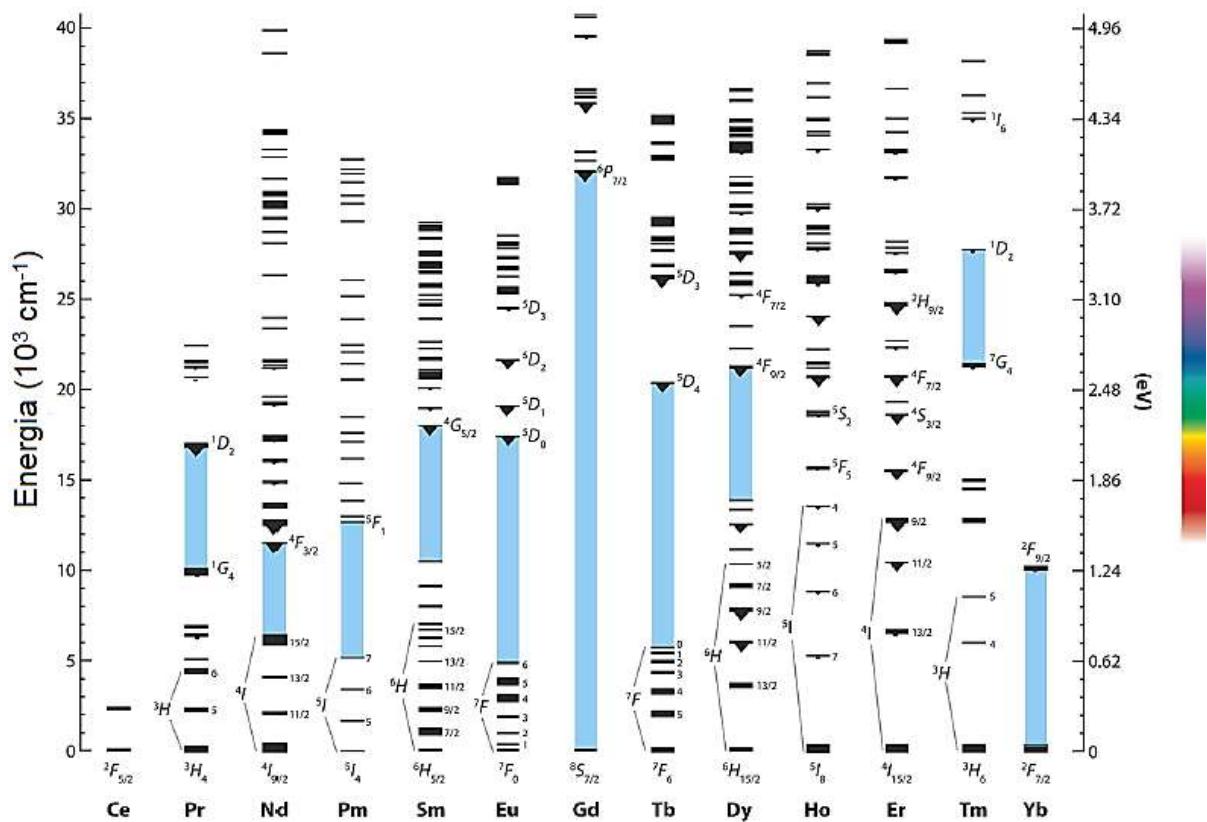
FIGURA 1 - Distribuição radial dos elétrons 4f, 5s, 5p, 5d, 6s e 6p. Sendo o eixo x representado pela distância ao núcleo e o eixo y pela densidade eletrônica.



Como consequência dessa blindagem, quando um Ln é incorporado em um material, os níveis de energia do íon livre são fracamente perturbados pelo campo cristalino local. Portanto, as transições ópticas intra-4f exibem um caráter quase atômico, resultando em espectros de absorção e emissão com linhas bem definidas e estreitas, muito semelhantes às esperadas para os íons livres (B. WALSH, 2006; WERTS, 2005; X. CHEN; LIU; D. TU, 2013). Devido à fraca interação entre o íon Ln e o meio circundante, as energias referentes às transições intra-4f são praticamente independentes do hospedeiro no qual o íon está inserido. Com isso as bandas de absorção e emissão específica atribuída as transições 4f aparecem no mesmo comprimento de onda para um dado íon incorporado em diferentes matrizes. Contudo, as transições eletrônicas intra-4f são proibidas por paridade de acordo com a regra de Laporte (CARNALL et al., 1989). As emissões dos Ln são caracterizadas por apresentarem longos tempos de vida. Além disso, níveis de energia dos íons Ln^{3+} em uma matriz sólida, pode ser modificada suavemente com a separação adicional (quebra da degenerescência) de níveis devido a diminuição da simetria local dos íons (WERTS, 2005).

Os níveis de energia $4f^n$ para os íons Ln^{3+} foi relatado por Dieke e colaboradores (G. H. DIEKE, 1968) agrupados em um diagrama conhecido como diagrama de Dieke (Figura 2), o qual foi construído com base nos espectros ópticos dos diferentes Ln^{3+} incorporados em uma matriz de cloreto de lantânio (LaCl_3). O diagrama de Dieke é utilizado como guia importante para estimar de forma aproximada a localização da energia dos multipletos e atribuir os espectros de emissão correspondente aos Ln^{3+} em matrizes cristalinas (SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005). A transição radiativa intra-4fⁿ mais intensa de cada íon Ln^{3+} como dopantes na matriz LaCl_3 é destacada no diagrama da Figura 2. Devido às diferentes separações energéticas dos níveis de energia eletrônicos dos Ln^{3+} é possível ajustar a emissão de um material no UV (Gd^{3+}), no visível (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+} , etc.) e no infravermelho próximo NIR (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}), por uma escolha adequada do íon dopante ou mistura de íons (ELISEEVA; BÜNZLI, 2010).

FIGURA 2 - Diagrama dos níveis de energia de Dieke para os íons Ln^{3+} do cério (Ce) ao itérbio (Yb).



Fonte: (CHAMBERS; CLARKE, 2009).

Apesar das características únicas dos elementos Ln, a excitação direta não é eficiente. Essa ineficiência é devido a blindagem formada pela camada eletrônica mais externa que protege os orbitais 4f, conferindo ao íon lantanídeo baixa absorvividade, como visto na (Figura 1). Uma saída para melhorar a eficiência de absorção, é o uso de matrizes hospedeiras sensibilizadoras responsáveis por absorver a radiação de excitação e transferir para o íon emissor do lantanídeo (FERRARI et al., 2012).

Novos sistemas emissores podem ser criados com a interação de diferentes íons Ln em uma matriz. Nesses casos, o hospedeiro precisa ser dopado intencionalmente, de maneira controlável, com dois ou mais íons diferentes. Considerando dois íons distintos, como uma simples co-dopagem, sendo um dos íons, o sensibilizador, que pode ser um Ln ou um MT, este íon absorve parte da energia da radiação de excitação e transfere para um íon aceitador ou ativador que emite luz (o íon emissor). Com isso a dopagem de materiais cristalinos com íons Ln pode apresentar uma alta eficiência luminescente, a partir da manipulação do tamanho das

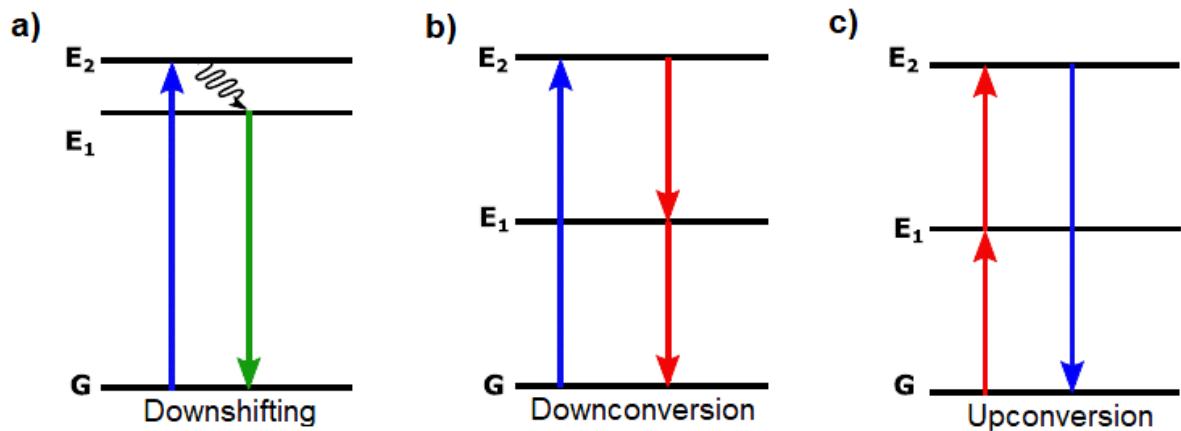
partículas, concentração e o tipo do cristal, demonstrando assim um grande potencial como fósforo ou luminóforos, e permite, por um lado, o uso de uma ampla faixa de energia de excitação, enquanto, por outro lado, leva a melhoria da eficiência da luminescência do íon Ln (VIJ, 2006; X. CHEN; LIU; D. TU, 2013).

As posições relativas dos níveis de energia nas interações mútuas entre íons ativos são o elemento-chave para compreender os processos de conversão de energia. A transferência de energia pode ocorrer num sistema de forma radiativa e não radiativa, ressonante, e transferência de energia assistida por fônon. A transferência de energia entre dois íons pode permitir excitações em regiões do espectro eletromagnético originalmente pouco eficiente ou mesmo inacessíveis através de excitação direta do íon opticamente ativo.

Os materiais inorgânicos luminescentes são uma classe de materiais que apresentam alta eficiência luminescente. As propriedades luminescentes dos íons Ln^{3+} em materiais inorgânicos é em geral classificado em três categorias, denominadas de luminescência *Downshifting* (DS), *Downconversion* (DC) e *Upconversion* (UC), de acordo com a energia de excitação e emissão (CHATTERJEE; GNANASAMMANDHAN; ZHANG, 2010; HUANG et al., 2013; TEO; TERMINI; GRAY, 2016).

Na luminescência DS (Figura 3a), um fóton com alta energia absorvido dá origem a um fóton emissor com uma energia menor (emissão Stokes) (TEO; TERMINI; GRAY, 2016), processo mais comumente observado. Os principais processos luminescentes de DS a partir de fósforos dopados com Ln^{3+} são em geral restritos a fósforos dopados com Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Dy^{3+} (TEO; TERMINI; GRAY, 2016). A luminescência DC (Figura 3b), ocorre de maneira análoga ao DS, porém no processo DC, o fóton de excitação de alta energia é convertido em dois ou mais fótons de menor energia, também conhecido como *quantum cutting*, o qual em alguns materiais leva a rendimento quântico superior a 100% (ZHANG; HUANG, 2010). O fenômeno de luminescência UC (Figura 3c), abordado neste trabalho, é o qual dois ou mais fótons de menor energia são sequencialmente absorvidos para dar origem a um fóton de emissão com energia maior (emissão anti-Stokes) (TEO; TERMINI; GRAY, 2016). A eficiência UC é produzida principalmente em hospedeiros dopados com íons Ln $^{3+}$ como Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+} (TEO; TERMINI; GRAY, 2016).

FIGURA 3 - Diagrama esquemático ilustrando os processos de luminescência downshifting (DS), downconversion (DC) e upconversion (UC).



Fonte: (DONG; SUN; YAN, 2015).

2.2 Materiais Luminescentes

Há anos, uma vasta variedade de materiais luminescentes orgânicos e inorgânicos tem sido usado para aplicações fotônicas. Os materiais luminescentes orgânicos em sua maioria consistem de polímeros aplicados como filmes finos com alta luminescência. Porém apresentam baixa estabilidade química, térmica e fotoestabilidade (HÖPPE, 2009). Ao contrário dos materiais luminescentes inorgânicos que podem apresentar estabilidade significativamente melhor e que são adequados e confiáveis para diversas aplicações práticas.

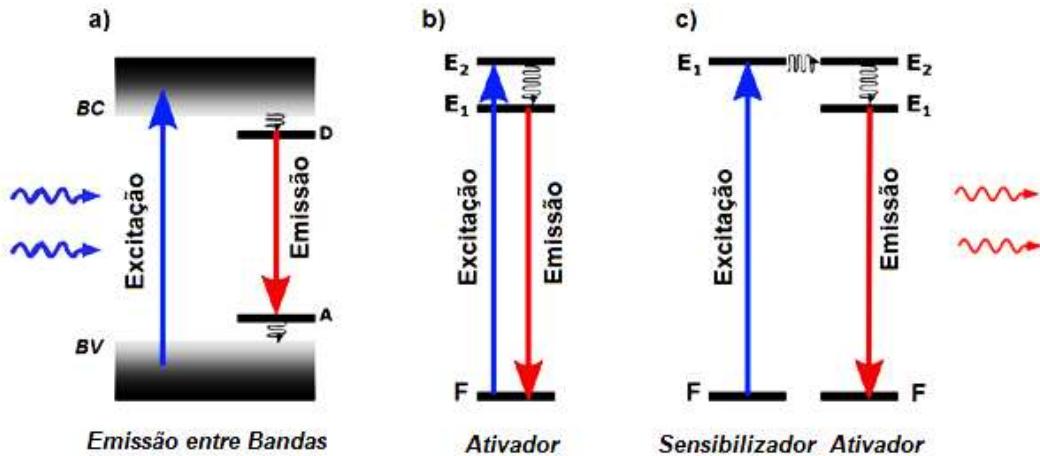
Os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) são muito empregados como dopantes em diversas matrizes, como meio ativo para o processo de conversão ascendente de energia (CAE). O termo CAE, também conhecido como *Upconversion* (UC) ou emissão anti-Stokes (AUZEL, 2003) é utilizado para designar um processo fotofísico no qual ocorre a geração de radiação com energia maior que a energia da radiação que a gerou. Contudo, esse processo não desobedece a lei da conservação da energia, pois dois ou mais fótons de excitação são necessários para produzir um fóton de maior energia. Para a conversão ascendente de energia os íons Ln mais comumente utilizados são Yb, Tm, Er, Ho, Tb e Eu. Devido a esses íons terem estrutura eletrônica e níveis de energia adequados, inclusive forças de osciladores das transições 4f - 4f. A radiação fluorescente gerada por UC pode apresentar

espectros de emissão na região do infravermelho, visível e ultravioleta (THOMPSON, 1979; WYBOURNE, 1965).

Os óxidos (CINKAYA; ERYUREK; DI BARTOLO, 2018; GRZYB et al., 2013; MIAO et al., 2013; WANG et al., 2014a), fosfatos (GRZYB et al., 2012; NAIDU et al., 2011) e galatos (VASILE et al., 2009) contendo íons Ln constituem uma classe de materiais luminescentes que tem atraído atenção devido suas propriedades espectroscópicas singulares. Estudos atuais sobre as propriedades espectroscópicas de óxidos dopados com Ln chamaram a atenção para a geração de luz brilhante de banda larga fotoinduzida. Esses materiais podem ainda ser usados como hospedeiros inorgânicos, são encontrados como emissores de luz, aproveitando seu *band gap* direto e indireto, sua eficiente recombinação de elétrons da banda de condução (BC) com os buracos da banda de valência (BV), conhecidas como transições banda – banda (VIJ, 2006). Além dos defeitos intrínsecos da rede, existem os defeitos intencionalmente introduzidos através de dopantes em um hospedeiro, que pode levar a gerar centros oticamente ativos, induzindo propriedades luminescentes em semicondutores e até mesmo em materiais isolantes para diversas aplicações (VIJ, 2006). A possibilidade de inserir elementos em materiais inorgânicos intencionalmente e modificar o seu *band gap* de maneira controlada, pode surgir uma nova classe de materiais luminescentes com potencial tecnológico para iluminação, aplicações biomédicas e células solares (BLASSE; GRABMAIER, 1994; FELDMANN et al., 2003; HÖPPE, 2009; KOEDAM; OPSTELTEN, 1971; NAKAMURA; MUKAI; SENO, 1994; SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005; YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2007).

A incorporação de íons dopantes em uma rede cristalina (Figura 4) leva a introdução de níveis de energia eletrônicos do íon 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 (VIJ, 2006). Em alguns materiais são incorporados íons sensibilizadores na rede, que apresenta alta absorção da energia de excitação, para aumentar a intensidade de emissão de um determinado íon ativador, após os processos de transferência de energia. Como pode ser observado na Figura 4 os possíveis mecanismos de emissão para materiais inorgânicos, no qual F representa o nível de energia fundamental e E₁, E₂ são os estados excitados dos íons.

FIGURA 4 - Mecanismo de emissão em materiais inorgânicos: a) emissão entre bandas, após absorção em um semicondutor (BV e BC, são as bandas de valência e de condução, A e D são os níveis de energia do aceitador e doador), b) emissão de um íon ativador após absorção da energia de excitação e c) absorção da energia, durante excitação, por um íon sensibilizador e transferência para o íon ativador.



Fonte: (HUANG et al., 2013).

2.3 Bandas de Energia (*band gap* direto e indireto)

Em geral, para conferir a um material hospedeiro de *band gap* alto propriedades luminescentes específicas, os elementos mais comuns introduzidos são metais de transição (MT) denominados elementos 3d e os íons lantanídeos (Ln) (VIJ, 2006). Os elétrons responsáveis pelas transições ópticas nos MT são principalmente os elétrons 3d localizados na camada mais externa, por isso os níveis de energia eletrônicos sofrem forte influência do campo cristalino. Desse modo, os espectros de absorção e emissão de matrizes cristalinas contendo íons MT, apresentam bandas de emissão largas devido ao forte acoplamento elétron-fônon. Além disso, os íons MT oticamente ativos apresentam um grande deslocamento Stokes entre as bandas de absorção e emissão (SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005).

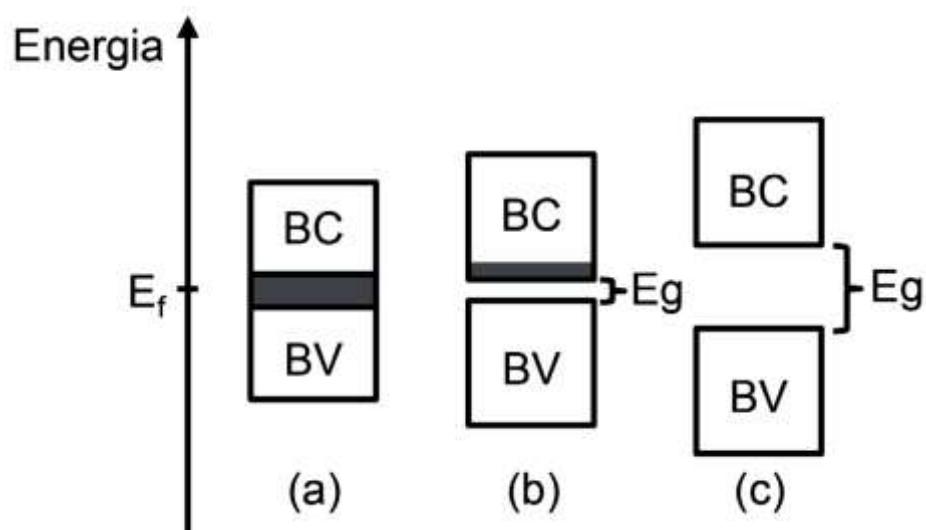
A luminescência de Ln^{3+} incorporado em vários hospedeiros inorgânicos, incluindo fluoretos, óxidos, oxinitretos, sulfetos, selenetos, cloretos, tungstatos, fosfatos e outros foi relatada (DUTTA; TYAGI, 2009; MIAO et al., 2013; VIJ, 2006). Dentro destes materiais, os fluoretos e óxidos dopados são os hospedeiros mais comumente utilizados como fósforos luminescentes em diversas aplicações fotônicas. Os fluoretos apresentam, em geral, uma maior eficiência da luminescência UC por ter

uma menor energia vibracional, diminuindo assim a probabilidade de perdas por desativações não radiativas assistidas por fônons. Por outro lado, os óxidos, geralmente, têm uma melhor estabilidade química, o que é um dos grandes problemas para as tecnologias de fósforos (SOARES et al., 2015a). Além disso, os óxidos são geralmente sintetizados por técnicas mais simples e rápidas. Essas questões motivaram fortemente o estudo da luminescência de íons Ln em óxidos com *gap* de banda larga.

A energia de *gap* está relacionada à emissão luminosa de sólidos, como também propriedades de transporte elétrico. Uma das maneiras mais comumente utilizadas para classificar sólidos em isolantes, condutores e semicondutores é por meio do valor desta energia de *gap*.

A Figura 5 é um esquema de um sólido cristalino em relação a energia de *gap* (E_g), em que a banda de valência (BV), banda de condução (BC) e nível de Fermi (E_f) em 298,15 K, o sombreamento cinza indica a presença de estados ocupados com capacidade de transporte de carga. Para um material condutor (Fig. 5a) esta energia de *gap* é praticamente inexistente, enquanto que para um semicondutor (Fig. 5b) esta energia possui um valor intermediário (até 3 eV) e para um material isolante (Fig. 5c) esta energia é para valores maiores de 3 eV (CHARLES KITTEL, 2005).

FIGURA 5 - Representação esquemática de diagramas de bandas típicos para materiais (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes.



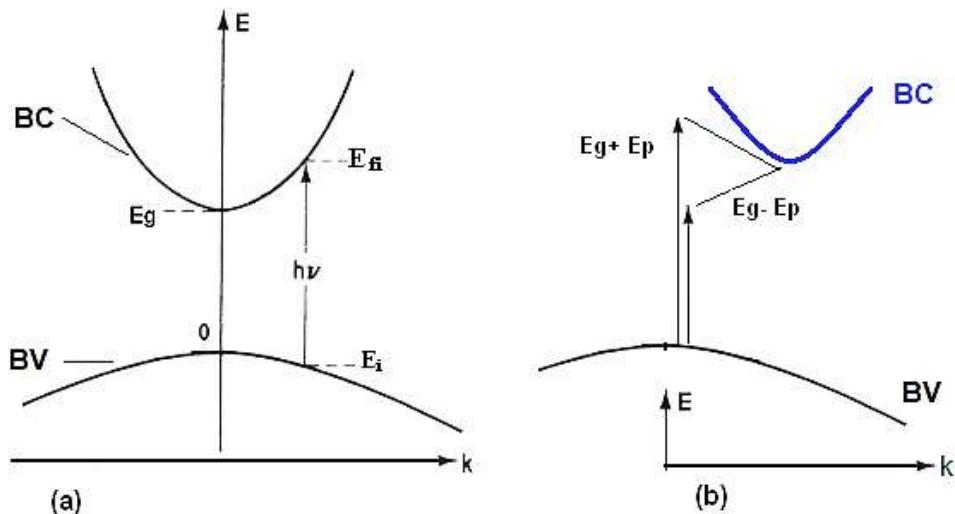
Fonte: Próprio autor.

Uma forma para determinação e obtenção das energias de *band gap* são as técnicas espectroscópicas, que tratam da obtenção destas energias tanto de átomos quanto de moléculas e de sólidos, a partir do estudo destas pode-se relacioná-las com propriedades físicas do material. Outra maneira de se investigar as energias de gap é a simulação computacional aliada aos princípios da física e química, que tem demonstrado ser importante no estudo da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos. A simulação permite predizer, tanto de modo qualitativo quanto de modo quantitativo, a estrutura e as propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais. Experimentalmente, medidas de absorção óptica podem fornecer indicações sobre a natureza da transição eletrônica, ou seja, a transição da banda de valência (BV) para banda de condução (BC) (SUNDARAM; BHAGAVAT, 1981).

As transições entre bandas (*band gap*) dos materiais podem ser classificadas como diretas ou indiretas, para maioria dos óxidos estudados as transições diretas são mais descritas e são encontrados poucos trabalhos que descrevam as transições indiretas ou as duas transições. A transição do tipo direta ocorre quando o mínimo da banda de condução (BC) e o máximo da banda de valência (BV) estão associados ao mesmo vetor de onda (k) do cristal (CHARLES KITTEL, 2005). Os materiais de GaAs, InP, ZnO₂ e SnO₂ são alguns exemplos de materiais que apresentam *band gap* do tipo direto (FLORIANO; SCALVI; SAMBRANO, 2009). A transição do tipo indireta envolve fôtons e fônonos no processo, pois neste caso, o mínimo da banda de condução (BC) e o máximo da banda de valência (BV) estão associados a valores diferentes de vetor de onda (k) do cristal (CHARLES KITTEL, 2005). Os materiais Si, Ge, GaP, SiO₂ e TiO₂ são alguns exemplos de materiais que apresentam *band gap* do tipo indireto (FANGSUWANNARAK; KHUNCHANA; RATTANACHAN, 2013; FLORIANO; SCALVI; SAMBRANO, 2009).

A Figura 6 traz os dois tipos de diagramas de bandas de energia, de forma esquemática, que podem ocorrer num material semicondutor. Nestes diagramas, temos a energia das bandas em função do vetor de onda (k) do cristal. A Figura 6a apresenta um exemplo de transição direta, enquanto que na Figura 6b temos um exemplo de transição indireta, em que E_g é a energia do *band gap*, E_p é a energia de fônonos, $h\nu$ é a energia do fóton, E_i é a energia inicial e E_f é a energia final.

FIGURA 6 - a) Esquema de transição direta entre bandas e b) exemplo de transição indireta entre bandas em função do vetor de onda (k) do cristal.



Fonte: (PANKOVE, 1971).

O *band gap* óptico são estudados teoricamente, em geral, através de cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory, DFT*), entre outros métodos e correlacionado com dados experimentais, calculados por medidas de espectroscopia na região do ultravioleta utilizando a equação de Tauc (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966). Os espectros de UV-Vis são registados, em geral, no intervalo de 200 a 1200 nm utilizando um espectrofotômetro. A partir dos espectros obtidos, o *band gap* óptica é determinado pela aplicação da relação de Tauc (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966).

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

1

em que $F(R_\infty)$ é a função Kubelka–Munk, h é a constante de Planck, v 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 $n = \frac{1}{2}$ 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*.

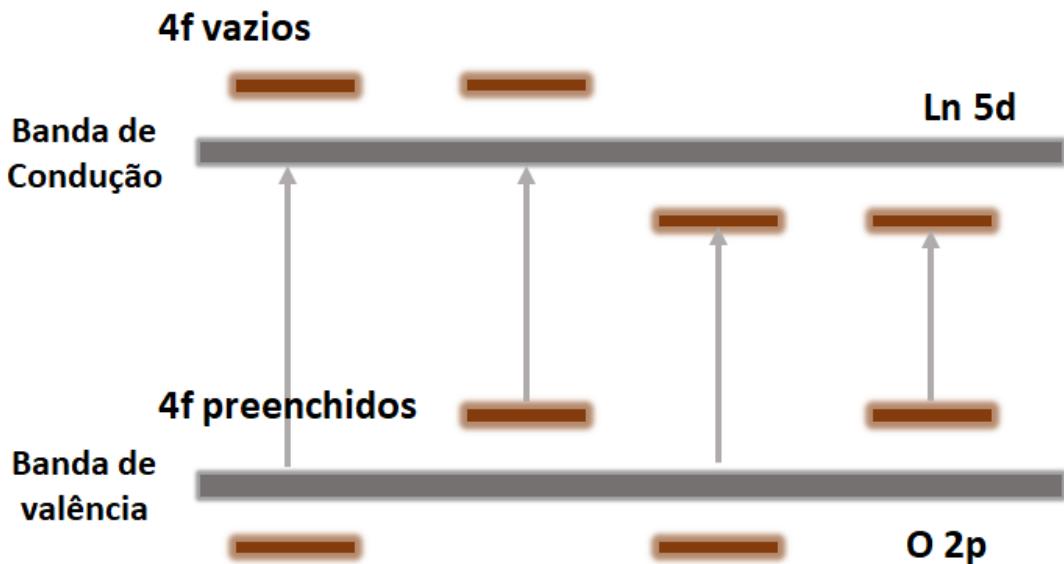
A estrutura eletrônica dos óxidos de lantanídeos consiste de uma banda de valência de estados O (2p) preenchidos, um *band gap* de ordem 5,5 eV, uma banda de condução principal com estados Ln (5d) vazios, e estados Ln (4f) preenchidos e vazios que podem estar nestas bandas ou dentro do *gap* da banda principal (KANOUN et al., 2012a). Os óxidos de terras raras, CeO₂, PrO₂ e o TbO₂, tem sido amplamente estudado devido ao seu *gap* de banda larga.

KANOUN et al. realizaram cálculos teóricos das propriedades fundamentais dos óxidos de terra raras CeO₂, PrO₂ e TbO₂, dentre as quais a determinação das propriedades eletrônicas e ópticas usando a teoria DFT (KANOUN et al., 2012a). O intervalo entre as bandas de valência O (2p) e de condução Ce (5d) é de 5,5 eV, um valor calculado ligeiramente menor que o medido experimentalmente em 6 eV. Além disso, a diferença de energia entre a banda de valência e os estados de Ce (4f) é de 2,5 eV, comparada com 3 eV experimental. Assim, a largura da banda do O (2p) é de 4,38 eV, o que concorda com dados experimentais e cálculos teóricos (KANOUN et al., 2012a).

Para o PrO₂ foi calculado que o intervalo da banda fundamental separa o máximo da banda de valência desocupada para o Pr (4f) é de cerca de 1,8 eV. Além disso, o início medido da condutividade óptica do PrO_{2-δ} é de cerca de 2 eV, que está aproximadamente de acordo com o calculado. Os compostos CeO₂, PrO₂ e TbO₂ mostram quase as mesmas características principais. Os valores estimados da constante dielétrica estática desses compostos são dados por 4,84, 5,13 e 6,52 eV, respectivamente. Comparando os cálculos teóricos de CeO₂ comparados a três conjuntos de resultados experimentais 4,7, 5,31 e 6 eV (KANOUN et al., 2012a).

Na Figura 7 é mostrada esquematicamente a estrutura eletrônica dos vários óxidos de Ln₂O₃. Os estados O (2p) formam a banda de valência principal, os estados vazios de Ln (5d) formam a banda de condução principal acima de um intervalo de ordem de 5,5 eV. Os estados Ln (4f) formam estados (4f) preenchidos e estados (4f) vazios. O intervalo de bandas pode ser de quatro tipos básicos, como na Fig. 7, de O (2p) a Ln (5d), de O (2p) a Ln (4f), de Ln (4f) a Ln (5d), ou de Ln (4f) a (4f).

FIGURA 7 - Esquema representativo de possíveis transições ópticas em sesquióxidos de lantanídeos Ln_2O_3 .

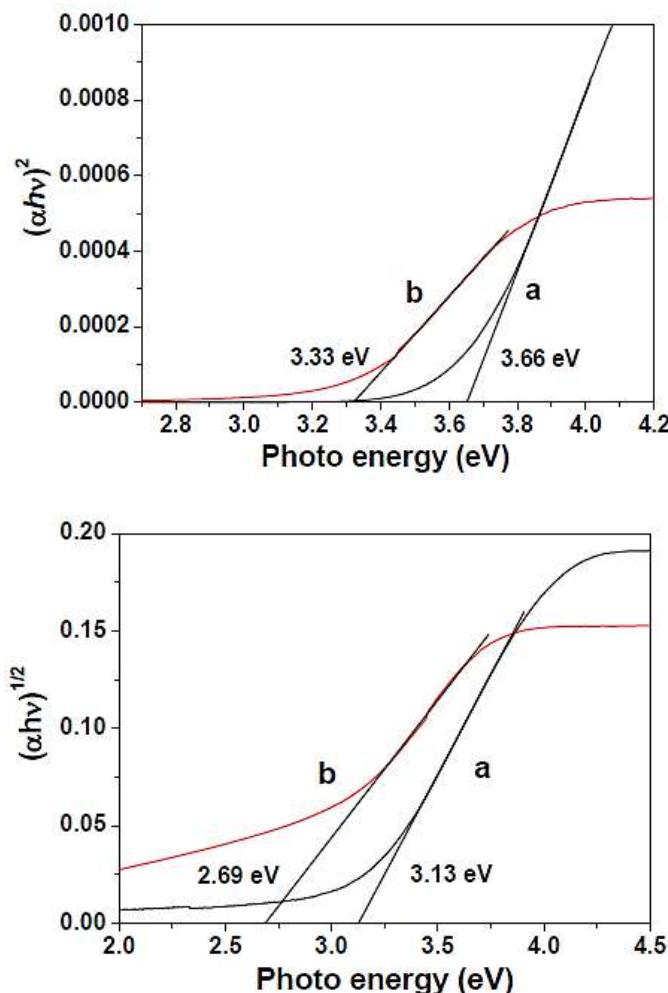


Fonte: Próprio autor.

Wang et al. determinaram os intervalos de banda óptico (E_g) direto e indireto dos nanocristais CeO_2 e $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ experimentalmente utilizando equação de Tauc (WANG; QUAN; LIN, 2007). De acordo com os dados dos espectros de absorção, os intervalos de banda óptica (E_g), a interseção das porções lineares extrapoladas (Fig. 8) fornece a energia de *band gap* direta (E_d), e os valores são 3,66 eV para CeO_2 e 3,33 eV para os nanocristais de $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, respectivamente. Para transições indiretas, os valores de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ das duas amostras acima são mostradas na Figura 8, e o ponto de intersecção das porções lineares extrapolados dá a energia da banda indireta (E_i).

Os valores de E_i para os nanocristais de CeO_2 e $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ são de 3,13 e 2,69 eV, respectivamente. Os valores de E_d e E_i para nanocristais de CeO_2 são consistentes com os resultados reportados nas literaturas (DEVARAJU; YIN; SATO, 2009; STRUNK; VINING; BELL, 2011). A borda de absorção dos atuais nanocristais de CeO_2 ($E_d = 3,66$ eV) é deslocada para o azul, evidentemente comparada com a do pó de CeO_2 ($E_d = 3,15$ eV), que é principalmente resultante do efeito de confinamento quântico (WANG; QUAN; LIN, 2007).

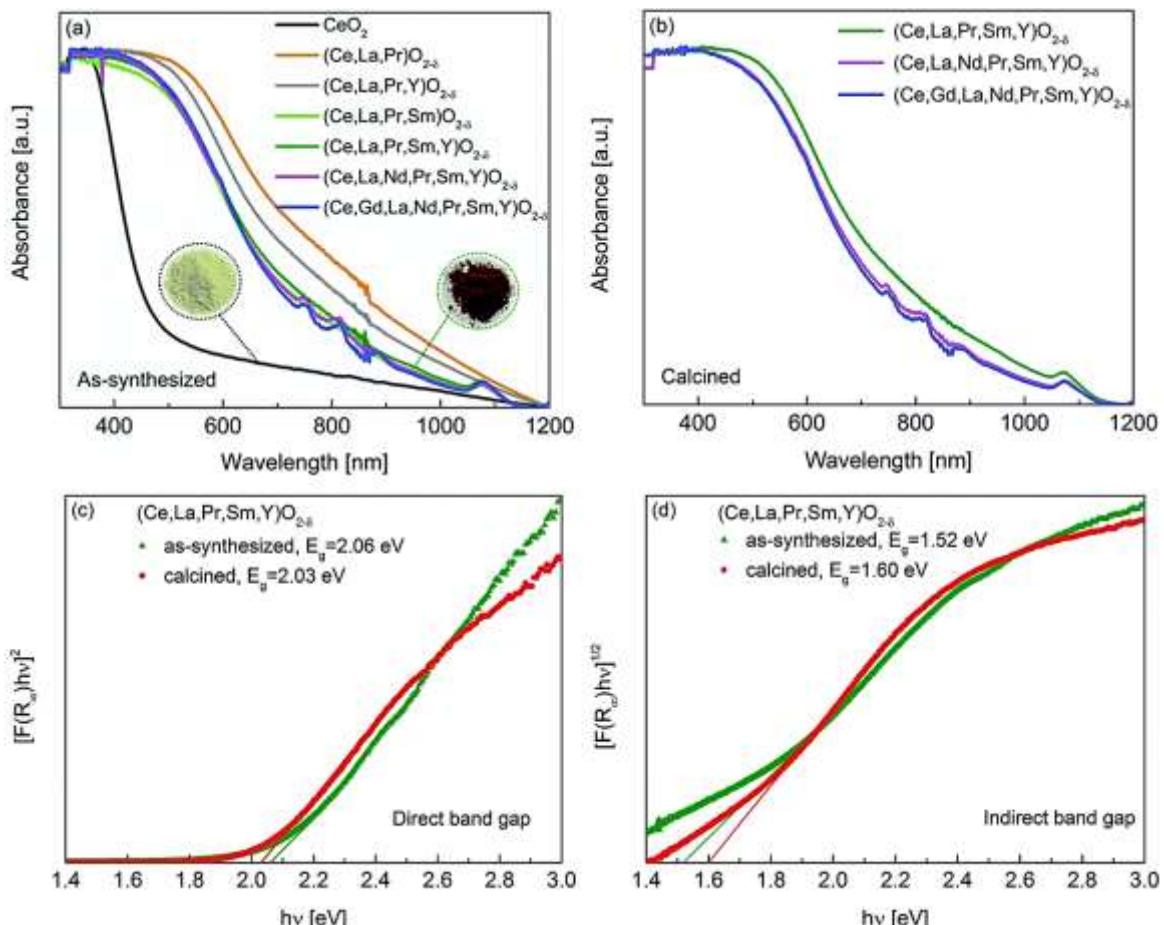
FIGURA 8 - Os gráficos de gap direto $(\alpha h\nu)^2$, gráfico à esquerda, e gap indireto $(\alpha h\nu)^{1/2}$, gráfico à direita, versus a energia de fótons para nanocristais de (a) CeO_2 e (b) $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, respectivamente.



Fonte: (WANG; QUAN; LIN, 2007).

Em um outro trabalho relatado por Sarkar et al. determinaram o *band gap* direto e indireto em sistemas de óxidos de CeO_2 multicomponentes, com vários íons terra raras (SARKAR et al., 2017). Esses novos sistemas de óxidos têm intervalos estreitos de *gap* direto na faixa de 1,95 a 2,14 eV e *gaps* indiretos na faixa de 1,40 a 1,64 eV, permitindo a absorção de luz em toda a faixa espectral visível. Os valores de *gap* dos sistemas são determinados a partir de gráficos Tauc, usando o procedimento descrito anteriormente. A Figura 9c e 9d mostra os plot de Tauc para os sistemas $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Y})\text{O}_{2-\delta}$ como sintetizada e calcinado.

FIGURA 9 - Espectros de absorção UV-Vis dos sistemas $(Ce, La, Pr, Sm, Y)O_{2-\delta}$ (a) como sintetizados e (b) calcinados. Plot de Tauc, dos sistemas sintetizados e calcinados com $n = \frac{1}{2}$ para gap direto (c) $n = 2$ para a determinação do gap indireto (d).



Fonte: (SARKAR et al., 2017).

Estudos de dióxidos de lantanídeos $[LnO_2]$, que têm uma estrutura de fluorita cúbica, receberam uma atenção renovada nos últimos anos por causa de suas interessantes propriedades ópticas e eletrônicas. Apesar da dificuldade de trabalhos relatados, pode-se encontrar alguns estudos espectroscópicos e teóricos desses dióxidos de lantanídeos $[LnO_2]$ realizados, visando uma melhor compreensão da estrutura eletrônica e óptica desses materiais.

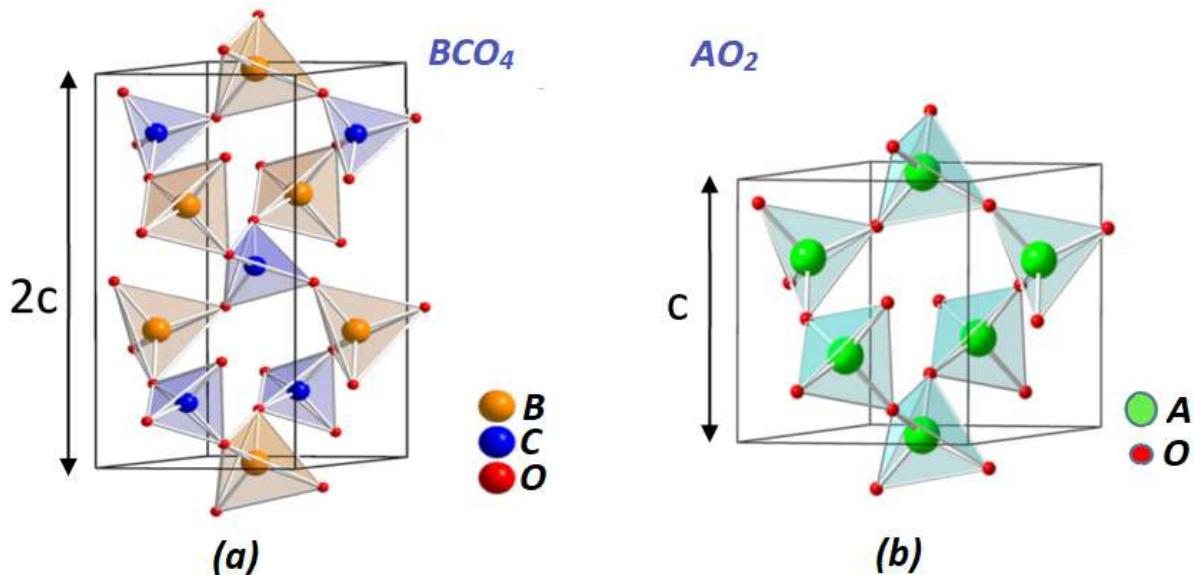
As principais pesquisas com fósforos envolvem íons lantanídeos, embora exista interesse das propriedades com os íons MT como ativadores. Os íons Ln podem substituir alguns dos cátions em uma rede cristalina hospedeira e apresentam níveis de energias bem definidos, oriundas da configuração do estado fundamental $4f^n$ e da configuração do estado excitado $4f^{n-1} 5d$, e quando incorporados em um hospedeiro

encontram-se, em geral, entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) (KRUPA; QUEFFELEC, 1997; VIJ, 2006). Consequentemente, quando os fósforos são submetidos à excitação adequada, e dependendo do íon Ln^{3+} usado, os materiais podem emitir fótons cobrindo várias regiões do espectro eletromagnético, desde UV, visível e até infravermelho próximo. Para isto, as matrizes inorgânicas devem ser transparentes na faixa espectral UV e visível, e, ter em baixas energias de fônlons, para minimizar a desativação não-radiativa através do relaxamento multifônlons, levando uma maior eficiência da luminescência. Com isso, materiais com alta fotoestabilidade, com resistência a fótons de alta energia por longo período, proporcionam a esses materiais, aplicações em fotônica, que exigem alta estabilidade química e térmica, e em alguns casos alta resistência mecânica.

Dentre os materiais luminescentes o galato de zinco (ZnGa_2O_4) é um fósforo multifuncional que pode exibir luminescência em várias cores, se dopados com diferentes íons de metais de transição ou íons lantanídeos, tais como, Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Eu^{3+} ou Ce^{3+} (ALLIX et al., 2013; SATYA KAMAL et al., 2017; VASILE et al., 2009). Quando dopados com íons lantanídeos tem sido bastante explorado devido as suas propriedades luminescentes únicas e a sua estabilidade e alta emissão. É um material utilizado em várias aplicações tecnológicas como monitores de cristais líquidos (LCD), dispositivos eletroluminescentes e displays (DUAN et al., 2006; VASILE et al., 2009). É um material que possui estrutura do tipo espinélio, com grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ com os íons Zn^{2+} localizados nos sítios tetraédricos e os íons Ga^{3+} nos sítios octaédricos. Além disso, o material apresenta *band gap* de $\sim 4,4$ eV (DUAN et al., 2006; SATYA KAMAL et al., 2017).

Outra classe de materiais luminescentes são os ortofosfato de gálio ou fosfato de gálio (GaPO_4), também tem atraído a atenção como matriz cristalina com íons Ln . Esse composto em geral é isoestrutural ao quartzo, no qual os átomos de silício são substituídos por gálio (Ga) e fosforo (P), de forma alternada (Figura 10). O GaPO_4 pertence ao grupo espacial $\text{P}3_2\text{2}1$ (D^{6_3}) ou $\text{P}3_1\text{2}1$ (D^{4_3}), constituído por unidades tetraédricas de GaO_4^{5-} e PO_4^{3-} conectadas formando uma corrente helicoidal ao longo do eixo c, (Figura 10) (CAMBON; HAINES, 2017; LIU et al., 2010).

FIGURA 10 - Estrutura possíveis para os materiais do tipo AO_2 e $(BC)O_4$. Modificado da referência.



Fonte: Adaptado da referência (CAMBON; HAINES, 2017).

Os estados próximos a banda de valência são dominados por contribuições de átomos de oxigênio e os estados próximos a borda da banda de condução são dominantes pelos átomos de fósforos. Liu et al. (LIU et al., 2010) realizaram um estudo teórico para investigar os parâmetros estruturais, estrutura mecânica, eletrônica, ligação química e propriedades óticas do GaPO_4 ortorrômbico, com grupo espacial $\text{C}222_1$. O GaPO_4 com estrutura ortorrômbica é mecanicamente estável, possui um *band gap* direto de 4,53 eV e as ligações químicas para P e O com caráter principalmente covalente, enquanto que para Ga e O são principalmente iônicas (LIU et al., 2010).

