



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JOÃO PAULO COSTA DO NASCIMENTO**

**ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS E FLUORESCENTES DA  
MATRIZ CERÂMICA ORTONIOBATO DE LANTÂNIO (LaNbO<sub>4</sub>) CO-DOPADA  
COM ÍONS TERRAS RARAS PRASEODÍMIO E ITÉRBIO**

**FORTALEZA**

**2019**

JOÃO PAULO COSTA DO NASCIMENTO

ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS E FLUORESCENTES DA MATRIZ  
CERÂMICA ORTONIOBATO DE LANTÂNIO (LaNbO<sub>4</sub>) CO-DOPADA COM ÍONS  
TERRAS RARAS PRASEODÍMIO E ITÉRBIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra.

FORTALEZA

2019

JOÃO PAULO COSTA DO NASCIMENTO

ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS E FLUORESCENTES DA MATRIZ  
CERÂMICA ORTONIOBATO DE LANTÂNIO (LaNbO<sub>4</sub>) CO-DOPADA COM ÍONS  
TERRAS RARAS PRASEODÍMIO E ITÉRBIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra.

Aprovada em: \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, João Eudásio e Maria Eliane, e a todos da minha família que confiaram que eu conseguiria.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela vida, saúde, força e discernimento em mais essa etapa da minha vida.

Ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará pela oportunidade e pelo suporte oferecido para a conclusão do Doutorado.

A CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, pela confiança, orientação e suporte oferecidos durante a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC sob a coordenação do Prof. Dr. José Marcos Sasaki pelas medidas de difração de raios-X.

Aos funcionários do curso de Pós-Graduação em Química pela atenção e ajuda prestadas.

Aos professores participantes da banca examinadora pelas valiosas colaborações e sugestões que enriqueceram este trabalho.

A minha esposa Ana, que me apoiou e incentivou em todos os momentos difíceis que surgiram durante toda esta jornada.

A minha família e a todos os meus amigos, em especial ao meu amigo Wellington. Todos eles me apoiaram, incentivaram e confiaram em mim.

Aos colegas de pós-graduação, em especial, ao Denis pelas conversas e discussões que me ajudaram em muitos momentos neste trabalho.

Aos amigos do LOCEM: Felipe; Marcelo; Wellington; Façanha; Eduardo; Jefferson; Ronaldo; Helenilson; Tallison; Samantha; Múcio; Mairton; Miranda; Graciliano; Emanuelle; Djama pela amizade, disposição em ajudar, contribuições e discussões realizadas.

## RESUMO

Neste trabalho, foram preparados novos materiais baseados na matriz cerâmica  $\text{LaNbO}_4$  (LNO) dopada com os íons terras raras  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . A síntese destes materiais foi realizada empregando o método reacional do estado sólido, onde os íons dopantes foram inseridos no lugar dos íons  $\text{La}^{3+}$ . Os sistemas foram analisados usando difração de raios-X, fluorescência *upconversion* e medidas elétricas na região de radiofrequência (RF). Os resultados de difração de raios-X demonstraram que não houve a formação de fases secundárias nas amostras dopadas e que os parâmetros de rede seguiram a lei de Vegard. A espectroscopia de impedância mostrou que a entrada do Pr e Yb causou mudanças significativas nas propriedades dielétricas do LNO que são explicadas pela geração de defeitos que ocorrem na estrutura cristalina dos materiais para compensar a carga positiva resultante da entrada dos íons  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Na fluorescência, os materiais dopados com Pr-Yb demonstraram emissões nas regiões do visível (RGB) e infravermelho que se referem às transições eletrônicas que ocorrem entre os orbitais  $4f$  do íon  $\text{Pr}^{3+}$ . Com respeito ao diagrama de cromaticidade CIE 1931, os sistemas deslocaram-se da região do verde para o azul com o aumento da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  devido ao grande aumento do triestímulo Z. Também foi avaliado o comportamento das coordenadas CIE com a mudança da potência e foi observado que LPY2% e LPY8% não apresentaram variações significativas no CIE o que caracterizaria estes materiais como fósforos não sintonizáveis com a potência e permitiria a utilização destes em dispositivos ópticos na área de segurança.

**Palavras-chave:**  $\text{LaNbO}_4$  . Dopagem . Propriedades dielétricas . Fluorescência .

## ABSTRACT

In this work, new materials based on  $\text{Pr}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{LaNbO}_4$  phosphors were prepared. The synthesis was performed by using the solid state reaction method where the dopant ions were inserted into the  $\text{La}^{3+}$  sites. The systems were analyzed through X-ray diffraction, fluorescence upconversion and electrical measurements in the radiofrequency (RF) region. According to the X-ray diffraction no secondary phase has been detected in the doped samples, and that the lattice parameters followed the Vegard's law. Impedance spectroscopy showed that the Pr/Yb doping caused significant changes in the dielectric properties of the LNO. This can be ascribed to the generation of defects in the crystalline structure of the materials which compensate the positive charge coming from the entry of  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions. In fluorescence, the Pr-Yb doped materials exhibited emissions in the visible (RGB) and infrared regions referring to the electronic transitions between the 4f orbitals of the  $\text{Pr}^{3+}$  ion. The CIE color coordinates of the samples shift from the green region to the blue region with increasing the  $\text{Yb}^{3+}$  concentration due to the great increase of the tristimulus Z. It was also evaluated the behavior of the chromatic coordinates with the pumping power. Systems LPY2% and LPY8% did not show significant variations in the CIE characterizing these materials as non-tunable phosphors for use in optical devices in the security area.

**Keywords:**  $\text{LaNbO}_4$ . Doping. Dielectrics properties. Fluorescence.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura da célula unitária da cerâmica $\text{LaNbO}_4$ no sistema cristalino monoclínico.....	19
Figura 2 –	Principais mecanismos de polarização.....	22
Figura 3 –	Diagrama de impedância complexa com três semicírculos e seus respectivos tipos de polarização.....	27
Figura 4 –	Parte real da permissividade ( $\epsilon'$ ) como uma função da frequência utilizando o modelo Debye.....	28
Figura 5 –	Parte imaginária da permissividade ( $\epsilon''$ ) em função da frequência usando o modelo Debye.....	29
Figura 6 –	Semicírculo obtido a partir do plano complexo da permissividade ( $\epsilon' \times \epsilon''$ ) usando o modelo de Debye, onde $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$ ; $\epsilon_s / \epsilon_\infty = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s.....	30
Figura 7 –	Parte real da permissividade ( $\epsilon'$ ) como uma função da frequência usando o modelo Cole – Cole.....	31
Figura 8 –	Parte imaginária da permissividade ( $\epsilon''$ ) como uma função da frequência utilizando o modelo Debye.....	