Uma outra classe de materiais que está sendo bastante estudada são os fosfatos de lantanídeos. Em geral possuem estrutura tetragonal do tipo *xenotime* (YPO_4) e monoclinico com estrutura do tipo *monazita* (GdPO_4). Estes compostos têm sido investigados dopados e co-dopados com diferentes íons Ln^{3+} (FENG et al., 2013; FILHO; SERRA, 2011; FU et al., 2014). A emissão em diferentes cores, alta pureza de cor branca e alta intensidade de emissão faz destes materiais fluorescentes bons candidatos para aplicação em iluminação de estado sólido. Os ortofosfatos de Ln^{3+} são considerados como excelentes matrizes para os íons Ln^{3+} , com destaque para os íons Ho^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} , mas podem também ser dopados com íons Ce^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} .

Estes materiais apresentam excelentes propriedades, entre as quais destaca-se a alta estabilidade química, térmica e fotoestabilidade, elevado rendimento quântico de emissão, alto índice de refração e baixa solubilidade em água (TYMINSKI; GRZYB, 2017). Por isso apresentam potencial para aplicações como marcadores biológicos e células solares, além da iluminação de estado sólido.

2.4 Conversão Ascendente de Energia (CAE) ou *Upconversion* (UC)

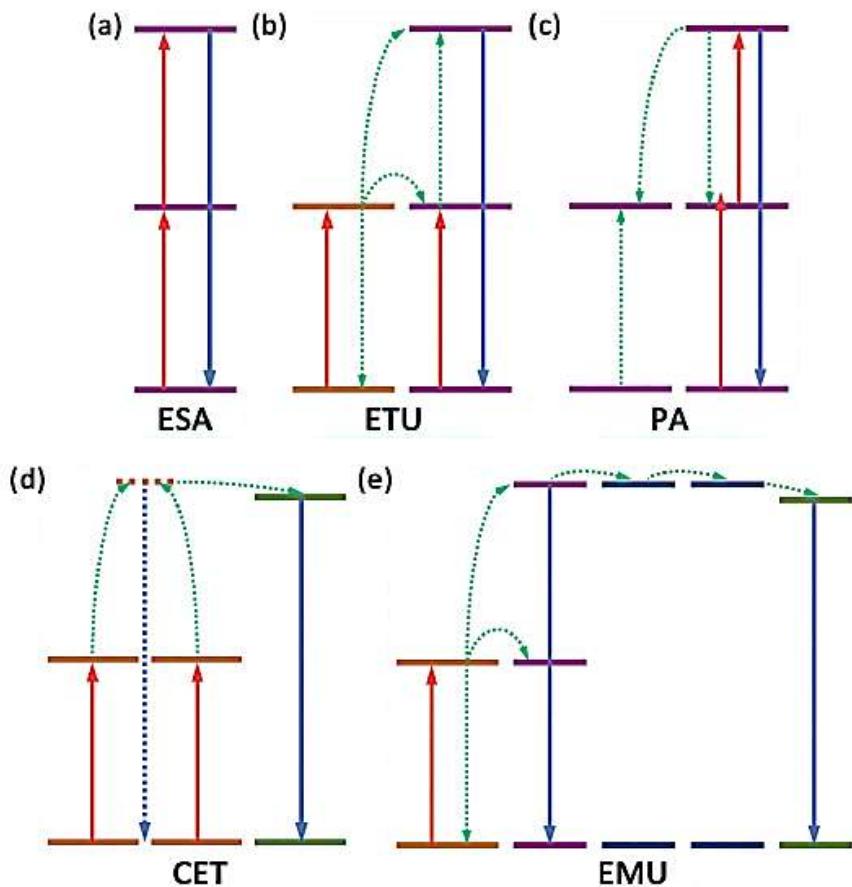
Os íons TR ocupam uma posição de destaque nas aplicações tecnológicas, devido a sua capacidade de transferência de energia por meio dos mecanismos de *Downconversion* (DC) (AUZEL, 1976) e *Upconversion* (UC) (AUZEL, 1976, 1990), como discutido na sessão 2.1. O estudo dos processos de conversão ascendente e descendente de energia é de fundamental importância, tendo em vista o potencial de aplicação, a importância acadêmica e tecnológica dos mesmos.

O processo UC proposto por Auzel em 1966 (AUZEL, 1966), chamou muita atenção e tem sido estudado desde então. Neste processo os fótons de excitação são convertidos em fótons de emissão de maior energia, através de três mecanismos diferentes: absorção simultânea de dois fótons (STPA), geração de segundo harmônico (SHG) e *upconversion* (UC) (ZHANG, 2015).

Os mecanismos de *upconversion* para materiais contendo íons lantanídeos podem apresentar vários processos de transferência de energia. Dentre os quais os processos mais eficientes envolvem a transferência de energia entre íons excitados, e em geral as transferências de energia são assistidas por fônonos, pela dificuldade de conseguir níveis de energia totalmente ressonantes (AUZEL, 1966).

O mecanismo APTE (Adição de Fótons por Transferência de Energia) proposto por Auzel em 1966 é o mais eficiente e envolve a transferência de energia entre íons sensibilizadores e ativadores (emissores) (AUZEL, 1966). Neste caso os íons emissores recebem dois fótons pela transferência sequencial de energia a partir dos íons sensibilizadores. Os processos UC em geral são subdivididos em cinco classes, Figura 11: Absorção no Estado Excitado (ESA, Figura 11a), Transferência de Energia por *Upconversion* (ETU, Figura 11b), Avalanche de Fótons (PA, Figura 11c), Transferência de Energia Cooperativa (CET, Figura 11d) e Migração de Energia Mediada por *Upconversion* (EMU, Figura 11e) (AUZEL, 2003; DONG; SUN; YAN, 2015).

FIGURA 11 - Representação esquemática dos processos de UC. Diagramas de níveis de energia para os processos a) ESA, b) ETU, c) PA, d) CET, e) MEU. Seta vermelha (excitação) e azul (emissão), respectivamente. As setas tracejadas representam processos de transferência de energia. Os relaxamentos não-radiativos não são mostrados.



Fonte: Adaptado da referência (DONG; SUN; YAN, 2015).

O mecanismo ESA (Figura 11a) consiste na absorção sequencial de dois fótons pelo centro lantanídico (Ln^{3+}). Este fenômeno acontece pela absorção do primeiro fóton seguido da população de um nível de energia intermediário do íon Ln^{3+} . Em seguida, considerando que os níveis de energia permanecem estáveis nessa população, outro fóton é absorvido para um nível mais energético, onde ocorrerá a emissão. É importante salientar na composição de sistemas com esse mecanismo utiliza-se pequenas concentrações do íon Ln^{3+} (<1%), pois é sabido que em condições de maiores concentrações processos de desativação da luminescência podem ocorrer mais facilmente (DONG; SUN; YAN, 2015). Para o mecanismo de transferência de energia por *upconversion* (ETU) (Figura 11b) temos a transferência de energia

favorecida por dois centros luminescentes distintos, o sensibilizador e o ativador, onde a secção transversal de absorção do primeiro é maior que o segundo. Deste modo, a absorção de fótons deve ocorrer em ambos os centros luminescentes, seguido da população do centro ativador pelo sensibilizador devido a transferência de energia. Por fim, o sistema emite um fóton através do processo de emissão (DONG; SUN; YAN, 2015).

No caso do mecanismo de avalanche de fótons (PA) (Figura 11c) tem-se a ocorrência de um processo ESA na população do estado excitado mais energético. Neste estágio é possível que os estados mais energéticos possam decair não-radiativamente para estados intermediários que, em seguida, podem se acoplar com outra espécie excitada localizada no mesmo estado. Este processo pode ser reproduzido várias vezes (DONG; SUN; YAN, 2015). Para o mecanismo de transferência de energia cooperativa (CET) (Figura 11d) utiliza-se também de um par sensibilizador e ativador, porém agora as duas espécies sensibilizadoras poporam um nível excitado virtual para, posteriormente, realizar a transferência de energia para o nível ativador vizinho onde ocorre a emissão (DONG; SUN; YAN, 2015).

Por fim, no caso do mecanismo de migração de energia mediada por *upconversion* (MEU) (Figura 11e) é necessária a utilização de quatro centros ópticos: sensibilizador, acumulador, migrador e ativador, os quais são dispostos de forma bem separada e com suas quantidades bem controladas. O processo de EMU ocorre segundo os seguintes passos: (I) o estado excitado da espécie acumuladora é populada utilizando o mecanismo ETU; (II) a população localizada no estado acumulador excitado é transferida para um outro nível excitado da espécie migradora, seguida de outra transferência de energia entre as interfaces do material; por fim, (III) a energia é transferida para um ativador onde ocorre a emissão (DONG; SUN; YAN, 2015).

A escolha do par ativador-sensibilizador dependerá de coincidências entre a disposição dos níveis de energia desses íons, procurando-se sempre sistemas mais próximo da ressonância. Além disso, o sensibilizador deve apresentar uma alta probabilidade de absorção do fóton de excitação. Em geral, essas transferências de energia são assistidas por fônon, de forma que a matriz no qual os íons fazem parte passa a ser muito importante, pois as energias de fônon da matriz dependem da sua natureza química e estrutural. Modificações nesta matriz induzidas por fatores

extrínsecos, podem afetar a eficiência do mecanismo de UC. Faz-se necessário levar em consideração a energia máxima de fônons da matriz hospedeira para minimizar perdas por processos não radiativos, de modo que muitas vezes é melhor selecionar um material no qual a energia máxima de fônons é pequena. A energia de fônons é bastante afetada pela massa atômica dos elementos que compõem a matriz hospedeira, como num oscilador harmônico. A eficiência dos processos de UC é também diretamente afetada pelas concentrações relativas entre os íons ativadores e sensibilizadores, devendo estas serem otimizadas para cada caso.

Os materiais que apresentam emissão por UC podem ser excitados com radiação infravermelha próxima (NIR), além disso, um laser NIR de baixa densidade de potência para alguns materiais é suficiente para iniciar a emissão por UC, sendo capaz de gerar bandas de emissão multicor simultaneamente tornando-os viáveis em diversas aplicações. Atualmente os materiais mais estudados e promissores são baseados em fluoretos dopados com Ln^{3+} (WEI et al., 2014) como o $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ com estrutura cúbica (HAASE; SCHÄFER, 2011; VETRONE; CAPOBIANCO, 2008), o qual foi relatada maior eficiência UC. Uma desvantagem é que os materiais com flúor tem uma estabilidade química e térmica limitada o que pode dificultar sua aplicação prática, (GIANG et al., 2016) além do custo e complexidade dos processos de obtenção desses materiais, que tornam limitantes em alguns casos.

Por outro lado, os óxidos metálicos com *band gap* largo, como Y_2O_3 (CAPOBIANCO et al., 2000, 2002; VETRONE et al., 2004), Lu_2O_3 (VETRONE et al., 2002), $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (VENKATRAMU et al., 2008), ZnGa_2O_4 (BESSIÈRE et al., 2014; SATYA KAMAL et al., 2017) e ZrO_2 (GÓMEZ et al., 2010; PATRA et al., 2002) apesar de apresentar uma eficiência menor que os fluoretos, podem ter alta estabilidade química, térmica e fotodinâmica e são obtidos por rotas simples e de baixo custo, e pode ser excelentes hospedeiros para exploração de fenômenos UC. Esses materiais apresentam um alto potencial para aplicações tecnológicas importantes, como displays, conversão de energia solar e bioaplicações, incluindo bioimagem, liberação controlada de fármacos, biossensores e terapia fotodinâmica (CHEN; ZHAO, 2012).

2.5 Emissão Térmica

Todo material ou substância, emite energia na forma de radiação eletromagnética denominada emissão térmica. A quantidade de radiação pode ser expressa em termos da intensidade espectral $I(\lambda)$, definida como a taxa de energia radiante emitida num comprimento de onda específico (λ), por unidade de área da superfície emissora que é normal a direção de emissão, por unidade de ângulo sólido, por unidade do intervalo de comprimento de onda em torno de λ . Portanto, a intensidade espectral, dada em $W\ m^{-2}\ sr^{-1}\ Mm^{-1}$ ou $W\ m^{-2}\ sr^{-1}\ nm^{-1}$ (ROHSENOW; HARNETT; CHO, 1998).

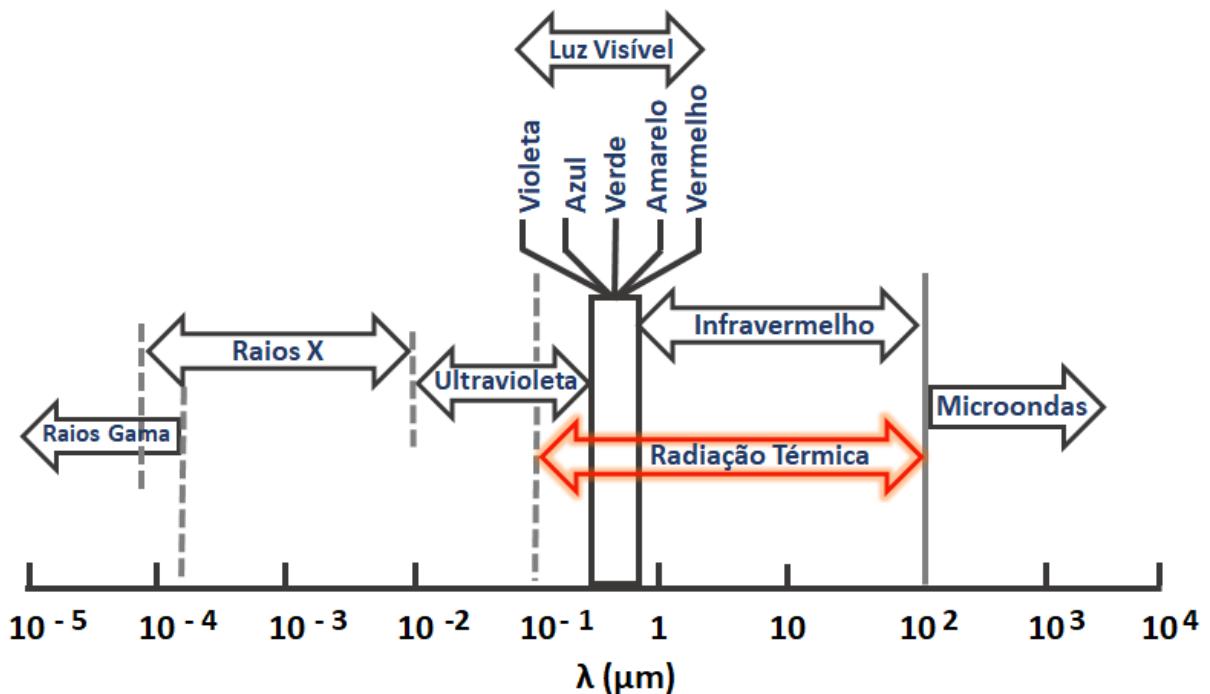
A energia eletromagnética é emitida em pacotes discretos de energia, chamados fóttons. O fóton é definido como a partícula elementar mediadora da força eletromagnética, ao qual há uma energia associada. Energia essa que é descrita por:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad 2$$

Sendo h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo, ν e λ a frequência e comprimento de onda da energia emitida, respectivamente. A radiação térmica é um tipo de radiação eletromagnética, associada a um intervalo de temperaturas entre 30 e 30000 K, e com um comprimento de ondas entre 0,1 e 100 μm (ROHSENOW; HARNETT; CHO, 1998).

A Figura 12 mostra o espectro eletromagnético completo, destacando a faixa de interesse, que engloba todo o espectro infravermelho, de luz visível e ainda uma parte do espectro ultravioleta.

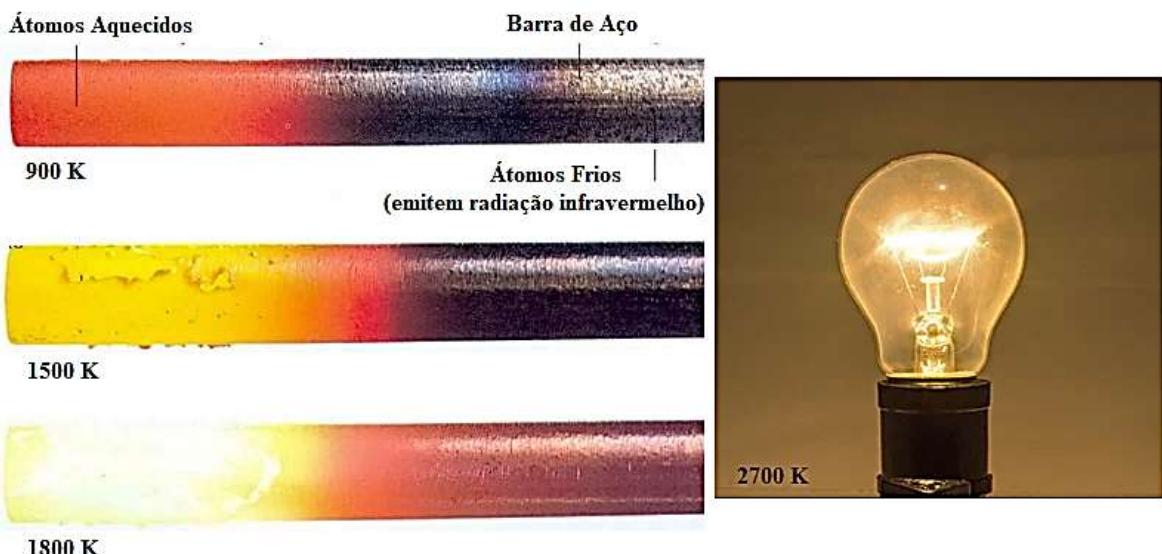
FIGURA 12 - Espectro Eletromagnético com a faixa de radiação térmica em destaque.



Fonte: Adaptada da referência (INCROPERA et al., 2007).

Na emissão térmica, um corpo aquecido emite radiação eletromagnética em um contínuo de comprimento de onda com amplo intervalo, no visível e principalmente na região do infravermelho (Figura 12), mas com intensidade variável que atinge um máximo em um determinado comprimento de onda. Como exemplo dessa emissão podemos citar a luz emitida por uma lâmpada de filamento acesa ou uma barra de aço aquecido em diferentes temperaturas emitindo diferentes cores de acordo com a temperatura. Pode-se ver claramente a parte mais quente, do vermelho ao amarelo brilhante (900, 1500 e 1800 K), lado esquerdo na barra de aço, e o lado direito da barra de aço mais fria, não se observa nenhuma cor a olho humano e com câmeras normais, porque não são sensíveis à radiação infravermelho, mostrado na Figura 13. No lado direito a imagem de uma lâmpada incandescente que opera em temperatura acima de 2000 K. Na emissão térmica o comprimento de onda de luz emitida está diretamente relacionado com a temperatura do material.

FIGURA 13 - Representação da emissão térmica em diferentes temperaturas com diferentes cores de emissão.



Fonte: Próprio autor.

O sol, cuja temperatura na superfície é cerca de 5777 K é o exemplo mais familiar de emissão de radiação térmica, cujo espectro abrange toda a região do visível incluindo a de comprimentos de onda maiores (infravermelho) e menores (ultravioleta).

A radiação térmica emitida por muitos objetos comuns pode ser aproximada como radiação do corpo negro, como visto na Figura 13. O espectro solar se aproxima muito do espectro de radiação de corpo negro. A radiação do corpo negro é a radiação eletromagnética térmica dentro ou ao redor de um corpo em equilíbrio termodinâmico com seu ambiente, ou emitida por um corpo negro (um corpo com absorvidade unitária em todo espectro). Apresenta um espectro, comprimento de onda e intensidade que dependem apenas da temperatura do corpo, definido teoricamente para ser uniforme e constante.

Um corpo negro é um objeto universal utilizado no entendimento da interação da radiação e a matéria. A ideia por trás do corpo negro é toma-lo como referência e definir as propriedades dos corpos reais com base no corpo negro, como a emissividade, a refletividade e a absorvidade. Todas elas são definidas tomando como base uma razão entre a radiação do corpo real (emitida, refletida ou absorvida) e a radiação que um corpo negro emitiria, refletiria ou absorveria nas mesmas

condições. A radiação de corpo negro é independente da natureza do corpo, ou seja, do que é composto sendo, portanto, universal. Um corpo negro é aquele em que toda a radiação incidente é absorvida, independentemente do comprimento de onda (SIEGEL; HOWELL, 2002). Podemos destacar três características principais que definem um corpo negro (INCROPERA et al., 2007).

- Um corpo negro absorve toda a radiação incidente, independente do comprimento de onda ou direção;
- Dados uma temperatura e um comprimento de onda, nenhuma superfície emite mais do que um corpo negro, portanto, ele é um emissor perfeito;
- Toda radiação emitida por um corpo negro é difusa, isto é, não depende da direção.

Através dessas características, caracteriza-se o corpo negro como um referencial idealizado, de forma que, a partir dele, será medido o comportamento da radiação em superfícies reais. Os próximos tópicos abordam uma modelagem para a intensidade de radiação emitida por um corpo negro, fornecendo uma base para iniciar a abordagem às superfícies reais e estimativa da temperatura de emissão.

O estudo da radiação de corpo negro, pode ser considerado o início da quântica, quando Max Planck em 1900 apresentou seus estudos teóricos da distribuição espectral da energia radiante em equilíbrio termodinâmico, com a matéria a uma determinada temperatura. Planck desenvolveu uma expressão que é comumente chamada de radiação do corpo negro (EISBERG; R. RESNICK, 1985; LIBOFF, 1980). A função de Planck é expressa como uma densidade espectral:

$$U_E(v) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

3

em que ν é a frequência (s^{-1}), $h = 6,6261 \times 10^{-34}$ J s é a constante de Planck, $c = 2,9979 \times 10^8$ m s^{-1} é a velocidade da luz no vácuo, $k = 1,3806 \times 10^{-23}$ J K^{-1} é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin. $U_E(\nu)$ tem assim, unidades de $J/(m^3 s^{-1}) = J/(m^3 Hz)$, ou energia por unidades de volume por intervalo de frequência unitária (com frequência medida em Hertz = 1 ciclo por segundo).

Para facilitar a comparação com a irradiância do sol, ou com a irradiância medida na saída de uma cavidade do corpo negro, a equação 3 pode ser convertido em irradiância no plano espectral como uma função do comprimento de onda. A

energia contida em um intervalo de frequência unitário (du) deve ser igual à energia contida no intervalo de comprimento de onda correspondente ($d\lambda$), ou seja,

$$U_E(v)|dv| = U_E(\lambda)|d\lambda|$$

4

Lembrando que $v = c / \lambda$ dá $dv = - (c / \lambda^2) d\lambda$, e a Eq. (3) torna-se,

$$U_E(\lambda) = U_E(v) \frac{|dv|}{|d\lambda|} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hv/\lambda kT} - 1}$$

5

que tem unidades de energia ($J/(m^3 m)$) ou energia por unidade de volume por unidade de intervalo de comprimento de onda (com comprimento de onda medido em metros).

A irradiância escalar E_0 está relacionada com a densidade de energia por $E_0 = U_c$. Uma maneira de ver isso é pensar nos muitos fótons que compõem a densidade de energia. Quantos fótons "atingem" um pequeno detector esférico por unidade de tempo, a ser registrado como irradiância escalar, é igual a quantos fótons há, vezes a velocidade com que estão se movendo, isto é, $E_0 = U_c$. A radiação no equilíbrio termodinâmico é isotrópica e não polarizada. Para radiância isotrópica, $E_0 = 4E_d$, em que E_d é a irradiância através de um plano. Assim Eq. (5) pode ser convertido em irradiância no plano espectral por um fator de $c/4$.

$$E_d(\lambda) = \frac{c}{4} U_E(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

6

Esta é a forma da lei de Planck vista, por exemplo, em Leighton (1959) (EISBERG; R. RESNICK, 1985).

Duas transformações finais da Eq. (6) são necessárias para comparação com a irradiância solar do sol. Primeiro, de acordo com a lei, r^2 para irradiância, a irradiância emitida na superfície do sol (presume-se ser um corpo negro na presente discussão) é reduzida por um fator de $(R_{\text{sol}}/R_{\text{terra}})^2$ para obter a irradiância na distância média da órbita da Terra. Aqui $R_{\text{terra}} = 1,496 \times 10^8$ km é o raio da órbita da Terra, e R_{sol}

= 6,95x10⁵ km é o raio do sol. Finalmente, um fator de 10⁻⁹ é aplicado à Eq. (6) para converter o intervalo espectral de comprimento de onda de metros para nanômetros. O resultado para equação é,

$$E_d(\lambda) = \left(\frac{R_{\text{sol}}}{R_{\text{terra}}}\right)^2 \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} 10^{-9} \quad 7$$

em que $E_d(\lambda)$ é agora (W m⁻² nm⁻¹), embora o comprimento de onda ainda seja medido em metros no lado direito da equação para consistência com as unidades do SI para h , c e k . Integrando a Eq. (6) sobre todos os comprimentos de onda dá a irradiância total do plano emitida por um corpo negro:

$$E_d = \sigma T^4 \quad 8$$

em que $\sigma = (2\pi^5 k^4) / (15h^3 c^2) = 5,6703 \times 10^{-8}$ W m⁻² K⁻⁴ é a constante de Stefan-Boltzmann.

A irradiância total do sol (em todos os comprimentos de onda) medida no topo da atmosfera é 1368 W m⁻². Transportando este valor de volta para a superfície do sol através de um fator de $(R_{\text{terra}} / R_{\text{sol}})^2$ e inserindo o resultado em Eq. (8) dá correspondente a uma temperatura de corpo negro ($T = 5782$ K). Ou seja, um corpo negro a esta temperatura emite a mesma irradiância total que o sol. Esta temperatura é então usada na Eq. (7) para gerar o espectro do corpo negro.

Outras formas do espectro do corpo negro são algumas vezes úteis. Como já foi observado, a radiação dos corpos negros é isotrópica. Para radiância isotrópica L_0 , $E_d = \pi L_0$, em que π tem unidades de esteroradianos (sr). Assim, a equação (6) para a irradiância plana pode ser convertida em uma fórmula para a radiância de corpos negros L_{BB} dividindo-se por π :

$$L_{\text{BB}}(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad 9$$

Para algumas aplicações, é útil conhecer a densidade de fótons ou a irradiância de fótons. A densidade de fótons U_Q é obtida a partir da densidade de energia,

dividindo a densidade de energia U_E pela energia $h\nu$ de um único fóton. Assim, a Eq. (3) fica,

$$U_Q(v) = \frac{8\pi v^2}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

10

em que U_Q tem unidades de fótons/(m³ Hz). Da mesma forma, Eq. (6) pode ser dividida pela energia por fóton em unidades de comprimentos de onda hc/λ , para obter a irradiação do plano de fótons.

11

$$Q_d(\lambda) = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

em que Q_d tem unidades de fótons/(sm² m). A integração desta equação em todos os comprimentos de onda dá o número total de fótons emitidos por segundo por unidade de área por um corpo negro:

$$Q_d = \sigma_Q T^3$$

12

em que $\sigma_Q = (4,808 \pi k^3) / (h^3 c^2) = 1,520 \times 10^{15}$ fótons s⁻¹ m⁻² K⁻³ é o equivalente do fóton da constante de Stefan-Boltzmann. Assim, a energia total emitida por um corpo negro é proporcional a T^4 , mas o número total de fótons emitidos é proporcional a T^3 . À medida que a temperatura aumenta, o espectro do corpo negro se desloca em direção ao azul, e relativamente menos fótons de energia de menor comprimento de onda são necessários para acompanhar a crescente produção de energia. Também, é comum usar o número de onda $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ como a variável espectral. Uma mudança de variáveis baseada em $U_E(\nu) |d\nu| = U_E(\lambda) |d\lambda|$ e $d\lambda/d\tilde{\nu} = -\lambda^2$, em seguida, dá:

$$U_E(\tilde{\nu}) = U_E(\lambda) \frac{|d\lambda|}{|d\tilde{\nu}|} = 8\pi hc\tilde{\nu}^3 \frac{1}{e^{hc\tilde{\nu}/kT} - 1}$$

13

que tem unidades de J/(m³ m⁻¹), ou energia por unidade de volume por intervalo de número de onda (com número de onda medido em 1metro). Outras fórmulas em termos de número de onda são obtidas como antes. A Tabela 2 apresenta um resumo

de várias equações que podem ser utilizadas para a radiação dos corpos negros reais, mostrando as densidades de energia de fótons.

Resumidamente a equação que define a intensidade de emissão de um corpo negro pode ser escrita em função de parâmetros termodinâmicos. A pesquisa sobre tal expressão levou Planck a buscar hipóteses que deram início à teoria quântica. Planck conseguiu demonstrar (PLANCK, 1901) sendo mais tarde verificado experimentalmente, que a intensidade espectral de emissão para um corpo negro, denotada por ($I_{\lambda, b}$), é dada por:

$$I_{\lambda, b} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad 14$$

Sendo o corpo negro um emissor difuso, podemos obter seu poder emissivo espectral através da integração da equação em todas as direções. Equação conhecida como distribuição espectral de Planck.

$$I_{\lambda, b} = \pi I_{\lambda, b} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad 15$$

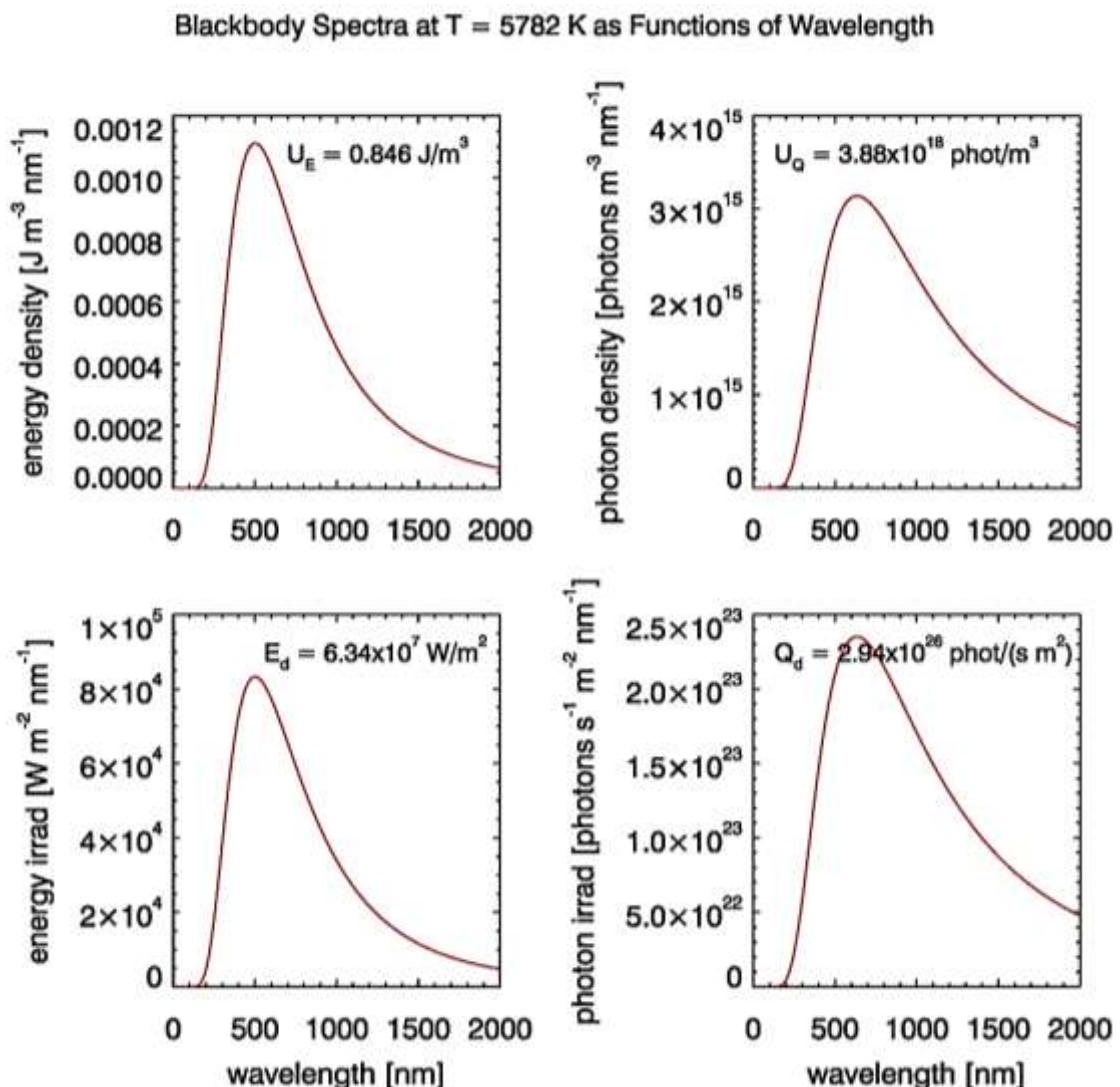
TABELA 2 - Equações de radiação de corpo negro para densidade de energia e de fótons e para irradiância de energia plana de fótons, em unidades espectrais de comprimento de onda λ , frequência ν e número de onda $\tilde{\nu}$. As equações requerem comprimento de onda em metros e número de onda em 1/metro. Dívida as fórmulas E_d e Q_d por π para obter as fórmulas para radiância de corpo negro.

Grandeza	Variável Espectral	Unidades	Fórmula
Densidade de energia	Comprimento de onda	$\frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{m}}$	$U_E(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right)$
Densidade de fótons	Comprimento de onda	$\frac{\text{fótons}}{\text{m}^3 \text{m}}$	$U_Q(\lambda) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right)$
Irradiância energética	Comprimento de onda	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	$E_d(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$
Irradiação de fótons	Comprimento de onda	$\frac{\text{fótons}}{\text{s m}^2 \text{m}}$	$Q_d(\lambda) = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right)$
Densidade de energia	Frequência	$\frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{Hz}}$	$U_E(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)$
Densidade de fótons	Frequência	$\frac{\text{fótons}}{\text{m}^3 \text{Hz}}$	$U_Q(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)$
Irradiância energética	Frequência	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{Hz}}$	$E_d(\nu) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)$
Irradiação de fótons	Frequência	$\frac{\text{fótons}}{\text{s m}^2 \text{Hz}}$	$Q_d(\nu) = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)$
Densidade de energia	número de onda	$\frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{m}^{-1}}$	$U_E(\tilde{\nu}) = 8\pi hc\tilde{\nu}^3 \left(\frac{1}{e^{hc\tilde{\nu}/kT} - 1} \right)$
Densidade de fótons	número de onda	$\frac{\text{fótons}}{\text{m}^3 \text{m}^{-1}}$	$U_Q(\tilde{\nu}) = 8\pi\nu^2 \left(\frac{1}{e^{hc\tilde{\nu}/kT} - 1} \right)$
Irradiância energética	número de onda	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{m}^{-1}}$	$E_d(\tilde{\nu}) = 2\pi hc^2\tilde{\nu}^3 \left(\frac{1}{e^{hc\tilde{\nu}/kT} - 1} \right)$

Fonte: Próprio autor.

A Figura 14, mostra exemplos das curvas calculadas usando as quatro primeiras equações da Tabela 2, para uma temperatura de 5782 K, temperatura aproximada do sol. Deve-se notar que os espectros de energia têm seus máximos em cerca de 500 nm para esta temperatura, enquanto os espectros de fótons têm seus máximos em cerca de 635 nm. Isto é, onde a saída do sol é máxima depende de qual medida da saída é usada, assim como em qual variável é usada para a densidade espectral.

FIGURA 14 - Espectros do corpo negro para densidades de energia e de fótons, e para irradiancias de energia e de fótons, para uma temperatura de 5782 K. Os valores inseridos fornecem os totais em todos os comprimentos de onda.



Fonte: (ROHSENOW; HARNETT; CHO, 1998)

A radiação solar é policromática e pode ser descrita pela Lei de Planck da radiação de corpo negro. A radiação do corpo negro quantificada pela radiância espectral em função de comprimento de onda e da temperatura do corpo negro, pode ser descrita pela Lei de Planck, (COSTA et al., 2012; FUJIWARA; TSUYA; MAKI, 2013) e fornece a distribuição dos comprimentos de onda no espectro em função da temperatura. Quanto maior a temperatura, maior intensidade de emissão e menor é o comprimento de onda no máximo de emissão. Na literatura encontramos alguns trabalhos relatando a emissão de corpo negro fotoinduzida a partir de óxidos de lantanídeos puros e dopados, tais como Yb_2O_3 (TABANLI et al., 2018), Er_2O_3

(DEBASU et al., 2013; MARCHENKO; ISKHAKOVA; STUDENIKIN, 2013; TABANLI et al., 2018), Y_2O_3 (CINKAYA et al., 2017; TABANLI et al., 2018).

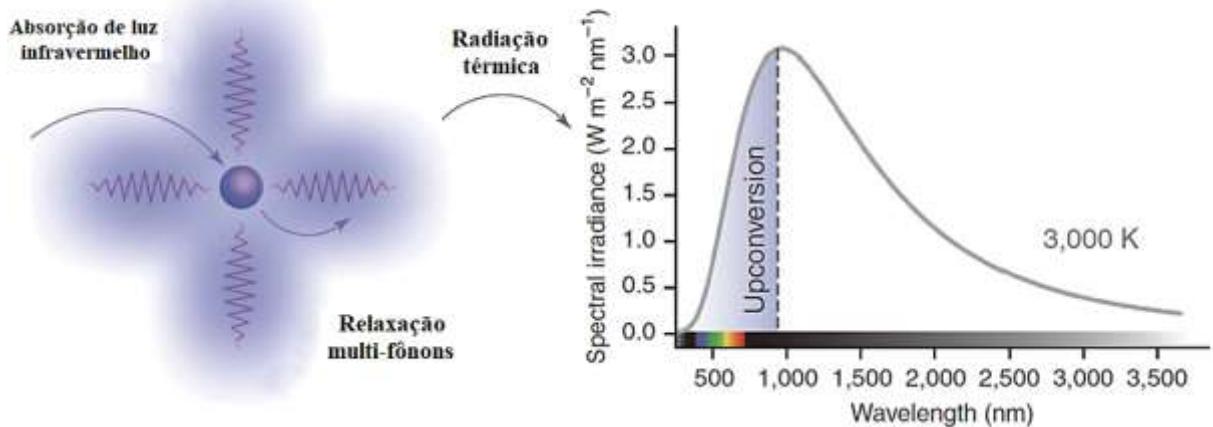
A emissão térmica apresenta uma dependência limiar com a densidade de potência do laser para alguns óxidos, em que só é observada a emissão térmica quando atingido esse limiar de potência. Considera-se a emissão térmica de luz branca, a emissão de banda larga fotoinduzida por luz infravermelha monocromática (803,5 e 975 nm) na faixa espectral de 400 a além de 900 nm. Com base na evidência experimental, tal característica de emissão se assemelha muito à emissão de uma lâmpada incandescente (simulando a luz solar, ou seja, a luz mais confortável para os olhos humanos) e exibe eficiência muito alta a depender do sistema estudado.

Os REOs sintetizados e comerciais exibiram emissão de luz branca quando expostos a um feixe de onda contínua (CW) de 980 nm. Como mencionado, a natureza deste tipo de emissão de materiais de óxido de metal é atribuída na literatura à emissão térmica (ou emissão de corpo negro) como resultado do relaxamento não-radiativo de múltiplos fônons (MARCHENKO; ISKHAKOVA; STUDENIKIN, 2013; RISEBERG; MOOS, 1968; WANG et al., 2014b; WEBER, 1968).

De acordo com o trabalho relatado por Zheng et al. estudo da emissão térmica de Yb_2O_3 ao aumentar as densidades de potência do laser de excitação, a temperatura das nanopartículas pode aumentar rapidamente da temperatura ambiente até o ponto de fusão de Yb_3O_2 , o que pode ser devido a um processo de amplificação do calor e a absorção da radiação pelas partículas. Portanto, a emissão térmica pode ser gerada em maiores densidades de potência do laser. Em particular, a emitância radiante atinge até 12,4 kW/cm^2 , quando a densidade de potência de laser chega a 8,58 kW/cm^2 (que corresponde a temperatura de corpo de 3538 °C) (ZHENG et al., 2014).

Wang et al. (WANG et al., 2014b) relataram a conversão de energia de fôtons por radiação térmica, utilizando sensibilizadores iônicos em uma rede hospedeira, que absorvem os fôtons infravermelho e transfere para rede por relaxação multifônica. O acúmulo de fônons na rede hospedeira causa a radiação térmica, que segue a Lei de Planck, mostrado na Figura 15.

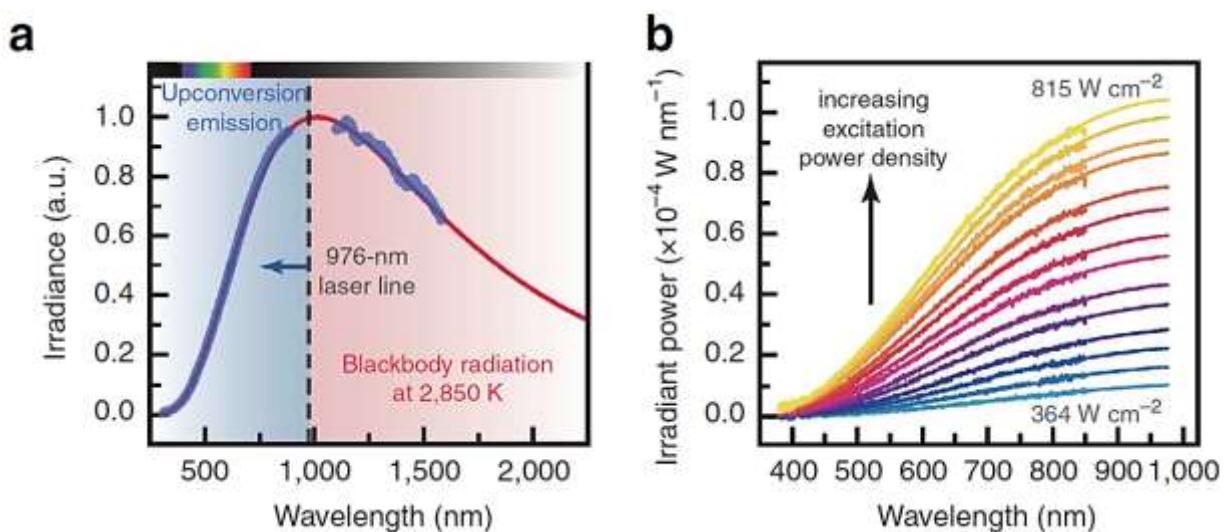
FIGURA 15 - Esquema de conversão de energia por radiação térmica, por meio do relaxamento multifônons (esquerda) e espectro típico de emissão térmica.



Fonte: Adaptado da referência (WANG et al., 2014b).

As temperaturas dos óxidos de lantanídeos em pó, irradiados pelo laser CW 980 nm, são estimadas ajustando os dados de emissão térmica com a distribuição de corpo negro de Planck (COSTA et al., 2012; LIM et al., 2009; ROURA; COSTA, 2002), por exemplo, na figura 16a.

FIGURA 16 - a) Espectro de irradiância (azul) da amostra sob excitação de 976 nm (1,7 W, 800 W cm⁻²). O espectro de irradiância se ajusta bem à fórmula de Planck para temperatura de 2.850 K (vermelho). Em b) as potências irradiantes registradas para diversas densidades de potência de excitação que aumentam gradualmente de 364 para 815 W cm⁻². Cada espectro foi ajustado de acordo com a lei de Planck para obter a temperatura do corpo negro.



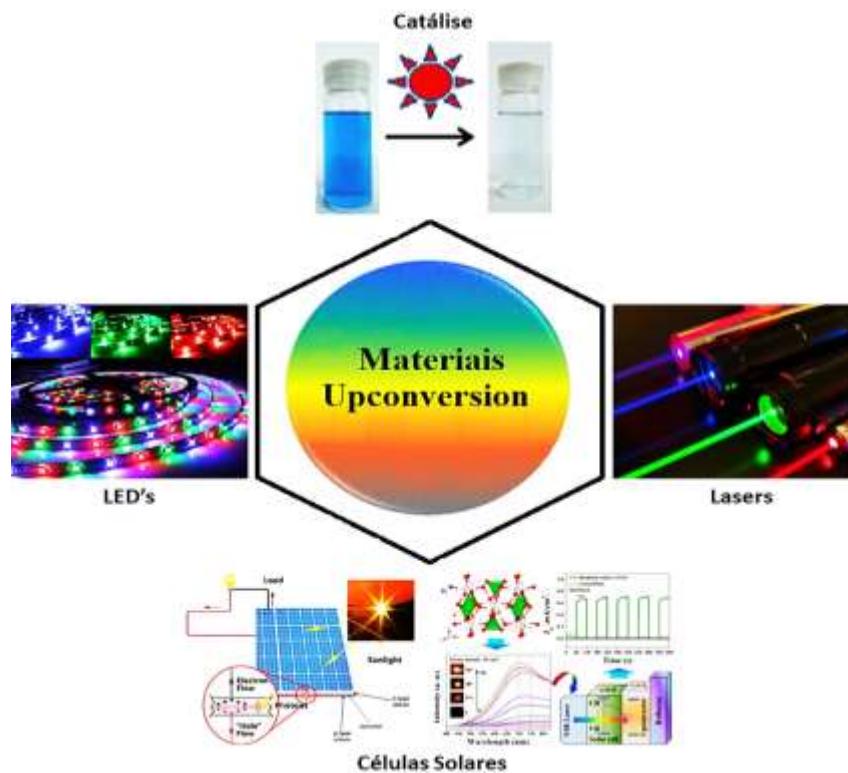
Fonte: (WANG et al., 2014b).

Em resumo, as emissões térmicas intensas podem ser geradas com sucesso em nanopartículas de óxidos por um laser CW de 980 nm com diferentes densidades de potência laser. As temperaturas podem ser estimadas e determinadas pela distribuição espectral de Planck. De fato, não há consenso entre os cientistas sobre seus mecanismos, e isso requer mais investigações. Vale ressaltar que, mesmo na presença do dopante, a emissão de corpos negros fotoinduzida é um processo relacionado à matriz hospedeira.

3 ALGUMAS APLICAÇÕES DOS MATERIAIS UPCONVERSION

Com os avanços tecnológicos e desenvolvimento de novas materiais contendo íons lantanídeos, com propriedade UC, surgiram novas e amplas aplicações, visando potencializar suas propriedades. Dentre elas pode-se destacar algumas como, lasers, marcadores luminescentes, sensores, iluminação, células fotovoltaicas e termofotovoltaicas, com eficiência cada vez melhorada, entre outras. Podemos ver na Figura 17 algumas dessas aplicações.

FIGURA 17 - Algumas aplicações em potencial atualmente encontradas para materiais *upconversion* contendo íons lantanídeos.



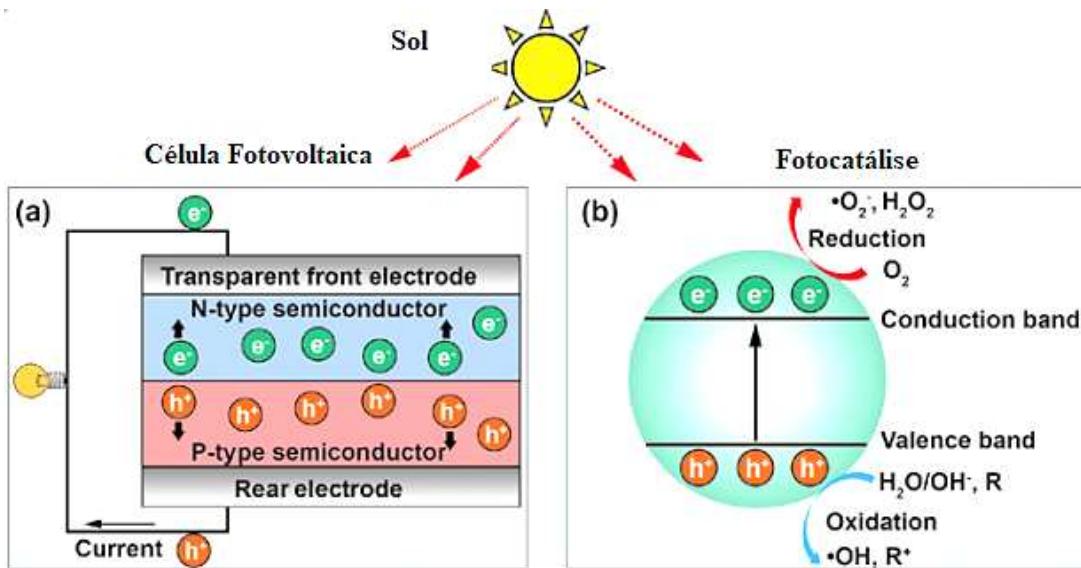
Fonte: Próprio autor.

Os íons Ln^{3+} são usados como dopantes do meio ativo para desenvolvimento de laser, por possuírem bandas de emissão finas e intensa absorção. São diversos os tipos de lasers e dependem da região de emissão para sua aplicação. O laser de estado sólido tem grande destaque devido ao potencial de aplicações médicas operando em 2,0 e 2,8 μm , como por exemplo o laser de Er^{3+} usado para cortes superficiais e precisos e o laser de Ho^{3+} com um poder de penetração muito maior para cortes mais profundos (SATHRAVADA BALAJI et al., 2011). Um laser bastante utilizado na área de estética é o laser de Nd:YAG, usado na remoção de tatuagens, sardas, manchas causadas pelo sol, usando emissão em 1,064 μm . Além disso, pode ser usado a emissão do segundo harmônico do laser de Nd:YAG em 0,532 μm , para remoção de tecidos duros (MONCORGÉ et al., 1997).

Os materiais utilizados como marcadores luminescentes apresentam potencial de aplicação em várias áreas como, sinalização e segurança de documentos, porém os ensaios e marcadores biológicos se destacam. Os nanofósforos *upconversion* cresceram como marcadores mostrando um grande potencial para ensaios de imagem e biodetecção em aplicações *in vitro* e *in vivo*. Os fluoretos de ítrio e sódio dopados e co-dopados com íons Ln^{3+} ($\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$) são comumente utilizados para estudos de imagiologia (ZHAO et al., 2013), dentre outras aplicações.

As aplicações de fotocatálise e célula fotovoltaica são exemplos significativos para o uso da energia solar limpa e sustentável, uma limitação dessas aplicações é a dificuldade de absorver o espectro infravermelho da radiação solar. A busca por materiais com maior eficiência de conversão de energia solar tem aumentado nas últimas décadas, com materiais contendo íons Ln^{3+} . Em diversos trabalhos são discutidos o uso dos íons Ln^{3+} para minimizar as perdas por termalização e por transferência, gerada pela incompatibilidade espectral (RICHARDS, 2006). Além disso o uso dos íons Ln^{3+} ajuda elucidar os princípios físicos fundamentais que governam a conversão de energia pelos materiais de *upconversion*. A Figura 18 traz um esquema ilustrativo dos princípios básicos que ocorre em uma célula fotovoltaica e o processo fotocatalítico.

FIGURA 18 - Ilustração esquemática dos princípios básicos de (a) uma célula solar típica com junção p-n e (b) um processo fotocatalítico típico baseado em um semicondutor.



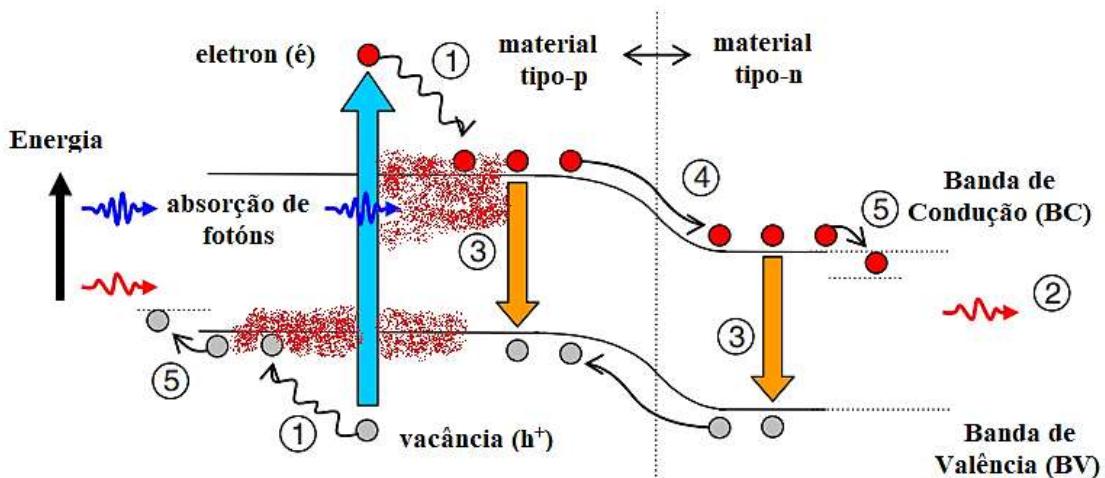
Fonte: Adaptado da referência (YANG et al., 2014).

A adição dos íons Ln^{3+} em algumas matrizes e o processo *upconversion* ajudam na eficiência de conversão de energia, convertendo a radiação infravermelho em visível e assim são transformadas em energia elétrica em células fotovoltaicas. Uma eficiência de conversão de energia de 16% é obtida sob a excitação infravermelha de onda contínua com ZrO_2 sensibilizado com Yb^{3+} . A conversão ascendente de fôtons solares de baixa energia em fôtons de alta energia através de radiação térmica também é demonstrada sob a excitação direta da luz solar concentrada. Além disso, a luz branca convertida em onda contínua de excitação é ilustrativamente transformada em energia elétrica com células solares Si para acionar dispositivos ópticos e elétricos (WANG et al., 2014b).

Na Figura 19 tem-se um esquema no caso de uma célula de junção única, as quais o gap (E_g) do semicondutor é um limitante para sua eficiência de conversão. Os principais mecanismos de perda ou baixa eficiência das células solares são, a termalização (aquecimento) da rede e a transparência para os fôtons de *sub-band gap* (a radiação infravermelha por exemplo) (RICHARDS, 2006). No caso de termalização da rede um fôton de alta energia cria um par elétron-buraco (e-h), e rapidamente perde energia em excesso do intervalo de banda e a energia extra é perdida em forma de calor no dispositivo, processo 1 no esquema do diagrama de bandas de junção p-n na

Figura 19. A transparência dos semicondutores para fótons de gap de sub-bandas é vista no processo 2 da Figura 19, que pode ser evitado com a utilização de materiais com absorção na faixa de transparência, como os materiais *upconversion*. Outro efeito de perda é a recombinação de pares e-h, mantendo o tempo de vida dos portadores minoritários elevados minimiza esse efeito.

FIGURA 19 - Esquema ilustrativo do processo de perda em uma célula solar de junção única p-n.



Fonte: Adaptado da referência (RICHARDS, 2006).

Os materiais *upconversion* contendo íons Ln^{3+} demonstram grande potencial para aplicações em células solares, devido as suas características de conversão de energia infravermelho para o visível e energia elétrica, que são resultantes da natureza dos íons Ln^{3+} .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta sessão, serão apresentados os materiais de partida utilizados na preparação das amostras desenvolvidas ao longo desse trabalho, assim como detalhes da síntese e preparação dos dióxidos PrO_2 , TbO_2 , os luminóforos mistos e as esferas Janus. Em seguida será feita uma breve descrição das técnicas empregadas nas investigações dos materiais. Este trabalho aborda a obtenção de dióxidos PrO_2 e TbO_2 em escala nanométricas pelo método Pechini (precursores poliméricos), e pós de luminóforos mistos pelo método hidrotérmico, seguido de tratamento térmico.

Na preparação dos materiais, foram utilizados os reagentes e solventes com grau analítico de pureza e foram utilizadas sem nenhum tratamento prévio. Na Tabela 3 encontra-se a relação dos reagentes utilizados e sua procedência.

TABELA 3 - Reagentes e solventes utilizados nas sínteses neste trabalho.

Reagentes	Fórmula Molecular	Procedência
Água Deionizada	H ₂ O	-
Ácido Fluorídrico	HF	Sigma Aldrich
Ácido Nítrico	HNO ₃	Sigma Aldrich
Octilamina	C ₈ H ₁₉ N	Alfa Aesar
1,4-Butanodiol	C ₄ H ₁₀ O ₂	Sigma Aldrich
Etileno Glicol	C ₂ H ₄ (OH) ₂	Kinetic LTDA
Ácido Fosforoso	H ₃ PO ₃	Alfa Aesar
Lactato de Zinco	Zn[C ₃ H ₅ O ₃] ₂ .H ₂ O	Sigma Aldrich
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	Vetec
Óxido de Gálio	Ga ₂ O ₃	Alfa Aesar
Óxido de Praseodímo	Pr ₆ O ₁₁	Sigma Aldrich
Óxido de Térbio	Tb ₄ O ₇	Sigma Aldrich
Óxido de Itérbio	Yb ₂ O ₃	Alfa Aesar
Óxido de Túlio	Tm ₂ O ₃	Alfa Aesar
Óxido de Hólmlia	Ho ₂ O ₃	Alfa Aesar
Óxido de Érbio	Er ₂ O ₃	Alfa Aesar

Fonte: Próprio autor.

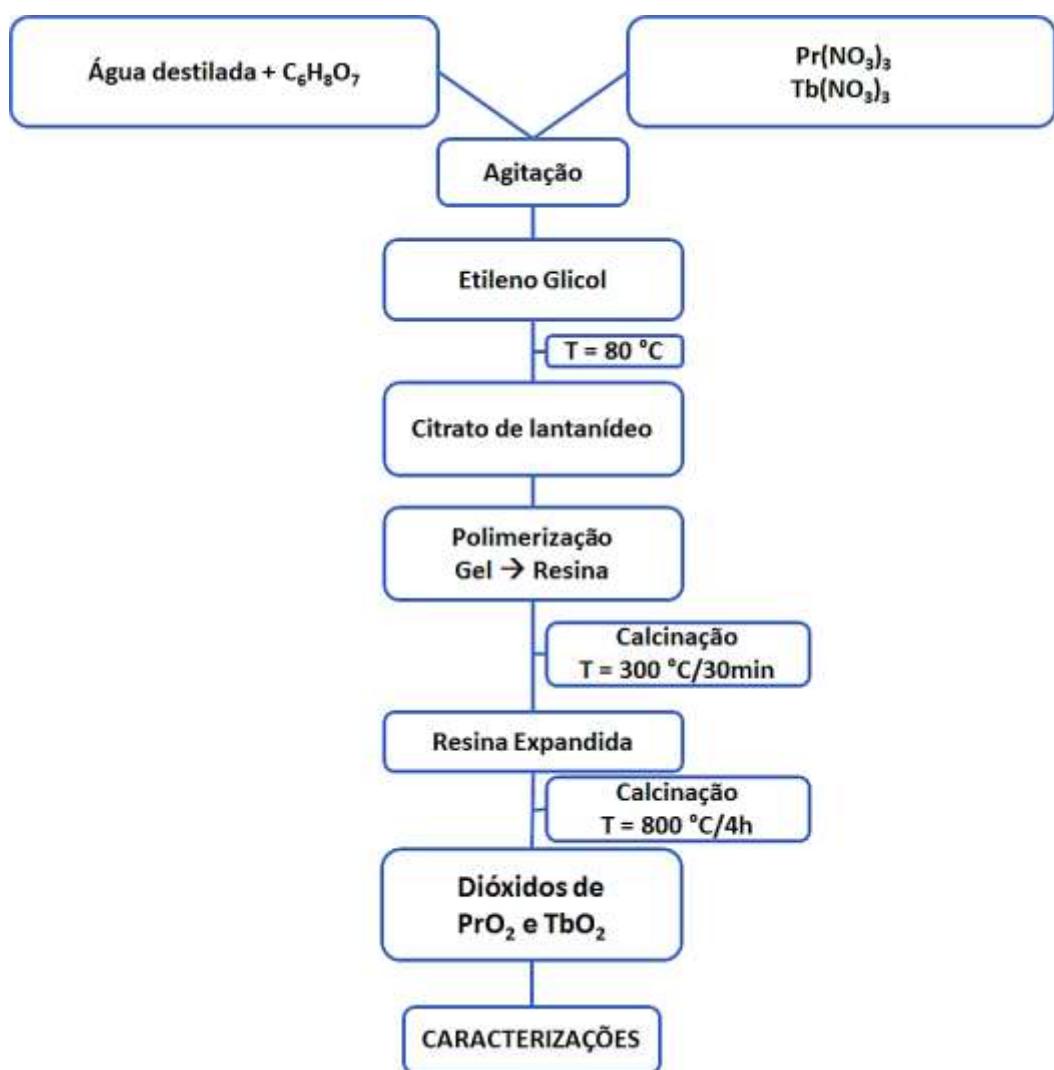
4.1 Síntese dos Dióxidos de PrO₂ e TbO₂

Os precursores de lantanídeos na obtenção das nanopartículas de PrO₂ e TbO₂, utilizados foram os nitratos lantanídeos preparados a partir dos óxidos Pr₆O₁₁ e Tb₄O₇. Os sais de lantanídeos foram obtidos pela reação com ácido nítrico (PA), peróxido de hidrogênio e água destilada e seus respectivos óxidos.

Inicialmente as nanopartículas de REOs foram preparadas de acordo com o método de Pechini, (CUSHING; KOLESNICHENKO; CONNOR, 2004) pela dissolução de nitratos de lantanídeos (0,5 mmol) e ácido cítrico (1,5 mmol) na proporção de 3:1 em mol, com relação ácido cítrico/cátions metálicos, em 10 mL de água ultrapura, sob

agitação magnética. Em seguida, foram adicionados 0,9 mmol de monoetilenoglicol em uma razão de aproximadamente 40/60 (% m/m) em relação ao ácido cítrico e, após homogeneização, a solução foi aquecida (80 °C) a fim de promover a polimerização do citrato pela reação de poliesterificação, mantendo-se sob agitação até se obter um material gelatinoso. Na Figura 20 é apresentado o fluxograma para preparação dos dióxidos de lantanídeos.

FIGURA 20 - Fluxograma da síntese dos dióxidos PrO_2 e TbO_2 .



Fonte: Próprio autor.

No final da reação, um gel (resina polimérica) de cor amarela foi formado. O gel foi então colocado em um forno mufla para calcinação, primeiro a uma temperatura de 300 °C por 30min, para eliminação de uma parte do material orgânico. Nesta etapa,

o polímero é decomposto dando origem a uma resina expandida denominada precursor, que se assemelha a um material esponjoso de coloração escura. Para que os óxidos desejados fossem obtidos a resina expandida foi retirada do bêquer e desagregada com o auxílio de um almofariz e pistilo formando um pó precursor que foi calcinado a 800 °C por 4h. Essa condição de calcinação (800 °C por 4h) para obtenção dos óxidos foi determinada com análise térmica do pó da resina expandida. Posteriormente, foi realizada a caracterização quanto às fases cristalinas formadas por difração de raios X (DRX). As amostras foram preparadas no Laboratório de Terras Raras (BSTR-Giba) da Universidade Federal de Pernambuco.

4.2 Síntese dos Luminóforos Mistos

A obtenção dos luminóforos mistos luminescentes, está dividida em duas etapas distintas: primeiro a síntese dos luminóforos mistos inorgânicos, em seguida a obtenção das esferas com características Janus, e sua posterior caracterização. A escolha da composição, da concentração de dopantes e as condições de processamento foram realizadas levando-se em consideração as propriedades dos materiais. Para preparação dos luminóforos mistos foi utilizado o método de síntese hidrotérmico. Este método basicamente compõe-se da combinação de seus reagentes postos em quantidades estequiométricas, em meio aquoso, sobre temperatura controlada e pressão alto gerada.

Inicialmente foram preparados materiais com base na família de compostos de zincofosfato de gálio, que são cristais inorgânicos porosos, conhecidos como NTHU-13, com poros de 1,5 nm de diâmetro. A intenção da proposta inicial foi a adição de íons Ln^{3+} em mol, para obtenção de cristais com propriedades *upconversion* codopados, com 9% Yb^{3+} (sensibilizador) e 1% Tm^{3+} , 1% Ho^{3+} e 1% Er^{3+} (emissores/ativadores), utilizando o método hidrotérmico, como descrito por *Lin et al.*, (LIN et al., 2013).

Após obtidos valores específicos de massa de cada precursor, estes são pesados e em seguida misturados em um reator de *teflon* de 25 mL, com 7 mL de água deionizada sob agitação constante. Os cálculos para as porcentagens de adição de íons Ln^{3+} (Yb, Tm, Ho e Er) foram feitos com base no trabalho descrito por Lin et al. (LIN et al., 2013), tomando como íon base o íon Ga^{3+} (0,5 mmol). As amostras

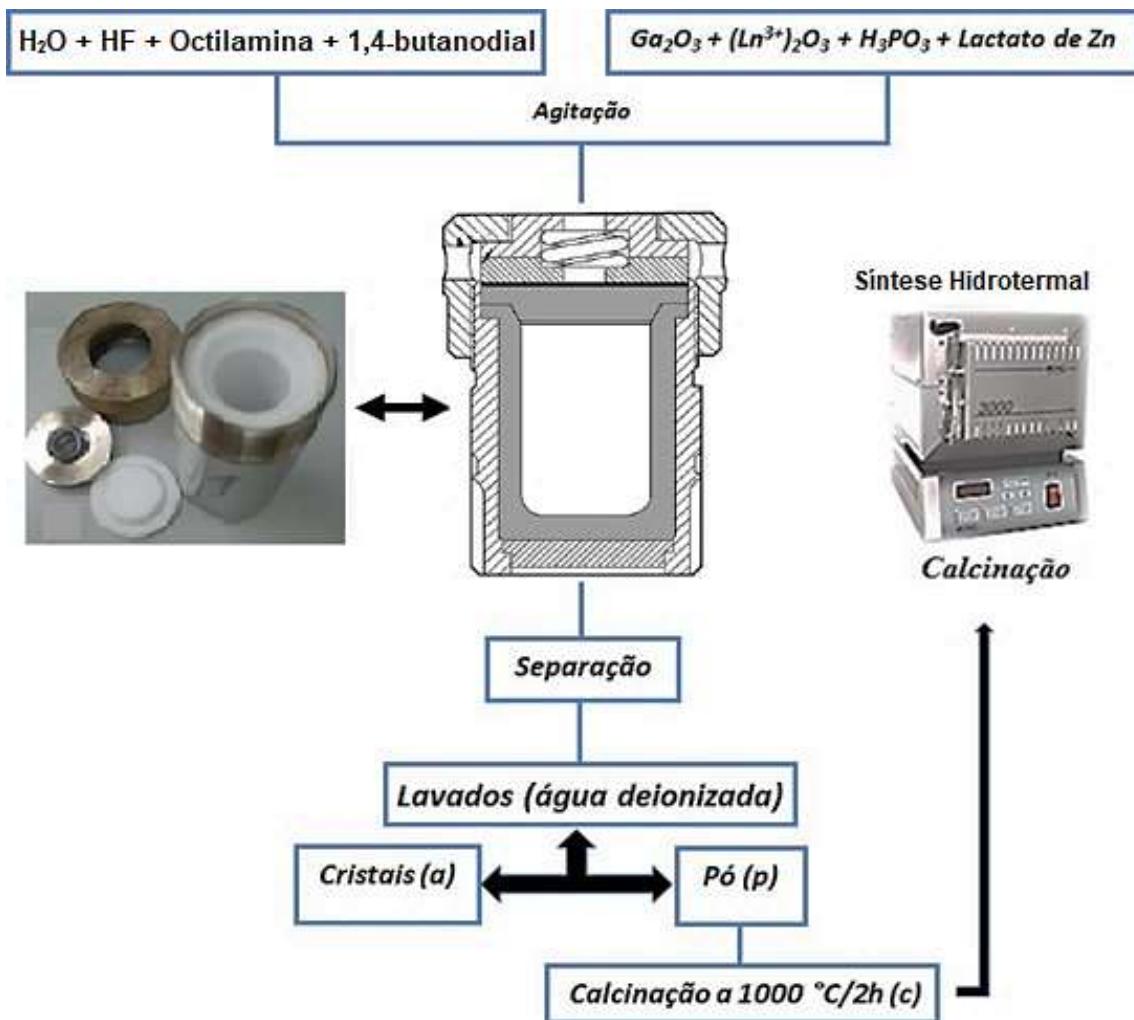
foram preparadas no Laboratório de Terras Raras (BSTR-Giba) da Universidade Federal de Pernambuco.

A preparação dos materiais foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a síntese hidrotérmica, onde foi feita a mistura dos precursores metálicos, utilizando um recipiente de *teflon* (25 mL) com 7 mL de água deionizada e adicionado as quantidades estequiométricamente pesadas de lactato de zinco monohidratado (130,8 mg, 0,5 mmol), Ga_2O_3 (93,7 mg, (0,5 – x) mmol), $(\text{Ln}^{3+})_2\text{O}_3$ (x mmol), octilamina (0,331 mL, 2 mmol), H_3PO_3 (246 mg, 3 mmol) e adição cuidadosa de HF (0,1 mL, 2,25 mmol), mantidos sob agitação constante com o auxílio de um agitador magnético por 10 min. Em seguida o recipiente de *teflon* foi transferido para um autoclave (reator) de inox, fechado e levado para a estufa à temperatura de 160 °C por 48 horas, para obtenção dos micro cristais inorgânicos e o pó precursor de cor cinza clara. As amostras foram nomeadas (*ZGP_p*) para o pó como sintetizado e (*ZGP_a*) para os cristais sem íons lantanídeos, respectivamente.

Na segunda etapa, ao término da síntese hidrotermal o reator foi aberto, foram obtidos cristais em formato de “agulhas” em meio a solução e um pó. Em seguida foi feita a separação dos cristais inorgânicos do pó restante e feito várias lavagens com água deionizada. Foram lavados tanto os cristais quanto o pó obtido. Foi realizado um teste preliminar nos cristais e estes não apresentaram emissão *upconversion* dos íons Ln^{3+} . Portanto, decidiu-se investigar o pó hidrotérmico obtido a 160 °C/48h. O pó que em princípio seria descartado, foi seco em estufa a aproximadamente 70 °C e submetido a um tratamento térmico em 1000 °C durante 2h em atmosfera de ar sintético com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. O tratamento térmico teve como objetivo, eliminar as impurezas de carbono, formar e ordenar a fase cristalina no material. Ao término do tratamento foi obtido um pó branco que foi armazenado para posteriores caracterizações. Todas as co-dopagens com os íons Ln^{3+} foram realizadas seguindo o mesmo procedimento descrito a cima.

A Figura 21 mostra o fluxograma do esquema representativo do procedimento experimental para obtenção dos cristais e do pó precursor inorgânico, dopados com íons Ln^{3+} pelo método hidrotermal, indicando passo a passo a obtenção dos cristais, do pó como sintetizado e o pó calcinado. As amostras receberam a denominação das letras **(a)** agulhas (cristais), **(p)** pó hidrotérmico e **(c)** pó calcinado, indicando cada composto respectivamente.

FIGURA 21 - Fluxograma do esquema representativo do processo de obtenção dos fósforos mistos.



Fonte: Próprio autor.

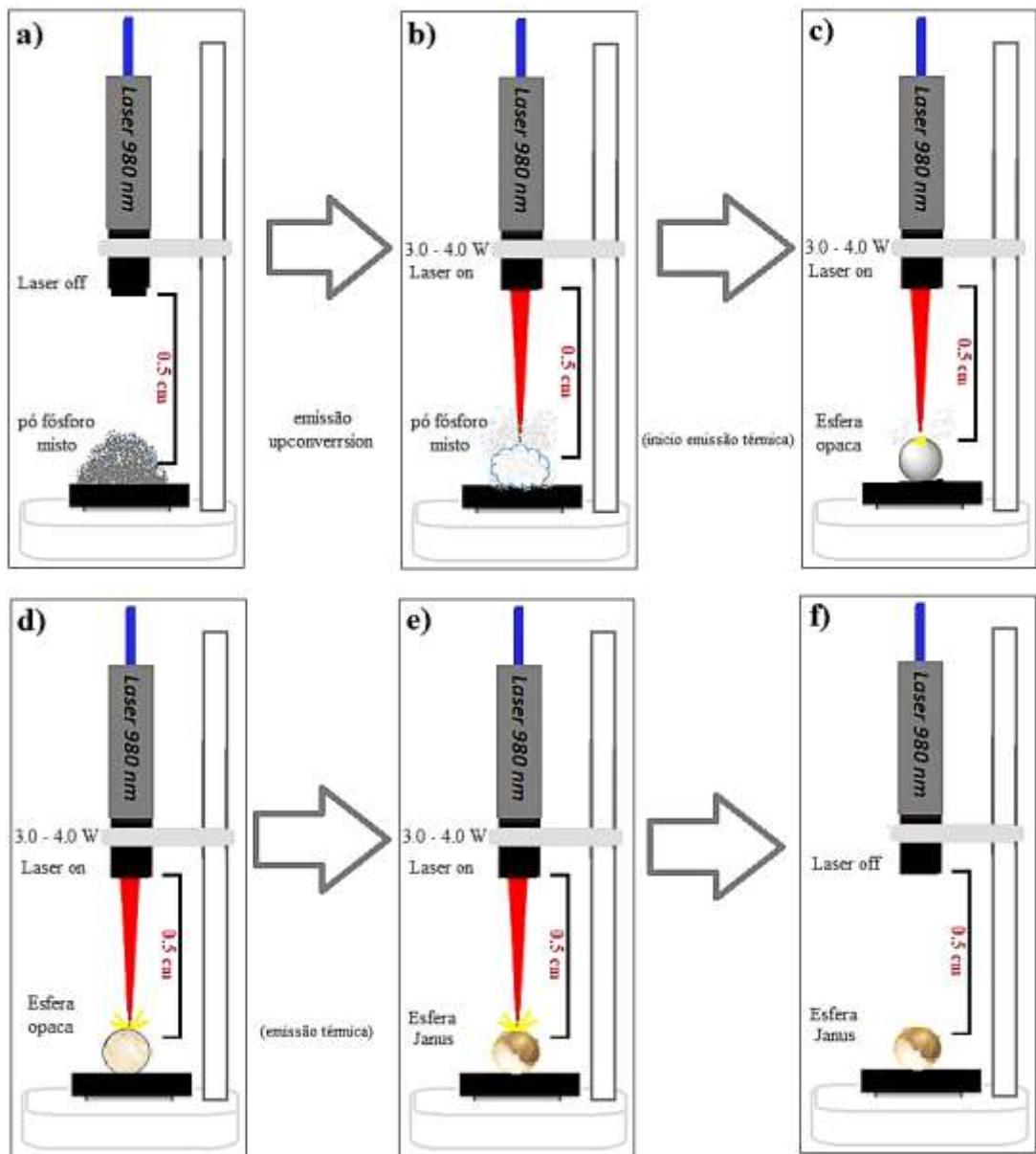
4.3 Obtenção das Esferas Vítreas com Características Janus

As esferas foram obtidas a partir do pó dos luminóforos mistos por irradiação (sinterização) com laser contínuo 980 nm em diferentes potências 3,0, 3,5, 4,0 e 4,5 W.

Incialmente a fibra óptica do laser é fixada a uma distância de 0,5 cm da ponta da fibra até a superfície da amostra, a qual é colocada em uma placa ou um *stanb* de metal, e logo após foi irradiada com laser (Figura 22a e 22b). As amostras dos luminóforos mistos (Yb9%Tm1%, Yb9%Ho1% e Yb9%Er1%) foram submetidas à exposição a laser em potências de 3,0, 3,5, 4,0 e 4,5 W. Dependendo da amostra, do tempo de exposição e da distância da fibra até a amostra, os pós podem formar

esferas opacas (toda branca), esferas Janus (metade opaca e outro transparente) e esferas transparentes, como ilustrado no esquema da Figura 22 (c-f).

FIGURA 22 - Esquema de obtenção das esferas com características Janus.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos para as esferas demonstraram a possibilidade de utilizar o método de irradiação a laser para obtenção de microesferas a partir dos luminóforos mistos contendo íons Ln^{3+} , com tamanho e formato regulares controlados.

4.4 Técnicas de Caracterização

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Dentre as técnicas de análise térmica existentes a análise termogravimétrica (TG) foi a empregada no estudo das propriedades térmicas dos materiais. As medidas TG refere-se à determinação da variação da massa da amostra em função da temperatura e/ou do tempo.

As curvas termogravimétricas (TG) para avaliação da estabilidade térmica foram obtidas em um equipamento com uma termobalança modelo TGA-60/60H da *Shimadzu*, utilizando um cadrinho de platina, sob condição atmosférica e fluxo de 50 mL/min de ar sintético, na faixa de 30 °C a 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As medidas foram realizadas no Laboratório de Terras Raras (BSTR-Giba) do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

4.4.2 Difração de Raios-X pelo Método do pó (DRX)

Com a finalidade de avaliar a cristalinidade e reconhecer as fases cristalinas dos pós, utilizou-se a técnica de difração de raios-X do pó (DRX) em um Difratômetro de Raios-X da *Bruker D8 Advance*, operando com radiação CuK α (40 kV, 40 mA), equipado com um detector *LynxEye*. O padrão de difração foi coletado com passo angular de 0,01°, tempo de aquisição de 1 segundo e janela angular (2θ) no intervalo de 10 a 70°. As fases foram indexadas através das fichas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee on Power Diffraction Standards*) com a ajuda do software *Mach*. As medidas de DRX foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste-PE (CETENE).

4.4.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)

O FT-IR é uma das poucas técnicas que fornece informação a respeito de ligações químicas em um material, pois sempre que átomos ligantes vibram, absorvem energia no infravermelho (IR). Os espectros IR foram obtidos em um espectrofotômetro com transformada de *Fourrier* da *Perkin Elmer*, modelo *Spectrum 400*, nº de série 82287, na região entre 4000 e 500 cm $^{-1}$. As medidas foram obtidas com configuração por Refletância Total Atenuada (ATR), que não necessita preparo

específico da amostra. Foi utilizado uma configuração com resolução espectral de 2 cm⁻¹ com média de 60 scans. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Dispersão de Luz Dinâmica (DLS)

A morfologia das amostras obtidas foi avaliada qualitativamente via microscópio eletrônico de varredura (MEV), TESCAN – MIRA 3, com aceleração de 10 kV. As amostras foram depositadas em porta amostra de cobre sobre fita de carbono e metalizadas com camada de ouro com espessura de mais ou menos 10 nm. Após metalização as amostras foram mantidas em um dessecador até análise. A análise dinâmica da dispersão de luz (DLS) foi realizada a partir de uma suspensão etanólica de REOs num equipamento NanoBrook Omni. As imagens de MEV foram obtidas no microscópio eletrônico do Lab. CHICO, alocado no laboratório BSTR-LUMI do Departamento de Química Fundamental – UFPE. As medidas de DLS foram realizadas no Lab. CHICO.

4.4.5 Espectroscopia de Absorção na Região Ultra Violeta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de reflectância difusa, na temperatura ambiente, foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Visível do modelo UV-2600 da *Shimadzu, Co., Japan*, operando na faixa de 1400 a 180 nm, com lâmpadas de deutério (D₂) e Halogênio Tungstênio (WI). O software UVProbe 2.5 foi utilizado para fornecer os comandos operacionais do equipamento e projeções dos resultados. As medidas, foram realizadas em amostras na forma de pó utilizando uma esfera integradora ISR-2600 Plus, como acessório e BaSO₄ como referência. Com este acessório foi possível fazer refletância das amostras utilizando dois detectores. A conversão dos dados em absorbância foi realizada através da função Kubelka-Munk, como segue, (BAI; LIU; SUN, 2012),

$$\alpha = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

em que, $F(R)$ é a função Kubelka-Munk, α é o coeficiente de absorção e R é a reflectância. As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros Não-Convencionais (PNC) no Departamento de Física (DF) da UFPE.

4.4.6 Espectroscopia Fotoluminescência

As propriedades de fotoluminescência foram realizadas em espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3 com duplo monocromador na posição de emissão UV-VIS (visível/ ultravioleta), e uma fotomultiplicadora *Hamamatsu R928P*. A excitação foi realizada acoplando um laser de diodo contínuo de 980 nm da DMC LTDA, operando na faixa de 0,5 – 4,5 W. A fibra óptica utilizada foi uma fibra UV/SR da *Ocean Optics*, com diâmetro de núcleo de 600 μm e comprimento de 1 m. Todos os espectros de emissão foram corrigidos por espectros de correção típicos fornecidos pelo fabricante. O feixe de bombeamento foi focalizado na amostra com uma distância de aproximadamente 1 cm (ponta da fibra – amostra). Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Terras Raras (BSTR-LUMI) do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

A obtenção dos dados e a sua análise são feitas com o auxílio do *software Origin*, a intensidade de emissão da amostra em função do comprimento de onda. Seguindo este procedimento, foram obtidos os espectros de emissão *upconversion* de todas as amostras (YbTm, YbHo e YbEr) variando a potência de excitação do laser.

4.4.7 Medidas de Temperatura com a Câmera Térmica

A temperatura das amostras durante a excitação do laser IR foi registrada com uma câmera termográfica IR (FLIR T450sc). Esta câmera é equipada com um detector de microbolômetro Vanadioum Oxide (VoX) não resfriado que produz imagens térmicas de 320 x 240 pixels. Sensibilidade térmica de < 0,03 °C (30 mK). Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente.

5 EMISSÃO TÉRMICA FOTOINDUZIDA POR LAZER (980 nm), COM EMISSÃO DE LUZ BRILHANTE A PARTIR DE PrO_2 E TbO_2

Recentemente, a emissão de luz branca brilhante fotoinduzida surgiu como uma forma potencial de aumentar a eficiência de muitas tecnologias de conversão de energia solar (SAKR; ZHOU; BERMEL, 2014; WANG et al., 2014a; YE et al., 2017). Por exemplo, para explorar eficientemente uma ampla faixa do espectro solar, emissores que absorvem e convertem calor foram usados para converter a porção infravermelha do espectro solar em emissão térmica sintonizada para energias diretamente acima da banda fotovoltaica (REPHAELI; FAN, 2009; SAKR; ZHOU; BERMEL, 2014; WÜRFEL, 2003).

Nestes dispositivos, a luz solar concentrada é convertida em calor em um absorvedor, a temperatura do absorvente aumenta, o calor é conduzido ao emissor e o emissor quente irradia para a célula fotovoltaica, onde a radiação é finalmente aproveitada para excitar os portadores de carga e gerar energia elétrica (LENERT et al., 2014). Idealmente, a temperatura do emissor deve ser alta o suficiente para que o comprimento de onda no máximo de emissão coincida com o *band gap* da célula fotovoltaica.

Wang et al. relatam um dispositivo termofotovoltaico solar plano e compacto, que integra um absorvedor de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e um emissor de cristal fotônico Si/SiO_2 unidimensional no mesmo substrato (LENERT et al., 2014). Este dispositivo eleva a eficiências experimentais de 3,2%. Em outra pesquisa, Wang et al. melhorou o desempenho do dispositivo através da supressão de 80% dos fôtons não conversíveis ao emparelhar um emissor seletivo de cristal fotônico unidimensional com um filtro óptico de interferência de plasma em *tandem*. Este dispositivo alcança uma taxa de conversão de energia solar para elétrica de 6,8%, superando apenas o desempenho da célula fotovoltaica (BIERMAN et al., 2016).

Uma grande classe de materiais demonstra uma emissão de luz visível sob a excitação contínua do laser IR. Entre estes estão os óxidos de metais de transição e de lantanídeos (LI et al., 2014b; MIAO et al., 2013; QIN et al., 2011; RUNOWSKI et al., 2018; SOARES et al., 2015b; TABANLI; ERYUREK; DI BARTOLO, 2017; WU et al., 2018), os nanotubos de carbono (LIM et al., 2009), o grafeno (STREK et al., 2017), vanadatos de terras raras (CHEN et al., 2016; ZHU et al., 2012) fosfatos

(KHRUSHCHALINA et al., 2016; MARCINIĄK et al., 2014), silicatos (CINKAYA et al., 2017), complexos de lantanídeos (YE et al., 2017) e nanocerâmicas à base de lantanídeos (STREK et al., 2013).

Alguns mecanismos foram propostos para explicar a emissão de luz branca fotoinduzida. Destes, alguns, como avalanche de fótons, (CHEN et al., 2016; MARCINIĄK et al., 2014) avalanche térmica, (WANG et al., 2009) biestabilidade óptica dispersiva, (JOSHI; SHARABY; HASSAN, 2016; REDMOND; RAND; OLIVEIRA, 2004) recombinação de elétrons-buraco, (MIAO et al., 2013) emissões de defeitos de oxigênio (ZHU et al., 2012) e radiação de corpo negro, (CHEN et al., 2016; REDMOND et al., 2004; WANG et al., 2014a) foram relatados anteriormente. De fato, não há consenso entre os cientistas sobre seus mecanismos, e isso requer mais investigações. Vale ressaltar que, mesmo na presença do dopante, a emissão de corpos negros fotoinduzida é um processo relacionado à matriz hospedeira. Aqui, propomos que a emissão de luz brilhante fotoinduzida se origina da emissão de radiação de corpo negro assistida por fônon.

Wang et al. relataram que amostras com pontos de fusão mais altos e condutividades térmicas mais baixas podem trabalhar em temperaturas mais altas do corpo negro e dissipar menos calor por condução térmica (WANG et al., 2014a). Como resultado, o material pode alcançar maiores eficiências de emissão de corpos negros. Além disso, a redução no tamanho das partículas pode aumentar consideravelmente o aquecimento (CESARIA; COLLINS; DI BARTOLO, 2016; ROURA et al., 1998).

Os sistemas emissores de corpos negros fotoinduzidos mais amplamente estudados são materiais isolantes de óxido dopados e não dopados, que são quase sempre nanopós. Tipicamente, os óxidos metálicos não dopados precisam de alta densidade de potência para exibir a emissão de corpos negros e frequentemente ocorre a sua fusão (CESARIA; COLLINS; DI BARTOLO, 2016; MARCHENKO; ISKHAKOVA; STUDENIKIN, 2013; WANG; TANNER, 2010). Diferentemente de outros óxidos metálicos, o Yb_2O_3 possui um estado eletrônico no qual o gap de energia corresponde à energia da excitação do laser e melhora a absorção da excitação da luz (QIN et al., 2011).

Embora exista relatos de óxidos metálicos não dopados para gerar emissão de luz brilhante, os óxidos metálicos dopados com lantanídeos são mais eficientes. Os íons dopantes desempenham um papel fundamental na geração de emissão de corpo

negro fotoinduzida em materiais óxidos, usando os possíveis processos de transferência de energia dos níveis de energia dos íons terras raras para o hospedeiro (BILIR; ERYÜREK, 2016). Entre os íons terras raras trivalentes, o Yb^{3+} é comumente utilizado como dopante (sensibilizador em uma rede hospedeira), é relatado principalmente devido à sua alta absorção na faixa do NIR ($^2\text{F}_{7/2} \leftarrow ^2\text{F}_{5/2}$; 980 nm) (QIN et al., 2011). Por outro lado, a absorção do Yb^{3+} próxima de 980 nm restringe a aplicação dos materiais à base de Yb a este comprimento de onda de excitação. Portanto, o desenvolvimento de absorvedores com ampla absorção espectral na faixa do NIR ainda é necessário.

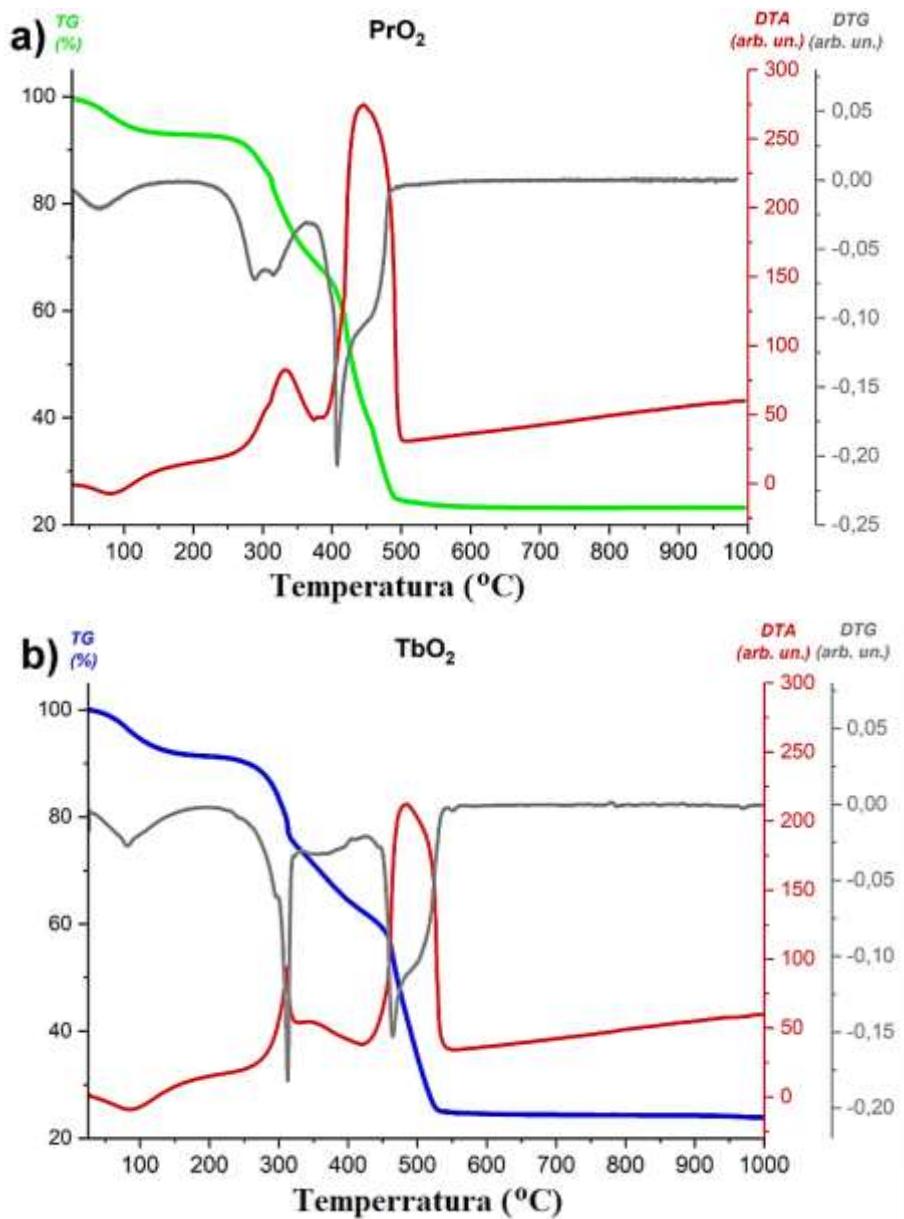
Aqui, obtemos pela primeira vez o *gap* experimental direto e indireto baseado em refletância, e a emissão térmica dos dióxidos de lantanídeos sintetizados TbO_2 e PrO_2 , bem como os comerciais Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 .

5.1 Resultados e Discussão

5.1.1 Caracterização Estrutural e Morfológica

Inicialmente, os pós precursores foram investigados por análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) para determinação da temperatura de tratamento térmico e obtenção dos óxidos. A Figura 23 (a e b) apresenta as curvas de TG, DTG (termogravimetria derivada, ou primeira derivada da TG) e DTA para os pós precursores obtidos no primeiro tratamento térmico em 300 °C por 30 min. Observa-se que a curva TG apresenta três eventos bem definidos de perda de massa, evidenciados pela DTG e DTA. O primeiro evento, pouco pronunciado que ocorre entre 30 e 190 °C, totalizando em torno de 6,82% (Fig. 23a) e 8,37% (Fig. 23b) respectivamente, correspondem à perda de moléculas de água adsorvidas na superfície, que pode ser visto na DTA, como sinal de transformação endotérmica (curva para baixo). Os dois últimos eventos de perda de massa entre (250 – 750 °C) que equivalem 69,8% (Fig. 23a) e 66,9% (Fig. 23b), correspondem à decomposição da parte orgânica, resultante de compostos intermediários formados, resultando, nos óxidos de PrO_2 e TbO_2 . As curvas de DTA nesta etapa apresentam sinais para cima, positivo, indicando transformações exotérmicas.

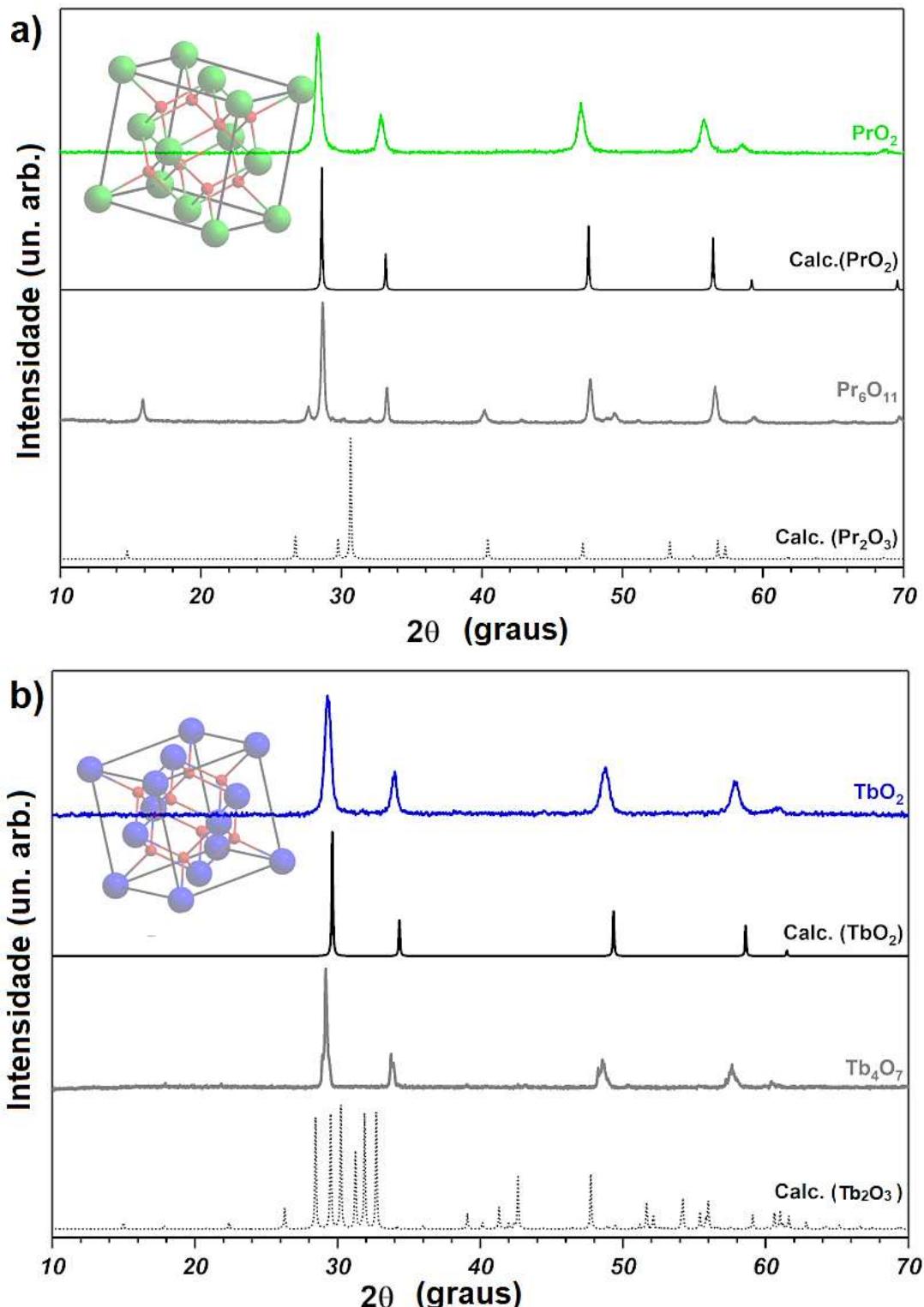
FIGURA 23 - Análise de TG (linha azul), DTA (linha vermelha) e DTG (linha cinza) dos precursores de PrO_2 (a) e TbO_2 (b) tratados a 300 °C.



Fonte: Próprio autor.

As nanopartículas dos óxidos binários TbO_2 e PrO_2 foram sintetizadas com sucesso pelo método de Pechini e confirmadas por difração de raios - X de pó (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 24 mostra os padrões experimentais de DRX para o PrO_2 e TbO_2 sintetizados, Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 comerciais, e o padrão simulado correspondente para PrO_2 , TbO_2 , Pr_2O_3 e Tb_2O_3 .

FIGURA 24 - Padrões experimentais de XRD dos óxidos (a) PrO_2 e (b) TbO_2 sintetizados e comerciais (Pr_6O_{11} e Tb_4O_7) e padrão calculado para PrO_2 (JCPDS-15-37779), Pr_2O_3 (JCPDS-10-10280), TbO_2 (JCPDS-90- 09045) e Tb_2O_3 (JCPDS-15-37837).

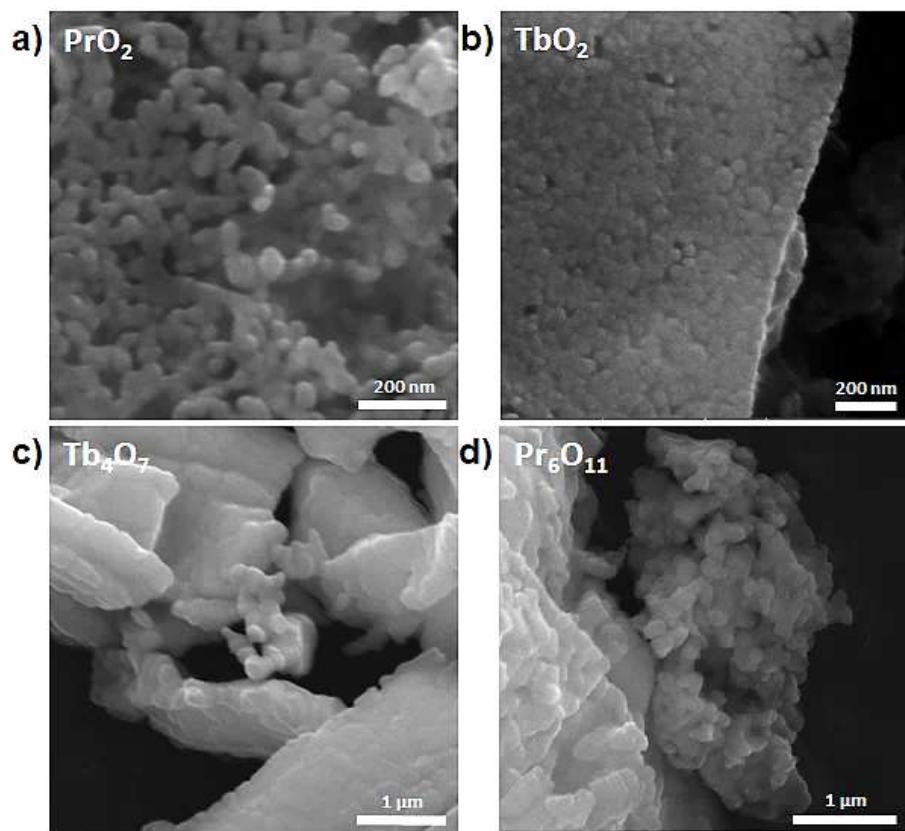


Fonte: Próprio autor.

Em contraste com o que foi observado para REOs comerciais, os dióxidos sintetizados mostram uma fase cristalina única na qual os padrões exibidos estão de acordo com calculado para a estrutura de fluoreto de cálcio cúbico (CaF_2) (grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, n° 225) (SHANNON, 1976). Além disso, observa-se o alargamento dos picos de difração em comparação com os padrões calculados, que está correlacionado com o pequeno tamanho do cristalito, estimado pela equação de Debye-Scherrer, (SCHERRER, 1912; SMILGIES, 2009), com tamanhos de 13 nm e 17 nm para PrO_2 e TbO_2 sintetizados, respectivamente. Os óxidos comerciais, Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 , apresentam tamanhos de cristalito de 28 e 31 nm, respectivamente.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura na Figura 25 exibem nanopartículas com diâmetros médios em torno de 60 e 80 nm para os óxidos PrO_2 e TbO_2 (Fig. 25a e 25b) respectivamente, indicando que cada partícula é um aglomerado composto de cristalitos menores, estimados pela equação de Debye-Scherrer. As micrografias dos REOs comerciais (Fig. 25c e 25d) mostram partículas de tamanhos aleatórios bastante aglomerados.

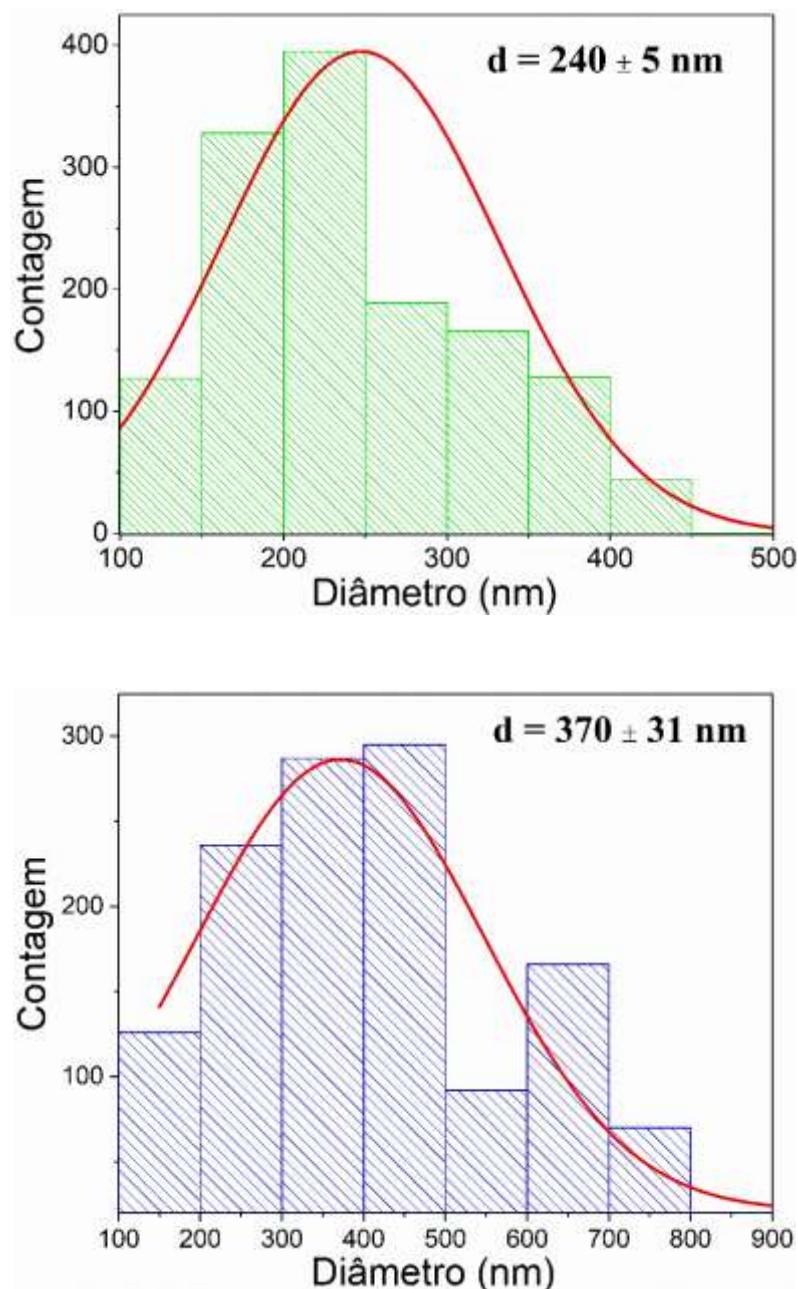
FIGURA 25 - Micrografias de MEV dos REOs sintetizados, a) PrO_2 , b) TbO_2 e comerciais, c) Tb_4O_7 e d) Pr_6O_{11} .



Fonte: Próprio autor.

Além disso, foram analisadas a distribuição de tamanho por DLS obtendo-se valores de 240 ± 5 nm para o PrO_2 e 370 ± 31 nm para o TbO_2 , indicando que as nanopartículas se agregam facilmente em uma suspensão etanólica, Figura 26a e 26b, respectivamente.

FIGURA 26 - Distribuição de tamanho DLS da suspensão etanólica de REO's sintetizados.

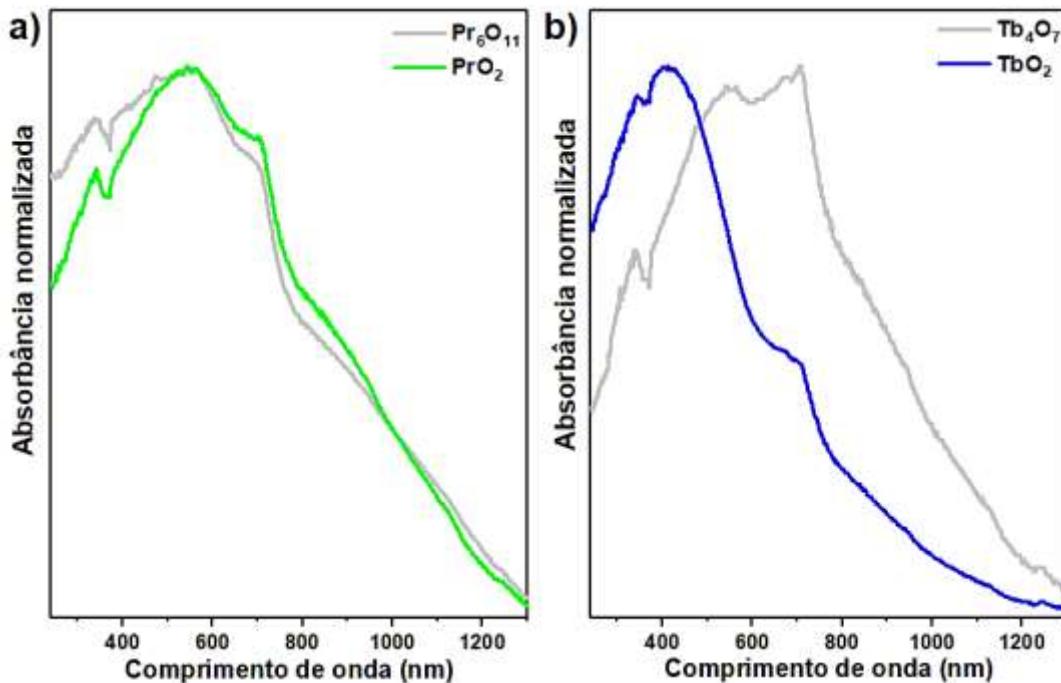


Fonte: Próprio autor.

5.1.2 Propriedades Ópticas

Os espectros de absorção no ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-vis-NIR) dos óxidos sintetizados (PrO_2 e TbO_2) e comercial (Pr_6O_{11} e Tb_4O_7), REOs (Fig. 27) são bastante semelhantes, exibindo alta absorção em uma ampla faixa espectral. Os perfis dos espectros de absorção do óxido de praseodímio comercial e sintetizado são análogos. Por sua vez, o óxido de térbio mostra mudanças significativas no perfil espectral, principalmente no comprimento de onda da absorbância máxima (desvio para o vermelho). Este comportamento foi atribuído à presença de uma quantidade maior de óxido de lantanídeo trivalente (Ln_2O_3), no óxido de térbio comercial do que no óxido de praseodímio comercial, como pode ser inferido através dos dados de raios - X (ver Fig. 24).

FIGURA 27 - Espectros de absorção a) PrO_2 e Pr_6O_{11} e b) TbO_2 e Tb_4O_7 .



Fonte: Próprio autor.

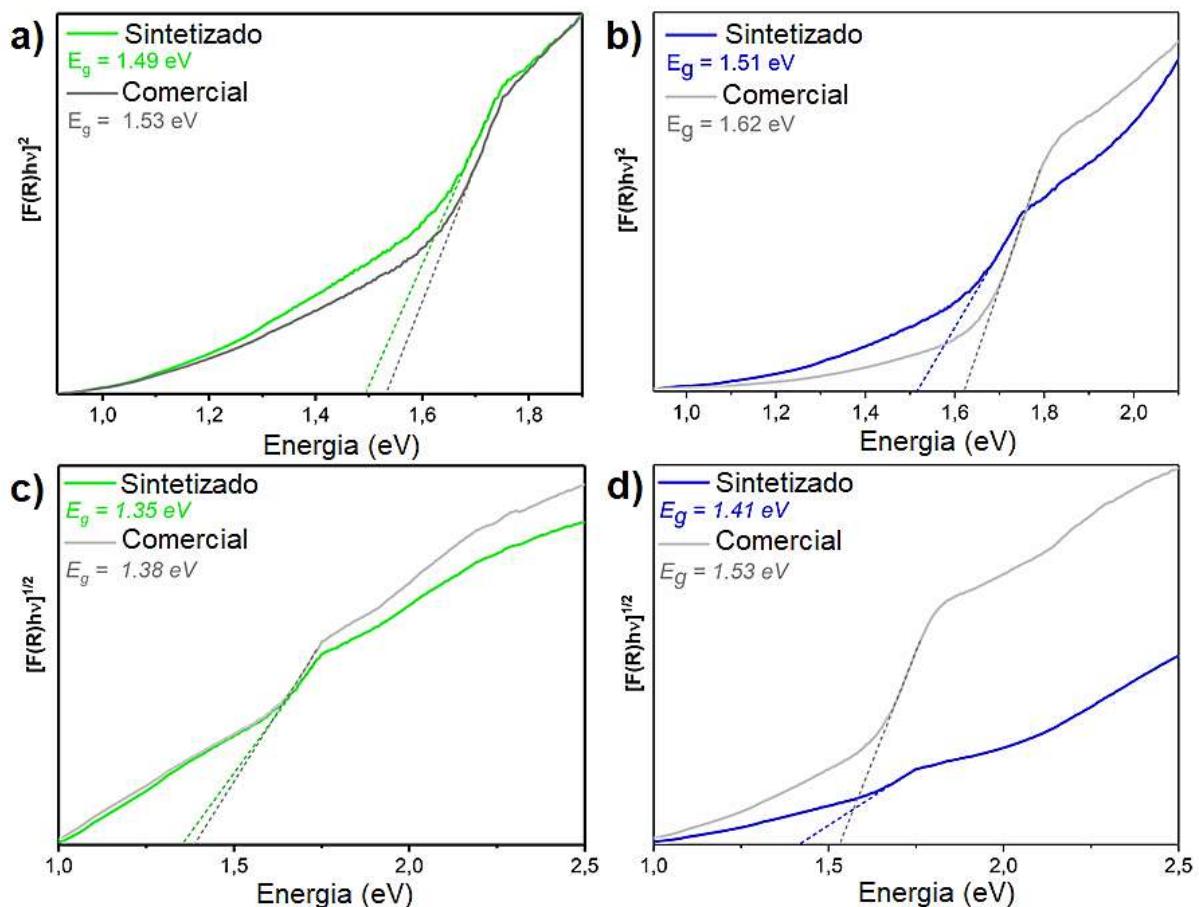
Para determinar os valores de *gap* óptico dos óxidos sintetizados (PrO_2 e TbO_2) e comerciais (Pr_6O_{11} e Tb_4O_7), o modelo Tauc (DAVIS; MOTT, 1970; INTERNATIONAL SCHOOL OF PHYSICS “ENRICO FERMI” (34TH: 1965 :

VARENNA, 1966; TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966) foi aplicado aos espectros de refletância; gráficos $[F(R_\infty)hv]^{1/n}$ vs. Hv , com $n = \frac{1}{2}$ e 2 para a transição permitida direta e indireta, respectivamente (Fig. 28). Há muitos relatos descrevendo os intervalos de banda óptica teórico e experimental (com base no espectro de reflexão difusa) do CeO_2 . (ALI et al., 2018; ANSARI et al., 2014; RUIZ-TREJO, 2013; SARKAR et al., 2017) Isso não foi encontrado, no entanto, para PrO_2 e TbO_2 . Devido a esta falta de relatos, descrevemos aqui tanto o gap de banda óptica direta quanto a indireta.

De acordo com as investigações teóricas das propriedades ópticas de PrO_2 e TbO_2 , seus intervalos de energia de banda são 1,1-1,8 eV (KANOUN et al., 2012b; PETIT et al., 2005; SEIFARTH et al., 2009) e 0,5 eV (KANOUN et al., 2012b), respectivamente. Pode-se notar que nestas investigações, os óxidos de terras raras binários exibem estrutura de banda na qual a banda de valência mais alta consiste principalmente de orbitais 5p, 5d e 4f de Ln com 2s e 2p de O (MIRAN et al., 2018; PETIT et al., 2005; SEIFARTH et al., 2009). A banda de condução é principalmente devida aos estados 5d de Ln hibridizaram com os estados 4f-Ln. Dados experimentais foram encontrados apenas para o PrO_2 no qual as bandas foram determinadas por condutividade óptica (2 eV) (KANOUN et al., 2012b; KIMURA; ARAI; IKEZAWA, 1996) e monitorando os estados ocupados, com os sinais de espectroscopia de absorção de raios – X (XAS), avaliando os estados eletrônicos vazios (4,5 eV) (SEIFARTH et al., 2009).

A Figura 28 mostra os gráficos de Tauc para os intervalos de bandas diretas (a e b) e indiretas (c e d) dos óxidos de Pr e Tb sintetizados (linhas verdes e azuis) e comerciais (linhas cinzas). Os valores de intervalo de bandas diretas são de 1,49 e 1,51 eV para o PrO_2 sintetizado (Fig. 28^a) e TbO_2 (Fig. 28b), respectivamente. Para Pr_6O_{11} comercial e Tb_4O_7 , os intervalos de banda diretos são 1,53 e 1,62 eV, respectivamente (ver Fig. 28^a e 28b).

FIGURA 28 - Gráficos de Tauc para intervalo de bandas direta (a e b) e indireta (c e d) de PrO_2 (linha verde), TbO_2 (linha azul) e os óxidos comerciais correspondentes (linha cinza).



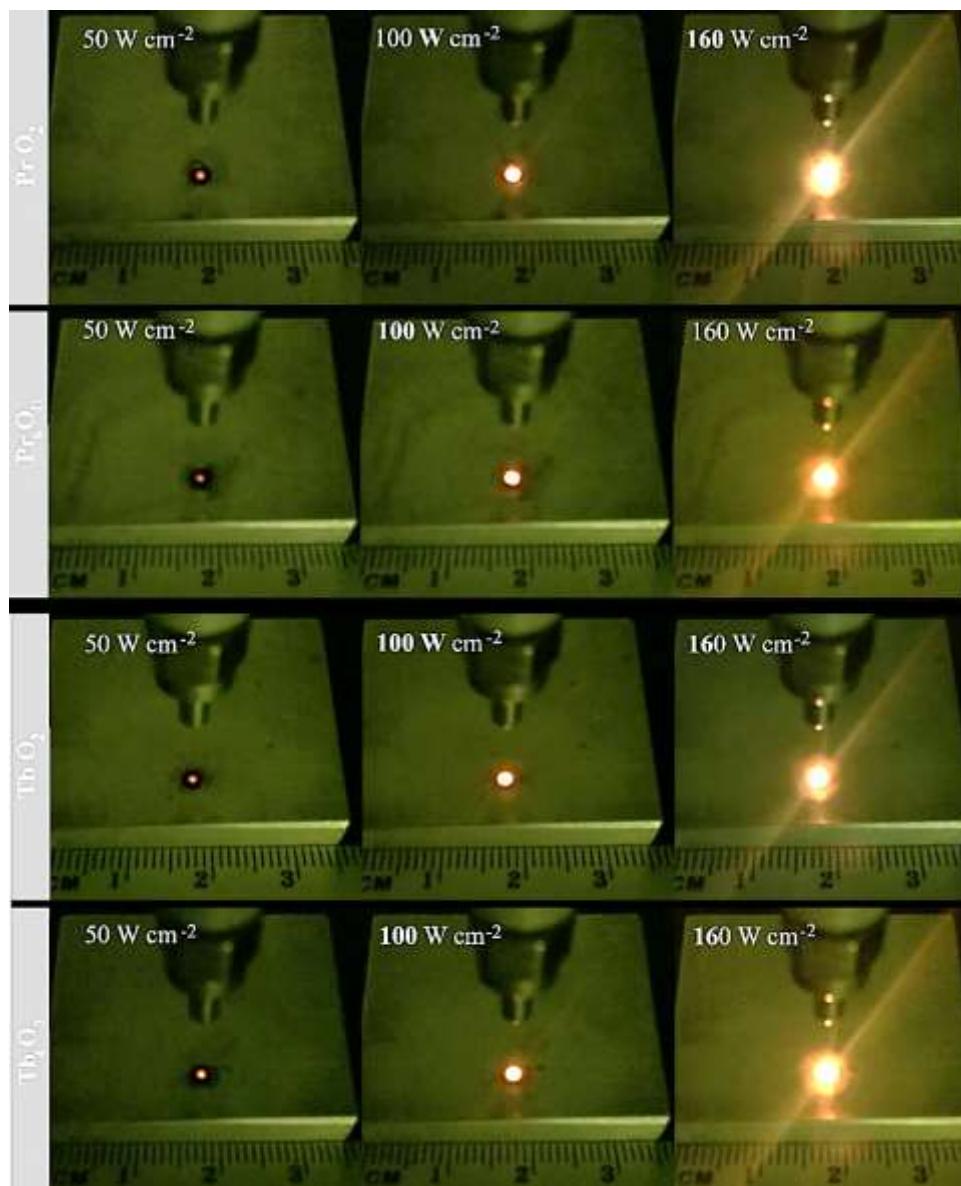
Fonte: Próprio autor.

Os valores do *band gap* indireto são ainda menores: 1,33 e 1,40 eV para os dióxidos sintetizados de Pr e Tb, respectivamente, e 1,38 e 1,53 eV para os pós comerciais de Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 , respectivamente (ver Fig. 28c e 28d). Pode-se notar que a energia do *gap* do PrO_2 foi comparativamente menor que a proposta nos dados experimentais relatados (KANOUN et al., 2012b; SEIFARTH et al., 2009) e muito próxima dos valores calculados (KANOUN et al., 2012b). Além disso, tanto para bandas diretas quanto indiretas, observações experimentais mostraram que a presença da fase Ln_2O_3 levou a um aumento dos intervalos de bandas além dos efeitos de diminuição do tamanho dos cristalitos (TSUNEKAWA; FUKUDA; KASUYA, 2000).

5.1.3 Emissão de Corpos Negros Induzidos por Laser

Os REOs sintetizados e comerciais exibiram emissão de luz brilhante quando expostos a um feixe de onda contínua (CW) de 980 nm (Figura 29). Como mencionado, a natureza deste tipo de emissão de materiais de óxido de metal é atribuída na literatura à emissão térmica (ou emissão de corpo negro) como resultado do relaxamento não-radiativo de múltiplos fônonos (MARCHENKO; ISKHAKOVA; STUDENIKIN, 2013; RISEBERG; MOOS, 1968; WANG et al., 2014a; WEBER, 1968).

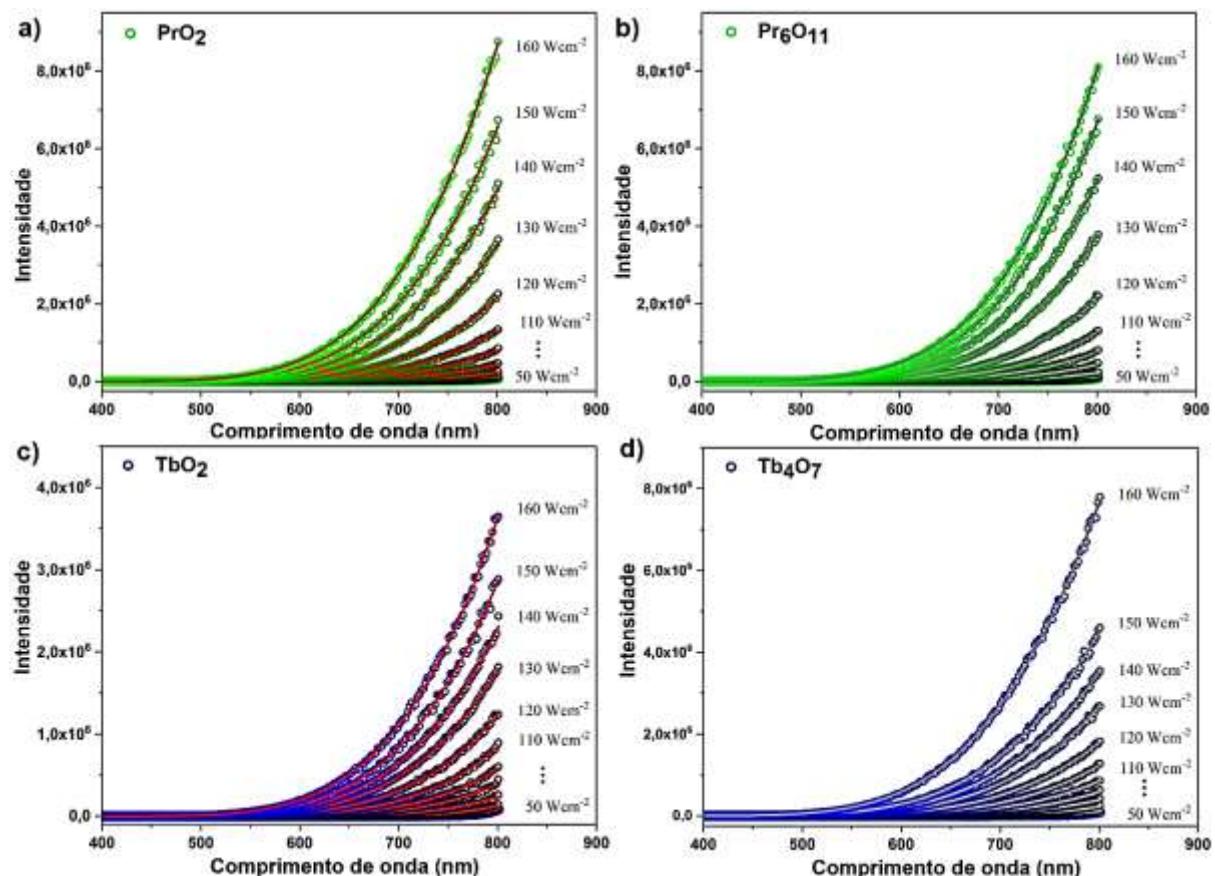
FIGURA 29 - Fotografias dos REO's sob excitação com laser CW de 980 nm a diferentes densidades de potência variando de 50, 100 e 160 W cm^{-2} .



Fonte: Próprio autor.

A Figura 30 mostra os espectros de emissão corrigidos dos dióxidos LnO_2 sintetizados e os óxidos comerciais, como uma função da excitação da densidade de potência variando de 50 a 160 W cm^{-2} , usando um laser de diodo CW de 980 nm. Os espectros de emissão dos REOs sintetizados e comerciais são amplos e cobrem as regiões espectrais visível e infravermelho (ver Fig. 30). A forma espectral consiste em bandas não estruturadas que aumentam monotonicamente até o limite do detector na região do infravermelho próximo. Além disso, a intensidade da luz brilhante aumenta rapidamente com o aumento da densidade de potência de excitação (ver Fig. 29).

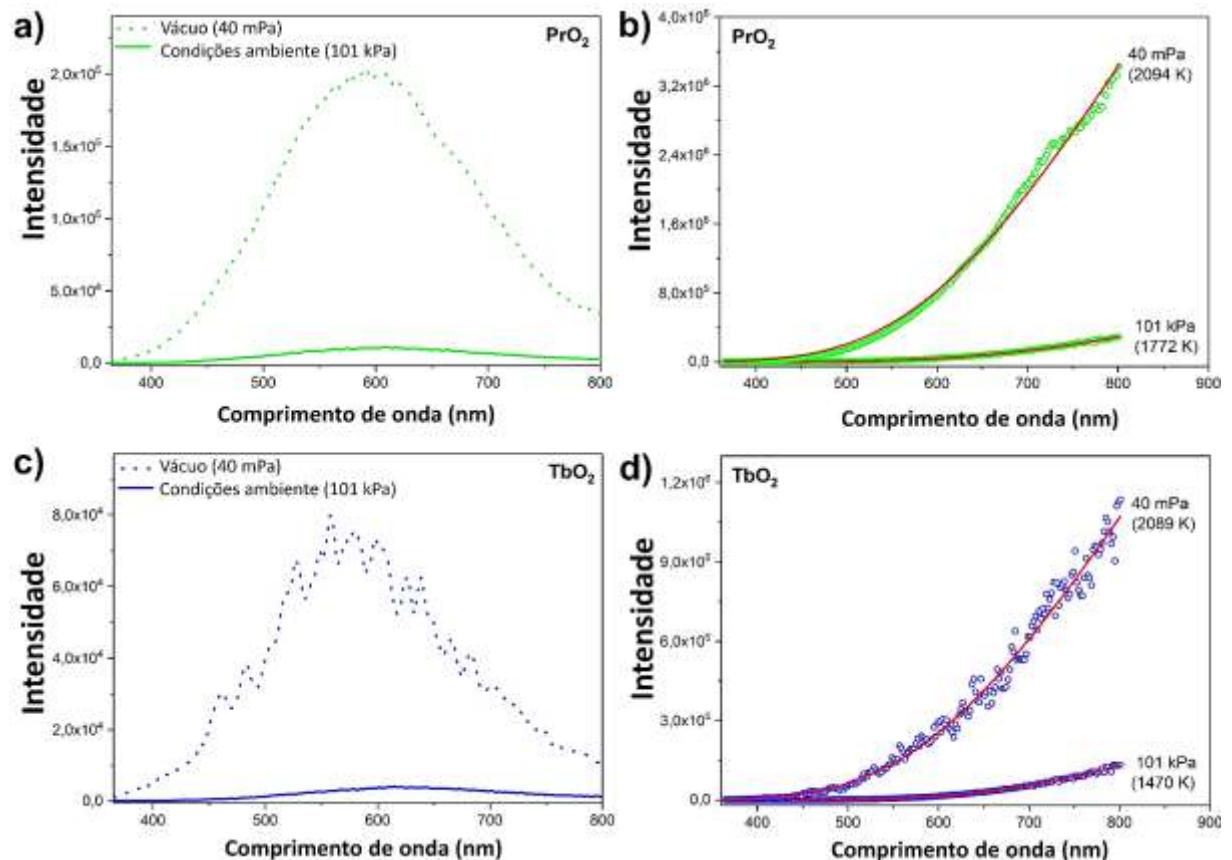
FIGURA 30 - Espectros de emissão fotoinduzidos de PrO_2 e Pr_6O_{11} (círculo verde em a e b), TbO_2 e Tb_4O_7 (círculo azul em c e d) registrados sob excitação com laser de 980 CW e densidade de potência de 50 a 160 W cm^{-2} . Cada espectro foi ajustado de acordo com a distribuição de Planck (linhas sólidas vermelhas (a e c) e cinzas (b e d)) para obter a temperatura de emissão de corpo negro.



Fonte: Próprio autor.

Uma prova da natureza térmica da emissão de luz brilhante exibida pelos REOs sintetizados e comerciais é fornecida pelas seguintes considerações: (i) correspondência entre os espectros de emissão dos REOs sob vácuo (a 40 mPa) e uma lâmpada incandescente de 100 W (bulbo de tungstênio); (ii) a enorme diferença de intensidade entre os espectros de emissão de LnO_2 sob condições atmosféricas (101 kPa) e sob vácuo (40 mPa), ver Figura 31 (BILIR; DI, 2014). Este aumento substancial da intensidade de emissão em baixas pressões é devido ao fato de que o único mecanismo de dissipação foi a emissão térmica radiativa, onde os mecanismos de dissipação devido à condução de calor estiveram ausentes devido aos pouquíssimos pontos de contato de cada partícula com partículas vizinhas e à baixa condução térmica das REOs.

FIGURA 31 - Espectros de emissão de corpos negros não corrigidos (a e c) e corrigidos (b e d) de PrO_2 , TbO_2 sob vácuo (40 mPa) e condições atmosféricas. As linhas vermelhas são as curvas planckianas. A estrutura no espectro do TbO_2 sob vácuo está correlacionada com a fusão da amostra e sua possível evaporação.



Fonte: Próprio autor.

A temperatura absoluta dos óxidos de lantanídeos em pó, irradiados pelo laser CW 980 nm, foi estimada ajustando os dados de emissão térmica com a distribuição de corpo negro de Planck (COSTA et al., 2012; LIM et al., 2009; ROURA; COSTA, 2002), descrita por,

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

em que I é a intensidade da emissão no comprimento de onda λ , h é constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e A é o fator de escala que leva em conta o fator geométrico da configuração de medição, a eficiência de detecção do espectrômetro e emissividade.

Como pode ser visto na Figura 30, os espectros de emissão térmica medida do PrO_2 , TbO_2 , Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 podem ser bem ajustados à lei de Planck (linhas sólidas) com uma temperatura de corpo negro variando de 460 a 1500 K quando a densidade de potência é ajustada de 50 a 160 W cm^{-2} , respectivamente (ver Tabela 4). Um aumento na densidade de potência de excitação aumenta a temperatura do corpo negro. Comparando esses resultados com os dados disponíveis na literatura, verificamos que o LnO_2 emprega condições muito mais brandas para atingir temperaturas semelhantes e emissão térmica brilhante, comparadas a outros materiais inorgânicos, como óxidos de lantanídeos, (BILIR; DI, 2014; CESARIA; COLLINS; DI BARTOLO, 2016; MARCHENKO; ISKHAKOVA; STUDENIKIN, 2013; MIAO et al., 2013; TABANLI; ERYUREK; DI BARTOLO, 2017; XU et al., 2012) fluoreto de lantanídeo, (MARCINIAK et al., 2016) vanadato de lantanídeo, (CHEN et al., 2016; ZHU et al., 2012) compósitos à base de lantanídeo, (STREK et al., 2013) tetrafosfato de lítio e lantanídeo, (MARCINIAK et al., 2014).

TABELA 4 - Temperatura estimada pelo ajuste dos dados de emissão com a equação de Planck.

Material	Densidade de potência (W cm ⁻²)	Temperatura (K)	Material	Temperatura (K)
PrO₂	50	487	Pr₆O₁₁	475
	60	648		589
	70	875		810
	80	1005		1006
	90	1121		1092
	100	1173		1171
	110	1232		1216
	120	1271		1270
	130	1322		1318
	140	1363		1354
TbO₂	150	1390	Tb₄O₇	1384
	160	1420		1401
	50	462		534
	60	632		738
	70	819		974
	80	993		1104
	90	1100		1158
TbO₂	100	1154		1219
	110	1196		1270
	120	1261		1322
	130	1298		1370
	140	1327		1404
	150	1352		1434
	160	1383		1501

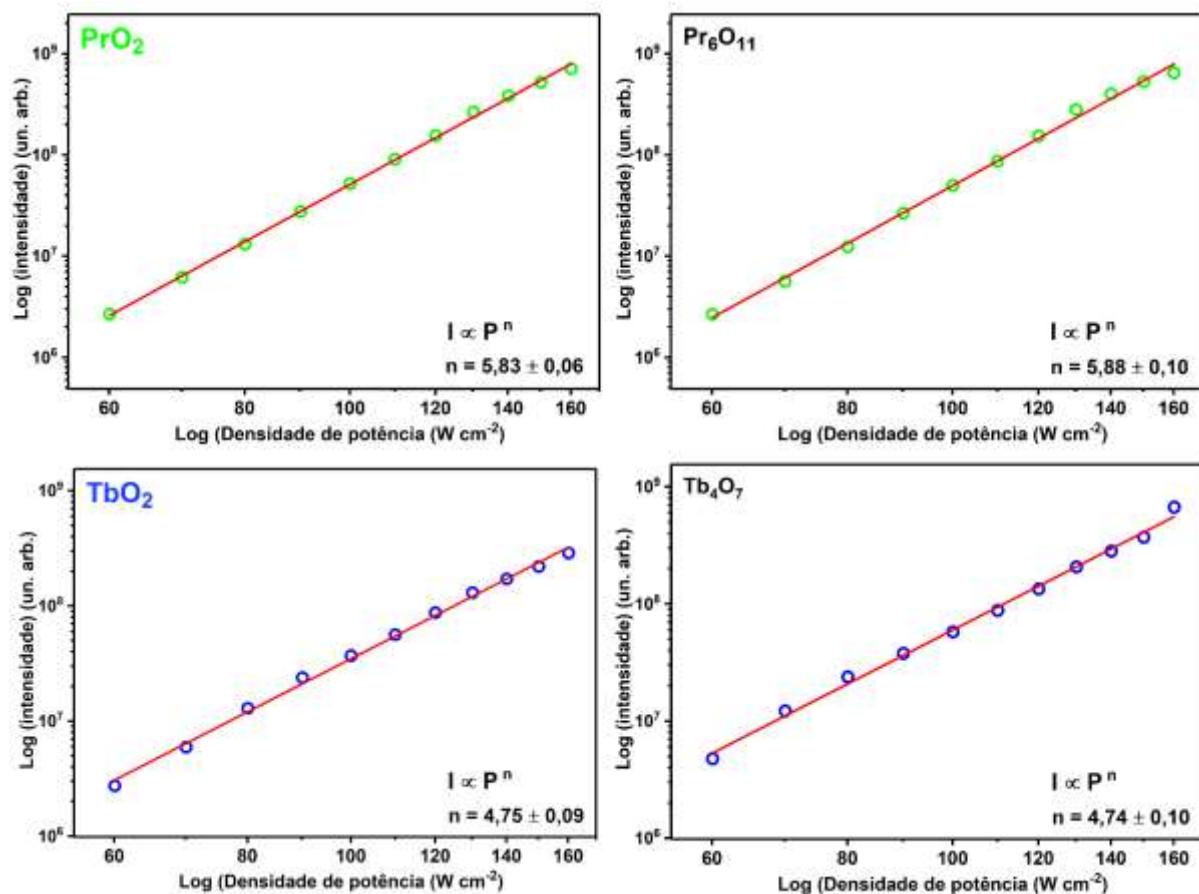
Fonte: Próprio autor.

Acreditamos que o pequeno gap energético 1,4 eV e a energia de fônon de LnO₂ (600 cm⁻¹) (LI et al., 2014a; LI; GUO; LI, 2013; VETRONE et al., 2004) desempenham um papel importante na ocorrência e melhoria do desempenho da emissão de corpos negros fotoinduzidos (WANG et al., 2014a). Outras características importantes são o alto coeficiente de absorção e a ampla absorção na região NIR, processo de relaxamento multifônico e baixa condutividade térmica dos dióxidos de RE (WANG et al., 2014a; YE et al., 2017). A julgar por estas características, a associação do LnO₂ com as tecnologias solares termofotovoltaicas gera expectativas quanto ao uso desse material na melhoria da eficiência dos painéis solares (BIERMAN et al., 2016; BITNAR; DURISCH; HOLZNER, 2013; DANESHVAR; PRINJA; KHERANI, 2015; DAVIES; LUQUE, 1994; FERRARI et al., 2014; LENERT et al., 2014; MANOR et al., 2016; MANOR; MARTIN; ROTSCHILD, 2015).

A dependência da intensidade de emissão integrada com a densidade de potência do laser foi medida e exibida, mostrada na Figura 32. Assumindo que esta

dependência é bem escalonada de acordo com a taxa de absorção multifotônica, a intensidade pode ser descrita pela relação $I \propto P^n$, em que P é a densidade de potência incidente e n é o parâmetro de ordem geralmente atribuído ao número de fótons. O gráfico log-log (Figura 32) enfatiza a dependência supralinear da intensidade I na fluência do laser, em que as inclinações de ajuste n são aproximadamente 6 para (PrO_2 , $n = 5,83 \pm 0,06$ e Pr_6O_{11} , $n = 5,88 \pm 0,01$) e 5 para (TbO_2 , $n = 4,7 \pm 0,09$ e Tb_4O_7 , $n = 4,74 \pm 0,10$). Estes valores estão de acordo com aqueles reportados para REOs, no entanto, o comportamento de limiar não foi observado dentro desta faixa de densidade de potência, como foi verificado em outros materiais (MARCINIAK et al., 2016; STREK et al., 2013; TABANLI; ERYUREK; DI BARTOLO, 2017; XU et al., 2012).

FIGURA 32 - Gráficos Log x Log da intensidade integrada da emissão fotoinduzida sob pressão atmosférica dos pós REOs sintetizados nas densidades de potência de excitação de 50 a 160 W cm^{-2} .

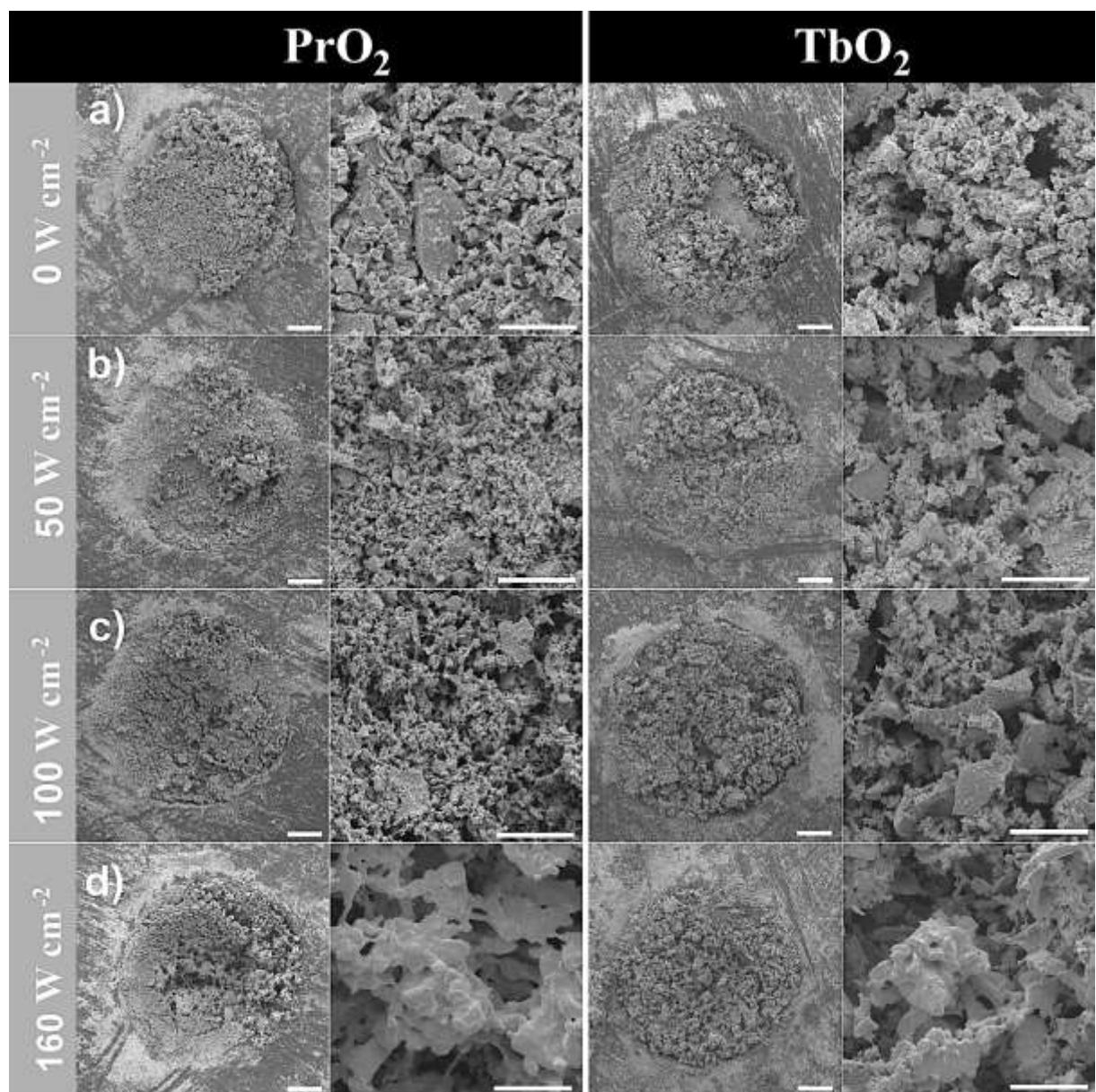


Fonte: Próprio autor.

Foi observado por microscopia eletrônica de varredura (Figura 33) que a uma densidade de potência máxima de 160 W cm^{-2} , os dióxidos apresentam-se

superficialmente fundidos. Com isso foi realizado uma investigação para avaliar a estabilidade estrutural e da emissão das nanopartículas de PrO_2 e TbO_2 . As imagens de MEV na Figura 33 mostram as amostras após a exposição ao feixe de laser CW com uma densidade de potência variando de 50 a 160 W cm^{-2} . As figuras 33b e 33c, indicam que os pós de LnO_2 permanecem inalterados sob excitação em 50 e 100 W cm^{-1} . Por outro lado, após a exposição com 160 W cm^{-2} , observa-se que a superfície dos LnO_2 se fundiu (Fig. 33d).

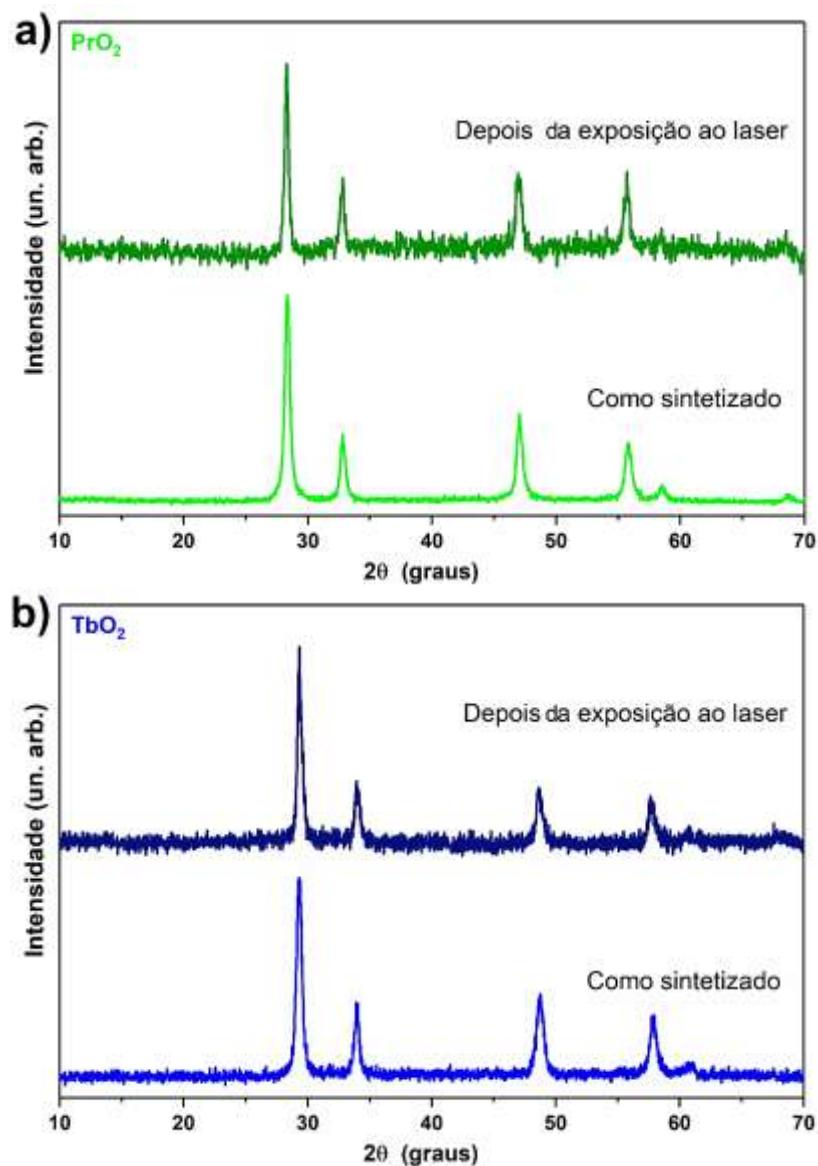
FIGURA 33 - Micrografias de MEV do LnO_2 sintetizado após exposição a feixes de laser 980 nm, com densidade de potência variando de 50 a 160 W cm^{-2} . A barra de menor escala corresponde a 200 μm e a barra de maior escala corresponde a 50 μm .



Fonte: Próprio autor.

De acordo com os difratogramas (Fig. 34), a fusão parcial das nanopartículas leva a um aumento do tamanho dos cristalitos de 13 e 17 nm para 22 e 19 nm, respectivamente, para PrO_2 e TbO_2 . Estas observações confirmam ainda a alta temperatura da amostra abaixa densidade de excitação do laser CW de 980 nm e a natureza da radiação térmica da emissão. No entanto, vale ressaltar que o ponto de fusão dos REOs (2350 K) (KONINGS et al., 2014) é maior que a temperatura estimada. Atribuímos à superfície fundida da amostra ao efeito de tamanho de cristalito na temperatura de fusão, ocorrendo uma sinterização (BUFFAT; BOREL, 1976; GUPTA; TALATI; JHA, 2008; SINGH; LARA; TLALI, 2017; STREK et al., 2018).

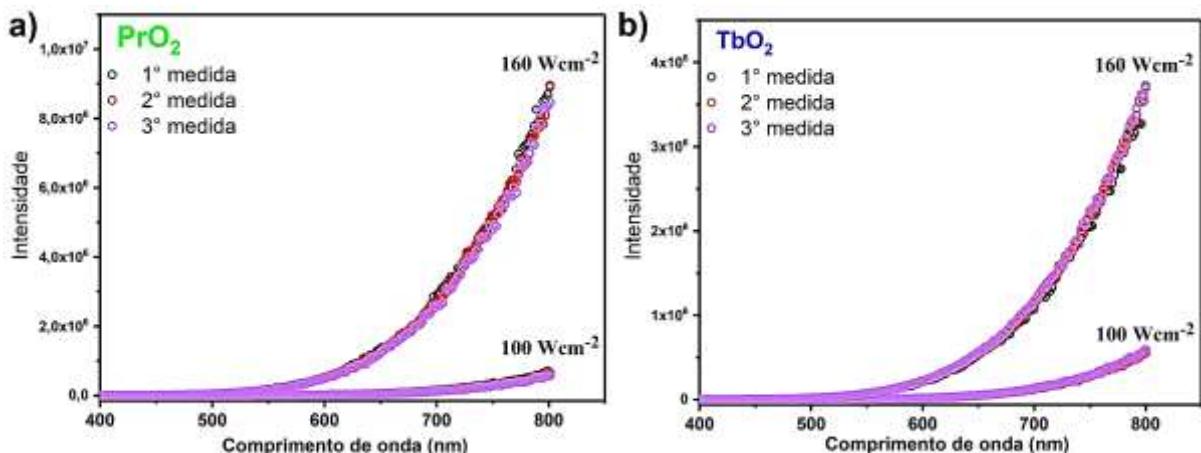
FIGURA 34 - Difratograma de raios - X dos pós de LnO_2 como sintetizados e após exposição ao laser CW 980 nm com densidade de potência de 160 W cm^{-2} .



Fonte: Próprio autor.

Para avaliar o efeito da fusão na estabilidade da emissão fotoinduzida dos REOs sintetizados, nas condições ambiente, adquirimos os espectros de emissão alternando a densidade de potência de excitação em 100 W cm^{-2} (amostras não fundiram, Fig. 33c) e 160 W cm^{-2} (amostras fundidas, Fig. 33d) em triplicata (Fig. 35). A excelente sobreposição entre os espectros medidos em triplicata reflete a robustez dos sistemas e a possibilidade de ajustar a intensidade de emissão do corpo negro, assim como a temperatura, através da modulação da densidade de potência.

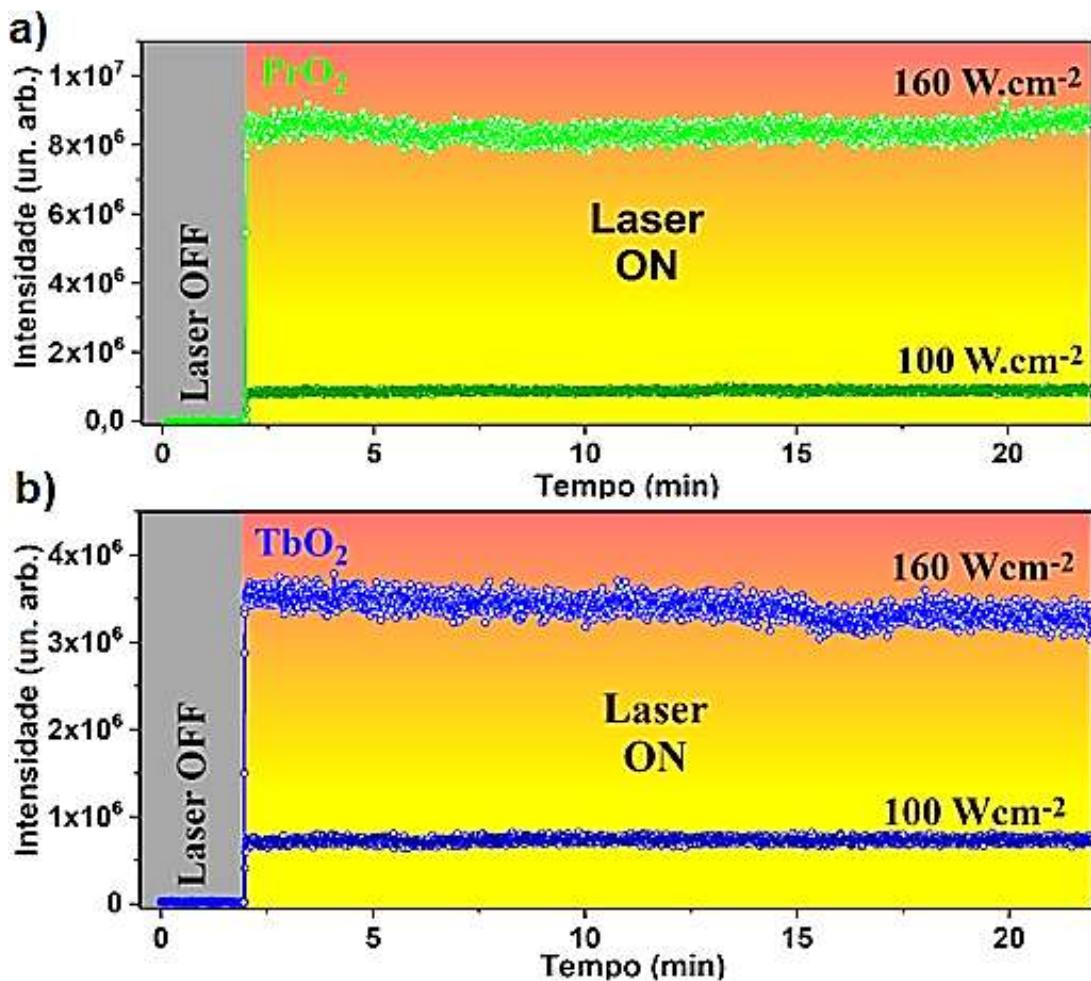
FIGURA 35 - Emissão térmica fotoinduzida de PrO_2 (a) e TbO_2 (b) adquiridos sob excitação com laser CW de 980 nm a densidade de potência de 100 e 160 W cm^{-2} . Espectros de emissão foram adquiridos a 100 e depois a 160 W cm^{-2} (círculo preto). Em seguida, a densidade de potência foi ajustada para 100 W cm^{-2} para realizar as medições do segundo ciclo (círculo vermelho) e assim por diante.



Fonte: Próprio autor.

Além dos testes em triplicatas, também foi realizado a monitoração da intensidade de emissão do corpo negro no comprimento de onda 780 nm durante 20 min sob excitação de densidade de potência de 100 W cm^{-2} (as amostras não fundiram) e 160 W cm^{-2} (superfície das amostras fundidas), ver Figura 36. Nestes experimentos, nenhuma mudança significativa na intensidade de emissão térmica foi observada, durante todo o tempo de irradiação. Vale ressaltar que a variação da intensidade sugere que os materiais neste ponto de excitação não evaporam.

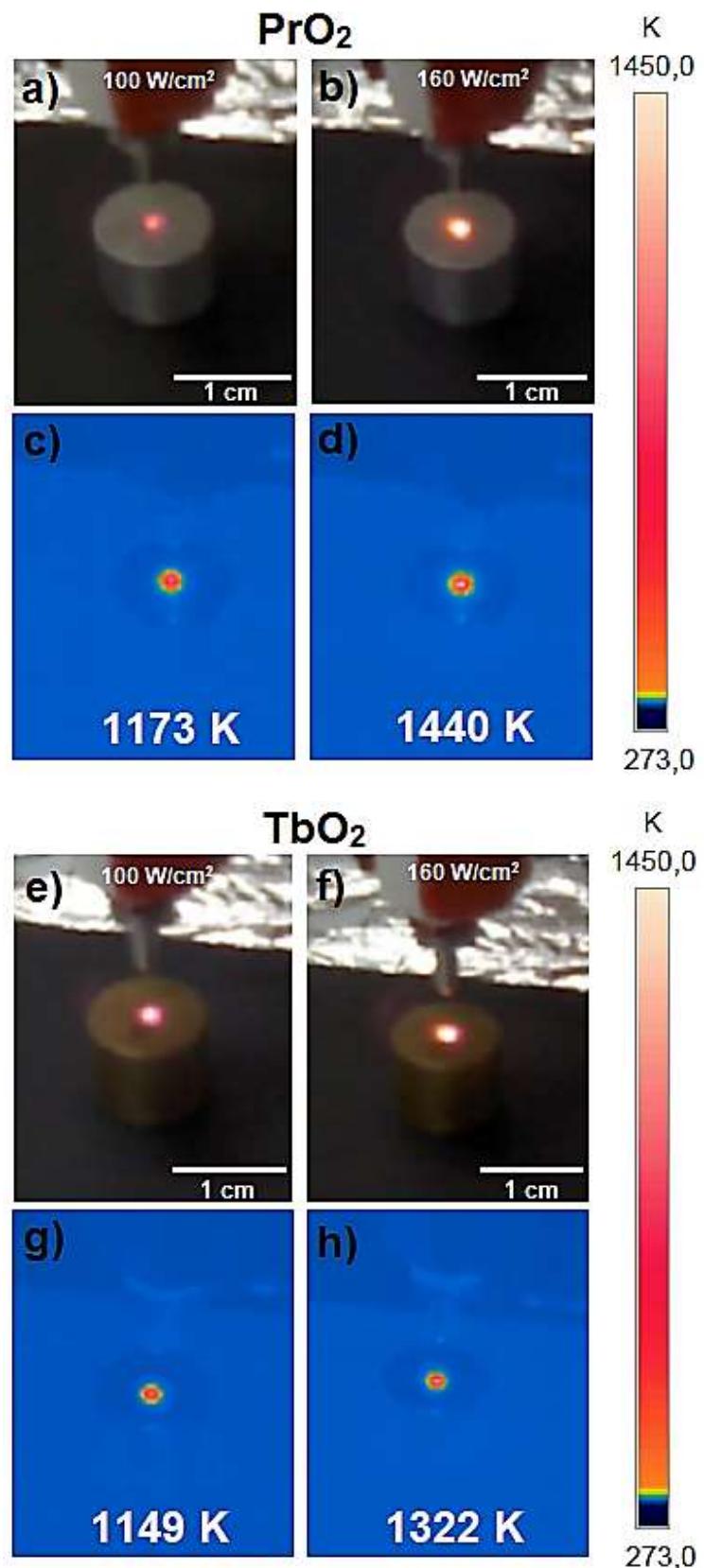
FIGURA 36 - Intensidade de emissão térmica fotoinduzida medida em função do tempo sob excitação com laser CW de 980 nm (100 e 160 W cm⁻²) para PrO₂ (a) e TbO₂ (b).



Fonte: Próprio autor.

Ao utilizar uma câmera termográfica infravermelha, verificamos que a temperatura da amostra na região do spot do laser atinge os valores de 1173 (100 W cm⁻²) e 1440 K (160 W cm⁻²) para o PrO₂ e de 1149 (100 W cm⁻²) e 1322 K (160 W cm⁻²) para TbO₂, com uma distribuição de temperatura ao redor do ponto do laser (veja imagens na Figura 37). Estes valores são consistentes com a temperatura ajustada à lei de Planck, por exemplo, 1173 K para PrO₂ e 1420 K para TbO₂ sob excitação com densidade de potência de 100 e 160 W cm⁻¹. Por outro lado, estes resultados contrastam com relatos de materiais contendo Yb nos quais a temperatura medida está abaixo da estimada pela distribuição de Planck e, portanto, conclui que a emissão térmica pura devido à radiação do corpo negro não é o mecanismo dominante (WU et al., 2018; YE et al., 2017).

FIGURA 37 - Imagens das fotografias de emissão térmica (a, b, e e f) e sua imagem termográfica correspondente (c, d, g e h) sob excitação a laser.



Fonte: Próprio autor.

A julgar pelas propriedades exibidas pelo LnO_2 , como pequeno *band gap*, ampla faixa de absorção (de UV para IR), baixa densidade de potência para atingir alta temperatura (~1500 K) e alta estabilidade térmica sob condições ambientais, esperamos que o LnO_2 possa ser usado para aumentar o desempenho das células solares (MIAO et al., 2013) e diodos emissores de luz, (STREK et al., 2018) entre outros.

5.1.4 Conclusões

Aqui, obtivemos o *band gap* óptico e demonstramos a emissão de luz brilhante fotoinduzida dos nanopós de PrO_2 e TbO_2 sob excitação com laser de diodo CW 980 nm, nas condições ambiente. Concluímos que:

- ✓ REOs comerciais (Pr_6O_{11} e Tb_4O_7) exibiram propriedades semelhantes aos dióxidos RE sintetizados (PrO_2 e TbO_2), contudo os óxidos sintetizados apresentam vantagens em relação à pureza de fase, estabilidade da emissão e menores tamanhos de partículas.
- ✓ A estrutura cúbica do tipo fluorita de cálcio de nanopós de LnO_2 mostrou bandas direta/indireta de 1,49/1,33 e 1,51/1,40 eV respectivamente para PrO_2 e TbO_2 . Este *band gap* pequeno desempenha um papel importante na ocorrência da emissão de luz branca induzida por laser em baixas densidades de potência.
- ✓ Emissão térmica (corpo negro) estável foi observada quando os dióxidos de RE foram irradiados por um laser CW de 980 nm com densidade de potência variando de 50 a 160 W cm^{-2} , sendo as temperaturas estimadas variando de 460 a 1500 K.
- ✓ Além disso, a estabilidade térmica do LnO_2 permitiu o aumento da intensidade de emissão de luz branca sem a degradação do material, através da modulação da densidade de potência e a intensidade da emissão no vácuo é maior.
- ✓ Ao usar uma câmera termográfica infravermelha, verificamos que a temperatura máxima do LnO_2 sintetizado é consistente com a temperatura ajustada para a radiação térmica baseada na distribuição de Planck.

Acreditamos que a incorporação de LnO_2 em sistemas inorgânicos pode melhorar o desempenho dos emissores de luz branca (corpo negro), levando a um material absorvedor-emissor único. Este tópico será abordado no futuro próximo.

6 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LUMINÓFOROS MISTO (GaPO₄/Ln³⁺PO₄/ZGO) E ESFERAS JANUS CONTENDO ÍNOS Ln³⁺ = Yb³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ E Er³⁺ COM EMISSÃO FOTOINDUZIDA POR UPCONVERSION E TÉRMICA

6.1 Resultados e Discussão

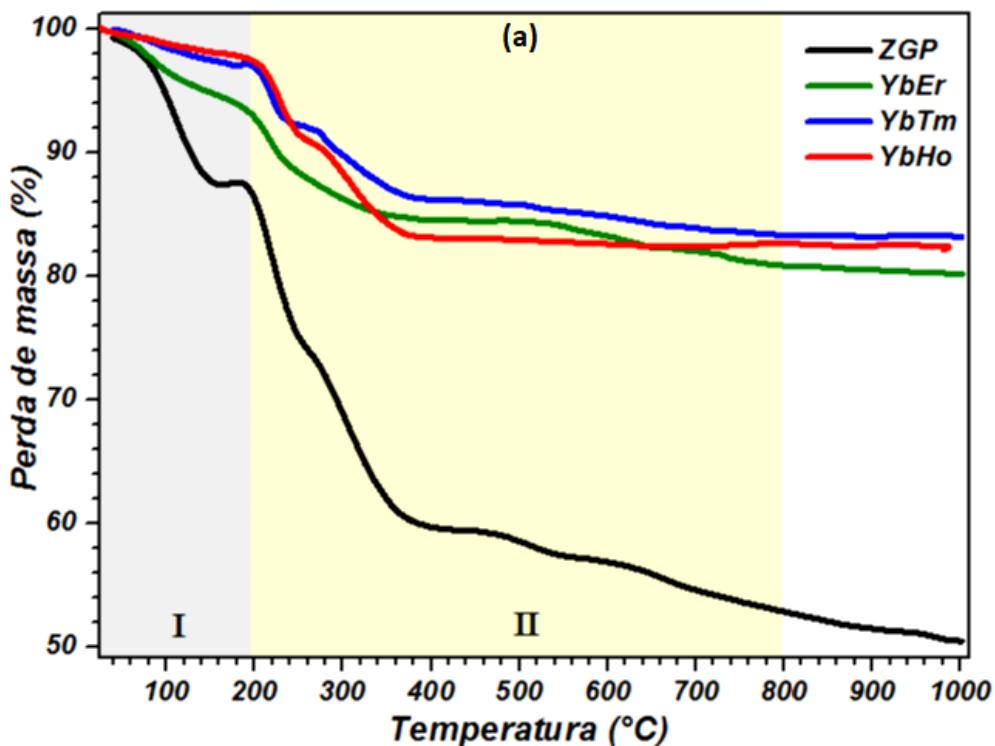
6.1.1 Análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica foi estudada pela análise termogravimétrica dos compostos ZGP e ZGLn³⁺ (Ln = YbTm, YbHo e YbEr), empregada para avaliar a estabilidade e o perfil de decomposição térmica do pó obtido após a primeira etapa de síntese hidrotermal. Todas as análises foram realizadas sob fluxo de ar 50 ml min⁻¹, na faixa de temperatura entre 30 °C e 1000 °C com razão de aquecimento de 10 °C/min.

As curvas de TG apresentadas na Figura 38 exibem os perfis de decomposição dos compostos sem íons Ln³⁺ (ZGP) e após a adição dos íons Ln³⁺ (ZGLn³⁺). Observa-se que as curvas tiveram comportamentos semelhantes em relação às suas decomposições, e destaca-se dois eventos térmicos principais. Inicialmente na etapa (I), na faixa entre 25 °C e 200 °C. A perda de massa não apresentou diferença significativa entre os sistemas analisados, sendo em média 3,11% em massa, atribuída à perda de moléculas de água adsorvida (desidratação).

Na segunda etapa (II), na faixa de 200 °C até 800 °C, há uma perda de massa relativamente abrupta de 16,94% em média, referente a decomposição dos compostos orgânicos e/ou intermediários formados no processo de aquecimento e decomposição. Pode-se observar outros eventos menos pronunciado, entre 430 °C e 800 °C, que corresponde a decomposição residual de algum material carbonáceo formado, este comportamento foi observado em todas as curvas termogravimétricas. Nota-se que acima de 800 °C as amostras apresentam massa praticamente constante (Figura 38), mostrando que o tratamento térmico aplicado a 1000 °C é suficiente para remoção da parte orgânica e obtenção dos pós cristalinos. Com base nos resultados termogravimétricos foram realizados o tratamento térmico a 1000 °C/2h.

FIGURA 38 - Curvas de TG (a) e DTG (b) para as decomposições térmicas dos pós hidrotérmicos ZGP _p, ZGYb_{0.99}Tm_{0.01}_p, ZGYb_{0.99}Ho_{0.01}_p e ZGYb_{0.99}Er_{0.01}_p.



Fonte: Próprio autor.

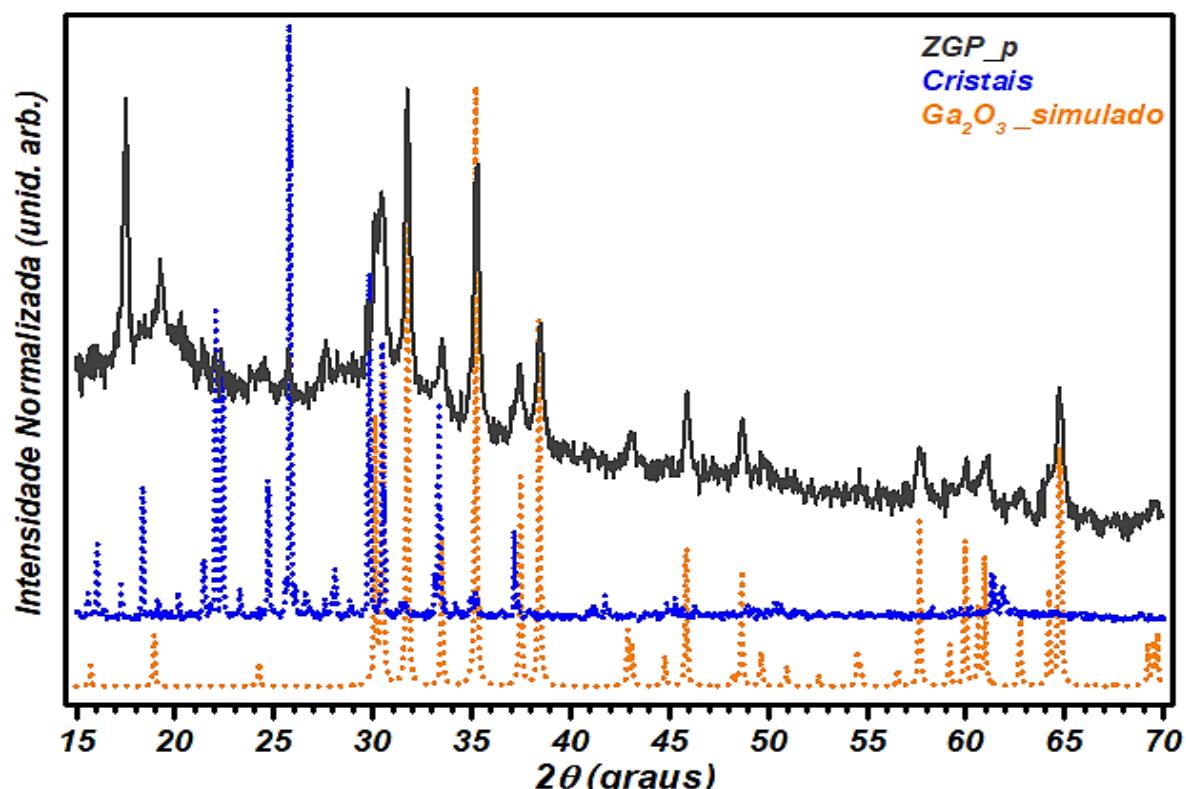
6.1.2 Caracterizações Estruturais e Morfológicas

A difração de raios - X de pó foi realizada para identificar e acompanhar a formação das fases cristalinas. As fases cristalinas foram identificadas com a ajuda da base de dados da *Crystallography Open Database* (COD). Na Figura 39 pode-se observar os padrões de difração do pó hidrotérmico antes do tratamento térmico, tal como sintetizado, indicando que o material é composto por mistura de fases amorfia e cristalina. Observa-se dois picos alargados em aproximadamente 18° e 31°, indicando a presença de material amorfia proveniente dos precursores utilizados na síntese, como a octilamina (C₈H₁₉N) e o 1,4-butanodiol (C₄H₁₀O₂).

Os picos de difração da fase cristalina observados nos difratogramas correspondem ao Ga₂O₃ remanescente, ou seja, que não reagiu durante a reação hidrotérmica. O Ga₂O₃ possui estrutura do tipo ortorrômbica e grupo espacial *Fd*2d de acordo com a ficha cristalográfica (*JCPDS* n° 96-200.4988), pode-se observar ainda alguns picos nas posições 32°, 35°, 37°, 46°, 57° e 64° que são referentes a cristais

inorgânicos do tipo NTHU-13 (LIN et al., 2013), formados durante a reação hidrotérmica e que ficaram misturados no pó, devido ao método de separação não ser eficiente para retirar todos os cristais do meio.

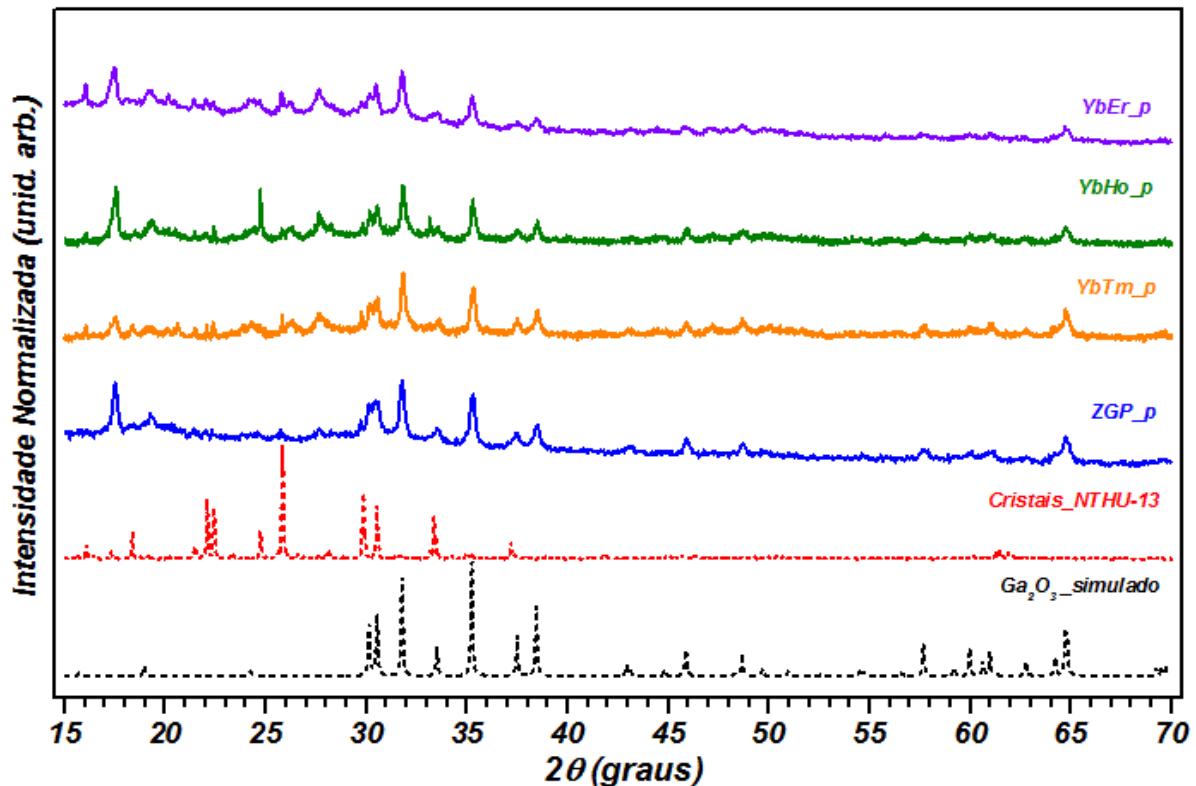
FIGURA 39 - Padrão de DRX do pó, da amostra hidrotérmica ZGP_p (linha preta) e os padrões simulado dos cristais inorgânicos NTHU-13 (linha azul) e Ga_2O_3 (linha laranja).



Fonte: Próprio autor.

Todos os difratogramas do pó hidrotérmico, antes do tratamento térmico, sem e com adição dos íons Ln^{3+} , seguem o mesmo padrão de difração, indicando a presença de Ga_2O_3 e dos cristais inorgânicos como fases cristalinas, como mostrado na Figura 40.

FIGURA 40 - Padrões de DRX do pó antes do tratamento térmico. ZGP_p, ZGYb_{0.99}Tm_{0.01}_p, ZGYb_{0.99}Ho_{0.01}_p e ZGYb_{0.99}Er_{0.01}_p e DRX simulado do Ga₂O₃ e dos cristais inorgânicos (NTHU-13).

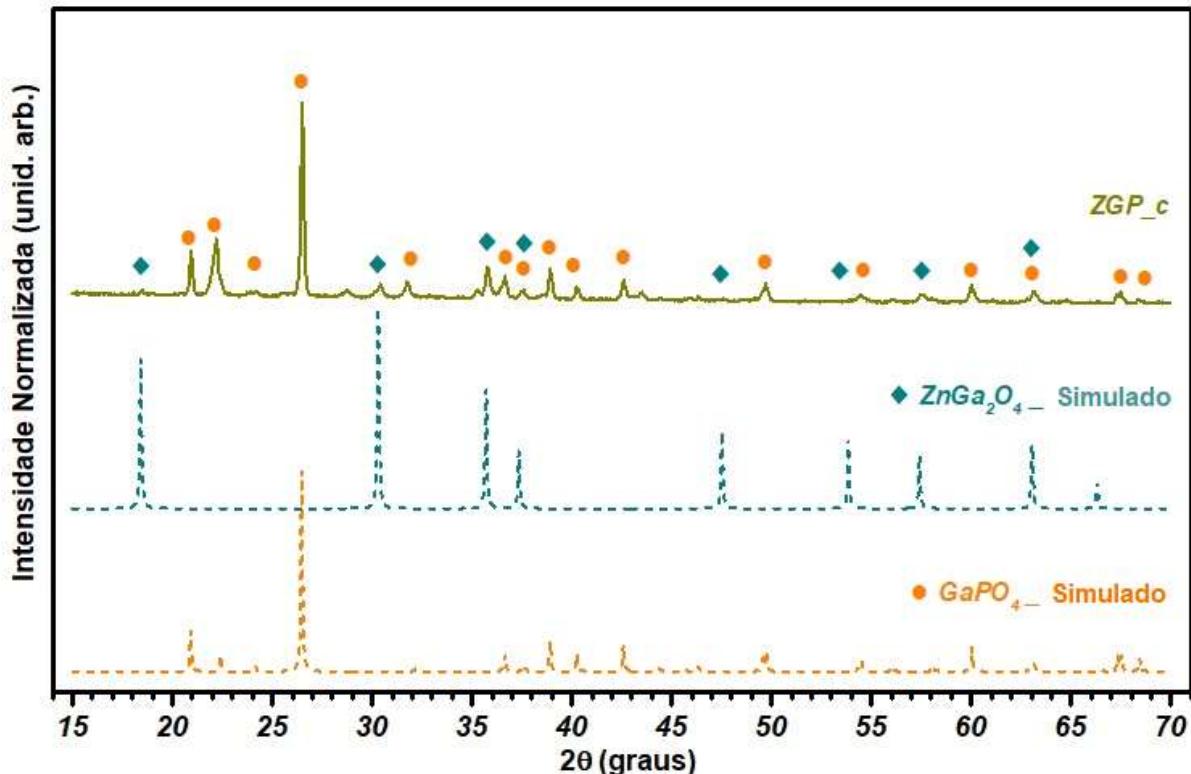


Fonte: Próprio autor.

No entanto, após realização do tratamento térmico em 1000 °C/2h é obtido um composto que apresenta uma mistura de diferentes fases cristalinas, como é possível constatar pelas análises de DRX na Figura 41. Entretanto, os picos são bem definidos, o que indica uma boa cristalinidade das fases presentes sem indícios de fase amorfa. Todas as fases foram indexadas à formação dos fósforos: galato de zinco (ZnGa₂O₄), fosfato de gálio (GaPO₄) e fosfato de lantanídeo (Ln³⁺PO₄).

Na Figura 41 observamos o padrão de DRX de pó da amostra (ZGP_c) após tratada termicamente. O pó calcinado é composto pelo galato de zinco (ZnGa₂O₄) e fosfato de gálio (GaPO₄) como fase majoritária com estrutura trigonal e grupo espacial *P*3₁21 (D⁴₃) de acordo com a ficha cristalográfica *JCPDS* n° 96-151-8036. O ZnGa₂O₄, possui estrutura cúbica do tipo espinélio e grupo espacial *F*d3m (*Oh*⁷), de acordo com o arquivo *JCPDS* n° 96-591-0020. Apesar do material apresentar mistura de fases foi possível indexar os picos de difração característicos de cada fase cristalina, os quais estão de acordo com os dados relatados na literatura (DUAN et al., 2006; GRZYB; TYMIŃSKI, 2016; LIU et al., 2010; NAIDU et al., 2011; ZHANG et al., 2008).

FIGURA 41 - Padrão de DRX do pó de ZGP_c calcinado a 1000 °C/2h, com a identificação dos principais planos de difração, • (GaPO₄ - trigonal) e ◆ (ZnGa₂O₄ - cúbico).

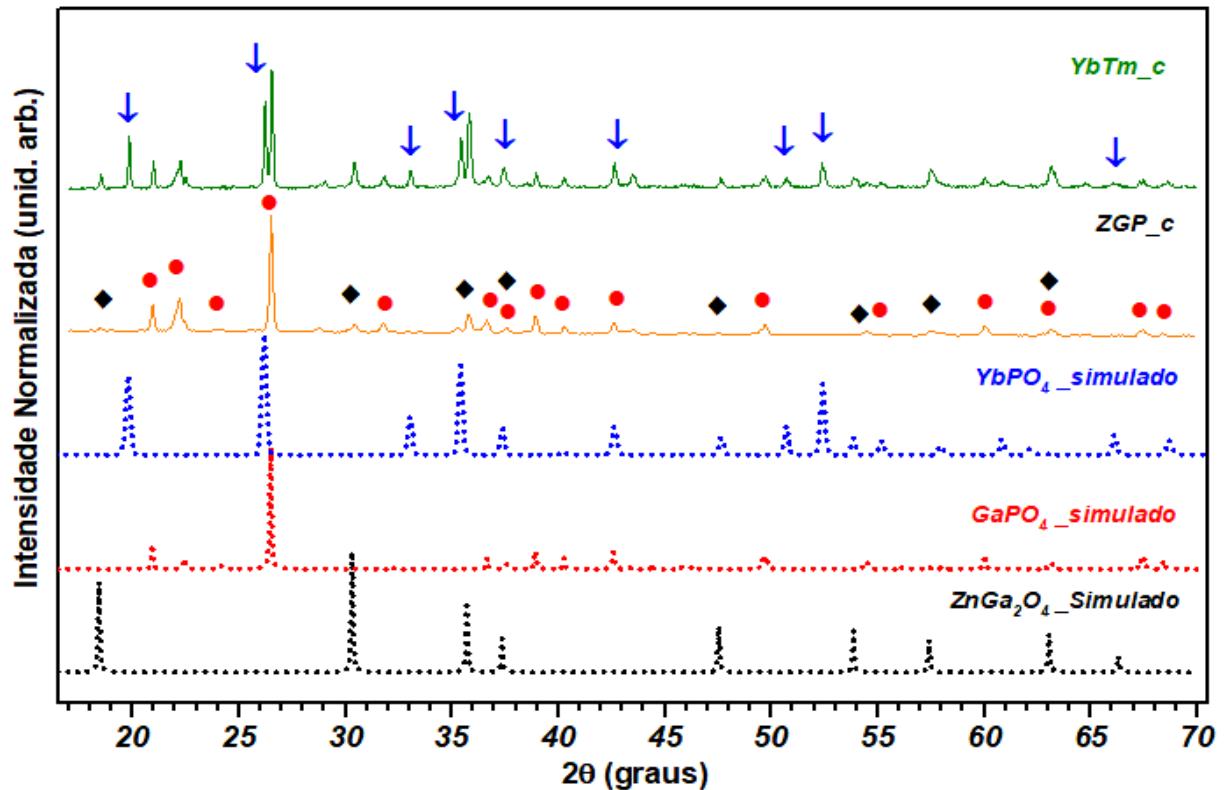


Fonte: Próprio autor.

A adição dos íons Ln³⁺ levou à formação do fosfato de lantanídeo (Ln³⁺PO₄). Este tipo de fosfato pode formar estruturas do tipo *monazita*, com estrutura monoclinica formada com elementos de (La-Gd) ou estruturas do tipo *xenotima*, com estrutura tetragonal com os elementos de (Tb-Lu), relatados em diversos trabalhos (ZHANG et al., 2008)(GRZYB; TYMIŃSKI, 2016)(RAFIUDDIN; MUELLER; GROSVENOR, 2014).

Na Figura 42 encontra-se os difratogramas dos compostos contendo os íons YbTm_c, (Yb³⁺ 9%) e (Tm³⁺ 1%), em comparação com ZGP_c e os padrões de difração simulado das fases formadas. Pode-se observar o aparecimento de novos planos de difração (setas azuis) que corresponde à formação de Ln³⁺PO₄ com estrutura tetragonal e grupo espacial I4₁/amd. A fase de YbPO₄ foi indexada e os picos estão de acordo com a ficha JCPDS nº 95-151-8036.

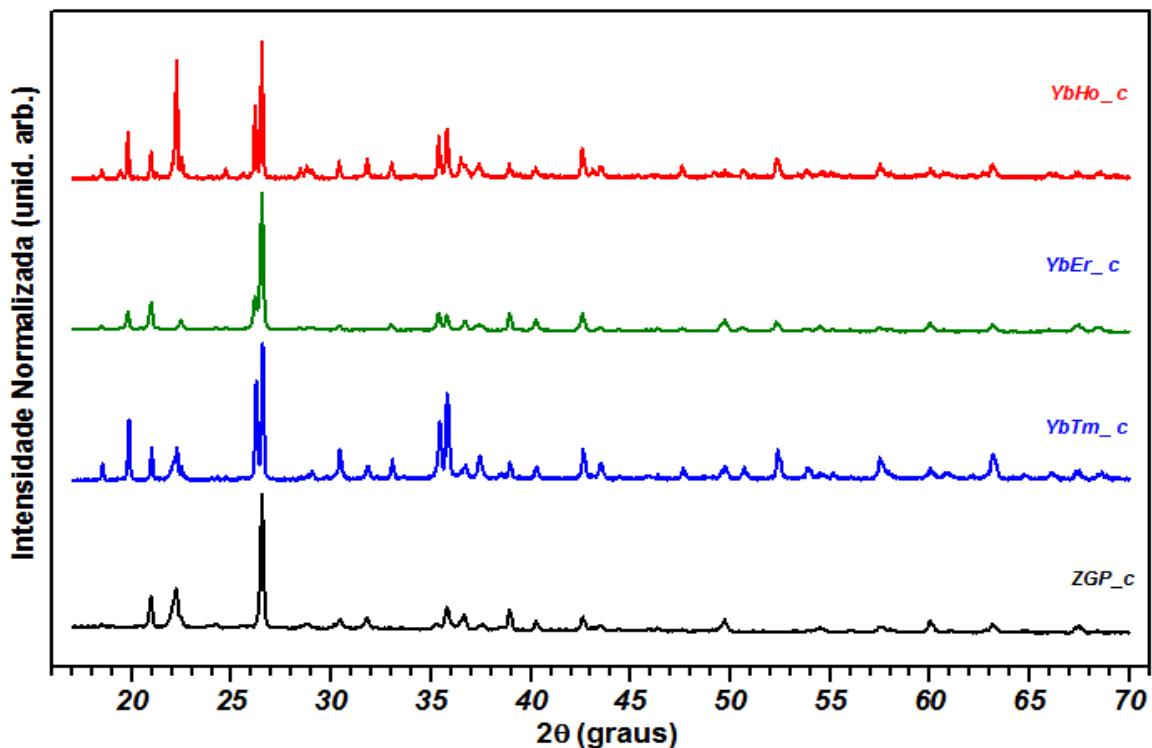
FIGURA 42 - Padrões de DRX da amostra pura ZGP_c e da amostra contendo íons YbTm_c, calcinadas a 1000°C/2h e o padrão de DRX simulado das fases YbPO₄, GaPO₄ e ZnGa₂O₄.



Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas indicam que o material é composto pela mistura de ZnGa₂O₄ cúbica (SATYA KAMAL et al., 2017)(SAFEERA et al., 2018), de GaPO₄, com estrutura trigonal e ortorrômbica (NAIDU et al., 2011)(LIU et al., 2010)(SATYA KAMAL et al., 2017) e a fase de YbPO₄ com estrutura tetragonal (RAFIUDDIN; MUELLER; GROSVENOR, 2014), como mencionado anteriormente. Pode-se observar claramente na Figura 43 que para todos os materiais calcinados, os padrões de difração das amostras ZGP_c, YbTm_c, YbHo_c e YbEr_c, são semelhantes e constituídos pelas mesmas fases cristalinas ZnGa₂O₄/GaPO₄/Ln³⁺PO₄. Confirmando assim a análise termogravimétrica que os compostos tratados termicamente a 1000 °C por 2h não apresentam indícios de material amorfo proveniente de algum precursor orgânico.

FIGURA 43 - Difratogramas de DRX da amostra ZGP_c e as amostras com os íons lantanídeos, YbTm_c, YbHo_c e YbEr_c, calcinadas à 1000 °C/2h.



Fonte: Próprio autor.

A formação de uma solução sólida entre as fases ZnGa_2O_4 , GaPO_4 e LnPO_4 seria muito interessante, uma vez que levaria a materiais multifuncionais podendo ter as propriedades físicas e químicas melhoradas, e até mesmo um maior potencial de aplicações. Um dos principais problemas encontrados na formação de soluções sólidas nestes casos, são as diferenças de raios iônicos dos cátions e a diferença de estrutura cristalina das fases. Além dos valores de solubilidade dos materiais que são diferentes entre as fases. Contudo, apesar da mistura de fases os materiais apresentam boa propriedade luminescente, que será discutido melhor na sessão 6.1.5.

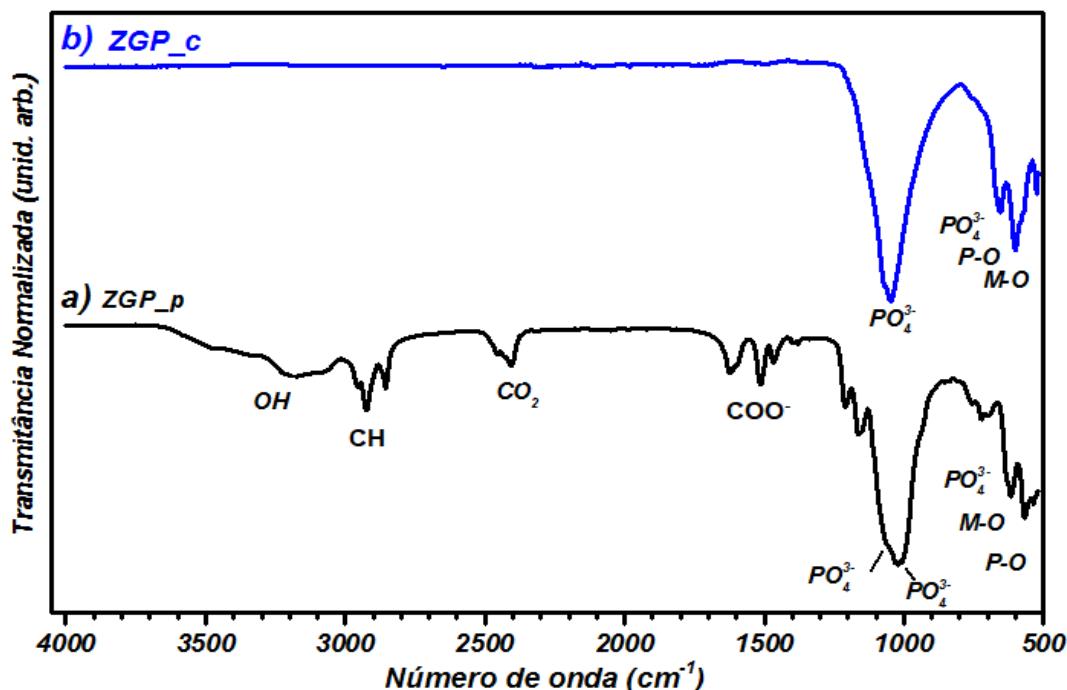
6.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Analisa-se os pós hidrotérmicos antes e depois da calcinação, por meio de espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR). Foi possível identificar as bandas vibracionais relativas aos fosfatos, hidroxila e os modos vibracionais de ligações carbono-carbono e metal-

oxigênio (M-O), como mostrado na Figura 36a e 36b. Estas análises revelam a presença de uma banda ampla relativamente fraca, centrada em aproximadamente 3200 cm^{-1} , que está relacionada com os modos de estiramento u(OH) e deformação $\delta(\text{O-H-O})$, que pode ser atribuída à presença de moléculas de água adsorvidas ou coordenadas em todas os compostos, de acordo com o observado na análise de TG/DTG.

As bandas de deformação angular observadas em torno de 1470 cm^{-1} e 2955 cm^{-1} são atribuídas a u(C-H) , a banda em 2410 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento assimétrico de $\text{u(CO}_2\text{)}$, provavelmente adsorvido do ar. Com relação à banda em 1621 cm^{-1} representa as vibrações de estiramento de grupos carboxílicos u(COO) . No caso de vibração de estiramento u(C-O) de álcool, geralmente ocorre na região do espectro entre 1260 e 1050 cm^{-1} , porém não vemos aqui claramente devido a sobreposição com as bandas dos grupos fosfatos, Figura 44a. As bandas observadas relacionada às vibrações das ligações C-O, C-H e O-H são provenientes dos precursores octilamina ($\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$) (ALEXANDER et al., 2015) e o 1,4-butanodiol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$).

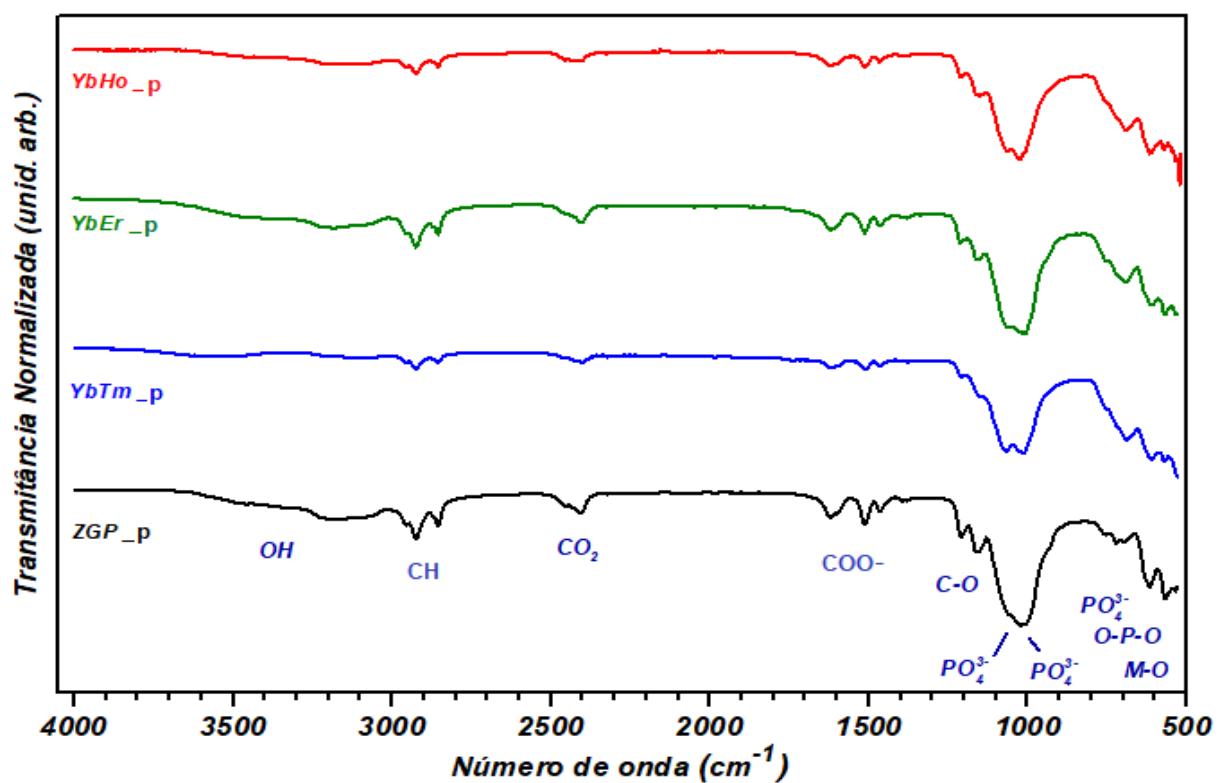
FIGURA 44 - Espectros de FTIR-ATR do pó hidrotérmico, sem tratamento térmico (a) ZGP_p e após o tratamento térmico (b) ZGP_c em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.



Fonte: Próprio autor.

Além disso, observa-se que todos os espectros mostram uma banda em entorno de 1000 cm^{-1} , praticamente sobreposta com uma em 1070 cm^{-1} que são atribuídas as vibrações de estiramento simétrico (P-O) de íons (PO_4^{3-}) e as bandas em 525, 570, 600 e 620 cm^{-1} que correspondem a vibrações assimétricas (O-P-O) e/ou metal-oxigênio (M-O), decorrente dos precursores usados para síntese dos compostos antes da calcinação. Assim, os modos vibracionais correspondentes à matéria orgânica são observados para todos os compostos preparados antes do tratamento térmico, como mostrado nos espectros na Figura 44a e na Figura 45 afirmando assim a presença destes compostos como observado nas análises de TGA (Figura 38) e no DRX (Figuras 39 e 40), referentes aos grupos do fosfato, H_3PO_4 , Ga_2O_3 e os cristais inorgânicos (NTHU-13) formados por $([\text{Ga}_2\text{F}_2\text{Zn}_9(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPO}_3)_{14}]^{6-})$ (LIN et al., 2013).

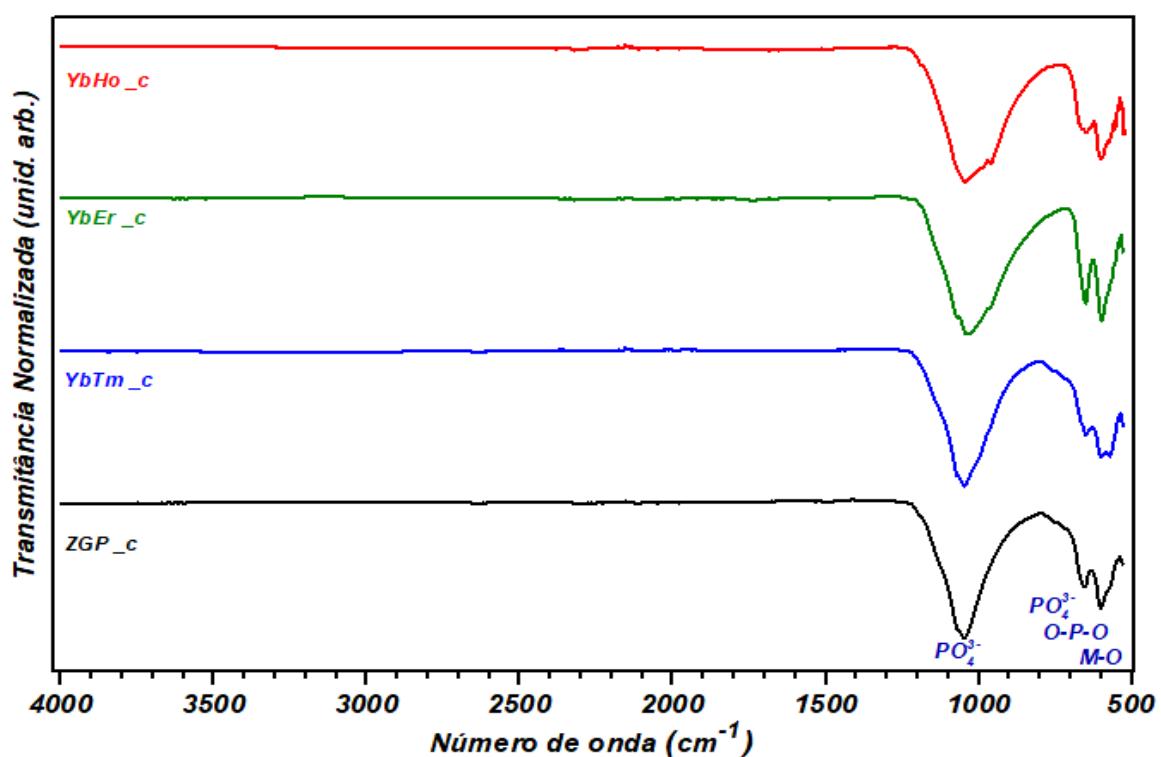
FIGURA 45 - Espectros de FTIR-ATR do pó hidrotérmico, sem tratamento térmico das amostras ZGP_p, YbTm_p, YbHo_p e YbEr_p.



Fonte: Próprio autor.

Após o tratamento térmico em 1000 °C/2h, as bandas características de vibrações e estiramento entre carbono-carbono, carbono-oxigênio, carbono-hidrogênio acima relatadas, desaparecem, como pode-se observar na Figura 44b e Figura 46. Com base nos espectros, são observadas poucas bandas de vibrações, devido o material ser composto de mistura de sólidos inorgânicos, que foi evidenciado pela análise de dados de DRX (Figura 43).

FIGURA 46 - Espectros de FTIR-ATR do pó após o tratamento térmico das amostras ZGP_c, YbTm_c, YbHo_c e YbEr_c.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 5 apresenta as principais bandas de vibrações observadas na espectroscopia de absorção na região do infravermelho para os diferentes compostos, os quais estão de acordo com os relatados na literatura (BAI; ZHAO; FAN, 2017; DUAN et al., 2006; FU et al., 2014; RODRIGUEZ-LIVIANO et al., 2013).

TABELA 5 - Principais bandas de absorção observados nos espectros de FTIR dos compostos obtidos.

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)
OH - Estiramento assimétrico	3150 – 3400
(COO ⁻), C-H	1621
ν_s (C-C), ν_s (C-O) e ν_s (C=O)	1300 – 1530
PO ₄ ³⁻	1073
M-O	900 – 400
O-P-O, C-H	500 – 700

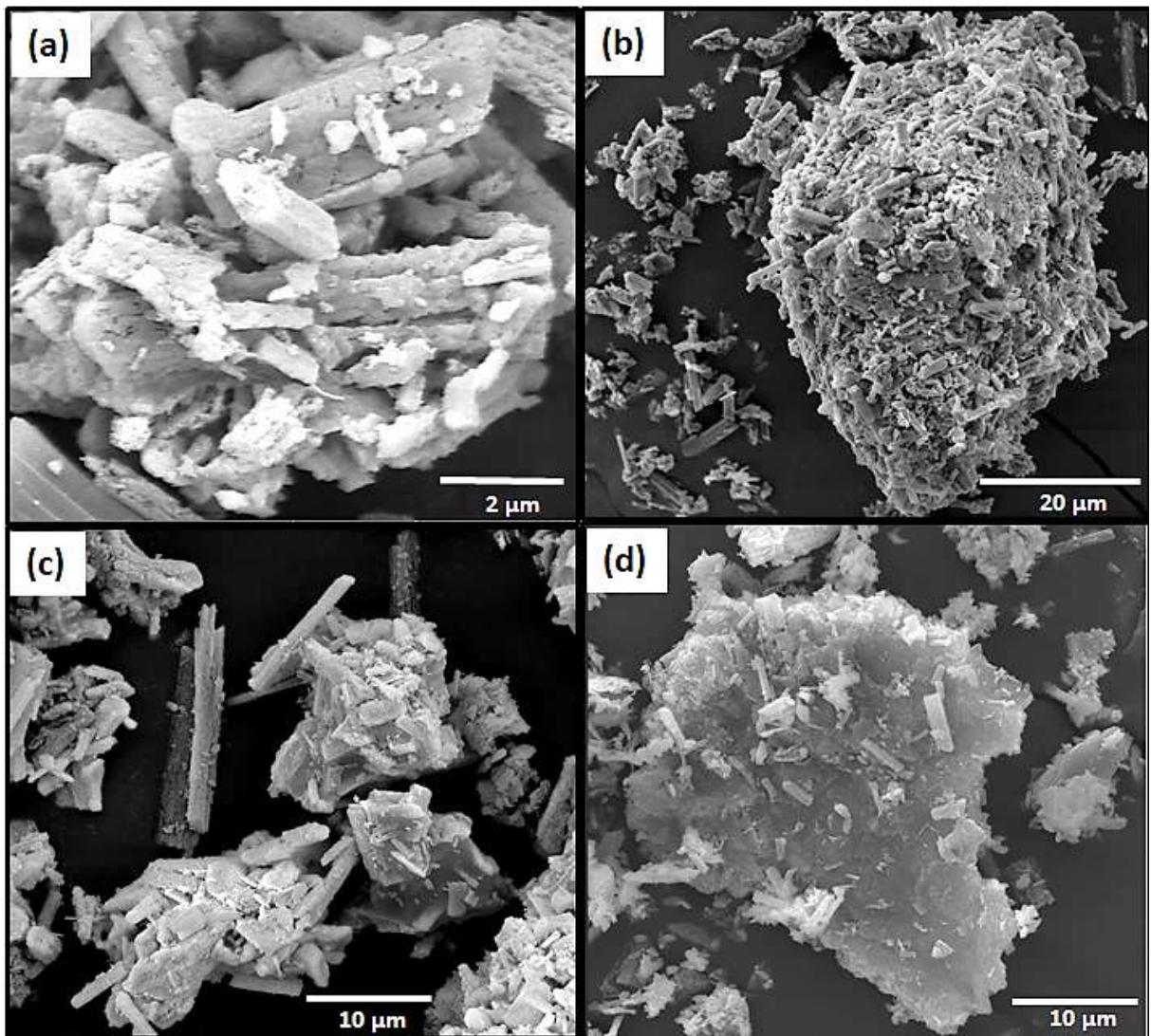
Fonte: Próprio autor.

6.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias nas Figuras 47 e 48 são referentes aos resultados da caracterização morfológica realizada por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Para todos as amostras analisadas, os pós obtidos apresentaram uma tendência a um estado de aglomeração. Pode-se observar que os fósforos consistem em partículas agregadas e irregulares, e o tamanho das partículas (aglomerados) estão na faixa de micrômetros. O aspecto morfológico dos pós resultantes da síntese hidrotérmica e posterior calcinação foram observados como sintetizados.

Na Figura 47 são apresentadas imagens das amostras ZGP_p, YbTm_p, YbHo_p e YbEr_p, antes do tratamento térmico. Por meio delas é possível observar a formação de grandes aglomerados com tamanhos variados. Estes aglomerados apresentam-se com morfologia irregular com partículas e bastões na forma de agregados, que chegam a se sobrepor uns sobre os outros, formando grandes aglomerados em blocos micrométricos do material.

FIGURA 47 - Imagens de MEV dos pós (a) ZGP_p, (b) YbTm_p, (c) YbHo_p e (d) YbEr_p, como sintetizados antes da calcinação.

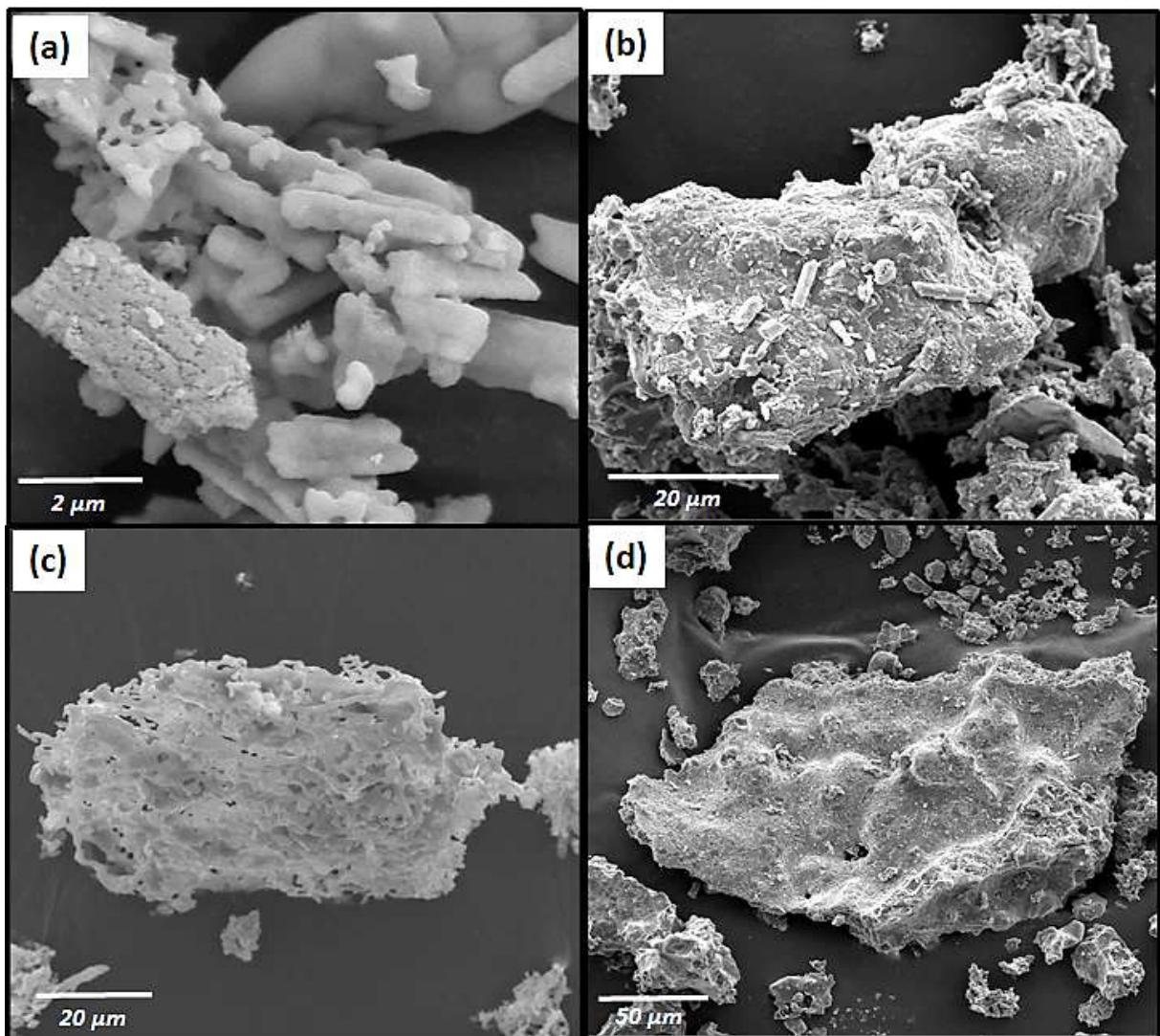


Fonte: Próprio autor.

Após tratamento térmico, pode-se observar na Figura 48, os resultados pouco diferentes dos mostrados nas micrografias de MEV na Figura 47. Por meio delas é possível observar blocos micrométricos do material, que parecem ser maiores do que os anteriormente mostrados. Estes blocos são formados pela coalescência dos bastões e pequenos agregados vistos nos pós antes do tratamento térmico, o que é justificado pela alta temperatura no processo de tratamento térmico, visto que a calcinação a alta temperatura causa a coalescência das partículas nos materiais tratados termicamente. Como pode ser visto na Figura 48, em todas as amostras a formação de partículas menores na superfície dos blocos, com forma e tamanhos

irregulares. Ressalta-se que o uso de altas temperaturas de tratamento térmico resulta em aglomerados parcialmente sinterizados, levando ao crescimento de partículas menores na superfície.

FIGURA 48 - Imagens de MEV das amostras (a) ZGP_c, (b) YbTm_c, (c) YbHo_c, (d) YbEr_c, após a calcinação à 1000 °C/2h.



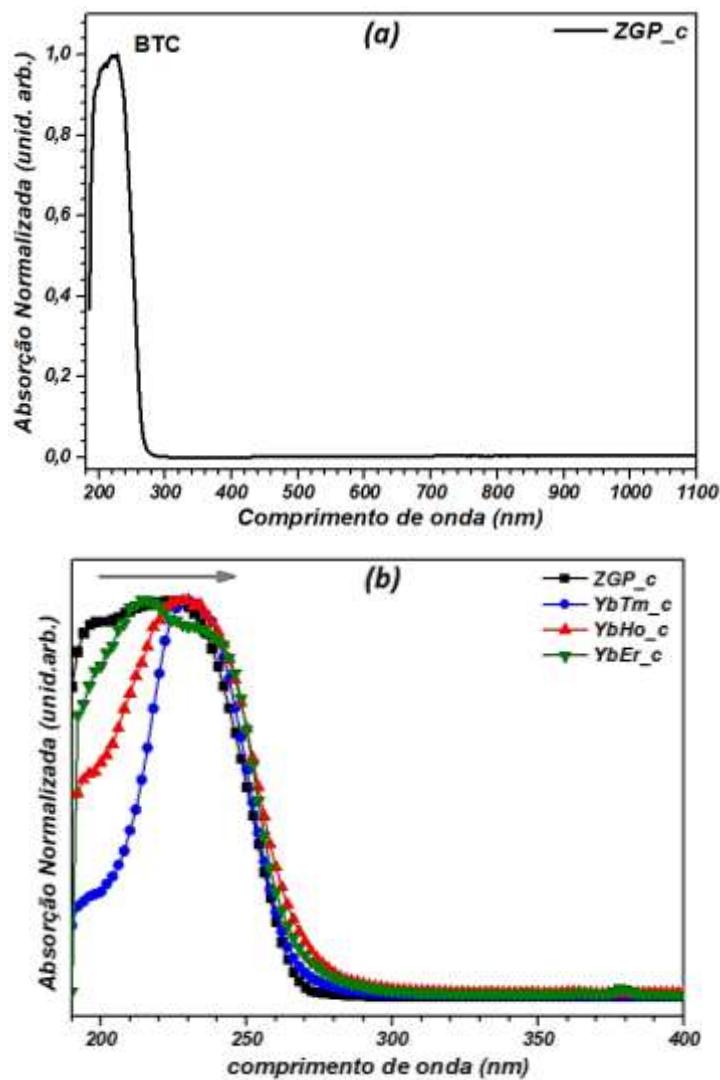
Fonte: Próprio autor.

6.1.5 Propriedades Ópticas

As análises de absorção foram realizadas nas amostras sólidas na temperatura ambiente, para identificação das bandas de absorção associadas às transições eletrônicas no material.

Os espectros de absorção foram obtidos para os comprimentos de onda entre 180 nm a 1100 nm da amostra ZGP_c apresentado na Figura 49a, mostra uma banda intensa no comprimento de onda entre 185-285 nm, usualmente atribuída à banda de transferência de carga (BTC), oxigênio – metal (O→M) (FILHO; SERRA, 2011),(YADAV; DHOBLE; RAI, 2018), no caso da amostra ZGP_c, M = (Zn e/ou Ga). Com a adição dos íons Ln^{3+} no sistema a banda de absorção torna-se mais estreita e sofre um pequeno deslocamento para região de menor energia. Todos os sistemas com os íons Ln^{3+} apresentam espectros similares em relação a região de menor comprimento de onda, que podem ser melhor observados na Figura 49b.

FIGURA 49 - Espectro de absorção (UV-Vis) no estado sólido (a) ZGP_c e (b) compostos contendo os íons YbTm_c, YbHo_c e YbEr_c.



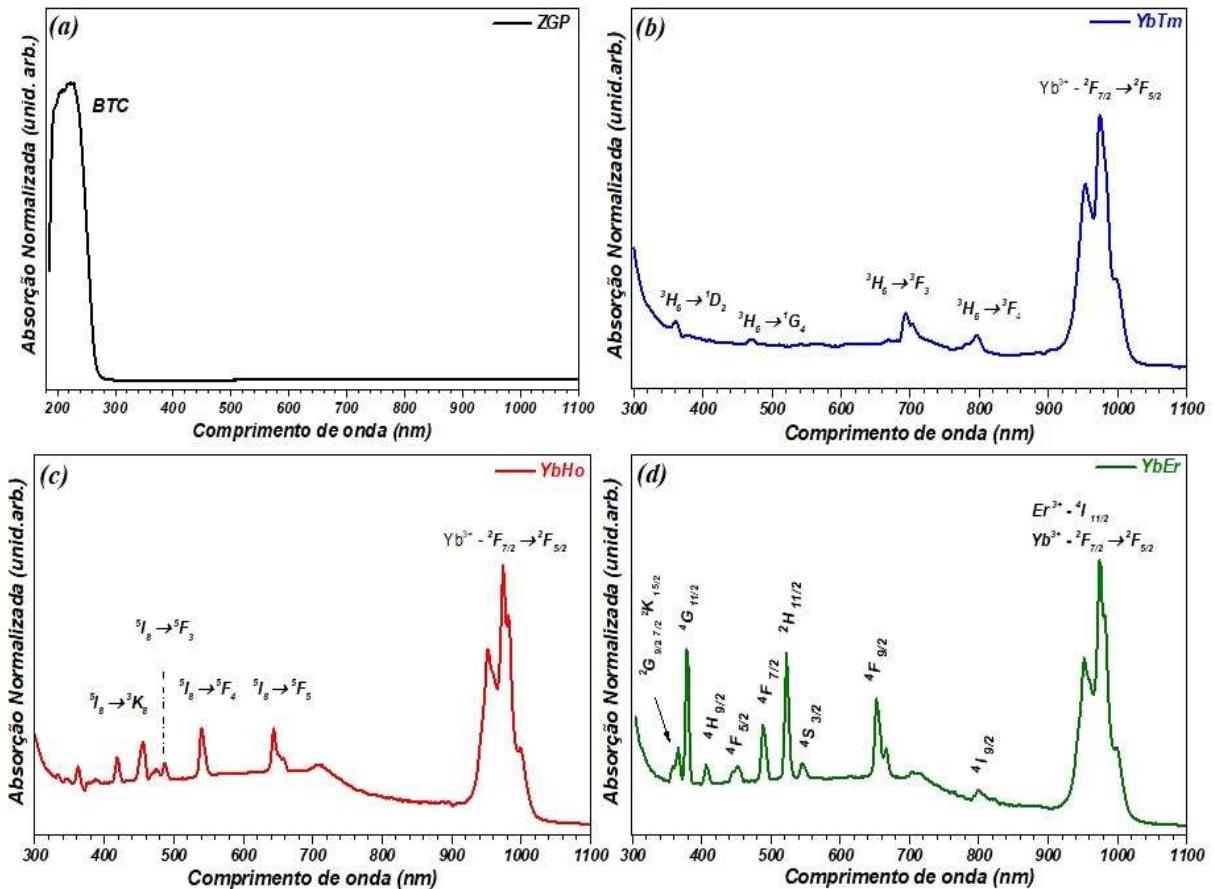
Fonte: Próprio autor.

Além da banda de transferência de carga (BTC) são observadas também as bandas de absorção (f – f) pertencentes aos íons Ln^{3+} . Observa-se os espectros de absorção para os comprimentos de onda entre 300 e 1100 nm dos sistemas contendo os Ln^{3+} , no qual, para amostra ZGP não é identificada nenhuma banda de absorção nessa faixa de comprimentos de onda (Figura 50a), ao contrário do observado nos sistemas com YbTm, YbHo e YbEr.

Cada banda nos espectros de absorção atribuída, corresponde a uma transição do estado fundamental para um estado excitado. No espectro da Figura 50b são mostradas as bandas de absorção do sistema YbTm_c, no qual podemos observar as bandas de transições $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$ (360 nm), $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ (470 nm), $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$ (694 nm) e $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (795 nm), referente ao íon Tm^{3+} que está de acordo com o relatado (GOUVEIA-NETO et al., 2003; WANG et al., 2007). Já na Figura 50c é mostrado o espectro do sistema YbHo_c com as principais bandas de absorção $^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{K}_8$ (456 nm), $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_3$ (487 nm), $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_4$ (540 nm) e $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ (644 nm), referente ao íon Ho^{3+} (MONDAL et al., 2016).

Na Figura 50d as bandas de absorção são devidos a transições f-f do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para estados excitados dos íons Er^{3+} , referentes às transições $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ (378 nm), $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$ (406 nm), $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ (452 nm), $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ (488 nm), $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ (522 nm), $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ (546 nm), $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ (652 nm), $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (800 nm) e $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (974 nm) (RENERO-LECUNA et al., 2011)(SESHADRI et al., 2014)(MOTA, 2008).

FIGURA 50 - Espectros de absorção no estado sólido dos compostos calcinados, (a) ZGP_c, (b) YbTm_c, (c) YbHo_c e (d) YbEr_c para comprimentos de onda entre 300 a 1100 nm.



Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar também uma banda de absorção relativamente intensa, que aparece em todos os espectros, exceto para a amostra ZGP_c, centrada em aproximadamente 974 nm que é atribuída a absorção dos íons Yb^{3+} . No sistema YbEr_c essa absorção em 974 nm tem a contribuição de ambos os íons Er^{3+} e Yb^{3+} , contudo, principalmente dos íons Yb^{3+} que apresentam uma maior seção de choque de absorção que o íon Er^{3+} . As posições das bandas de absorção mostradas na Figura 50 estão de acordo com o relatado na literatura. Com isso, a presença dos íons Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+} nos luminóforos misto é confirmada.

6.1.6 Propriedades Luminescentes

Esta sessão é focada nos resultados de luminescência de *upconversion* (UC) das amostras ZGP_c, YbTm_c, YbHo_c e YbEr_c, que apresentam interessantes propriedades de luminescência de *upconversion* quando irradiadas com luz NIR, laser diodo com comprimento de onda de 980 nm, que se encontra na faixa da banda de absorção do Yb³⁺, e potência de saída ajustável com potência máxima de 2,5 W, com o intuito de estudar a radiação visível emitida e os níveis de energia relativo das luminescências. Os processos UC exibem bandas de emissão nítidas e típicas dos íons TR, que podem ser atribuídas às transições eletrônicas intra-4f dos íons lantanídeos, Tm³⁺, Ho³⁺ e Er³⁺. É importante ressaltar que não foi observada emissão com excitação em 980 nm, da amostra ZGP_c, pois a mesma não apresenta luminescência por conversão ascendente de energia (CAE).

6.1.6.1 Sistemas sensibilizados por Yb³⁺ contendo íons Tm³⁺, Ho³⁺ e Er³⁺ como íons emissores *upconversion*

A luminescência por *upconversion* pode resultar de diferentes mecanismos como, transferência de energia *upconversion* (ETU), absorção de estado excitado (ESA) e avalanche de fôtons (PA), (DONG; SUN; YAN, 2015) como mencionada anteriormente na sessão 2.4. Este processo é caracterizado por várias trocas de energia entre o íon sensibilizador (Yb³⁺) e os íons emissores ou ativadores (Tm³⁺, Ho³⁺ e Er³⁺). As propriedades ópticas dos pós contendo os íons Ln³⁺ foram verificadas submetendo os pós calcinados a radiação infravermelha por meio de laser contínuo 980 nm em potências de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 W. É importante ressaltar que todos os espectros foram adquiridos na temperatura ambiente.

O efeito cooperativo do íon Yb³⁺ leva à emissão de fôtons com o dobro da energia dos fôtons emitidos pela transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, ou seja, a matriz absorve no infravermelho 980 nm, e tem emissão no visível, aproximadamente o dobro da energia do fôton absorvido. Os sistemas obtidos apresentaram emissão por conversão ascendente de energia na região do visível, e foi observado a olho nu a emissão azul, vermelho e verde nos diferentes sistemas.

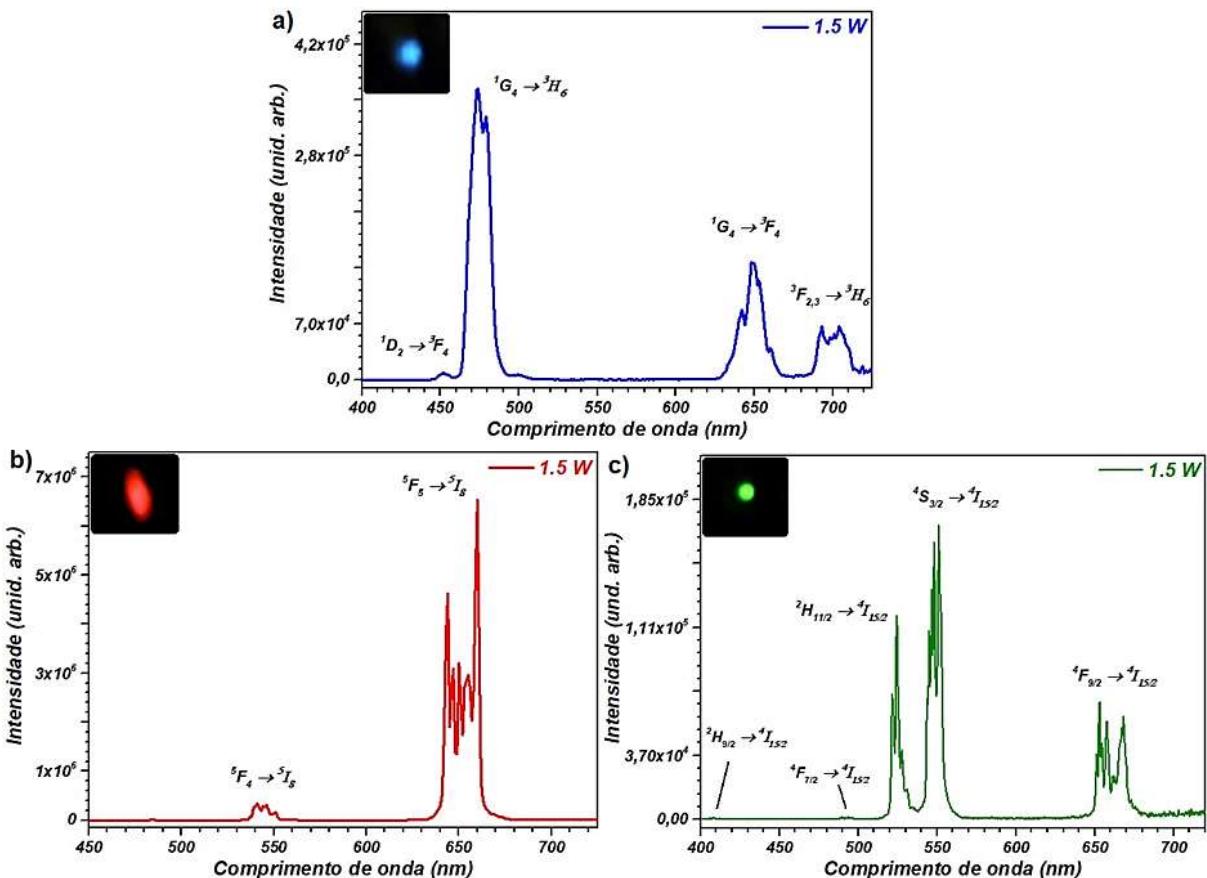
Na Figura 51 podemos observar os espectros de emissão UC com energia de excitação de fôtons correspondente, quase ressonante com a absorção entre o estado

fundamental e excitado do sensibilizador Yb^{3+} , também é mostrado a fotografia de cada cor de emissão UC obtida, com potência de excitação de 1,5 W. A Figura 51a mostra o espectro da amostra YbTm , na qual observa-se as emissões no azul e no vermelho, correspondendo as bandas de emissões com máximo centrado em 452 nm (${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$), 473 nm (${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$), 649 nm (${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) e 693 nm (${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$) referente as transições do íon Tm^{3+} (RUNOWSKI et al., 2018; WANG et al., 2007). Constatou-se que a intensidade da banda de emissão no azul (473 nm) foi superior a intensidade das outras emissões.

A Figura 51b apresenta a emissão UC da amostra YbHo , na qual pode-se observar as emissões nas regiões do verde e vermelho, correspondente as bandas de emissões centradas em 541 nm (${}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$) e 660 nm e (${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$), respectivamente, conforme as transições eletrônicas indicadas na Figura 43b. Contudo, a emissão observada no verde (541 nm) é pouco intensa em relação a emissão no vermelho e corresponde a sobreposição das transições ${}^5\text{F}_4$, ${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$. A emissão dominante é a banda na região do vermelho (660 nm) (MONDAL et al., 2016).

Na Figura 51c podemos ver o espectro de emissão UC da amostra contendo YbEr , sob excitação com laser diodo 980 nm, essa energia de excitação é ressonante com a transição de absorção ${}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{I}_{11/2}$ dos íons Er^{3+} adicionalmente com absorção ${}^2\text{F}_{7/2}$ e ${}^2\text{F}_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} . As amostras apresentam, luminescência por conversão ascendente de energia na região do visível, neste trabalho apenas a região do visível é estudada, e é perceptivo a olho humano a cor verde. Pode-se observar a partir do espectro de emissão, todas as emissões na região do verde e vermelho, correspondentes as bandas de transições com máximas centradas em, 521 nm, 550 nm e 668 nm correspondentes as transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} , respectivamente (TIKHOLOMIROV et al., 2012)(MUKHOPADHYAY et al., 2017).

FIGURA 51 - Espectros de emissão UC das amostras (a) YbTm, (b) YbHo e (c) YbEr, tratadas termicamente em 1000 °C/2h. Excitação com laser diodo 980 nm com potência 1,5 W e do lado esquerdo superior as imagens da luz emitida observada.



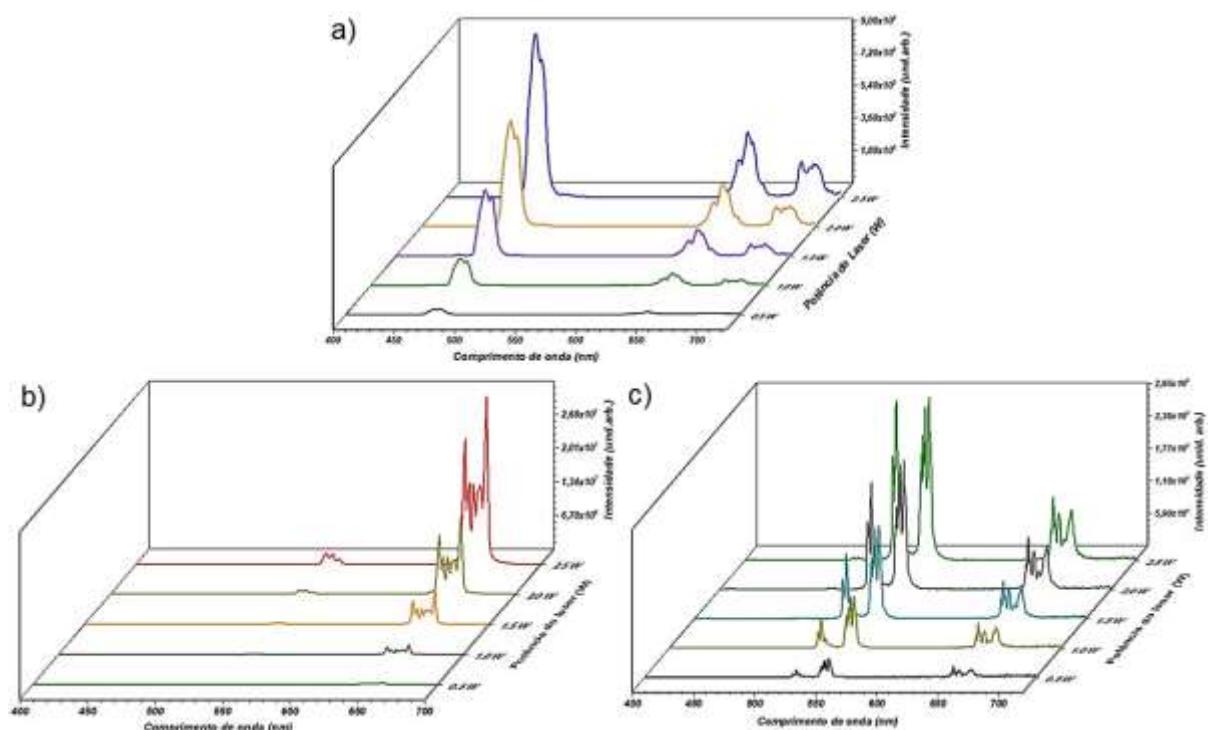
Fonte: Próprio autor.

Nota-se que a intensidade das bandas na região do verde (521 e 549 nm) é maior que na região do vermelho (668 nm), conforme as transições eletrônicas indicadas na Figura 51c. Uma explicação é que exista mais elétrons populando os níveis energéticos $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ do que o $^4\text{F}_{9/2}$, o que contribuiu para a sua visualização a olho nu na região do verde à temperatura ambiente quando excitado com laser 980 nm. Observa-se ainda bandas de transições menos pronunciadas no azul em 408 nm ($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e 490 nm ($^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) (MUKHOPADHYAY et al., 2017), porém essas transições são pouco intensas.

A intensidade de todas as bandas de emissão nos espectros de UC depende da potência de excitação do laser 980 nm. Com o aumento da potência de excitação do laser (0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 W), constatou-se que há um aumento na intensidade relativa das emissões, consequentemente o brilho da luz emitida aumenta, mostrando

a dependência das emissões UC com a potência (Figura 52). O aumento da potência de excitação não produziu nenhuma nova emissão, mas aumentou a intensidade da luminescência existente.

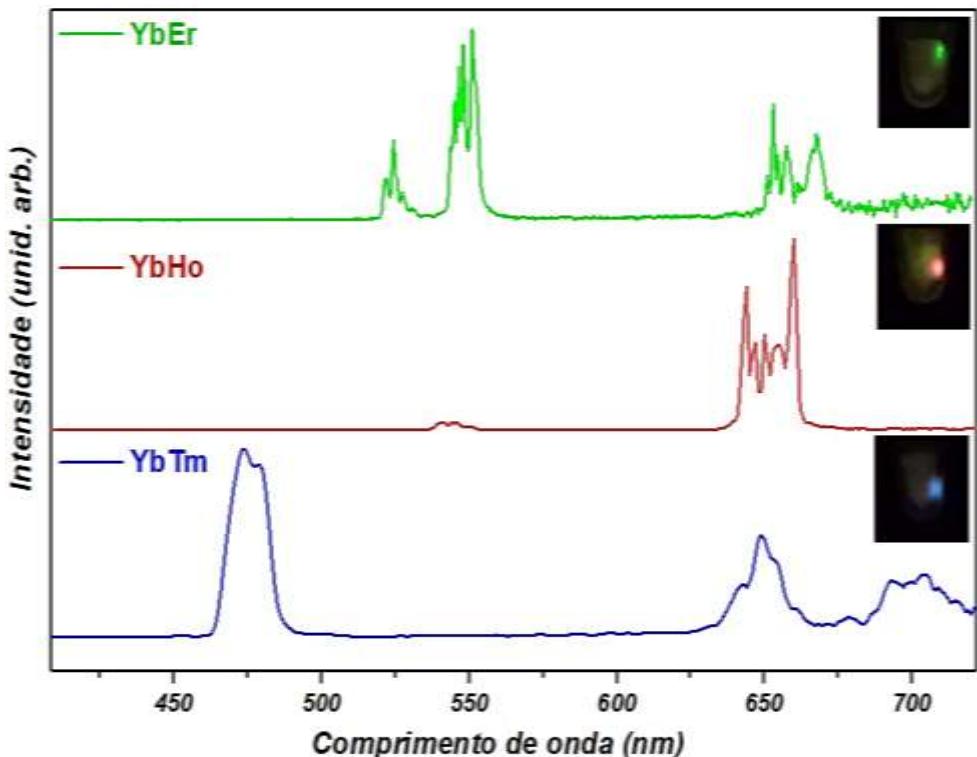
FIGURA 52 - Espectros de emissão UC do sistema (a) YbTm_c, (b) YbHo_c e (c) YbEr variando a potência do laser em 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 W.



Fonte: Próprio autor.

É importante ressaltar que mesmo quando os luminóforos mistos são submetidos a radiação de menor potência do laser (0,5 W), ainda é possível detectar e observar sua emissão sem dificuldades. Na Figura 53 é mostrado os espectros de emissão *upconversion* e as fotografias das emissões no visível, nas cores de emissão correspondente para cada íon Ln^{3+} .

FIGURA 53 - Espectros de emissão UC normalizado dos sistemas YbTm_c, YbHo_c e YbEr_c sob excitação laser com potência de 0,5 W.



Fonte: Próprio autor.

6.1.6.2 Possível Mecanismo Upconversion (UC) para o Sistema YbTm

As curvas de potência permitem avaliar o número de fótons envolvidos nos processos de conversão ascendente de energia, e determinar os mecanismos geradores dos mesmos. Com o intuito de se obter uma melhor compreensão dos mecanismos de *upconversion*, procederam-se medidas da intensidade integrada da emissão (I) em função da potência de excitação (P), 980 nm, função 17. Geralmente nos processos *UC*, a intensidade de emissão aumenta proporcionalmente com a potência de excitação, isto é (GUO; QIAO, 2009):

$$I \propto P^n$$

17

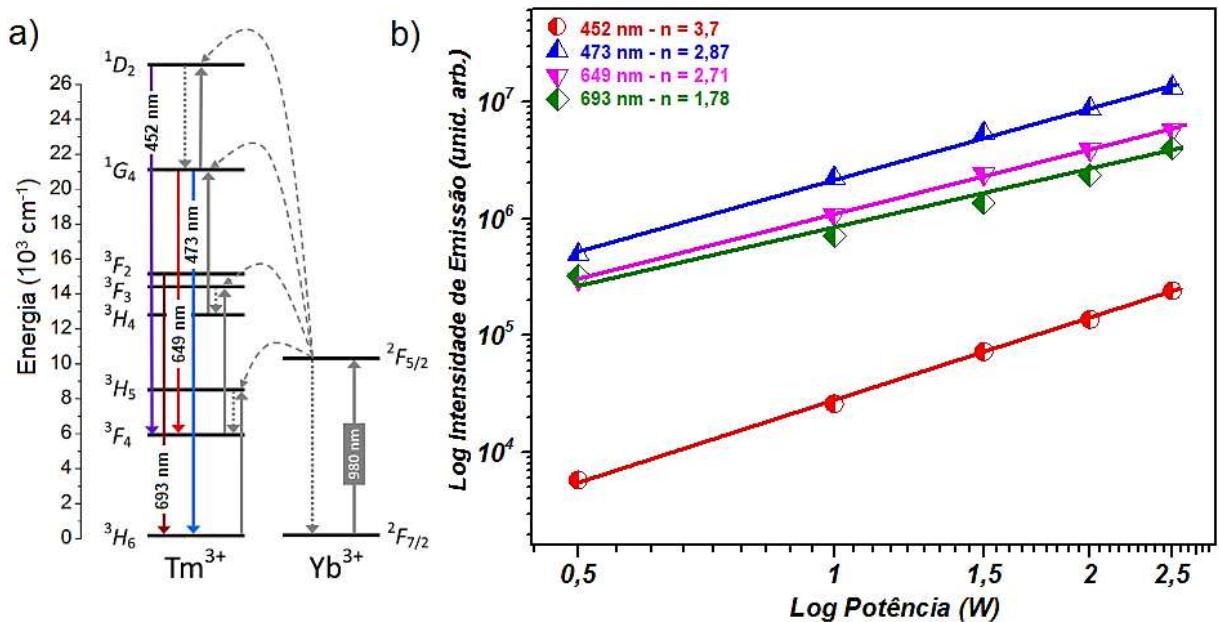
em que I é a intensidade integrada, P a potência do laser e n é o número de fótons envolvidos no processo UC absorvidos por fótons de UC emitido. Para melhor compreensão do processo de UC, os possíveis mecanismos envolvidos no processo

UC das amostras co-dopadas com $\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$, excitadas com laser 980 nm estão esquematizados no diagrama de níveis de energia apresentado na Figura 54. Nestes sistemas, os íons Yb^{3+} são excitados do estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ para o nível $^2\text{F}_{5/2}$ e em seguida a energia é transferida para os íons emissores.

Os mecanismos possíveis de UC (Figura 54a), podem ser interpretados da seguinte maneira: inicialmente ocorre a transferência de energia não ressonante a partir do nível excitado $^2\text{F}_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} para o nível $^3\text{H}_5$ dos íons Tm^{3+} , seguido do decaimento não radiativo com emissão de fônon ($^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{F}_4$). Subsequentemente, a energia transferida pelos íons Yb^{3+} excitados podem popular o nível mais energético $^3\text{F}_{2, 3}$ dos íons Tm^{3+} a partir do nível $^3\text{F}_4$, seguido de relaxação não radiativa com emissão de fônon ($^3\text{F}_{2, 3} \rightarrow ^3\text{H}_4$), assim como uma transição radiativa no vermelho ($^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$). Posteriormente, alguns íons Tm^{3+} são excitados do nível $^3\text{H}_4$ para o nível mais energético $^1\text{G}_4$ por transferência de energia (TE) e absorção de estado excitado (ESA). Em seguida, a emissão no azul ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) e a emissão no vermelho ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) ocorrem. Além disso, a transferência de energia pelos íons Yb^{3+} excitados podem também preencher o estado excitado $^1\text{D}_2$ dos íons Tm^{3+} a partir do nível $^1\text{G}_4$, dando origem a uma emissão no azul (452 nm) gerada pela transição ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$) (DENIS et al., 1994; GRZYB; TYMIŃSKI, 2016; TIAN et al., 2011; TYMINSKI; GRZYB, 2017).

As contribuições mais prováveis de UC para o sistema Yb-Tm é de aproximadamente dois, três e quatro fôtons (laser 980 nm) para popular os níveis emissores $^3\text{F}_2$, $^1\text{G}_4$ e $^1\text{D}_2$, respectivamente, como descrito na literatura. (GRZYB; TYMIŃSKI, 2016; TIAN et al., 2011) O número de fôtons envolvidos nos processos UC (Figura 54b), em escala logarítmica da luminescência UC, mostram a intensidade da emissão em função da potência de excitação das linhas de emissão mostradas na relação 17.

FIGURA 54 - (a) diagrama esquemático de níveis de energia dos íons Yb^{3+} : Tm^{3+} , mecanismos envolvidos no processo *upconversion* e (b) gráfico log – log da intensidade integrada de emissão como função da potência de excitação.



Fonte: Próprio autor.

A inclinação da reta com o ajuste linear fornece o número de fótons envolvidos, sendo que quando esse valor é próximo de dois, significa que o processo predominante é a absorção de dois fótons. Verificou-se que o valor de n em torno de três fótons para 473 nm ($n = 2,87$) e 649 nm ($n = 2,71$), dois fótons para emissão 693 nm ($n = 1,78$) e quatro fótons para 452 nm ($n = 3,7$), Figura 54b. O sistema com Yb^{3+} : Tm^{3+} apresenta níveis de energia mais distantes da ressonância entre si, sendo, portanto, mais dependente da energia máxima de fôtons da rede cristalina utilizada para promover a emissão em alguns comprimentos de onda. Esse mesmo procedimento foi feito para todos os mecanismos UC observados.

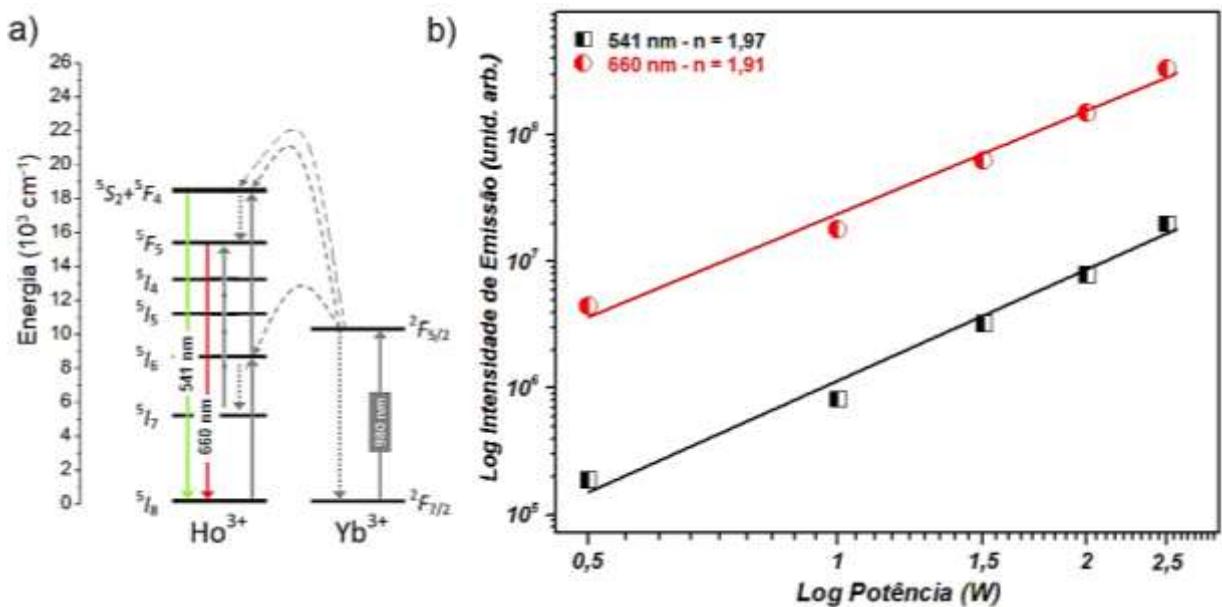
6.1.6.3 Possível Mecanismo Upconversion (UC) para o Sistema YbHo

Para o sistema contendo Yb^{3+} - Ho^{3+} a energia é transferida do sensibilizador para o íon ativador Ho^{3+} que permite diferentes emissões na região do visível. No caso Ho^{3+} , foram observadas emissões no vermelho associada a transição $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ e emissão no verde, com intensidade mais fraca, associada a transição $^5S_2 + ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$,

(Figura 55a). A emissão de 5F_5 é estimulada pelos processos de ETU do Yb, (Figura 55a). Como mostrado na Figura 55b, em que os valores de n são 1,97 para emissão 541 nm (verde) do nível ${}^5S_2 + {}^5F_4$ e 1,91 para emissão 660 nm (vermelho) para 5F_5 , sugerindo que as emissões na região do verde e vermelho são o processo de conversão de dois fótons. O íon Yb^{3+} transfere energia do ${}^2F_{5/2}$ para o nível 5I_6 , ressonante do Ho^{3+} . Em seguida outro fóton é absorvido 5I_6 do Ho^{3+} para ${}^5S_2 + {}^5F_4$, relaxações não radiativas deste estado populam o estado 5F_5 . A transição radiativa resultante do estado 5F_5 para o estado 5I_8 gera uma emissão induzida por dois fótons.

Como é conhecido os processos UC para o sistema $YbHo$ são, em geral, de dois fótons, contudo, deduzimos que ocorrem novos processos de relaxação cruzada entre a matriz e o Ho^{3+} , que resulta na diminuição da população de Ho^{3+} (${}^5F_4/{}^5S_2$ e 5F_5) (HAO et al., 2018).

FIGURA 55 - (a) diagrama esquemático de níveis de energia dos íons $Yb^{3+}:Ho^{3+}$, mecanismos envolvidos no processo *upconversion* e (b) gráfico log – log da intensidade de emissão como função da potência de excitação.



Fonte: Próprio autor.

6.1.6.4 Possível Mecanismo Upconversion (UC) para o Sistema $YbEr$

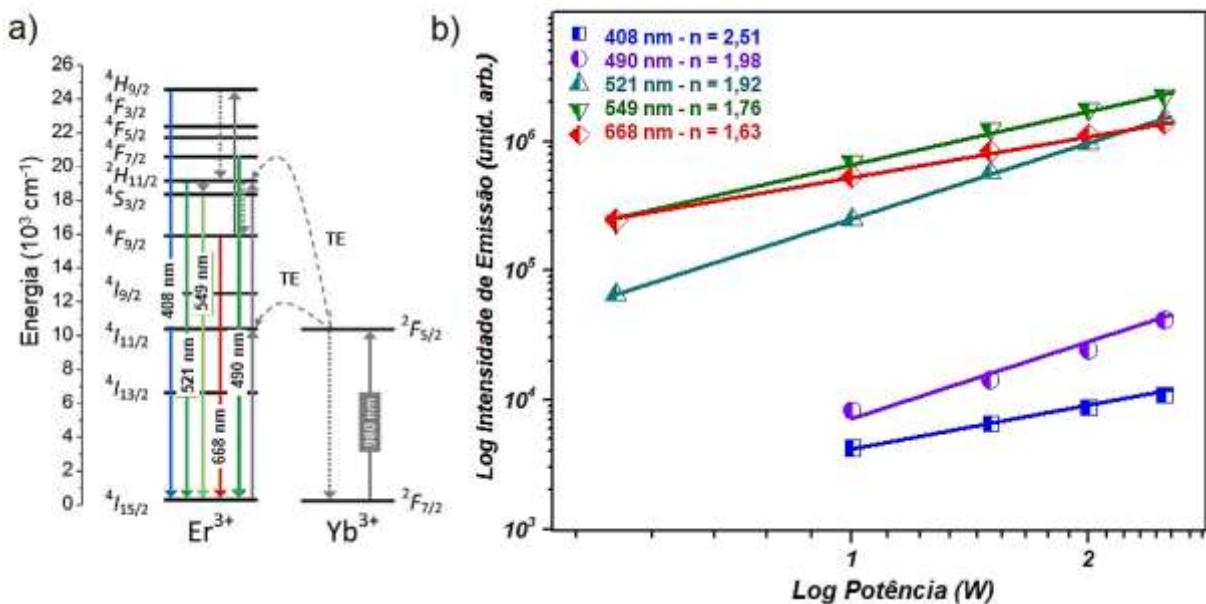
Vários trabalhos são descritos na literatura (FILHO; SERRA, 2011; FU et al., 2014; GRZYB; TYMIŃSKI, 2016; TYMINSKI; GRZYB, 2017), nos quais verificou-se que em materiais co-dopados com $Yb^{3+}:Er^{3+}$ dois fótons participam do processo de

conversão ascendente de energia para emissões no verde (522 e 546 nm) e vermelho (660 nm), enquanto a emissão no azul (408 nm) envolve três fótons. O mecanismo possível descrito para a emissão por UC é apresentado no diagrama de níveis de energia na Figura 56a. A excitação dos íons Er^{3+} é atribuída a transferência de energia (TE) dos íons Yb^{3+} excitados pelo laser (980 nm).

As emissões observadas no verde e no vermelho são principalmente originadas pelos seguintes processos: inicialmente os íons Yb^{3+} são excitados do nível ${}^2\text{F}_{7/2}$ para o nível ${}^2\text{F}_{5/2}$ sob excitação em 980 nm, então, estes íons transferem energia para íons Er^{3+} que são excitados para o nível ${}^4\text{I}_{11/2}$. Depois, uma segunda TE promove os íons Er^{3+} do nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ para o nível ${}^2\text{H}_{11/2}$. Finalmente, pode ocorrer a relaxação não radiativa da população do nível ${}^4\text{F}_{7/2}$ para os próximos níveis mais baixos (${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2}$) originam as emissões no verde e vermelho relacionadas as transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. É importante notar que a população do nível ${}^4\text{F}_{9/2}$ através da relaxação não radiativa do nível ${}^4\text{S}_{3/2}$, o evento de TE também pode ocorrer, promovendo os íons do nível ${}^4\text{I}_{13/2}$ para o nível ${}^4\text{F}_{9/2}$. Por outro lado, a emissão no azul (408 nm) é devido a alimentação do nível ${}^4\text{F}_{9/2}$ através da relaxação não radiativa do nível ${}^4\text{F}_{7/2}$ seguido por um evento TE, que promove os íons Er^{3+} para o nível ${}^2\text{H}_{9/2}$.

A Figura 56b apresenta o gráfico para amostra com YbEr, com dependência aproximadamente quadrática para as transições a partir dos níveis excitados ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2}$ ($n = 1,63, 1,76, 1,92$ e $1,98$) e ${}^2\text{H}_{9/2}$ ($n = 2,51$) para o nível fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$, indica que dois e três fótons estão envolvidos no processo de *upconversion*.

FIGURA 56 - (a) diagrama esquemático de níveis de energia dos íons Yb^{3+} : Er^{3+} , mecanismos envolvidos no processo *upconversion* e (b) gráfico log – log da intensidade de emissão como função da potência de excitação.



Fonte: Próprio autor.

Baseando-se nas dependências de potência de UC obtidas, consideramos possíveis mecanismos de UC para os íons Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+} em sistemas de fósforos mistos. Como é sabido, tanto a absorção do estado excitado (ESA) quanto o processo de conversão de transferência de energia (ETU) podem resultar na população dos estados excitados mais elevados. Porém, em concentrações relativamente altas, podemos sugerir que o processo de ETU é o mecanismo dominante. Aqui relatamos a emissão UC em fósforos mistos com potencial para aplicação em células fotovoltaicas. As investigações realizadas sob excitação laser contínuo 980 nm dos fósforos mistos mostraram que apesar da mistura de fases os materiais apresentam uma boa emissão UC nas cores azul, vermelho e verde, como discutido nas sessões anteriores. Contudo o limite de excitação máxima e estabilidade do composto foi de 2,5 W, obtendo-se emissões praticamente no limite de saturação do equipamento.

6.2 Conclusões

Foram preparados três compostos de pós de luminófors mistos contendo íons lantanídeos pelo método hidrotérmico seguido de tratamento térmico, visando a exploração do efeito *upconversion* (UC) e com base nos resultados obtidos, podemos chegar as seguintes conclusões:

- ✓ Apesar da mistura de fases o método hidrotermal seguido de tratamento térmico mostrou-se aplicável e reproduutivo para obtenção dos pós de luminóforos mistos com emissão UC.
- ✓ As análises de DRX mostram que com o tratamento térmico em 1000 °C/2h ocorre a formação do composto misto cristalino heteroestruturado, formado por misturas de fases $\text{GaPO}_4/\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ (ZGP), e com a adição de 10% em mol de íons $\text{Ln}^{3+} = 9\% \text{Yb}1\% \text{Tm}$, $9\% \text{Yb}1\% \text{Ho}$ e $9\% \text{Yb}1\% \text{Er}$ apresentaram uma nova fase $\text{GaPO}_4/\text{Ln}^{3+}\text{PO}_4/\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ (ZGLn $^{3+}$).
- ✓ As análises de absorção na região do UV-Vis mostram que há uma banda de transferência de carga referente ao oxigênio-metal, e após adição dos íons Ln^{3+} observa-se um estreitamento da banda e um pequeno deslocamento para números de onda maiores. Além de comprovar a presença dos íons $\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+} nos fósforos através de suas absorções características.
- ✓ Através das imagens de MEV foi possível observar que as partículas se apresentam como blocos aglomerados entre si.
- ✓ Analisando os espectros de emissão UC das amostras de fósforos mistos excitadas com laser diodo NIR (980 nm), com exceção da amostra sem íons Ln^{3+} (ZGP), pois não apresentam luminescência por UC. Pode-se observar as emissões no visível azul, vermelho e verde, características dos íons Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+} .
- ✓ Nas amostras tratadas em 1000°C contendo os íons YbTm pode-se observar todas as emissões no azul e vermelho, correspondendo as bandas de emissões centradas em 452 nm (${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$), 473 nm (${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$), 649 nm (${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) e 693 nm (${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$) referente as transições do íon Tm^{3+} , com emissão mais intensa no azul 473 nm (${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$). O sistema YbHo apresenta emissões nas regiões do verde e vermelho, correspondente as bandas centradas em 541 nm (${}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$) e 660 nm e (${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$), com emissão mais intensa no vermelho 660 nm (${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$). Para o sistema YbEr pode-se observar

as bandas de emissões centradas em 521 nm ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), 550 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e 668 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) do íon Er^{3+} com intensidade maior em 550 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$).

- ✓ Através dos gráficos logaritmo da intensidade integrada de emissão x potência de excitação, foi possível determinar o número de fótons (n) envolvidos no processo *upconversion*, os sistemas YbTm apresentam emissão UC com processo de absorção de dois, três e quatro fótons, $n \sim 2, 3, 4$, para o sistema com YbHo o valor de $n = 2$ fótons e para o sistema YbEr $n = 2$ e 3 fotóns, os mecanismos mais prováveis envolvidos são absorção do estado excitado (ESA) seguido de transferência de energia por *upconversion* (ETU).

6.3 Obtenção de Esferas com Características Janus a partir dos Luminóforos Misto Contendo Íons Ln^{3+}

Nesta sessão propomos a obtenção de esferas com características Janus contendo os íons TR trivalentes (Yb, Tm, Ho e Er) a partir dos luminóforos mistos e apresentamos resultados preliminares.

O termo Janus foi inspirado no deus romano Janus, representado por ter duas faces distintas e opostas, proporcionando assim aos materiais Janus dois lados com distintas estruturas superficiais físicas ou químicas. Casagrande e Veyssiére foram os pioneiros a descrever sobre as partículas Janus em 1988 (CASAGRANDE; VEYSSIE, 1988; DE GENNES, 1992). Partículas ou esferas Janus despertam bastante interesse por apresentarem características não simétricas que lhes proporcionam propriedades diferentes em um único material. Vários métodos de síntese foram relatados desde então, montagem molecular, (CHENG et al., 2008; GU et al., 2005; KIRIY et al., 2003) microfluidos, (LV et al., 2013; OHNUMA et al., 2009) revestimento direcional, (HU; GAO, 2010) litografia, (YIN; CHEN; SHEINMAN, 2009) emulsão, (BONG; PREGIBON; DOYLE, 2009) entre outras.

As partículas Janus apresentam um grande potencial para várias aplicações tecnológicas tais como, biossensores ópticos, (YIN et al., 2011) biossensores químicos e biológicos, (BEHREND et al., 2004; CHOI et al., 2003) e propriedades magnéticas, (YU et al., 2015) dentre outras. Estas aplicações podem requerer esferas com diferentes tamanhos de diâmetro na escala de micrometro a sub-micrometro.

A emissão inesperada de luz branca intensa, baseada em upconversion e emissão térmica (emissão de corpo negro) foi observada mediante a irradiação do pó de fósforo mistos com laser contínuo 980 nm, com potência igual ou superior a 3,0 W. Relatamos aqui os resultados preliminares em relação a obtenção das esferas com características Janus a partir dos luminóforos mistos. Os luminóforos mistos obtidos e utilizados para obtenção das esferas são composto de galato de zinco (ZnGa_2O_3), GaPO_4 e $(\text{Ln}^{3+})\text{PO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Yb, Tm, Ho e Er}$), como descrito na sessão 4.2.

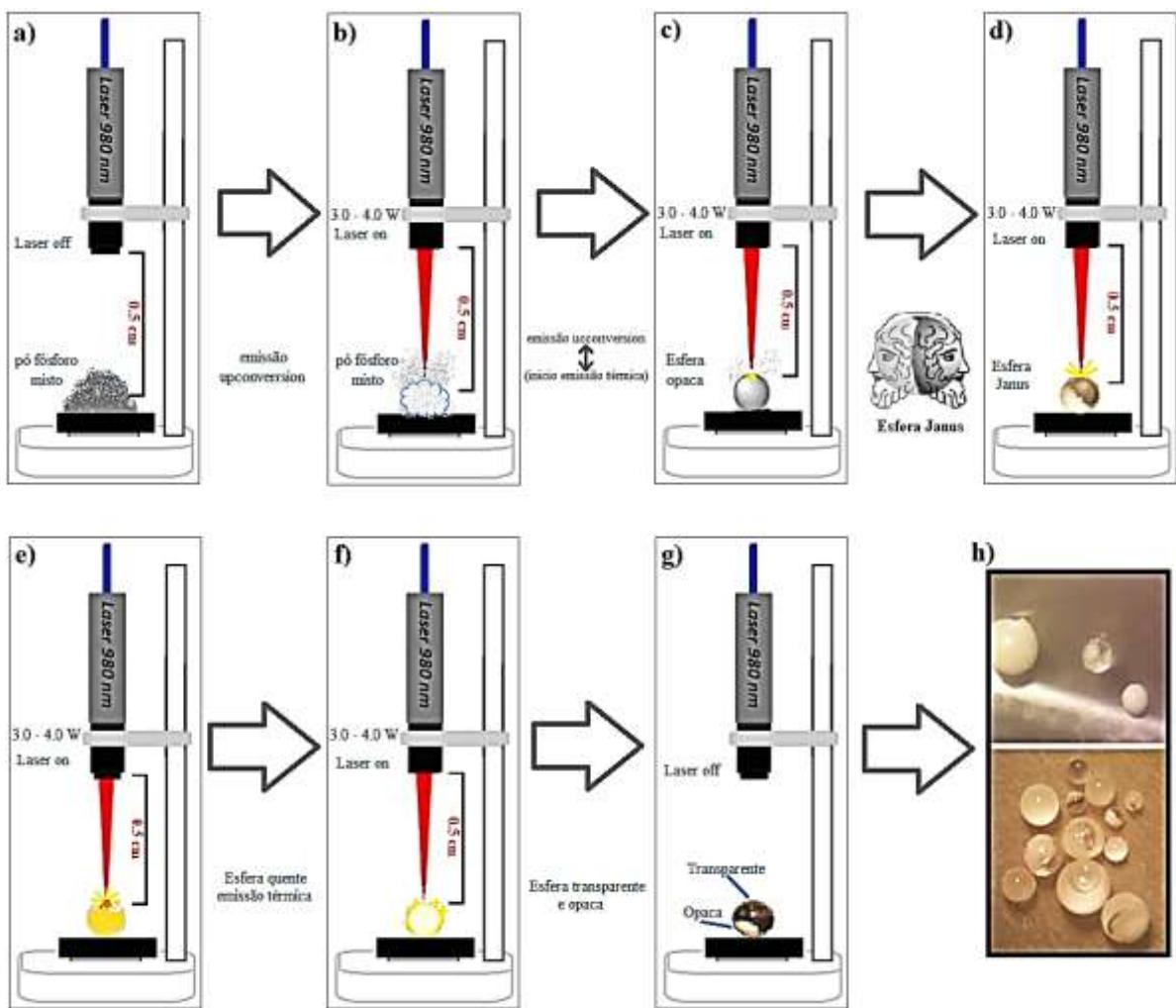
6.3.1 Resultados e Discussão

A investigação das propriedades fotoluminescentes dos luminóforos mistos, mostra que em potências de 0,5 a 2,5 W prevalece as emissões por UC, como discutido na sessão 5.1.6.1. Porém, em potência igual ou superior a 3,0 W foi observado uma emissão de luz branca brilhante, e formação de uma esfera, na qual ocorre uma competição entre os processos de emissão UC e a emissão térmica brilhante, observados nos resultados de emissão, prevalecendo em potências maiores a incidência de emissão térmica brilhante.

As esferas foram obtidas a partir da sinterização do composto misto com irradiação laser CW 980 nm, variando a potência utilizada entre 3,0, 3,5, 4,0 W, como descrito na sessão 3.4. Na Figura 57 é apresentado o esquema ilustrativo do sistema de obtenção das esferas.

A exposição do pó dos luminóforos mistos à radiação laser 980 nm em potências ($\geq 3,0$ W) e tempos de exposição diferentes (Fig. 57a e 57b), levou a obtenção de microesferas toda opaca (branca, Fig. 57c), esferas metade opaca e metade transparente (Janus, Fig. 57d e 57g), e esferas totalmente transparente, (Fig. 57h). Contudo, observou-se que dependendo da potência do laser, tempo de irradiação e da distância da ponta da fibra até a amostra, pode-se controlar as características das esferas obtidas, que apresentam emissão por UC e emissão térmica, ver Figuras 57e e 57f.

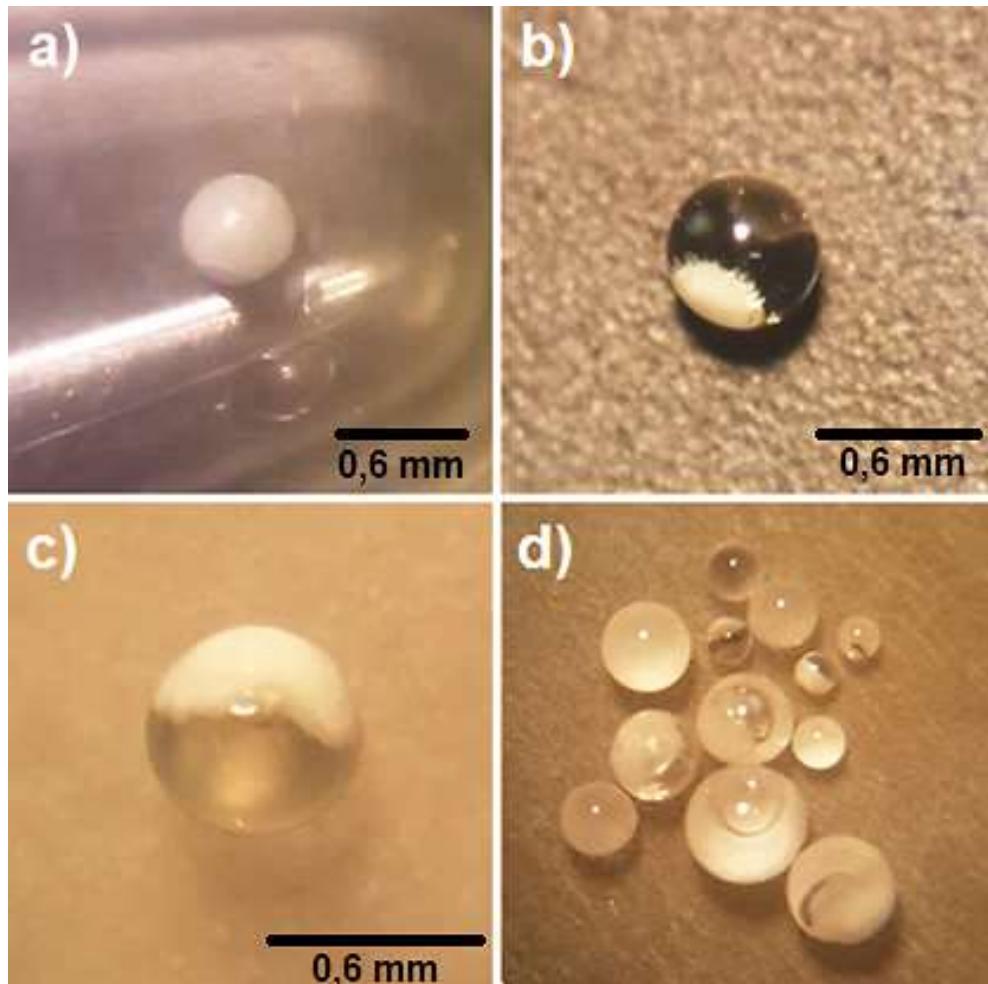
FIGURA 57 - Esquema ilustrativo para obtenção das esferas Janus por irradiação laser CW 980 nm.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 58 mostra as fotografias de algumas esferas como obtidas em potências de 3,5 W por 10 s e 20 s, onde é possível ver a forma esférica. As esferas compostas a partir dos luminóforos mistos com YbHo (Fig. a e c) e esferas a partir dos luminóforos com YbTm (Fig. b e d). Através do tempo de radiação, quantidade de amostras e densidade de potência é possível obter esferas de diferentes tamanhos, porém são necessários mais estudos para otimizar o sistema.

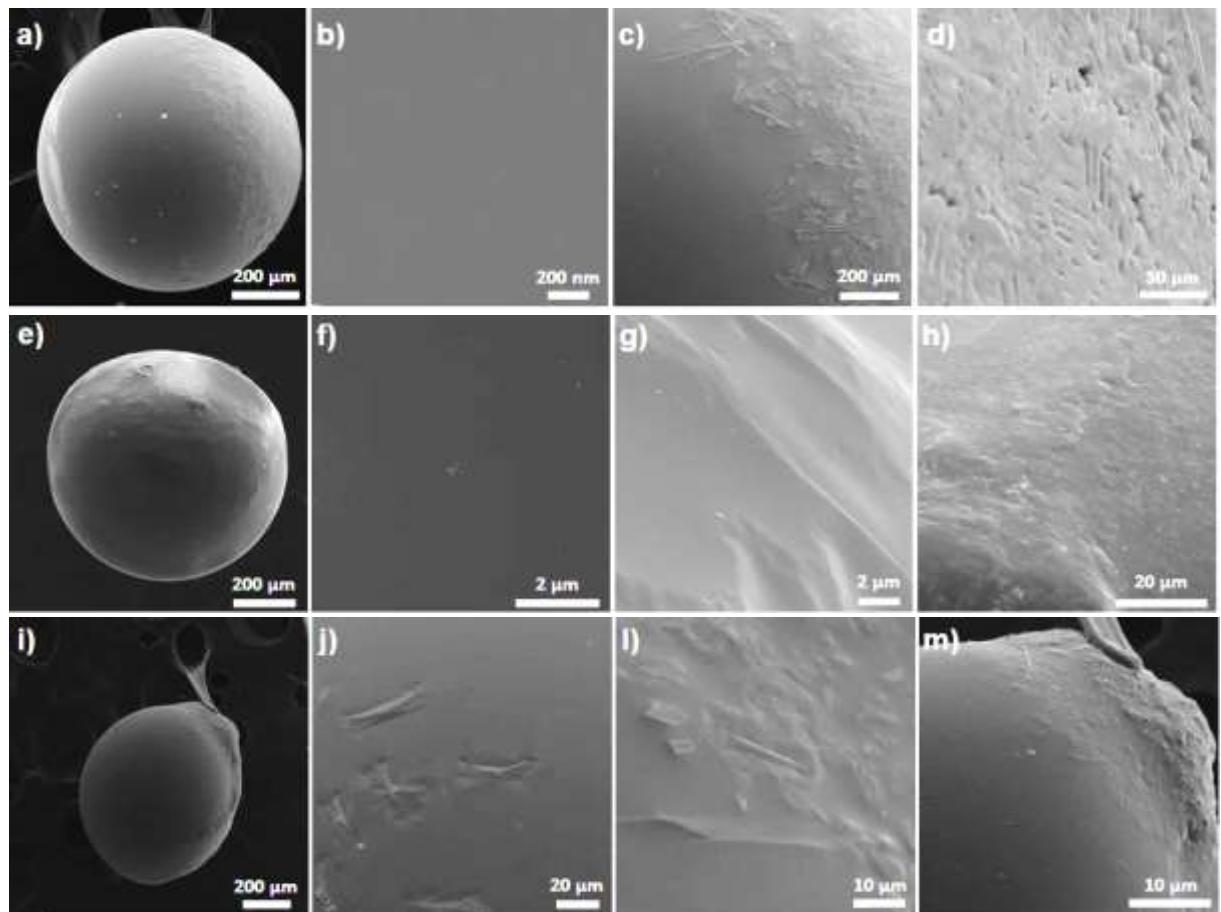
FIGURA 58 - Fotografias das esferas a) esfera opaca, (b e c) esferas Janus e d) esferas mistas (transparentes, opacas e Janus).



Fonte: Próprio autor.

A Figura 59, mostra imagens de MEV de algumas das esferas produzidas a partir dos pós das amostras YbTm (Fig. 59a – 59d), YbHo (Fig. 59e – 59h) e YbEr (Fig. 59i – 59m), nas quais é possível ver as esferas Janus, apresentando uma parte opaca e outra translúcida. Observa-se nas Figuras 59b, 59f e 59j as imagens da superfície da esfera do hemisfério translúcido, e pode-se observar que todas são superfícies lisas, uma exceção da esfera com YbEr que se observa formações como pequenas ilhas. Além disso, é visto que a superfície na região opaca apresenta uma rugosidade que pode ser devido a mistura de fases presente em cada amostra (Fig. 59d, 59h e 59m).

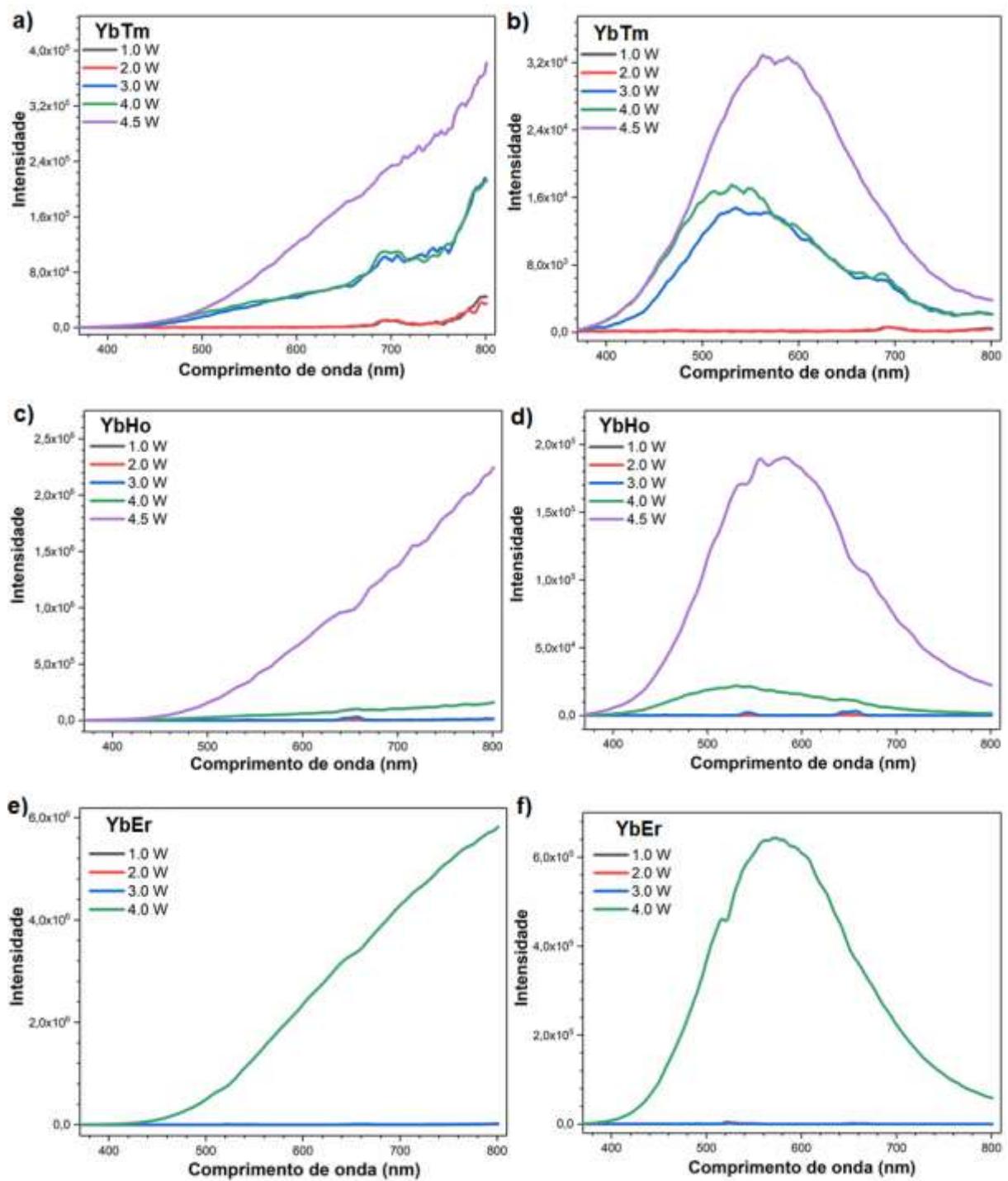
FIGURA 59 - Imagens de MEV das esferas a partir dos fósforos mistos, a) YbTm, e) YbHo e i) YbEr. Imagens da superfície da parte transparente da esfera (b, f e j), mostrando a fronteira entre a parte transparente e a parte opaca (c, g e l) e imagens da superfície da parte da esfera opaca (branca).



Fonte: Próprio autor.

As análises preliminares das propriedades fotoluminescentes mostram que os processos de emissão em potências baixas de 1,0 a 2,5 W prevalece os processos de emissão UC para todas as esferas com os sistemas YbTm, YbHo e YbEr. Contudo em potências igual ou maior que 3,0 W gera a elevação da temperatura e a emissão de luz branca intensa de banda larga na faixa de 350 a 850 nm, Figuras 60. Porém é possível ainda observar bandas de transições características de emissão correspondentes aos íons Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+} . Em potências de excitação mais altas gera a emissão radiação de corpo negro, maior que a emissividade espectral UC.

FIGURA 60 - Espectros de emissão térmica fotoinduzida corrigidos (a, c e e) e não corrigidos (b, d e f), a) esfera com YbTm, b) esfera com YbHo e c) esfera com YbEr em condições atmosférica.



Fonte: Próprio autor.

Essas observações qualitativas parecem indicar que dois mecanismos diferentes estão presentes em nosso sistema, que estão na origem da emissão por *upconversion* e a emissão térmica.

Os resultados preliminares obtidos para as esferas demonstraram a possibilidade de utilizar o método de irradiação com laser para obtenção de microesferas a partir dos luminóforos mistos, com composição de interesse, com tamanho e forma regulares controlados. Contudo faz-se necessários novos estudos e potencializar as condições de obtenção das esferas e estudo dos processos de conversão ascendente de energia por emissão *upconversion* e emissão térmica.

6.4 Conclusões

- ✓ Demonstramos que é possível obter esferas Janus luminescentes a partir de luminóforos mistos;
- ✓ Os testes preliminares indicam que as esferas Janus apresentam emissão *upconversion* e emissão térmica.
- ✓ As características Janus com dois hemisférios com propriedades distintas produzem um potencial em aberto para aplicação dessas partículas como, por exemplo, sensoriamento óptico;
- ✓ Este trabalho está em andamento para ser publicado.

7 PERSPECTIVAS

- Preparar os luminóforos mistos com diferentes concentrações de íons Ln^{3+} ;
- Avaliar diferentes temperaturas de tratamento térmico para analisar possíveis mudanças estruturais e nas propriedades luminescentes dos fósforos;
- Estudar a influência da temperatura do tratamento térmico nas propriedades de conversão ascendente de energia;
- Otimizar o processo de obtenção das esferas com características Janus;
- Realizar medidas de DRX, avaliar a estabilidade térmica das esferas;
- Estudar as propriedades de emissão das esferas em condições ambiente e no vácuo;
- Estimar a temperatura da emissão térmica pela distribuição de Planck e fazer a medição da temperatura com a câmera termográfica;

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho de pesquisa e elaboração de tese, demonstrou-se pela primeira vez a síntese de dióxido de PrO_2 e TbO_2 pelo método Pechini, além do desenvolvimento de luminóforos misto, contendo íons lantanídeos trivalentes (Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+}) pelo método hidrotermal seguido de tratamento térmico, e a obtenção de microesferas com propriedades Janus por radiação *laser*. As propriedades luminescentes com emissão *upconversion* e emissão térmica (corpo negro) fotoinduzida situadas nos íons lantanídeos conferem a estes materiais, características importantes. A estabilidade térmica e pureza de fase dos dióxidos PrO_2 e TbO_2 permite uma emissão de luz branca brilhante estável com controle da emissão de luz sem degradação do material, através da modulação da densidade de potência do laser. Além disso foi possível estimar a temperatura de emissão variando de 460 K a 1500K. Os compostos de luminóforos mistos, apesar de ser apresentar mistura de fases

Os materiais desenvolvidos nesta tese apresentam um grande potencial tecnológico com impacto em energia fotovoltaica, como absorvedor-emissor único, iluminação através da emissão de luz branca fotoinduzida.

REFERÊNCIAS

- ALEXANDER, S. et al. pH-responsive octylamine coupling modification of carboxylated aluminium oxide surfaces. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 18, p. 10052–10059, 2015.
- ALI, M. M. et al. Optical properties of cerium oxide (CeO_2) nanoparticles synthesized by hydroxide mediated method. 2018.
- ALLIX, M. et al. Considerable Improvement of Long-Persistent Luminescence in Germanium and Tin Substituted ZnGa_2O_4 . **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 9, p. 1600–1606, 14 maio 2013.
- ANSARI, S. A. et al. Band gap engineering of CeO_2 nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications. **RSC Adv.**, v. 4, n. 32, p. 16782–16791, 2014.
- AUZEL, F. Compteur quantique par transfert d'énergie de Yb^{3+} à Tm^{3+} dans un tungstate mixte et dans un verre germanate. **Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences**, v. 263, n. 14, p. 819–821, 1966.
- AUZEL, F. Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions. **Physical Review B**, v. 13, n. 7, p. 2809–2817, abr. 1976.
- AUZEL, F. Upconversion processes in coupled ion systems. **Journal of Luminescence**, v. 45, n. 1–6, p. 341–345, jan. 1990.
- AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. 2003.
- B. WALSH. In Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing. [s.l.] Springer Netherlands, 2006.
- BAI, H.; LIU, Z.; SUN, D. D. The design of a hierarchical photocatalyst inspired by natural forest and its usage on hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 19, p. 13998–14008, out. 2012.
- BAI, X. P.; ZHAO, X.; FAN, W. L. Preparation and enhanced photocatalytic hydrogen-evolution activity of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{N-rGO}$ heterostructures. **RSC Advances**, v. 7, n. 84, p. 53145–53156, 2017.
- BEHREND, C. J. et al. Metal-Capped Brownian and Magnetically Modulated Optical Nanoprobes (MOONs): Micromechanics in Chemical and Biological Microenvironments †. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 29, p. 10408–10414, jul. 2004.

- BESSIÈRE, A. et al. Storage of visible light for long-lasting phosphorescence in chromium-doped zinc gallate. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 3, p. 1365–1373, 2014.
- BIERMAN, D. M. et al. Enhanced photovoltaic energy conversion using thermally based spectral shaping. **Nature Energy**, v. 1, n. 6, p. 16068, 23 maio 2016.
- BILIR, G.; DI, B. Production of bright, wideband white light from Y_2O_3 nano-powders induced by laser diode emission. **Optical Materials**, v. 36, p. 1357–1360, 2014.
- BILIR, G.; ERYÜREK, G. The role played by dopant ions for the production of broadband white light emission from metal oxide nano-powders under laser diode excitation. **Ceramics International**, v. 42, n. 5, p. 6065–6071, abr. 2016.
- BITNAR, B.; DURISCH, W.; HOLZNER, R. Thermophotovoltaics on the move to applications. **Applied Energy**, v. 105, p. 430–438, maio 2013.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- BONG, K. W.; PREGIBON, D. C.; DOYLE, P. S. Lock release lithography for 3D and composite microparticles. **Lab on a Chip**, v. 9, n. 7, p. 863, 2009.
- BUFFAT, P.; BOREL, J.-P. Size effect on the melting temperature of gold particles. **Physical Review A**, v. 13, n. 6, p. 2287–2298, jun. 1976.
- CAMBON, O.; HAINES, J. Hydrothermal Crystal Growth of Piezoelectric α -Quartz Phase of AO_2 ($\text{A} = \text{Ge, Si}$) and MXO_4 ($\text{M} = \text{Al, Ga, Fe}$ and $\text{P} = \text{P, As}$): A Historical Overview. **Crystals**, v. 7, n. 2, p. 38, 2017.
- CAPOBIANCO, J. A. et al. Optical spectroscopy of nanocrystalline cubic $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ obtained by combustion synthesis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, n. 14, p. 3203–3207, 2000.
- CAPOBIANCO, J. A. et al. Enhancement of Red Emission (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) via Upconversion in Bulk and Nanocrystalline Cubic $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 6, p. 1181–1187, fev. 2002.
- CARNALL, W. T. et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single-crystal LaF_3 . **Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1989.
- CASAGRANDE, C.; VEYSSIE, M. Janus beads-realization and 1st observation of interfacial properties. **C. R. Acad. Sci., Ser. II**, v. 306, n. 20, p. 1423–1425, 1988.

- CESARIA, M.; COLLINS, J.; DI BARTOLO, B. On the efficient warm white-light emission from nano-sized Y_2O_3 . **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 574–580, jan. 2016.
- CHAMBERS, M. D.; CLARKE, D. R. Doped Oxides for High-Temperature Luminescence and Lifetime Thermometry. **Annual Review of Materials Research**, v. 39, n. 1, p. 325–359, ago. 2009.
- CHARLES KITTEL. Introduction to Solid State Physics. 8. ed. New York, EUA: **John Wiley & Sons**, 2005.
- CHATTERJEE, D. K.; GNANASAMMANDHAN, M. K.; ZHANG, Y. Small Upconverting Fluorescent Nanoparticles for Biomedical Applications. **Small**, v. 6, n. 24, p. 2781–2795, dez. 2010.
- CHEN, J.; ZHAO, J. X. Upconversion nanomaterials: Synthesis, mechanism, and applications in sensing. **Sensors**, v. 12, n. 3, p. 2414–2435, 2012.
- 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**, v. 663, p. 204–210, abr. 2016.
- CHENG, L. et al. Efficient Synthesis of Unimolecular Polymeric Janus Nanoparticles and Their Unique Self-Assembly Behavior in a Common Solvent. **Macromolecules**, v. 41, n. 21, p. 8159–8166, 11 nov. 2008.
- CHOI, J. et al. Patterned Fluorescent Particles as Nanoprobes for the Investigation of Molecular Interactions. **Nano Letters**, v. 3, n. 8, p. 995–1000, ago. 2003.
- 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**, v. 63, p. 167–172, jan. 2017.
- CINKAYA, H.; ERYUREK, G.; DI BARTOLO, B. White light emission based on both upconversion and thermal processes from Nd^{3+} doped yttrium silicate. **Ceramics International**, v. 44, n. 4, p. 3541–3547, mar. 2018.
- COSTA, J. et al. Blackbody emission under laser excitation of silicon nanopowder produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition Blackbody emission under laser excitation of silicon nanopowder produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition. **Applied Physics**, v. 83, n. 12, p. 7879–7885, 2012.

- CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; CONNOR, C. J. O. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3919–3940, 2004.
- DANESHVAR, H.; PRINJA, R.; KHERANI, N. P. Thermophotovoltaics: Fundamentals, challenges and prospects. **Applied Energy**, v. 159, p. 560–575, dez. 2015.
- DAVIES, P. A.; LUQUE, A. Solar thermophotovoltaics: brief review and a new look. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 33, n. 1, p. 11–22, maio 1994.
- DAVIS, E. A.; MOTT, N. F. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. **Philosophical Magazine**, v. 22, n. 179, p. 0903–0922, nov. 1970.
- DE GENNES, P. G. Soft matter. **Reviews of Modern Physics**, v. 64, n. 3, p. 645–648, 1 jul. 1992.
- DEBASU, M. L. et al. All-in-one optical heater-thermometer nanoplatform operative from 300 to 2000 K based on Er^{3+} emission and blackbody radiation. **Advanced Materials**, v. 25, n. 35, p. 4868–4874, 2013.
- DENIS, J. P. et al. Compositional dependence of infrared to blue and red conversion luminescence in oxyfluoride glass-ceramics co-doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} ions. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 08, p. 2138–2143, ago. 1994.
- DEVARAJU, M. K.; YIN, S.; SATO, T. Morphology Control of Cerium Oxide Particles Synthesized via a Supercritical Solvothermal Method. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, n. 11, p. 2694–2698, nov. 2009.
- DONG, H.; SUN, L.-D.; YAN, C.-H. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. **Chemical Society reviews**, v. 44, n. 6, p. 1608–34, 21 mar. 2015.
- DUAN, X. L. et al. Synthesis and optical properties of Co^{2+} - doped ZnGa_2O_4 nanocrystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 296, n. 2, p. 234–238, 2006.
- DUTTA, D. P.; TYAGI, A. K. Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructures. **Solid State Phenomena**, v. 155, p. 113–143, 2009.
- EISBERG, R.; R. RESNICK. Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles. 2. ed. Troy, New York: **John Wiley & Sons**, 1985.
- ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and

- bio-sciences. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, n. 1, p. 189–227, 2010.
- FANGSUWANNARAK, T.; KHUNCHANA, K.; RATTANACHAN, S. T. Optical Band Gaps and Electrical Conductance of Si Nanocrystals in SiO₂ Matrix for Optoelectronic Applications. **Key Engineering Materials**, v. 545, p. 134–140, mar. 2013.
- FELDMANN, C. et al. Inorganic luminescent materials: 100 Years of research and application. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 7, p. 511–516, 2003.
- FENG, J. et al. Anisotropy in elasticity and thermal conductivity of monazite-type REPO₄(RE = La, Ce, Nd, Sm, Eu and Gd) from first-principles calculations. **Acta Materialia**, v. 61, n. 19, p. 7364–7383, 2013.
- FERRARI, C. et al. Overview and Status of Thermophotovoltaic Systems. **Energy Procedia**, v. 45, p. 160–169, 2014.
- FERRARI, J. L. et al. Film based on Y₂O₃:Eu³⁺ (5% mol of Eu³⁺) for flat panel display. **Thin Solid Films**, v. 524, p. 299–303, dez. 2012.
- FILHO, P. C. D. S.; SERRA, O. A. Reverse Microemulsion Synthesis , Structure , and Luminescence of Nanosized REPO 4 : Ln³⁺ (RE) La , Y , Gd , or Yb , and Ln) Eu , Tm , or Er). p. 636–646, 2011.
- FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAMBRANO, J. R. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 88–93, mar. 2009.
- FU, Z. et al. A novel and tunable upconversion luminescent material GdPO₄: Yb³⁺, Ln³⁺ (Ln=Er, Tm, Ho). **Materials Research Bulletin**, v. 56, n. December 2016, p. 138–142, ago. 2014.
- FUJIWARA, M.; TSUYA, D.; MAKI, H. Electrically driven, narrow-linewidth blackbody emission from carbon nanotube microcavity devices. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 14, p. 143122, set. 2013.
- G. H. DIEKE. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. New York: **Interscience Publishers**, 1968.
- GIANG, L. T. K. et al. Synthesis, Structural Characterization, and Emission Properties of NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ Upconversion Nanoluminophores. **Journal of Electronic Materials**, v. 45, n. 10, p. 4790–4795, out. 2016.

- GÓMEZ, L. A. et al. Upconversion luminescence in Er^{3+} doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped zirconia and hafnia nanocrystals excited at 980 nm. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 11, p. 113508, jun. 2010.
- GOUVEIA-NETO, A. S. et al. Sensitized thulium blue upconversion emission in $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ triply doped lead and cadmium germanate glass excited around 800 nm. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 9, p. 5678–5681, 2003.
- GRZYB, T. et al. Multifunctionality of $\text{GdPO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ nanocrystals – luminescence and magnetic behaviour. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 43, p. 22989, 2012.
- GRZYB, T. et al. Structural, morphological and spectroscopic properties of Eu^{3+} -doped rare earth fluorides synthesized by the hydrothermal method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 200, n. 12, p. 76–83, 2013.
- GRZYB, T.; TYMIŃSKI, A. Up-conversion luminescence of $\text{GdOF}:\text{Yb}^{3+},\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Er}$) nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 660, p. 235–243, 2016.
- GU, H. et al. Heterodimers of Nanoparticles: Formation at a Liquid–Liquid Interface and Particle-Specific Surface Modification by Functional Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 1, p. 34–35, jan. 2005.
- GUO, H.; QIAO, Y. M. Preparation, characterization, and strong upconversion of monodisperse $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ microspheres. **Optical Materials**, v. 31, n. 4, p. 583–589, fev. 2009.
- GUPTA, S. K.; TALATI, M.; JHA, P. K. Shape and Size Dependent Melting Point Temperature of Nanoparticles. **Materials Science Forum**, v. 570, p. 132–137, 2008.
- HAASE, M.; SCHÄFER, H. Upconverting nanoparticles. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 26, p. 5808–5829, 2011.
- HAO, H. et al. Realizing nearly pure green and red emissions of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ through tri-doping Eu^{3+} and Ce^{3+} . **Journal of Luminescence**, v. 194, p. 617–621, fev. 2018.
- HÖPPE, H. A. Recent Developments in the Field of Inorganic Phosphors. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 20, p. 3572–3582, 4 maio 2009.
- HU, S.-H.; GAO, X. Nanocomposites with Spatially Separated Functionalities for Combined Imaging and Magnetolytic Therapy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n.

21, p. 7234–7237, 2 jun. 2010.

HUANG, C. **Rare Earth Coordination Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

HUANG, X. et al. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 1, p. 173–201, 2013.

INCROPERA, F. P. et al. **Fundamentos da Transferência de Calor e Massa** Chichester-Inglaterra John Wiley, , 2007.

INTERNATIONAL SCHOOL OF PHYSICS “ENRICO FERMI” (34TH : 1965 : VARENNA, I. The optical properties of solids / **edited by J. Tauc**. New York: Academic Press, 1966.

JOSHI, A.; SHARABY, Y. A.; HASSAN, S. S. Temperature-induced optical bistability with Kerr-nonlinear blackbody reservoir. **Optics Communications**, v. 359, p. 387–392, jan. 2016.

KANOUN, M. B. et al. Evidence of Coulomb correction and spinorbit coupling in rare-earth dioxides CeO₂, PrO₂ and TbO₂: An ab initio study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 7, p. 1397–1405, 2012a.

KANOUN, M. B. et al. Evidence of Coulomb correction and spin–orbit coupling in rare-earth dioxides CeO₂, PrO₂ and TbO₂: An ab initio study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 7, p. 1397–1405, abr. 2012b.

KHRUSHCHALINA, S. A. et al. Broadband white radiation in Yb³⁺- and Er³⁺-doped nanocrystalline powders of yttrium orthophosphates irradiated by 972-nm laser radiation. **JETP Letters**, v. 103, n. 5, p. 302–308, 22 mar. 2016.

KIMURA, S.; ARAI, F.; IKEZAWA, M. Mixed valence of praseodymium oxides. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 78, p. 135–138, maio 1996.

KIRIY, A. et al. Single Molecules and Associates of Heteroarm Star Copolymer Visualized by Atomic Force Microscopy. **Macromolecules**, v. 36, n. 23, p. 8704–8711, nov. 2003.

KOEDAM, M.; OPSTELTEN, J. J. Light. **Res. Technol.**, v. 205, n. 3, 1971.

KONINGS, R. J. M. et al. The Thermodynamic Properties of the f -Elements and their Compounds. Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 43, n. 1, p. 013101, mar. 2014.

KRUPA, J. .; QUEFFELEC, M. UV and VUV Optical Excitations in Wide Band Gap Materials Doped with Rare Earth Ions: 4f-5d Transitions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 250, n.

1, p. 287–292, 1997.

LENERT, A. et al. A nanophotonic solar thermophotovoltaic device. **Nature Nanotechnology**, v. 9, n. 2, p. 126–130, 19 jan. 2014.

LI, F. et al. Up-conversion luminescence properties of Yb^{3+} – Ho^{3+} co-doped $\text{CaLa}_2\text{ZnO}_5$. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 7363–7366, jun. 2014a.

LI, L. et al. Laser-driven blackbody radiator with bistability. **Applied Physics B**, v. 116, n. 4, p. 867–873, 8 set. 2014b.

LI, T.; GUO, C.; LI, L. Up-conversion luminescence of Er^{3+} – Yb^{3+} co-doped CaIn_2O_4 . **Optics Express**, v. 21, n. 15, p. 18281, 29 jul. 2013.

LIBOFF, R. L. **Introductory Quantum Mechanics**. 4. ed. New York: Addison-Wesley, 1980.

LIM, Z. H. et al. Sustained laser induced incandescence in carbon nanotubes for rapid localized heating. **Applied Physics Letters**, v. 073106, n. 94, p. 1–4, 2009.

LIN, H.-Y. et al. Crystalline Inorganic Frameworks with 56-Ring, 64-Ring, and 72-Ring Channels. **Science**, v. 339, n. 6121, p. 811–813, 15 fev. 2013.

LIU, Q.-J. et al. First-principles study of structural, electronic and optical properties of orthorhombic SrZrO_3 . **Solid State Communications**, v. 150, n. 41, p. 2032–2035, 2010.

LUCAS, J. et al. Rare Earth Electronic Structures and Trends in Properties. In: **Rare Earths**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 123–139.

LV, W. et al. A Facile Route Towards Inorganic Particles with Two Distinct Compartments Based on Electro-Hydrodynamic Co-Jetting. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 30, n. 11, p. 936–939, nov. 2013.

MANOR, A. et al. Thermally enhanced photoluminescence for heat harvesting in photovoltaics. **Nature Communications**, v. 7, p. 13167, 20 out. 2016.

MANOR, A.; MARTIN, L.; ROTSCCHILD, C. Conservation of photon rate in endothermic photoluminescence and its transition to thermal emission. **Optica**, v. 2, n. 6, p. 585, 20 jun. 2015.

MARCHENKO, V. M.; ISKHAKOVA, L. D.; STUDENIKIN, M. I. Selective emission and luminescence of Er_2O_3 under intense laser excitation. **Quantum Electronics**, v. 43, n. 9, p. 859–854, set. 2013.

- MARCINIĄK, L. et al. Temperature of broadband anti-Stokes white emission in LiYbP₄O₁₂: Er nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 17, p. 173113, 27 out. 2014.
- MARCINIĄK, L. et al. Laser induced broad band anti-Stokes white emission from LiYbF₄ nanocrystals. **Journal of Rare Earths**, v. 34, n. 3, p. 227–234, mar. 2016.
- MIAO, C. et al. Super-intense white upconversion emission of Yb₂O₃ polycrystals and its application on luminescence converter of dye-sensitized solar cells. **Optics Letters**, v. 38, n. 17, p. 3340, 2013.
- MIRAN, H. A. et al. Structural, electronic and thermodynamic properties of bulk and surfaces of terbium dioxide (TbO₂). **Materials Research Express**, v. 5, n. 8, 2018.
- MONCORGÉ, R. et al. Nd doped crystals for medical laser applications. **Optical Materials**, v. 8, n. 1–2, p. 109–119, jul. 1997.
- MONDAL, M. et al. Enhanced frequency upconversion in Ho³⁺/Yb³⁺/Li⁺:YMoO₄ nanophosphors for photonic and security ink applications. **Journal of Applied Physics**, v. 120, n. 23, 2016.
- MOTA, J. A. Enhanced frequency upconversion in Er³⁺-Yb³⁺ codoped heavy metal oxides based tellurite glasses. **Physiological measurement**, v. 6, n. 2, p. 0–39, 2008.
- MUKHOPADHYAY, L. et al. 980 nm excited Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺/Ba²⁺: NaZnPO₄ upconverting phosphors in optical thermometry. **Journal of Luminescence**, v. 187, p. 368–377, 2017.
- NAIDU, B. S. et al. GaPO₄-EuPO₄ system in nanosize dimensions: An investigation based on luminescence and ³¹P magic angle spinning nuclear magnetic resonance techniques. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 9, p. 3144–3148, 2011.
- NAKAMURA, S.; MUKAI, T.; SENO, M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 64, p. 1687, 1994.
- OHNUMA, A. et al. A Facile Synthesis of Asymmetric Hybrid Colloidal Particles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 4, p. 1352–1353, 4 fev. 2009.
- PANKOVE, I. J. **Optical Processes in semiconductors**. 2. ed. New York, EUA: Dover Publications, 1971.
- PATRA, A. et al. Upconversion in Er³⁺:ZrO₂ Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 8, p. 1909–1912, fev. 2002.

PETIT, L. et al. First-principles study of rare-earth oxides. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 20, p. 205118, nov. 2005.

PLANCK, M. On the law of distribution of energy In the normal spectrum. **Annalen der Physik**, v. 4, p. 553, 1901.

QIN, F. et al. Pressure-sensitive blackbody point radiation induced by infrared diode laser irradiation. **Optics Letters**, v. 36, n. 10, p. 1806, 15 maio 2011.

RAFIUDDIN, M. R.; MUELLER, E.; GROSVENOR, A. P. X-ray spectroscopic study of the electronic structure of monazite- and xenotime-type rare-earth phosphates. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 31, p. 18000–18009, 2014.

REDMOND, S. et al. Multiple scattering and nonlinear thermal emission of Yb^{3+} , Er^{3+} : Y_2O_3 nanopowders. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 8, p. 4069–4077, 15 abr. 2004.

REDMOND, S. M.; RAND, S. C.; OLIVEIRA, S. L. Bistable emission of a black-body radiator. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 23, p. 5517–5519, 6 dez. 2004.

RENERO-LECUNA, C. et al. Origin of the high upconversion green luminescence efficiency in β - NaYF_4 :2% Er^{3+} ,20% Yb^{3+} . **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 15, p. 3442–3448, 2011.

REPHAEILI, E.; FAN, S. Absorber and emitter for solar thermo-photovoltaic systems to achieve efficiency exceeding the Shockley-Queisser limit. **Optics Express**, v. 17, n. 17, p. 15145, ago. 2009.

RICHARDS, B. S. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 15, p. 2329–2337, set. 2006.

RISEBERG, L. A.; MOOS, H. W. Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals. **Physical Review**, v. 174, n. 2, p. 429–438, out. 1968.

RODRIGUEZ-LIVIANO, S. et al. SI-Synthesis and Properties of Multifunctional Tetragonal Eu:GdPO₄ Nanocubes for Optical and Magnetic Resonance Imaging Applications. **Inorg. Chem.**, v. 52, p. 647, 2013.

ROHSENOW, M. W.; HARNETT, P. J.; CHO, Y. I. **Handbook of mass transfer**. New York, EUA: McGraw-Hill, 1998.

ROURA, P. et al. Black-body emission from nanostructured materials. **Journal of Luminescence**, v. 80, n. 1–4, p. 519–522, dez. 1998.

- ROURA, P.; COSTA, J. Radiative thermal emission from silicon nanoparticles: a reversed story from quantum to classical theory. **European Journal of Physics**, v. 23, n. 2, p. 191–203, 1 mar. 2002.
- RUIZ-TREJO, E. The optical band gap of Gd-doped CeO_2 thin films as function of temperature and composition. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, n. 4, p. 605–610, abr. 2013.
- RUNOWSKI, M. et al. Multifunctional Optical Sensors for Nanomanometry and Nanothermometry: High-Pressure and High-Temperature Upconversion Luminescence of Lanthanide-Doped Phosphates— $\text{LaPO}_4/\text{YPO}_4:\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 10, n. 20, p. 17269–17279, 2018.
- SAFEERA, T. A. et al. Low temperature synthesis and characterization of zinc gallate quantum dots for optoelectronic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 740, p. 567–573, 2018.
- SAKR, E. S.; ZHOU, Z.; BERMEL, P. High efficiency rare-earth emitter for thermophotovoltaic applications. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 11, p. 111107, 15 set. 2014.
- SARKAR, A. et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 36, p. 12167–12176, 2017.
- SATHRAVADA BALAJI et al. Efficient $\sim 2.0 \mu\text{m}$ emission from Ho $3+$ doped tellurite glass sensitized by Yb^{3+} ions: Judd-Ofelt analysis and energy transfer mechanism. **Optical Materials Express**, v. 1, n. 2, p. 138–150, 2011.
- SATYA KAMAL, C. et al. Blue luminescence from ZnGa_2O_4 : Effect of lattice distortion and particle size. **Journal of Luminescence**, v. 188, p. 429–435, ago. 2017.
- SCHERRER, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: **Kolloidchemie Ein Lehrbuch**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912. p. 387–409.
- SEIFARTH, O. et al. On the band gaps and electronic structure of thin single crystalline praseodymium oxide layers on Si(111). **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 27, n. 1, p. 271, 2009.

- SESHADRI, M. et al. Optical characterization, infrared emission and visible up-conversion in Er₃ +doped tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 402, p. 141–148, 2014.
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, set. 1976.
- SIEGEL, R.; HOWELL, J. R. Thermal Radiation of heat transfer. New York, EUATaylor & Francis Group, , 2002.
- SINGH, M.; LARA, S.; TLALI, S. Effects of size and shape on the specific heat, melting entropy and enthalpy of nanomaterials. **Journal of Taibah University for Science**, v. 11, n. 6, p. 922–929, nov. 2017.
- SMILGIES, D.-M. Scherrer grain-size analysis adapted to grazing- incidence scattering with area detectors. **Applied Crystallography**, v. 42, n. 00218898, p. 1030–1034, 2009.
- SOARES, M. R. N. et al. Tunable green to red ZrO₂ :Er nanophosphors. **RSC Advances**, v. 5, n. 26, p. 20138–20147, 2015a.
- SOARES, M. R. N. et al. Upconversion luminescence and blackbody radiation in tetragonal YSZ co-doped with Tm³⁺ and Yb³⁺. **Nanoscale**, v. 7, n. 47, p. 19958–19969, 2015b.
- SOLÉ, J. G.; BAUSÁ, E. L.; JAQUE, D. **An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- STREK, W. et al. Infrared laser stimulated broadband white emission of Yb³⁺:YAG nanoceramics. **Optical Materials**, v. 35, n. 11, p. 2013–2017, set. 2013.
- STREK, W. et al. Laser induced white lighting of graphene foam. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 41281, 23 dez. 2017.
- STREK, W. et al. The bright white emission of μ -diamonds. (S. Taccheo, M. Ferrari, J. I. Mackenzie, Eds.) Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications. **Anais...SPIE**, 17 maio 2018. Disponível em: <<https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/10683/2318052/The-bright-white-emission-of-μ-diamonds/10.1117/12.2318052.full>>
- STRUNK, J.; VINING, W. C.; BELL, A. T. Synthesis of Different CeO₂ Structures on Mesoporous Silica and Characterization of Their Reduction Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 10, p. 4114–4126, mar. 2011.

- SUNDARAM, K. B.; BHAGAVAT, G. K. Optical absorption studies on tin oxide films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 14, n. 5, p. 921–925, maio 1981.
- TABANLI, S. et al. Broadband, White Light Emission from Doped and Undoped Insulators. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 7, n. 1, p. R3199–R3210, nov. 2018.
- TABANLI, S.; ERYUREK, G.; DI BARTOLO, B. White light emission from Er_2O_3 nanopowder excited by infrared radiation. **Optical Materials**, v. 69, p. 207–213, 2017.
- TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627–637, jan. 1966.
- TEO, R. D.; TERMINI, J.; GRAY, H. B. Lanthanides: Applications in Cancer Diagnosis and Therapy. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 59, n. 13, p. 6012–6024, jul. 2016.
- THOMPSON, L. C. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. K.A. Gschneidner, Jr. ed. Amsterdam: [s.n.].
- TIAN, Q. et al. Synthesis and Upconversion Luminescence of Uniform β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ Hexagonal Nanoplates. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 11, p. 9576–9579, nov. 2011.
- TIKHOMIROV, V. K. et al. Optimizing Er/Yb ratio and content in Er–Yb co-doped glass-ceramics for enhancement of the up- and down-conversion luminescence. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 100, p. 209–215, maio 2012.
- TSUNEKAWA, S.; FUKUDA, T.; KASUYA, A. Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 3, p. 1318–1321, fev. 2000.
- TYMINSKI, A.; GRZYB, T. Are rare earth phosphates suitable as hosts for upconversion luminescence Studies on nanocrystalline REPO_4 ($\text{RE}=\text{Y, La, Gd, Lu}$) doped with Yb^{3+} and Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} or Tm^{3+} ions. **Journal of Luminescence**, v. 181, n. September, p. 411–420, 2017.
- VASILE, M. et al. The luminescent properties of a ZnGa_2O_4 spinel doped with Eu^{3+} and Er^{3+} ions. **Physica Scripta**, v. T135, p. 014046, jul. 2009.
- VENKATRAMU, V. et al. Synthesis and luminescence properties of Er^{3+} doped $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ nanocrystals. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 5–6, p. 811–813, maio 2008.
- VETRONE, F. et al. NIR to Visible Upconversion in Nanocrystalline and Bulk $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$.

The Journal of Physical Chemistry B, v. 106, n. 22, p. 5622–5628, jun. 2002.

VETRONE, F. et al. Significance of Yb³⁺ concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 1, p. 661–667, jul. 2004.

VETRONE, F.; CAPOBIANCO, J. A. Lanthanide-doped fluoride nanoparticles: luminescence, upconversion, and biological applications. **International Journal of Nanotechnology**, v. 5, n. 9/10/11/12, p. 1306, 2008.

VIJ, D. R. **Handbook of Applied Solid State Spectroscopy**. Boston, MA: Springer US, 2006.

WANG, J. et al. Preparation and Characterization of CePO₄ Coated ZrO₂ Composite Powders by Hydrothermal Method. **Advanced Materials Research**, v. 79–82, p. 947–950, ago. 2009.

WANG, J. et al. Photon energy upconversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16%. **Nature Communications**, v. 5, n. May, p. 1–9, 2014a.

WANG, J. et al. Photon energy upconversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16%. **Nature Communications**, v. 5, n. 1, p. 5669, 28 dez. 2014b.

WANG, J.; TANNER, P. A. Upconversion for White Light Generation by a Single Compound. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 3, p. 947–949, 27 jan. 2010.

WANG, X. et al. Strong visible up-conversion emission in Tb³⁺, Tm³⁺ and Tb³⁺-Tm³⁺ co-doped tellurite glasses sensitized by Yb³⁺. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 67, n. 3–4, p. 1025–1029, 2007.

WANG, Z.; QUAN, Z.; LIN, J. Remarkable Changes in the Optical Properties of CeO₂ Nanocrystals Induced by Lanthanide Ions Doping. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 13, p. 5237–5242, jun. 2007.

WEBER, M. J. Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Y₂O₃. **Physical Review**, v. 171, n. 2, p. 283–291, jul. 1968.

WEI, L. et al. The intersection of CMOS microsystems and upconversion nanoparticles for luminescence bioimaging and bioassays. **Sensors (Basel, Switzerland)**, v. 14, n. 9, p. 16829–16855, 2014.

WERTS, M. Making sense of lanthanide luminexcence. **Science Progress**, v. 88, n. 2, p. 101–131, 2005.

WU, J. et al. Conversion of constant-wave near-infrared laser to continuum white light by Yb-

- doped oxides. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 28, p. 7520–7526, 2018.
- WÜRFEL, N.-P. H. AND P. Theoretical limits of thermophotovoltaic solar energy conversion. **Semiconductor Science and Technology**, v. 18, n. 5, p. S151, 2003.
- WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of rare Earth**. John Wiley ed. [s.l.] Interscience Publishers, 1965.
- X. CHEN; LIU, Y.; D. TU. **Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials: From Fundamentals to Bioapplications**; [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013.
- XU, S. et al. Observation of Ultrabroad Infrared Emission Bands in Er_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , and Sm_2O_3 Polycrystals. **Applied Physics Express**, v. 5, n. 10, p. 102701, 11 set. 2012.
- YADAV, R. S.; DHOBLE, S. J.; RAI, S. B. Improved photon upconversion photoluminescence and intrinsic optical bistability from a rare earth co-doped lanthanum oxide phosphor: Via Bi_3+ doping. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 9, p. 7272–7284, 2018.
- YANG, W. et al. Lanthanide-doped upconversion materials: emerging applications for photovoltaics and photocatalysis. **Nanotechnology**, v. 25, n. 48, p. 482001, dez. 2014.
- YE, H. et al. Bright Photon Upconversion on Composite Organic Lanthanide Molecules through Localized Thermal Radiation. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, n. 23, p. 5695–5699, 2017.
- YEN, W. M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. **Phosphor Handbook**. [s.l: s.n.].
- YIN, J.; CHEN, X.; SHEINMAN, I. Anisotropic buckling patterns in spheroidal film/substrate systems and their implications in some natural and biological systems. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 57, n. 9, p. 1470–1484, set. 2009.
- YIN, S.-N. et al. Versatile Bifunctional Magnetic-Fluorescent Responsive Janus Supraballs Towards the Flexible Bead Display. **Advanced Materials**, v. 23, n. 26, p. 2915–2919, 12 jul. 2011.
- YU, X. et al. Preparation of Functional Janus Particles with Response to Magnetic Force. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 10, p. 2690–2696, 18 mar. 2015.
- ZHANG, F. **Photon Upconversion Nanomaterials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- ZHANG, F. X. et al. Pressure-induced zircon-type to scheelite-type phase transitions in YbPO_4 and LuPO_4 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 10, p. 2633–2638, 2008.

ZHANG, Q. Y.; HUANG, X. Y. Recent progress in quantum cutting phosphors. **Progress in Materials Science**, v. 55, n. 5, p. 353–427, jul. 2010.

ZHAO, J. et al. Single-nanocrystal sensitivity achieved by enhanced upconversion luminescence. **Nature nanotechnology**, v. 8, n. 10, p. 729–34, 2013.

ZHENG, Y. et al. Emission behaviors of Yb_2O_3 nanoparticles pumped by 980 nm laser at different power densities. **Optics and Laser Technology**, v. 63, p. 39–44, 2014.

ZHU, Y. et al. Broad White Light and Infrared Emission Bands in $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$, Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$, Tm^{3+} , or Ho^{3+}). **Applied Physics Express**, v. 5, n. 9, p. 092701, 24 ago. 2012.

APÊNDICE A - CURRICULUM

Nome: Cícero Inácio da Silva Filho
e-mail: silva.cicero.filho@gmail.com; cicero.inaciof@ufpe.br

Formação acadêmica/titulação

- 2015 - 2019** Doutorado em Ciência de Materiais.
 Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Brasil.
 Orientador: Severino Alves Júnior.
 Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.
- 2011 - 2013** Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados.
 Universidade Federal do ABC, UFABC, Santo André - SP, Brasil.
 Título: Síntese do Indato de Bário ($Ba_2In_2O_5$) pelo Método dos Precursors Poliméricos Modificado
 Orientador: José Fernando Queiruga Rey.
 Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.
- 2007 - 2011** Graduação em Química-Licenciatura.
 Universidade Federal de Sergipe-Campus Itabaiana, UFS, Sergipe, Brasil.
 Título: Dificuldade de Aprendizagem dos Estudantes de Licenciatura em Química do Campus Prof. Alberto Carvalho Relacionada à Disciplina Físico-Química.
 Orientador: Victor Hugo Vitorino Sarmento.

Formação complementar

- 2013 - 2013** Curso de curta duração em Procesamiento de materiales cerámicos nano. (Carga horária: 4h). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, Brasil
- 2012 - 2012** Curso de curta duração em 6º EscolaNano. (Carga horária: 40h). Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio De Janeiro, Brasil
- 2011 - 2011** Curso de curta duração em I Encontro dos Usuários de Técnicas de Difração. (Carga horária: 20h). Universidade Federal do ABC, UFABC, Santo André, Brasil
- 2010 - 2011** Extensão universitária em CURSO BÁSICO DE INGLÊS. (Carga horária: 60h). Universidade Federal de Sergipe-Campus Itabaiana, UFS, Brasil
- 2010 - 2010** Curso de curta duração em Técnica de Microextração para Análise de Pesticida. (Carga horária: 6h). Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristóvão, Brasil
- 2010 - 2010** Curso de curta duração em I WORKSHOP DE ESTUDANTES DE QUÍMICA. (Carga horária: 8h). Universidade Federal de Sergipe-Campus Itabaiana, UFS, Brasil
- 2009 - 2009** Curso de curta duração em Células a Combustível, Perspectivas e Limitações. (Carga horária: 8h). Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristóvão, Brasil
- 2009 - 2009** Curso de curta duração em Estudo de Casos no Ensino de Química. (Carga horária: 4h). Universidade Estadual de Santa Cruz, UESC, Ilhéus, Brasil
- 2009 - 2009** Curso de curta duração em Eletroquímica de materiais nanoestruturados. (Carga horária: 6h). Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, Brasil
- 2009 - 2009** Curso de curta duração em WORKSHOP QUÍMICA ESTRUTURAL. (Carga

- horária: 6h). Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, Brasil
- 2009 - 2009** Curso de curta duração em Química Mitigadora de Substâncias Húmidas. (Carga horária: 8h). Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristóvão, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Biotransformações em Química Orgânica. (Carga horária: 6h). Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristóvão, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Biodiesel e Petróleo. (Carga horária: 6h). Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristóvão, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Compostos de Coordenação: Fundamentos e aplicações. (Carga horária: 6h). Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristóvão, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Nanomateriais Aplicados à Remediação e Prevenção. (Carga horária: 8h). Universidade Estadual do Ceará, UECE, Fortaleza, Brasil
- 2007 - 2007** Curso de curta duração em I Ciclo de Palestras do Núcleo de Química. (Carga horária: 12h). Universidade Federal de Sergipe-Campus Itabaiana, UFS, Brasil.

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. DE JESUS, FILIPE AUGUSTO; SANTANA, BARBARA VASCONCELOS; CUNHA BISPO, GIORDANO FREDERICO; **DA SILVA FILHO, CÍCERO INÁCIO**; JÚNIOR, SEVERINO ALVES; GIROLDO VALERIO, MÁRIO ERNESTO; ALMEIDA CAIUT, JOSÉ MAURÍCIO; VITORINO SARMENTO, VICTOR HUGO. Fine tuning of polymer content for enhanced structure and luminescent properties of Eu³⁺: siloxane-poly (methyl methacrylate) hybrids to be applied in photonics. *POLYMER.*, v.178, p.121767 -, **2019**. *Home page: [doi:10.1016/j.polymer.2019.121767]*
2. **SILVA FILHO, CÍCERO INÁCIO**; DE OLIVEIRA, ANTONIO LEONEL; PEREIRA, SUELEN CATHERINE FARIAS; DE SÁ, GILBERTO FERNANDES; DA LUZ, LEONIS L.; ALVES JÚNIOR, SEVERINO. Bright Thermal (Blackbody) Emission of Visible Light from LnO₂ (Ln = Pr, Tb), Photoinduced by NIR 980 nm Laser. *DALTON TRANSACTIONS.*, v.48, p.2574 - 2581, **2018**. *Home page: [doi:10.1039/c8dt04649b]*
3. LONGHI, MARIELEN; KUNSTA, SANDRA RAQUEL; BELTRAMI, LILIAN VANESSA ROSSA; KERSTNER, ESTELA KNOPP; **SILVA FILHO, CÍCERO INÁCIO**; SARMENTO, VICTOR HUGO VITORINO; MALFATTI, CÉLIA. Effect of Tetraethoxy-Silane (TEOS) Amounts on the Corrosion Prevention Properties of Siloxane-PMMA Hybrid Coatings on Galvanized Steel Substrates. *Materials Research.*, v.18, p.1140 - 1155, **2015**. *Home page: [doi:10.1590/1516-1439.321614]*
4. KUNST, S. R.; CARDOSO, H. R. P.; OLIVEIRA, C. T.; **SILVA FILHO, C. I.**; SARMENTO, V. H. V.; MENEZES, T. L.; MULLER, I. L.; MALFATTI, C. F. Influence of Tetraethoxysilane Addition in Siloxane-Poly (Methyl Methacrylate) Hybrid Films Applied on Galvanized Steel. *International Journal of Electrochemical Science (Online)*, v.8, p.11984 - 12004, **2013**. *Home page: [http://www.electrochemsci.org]*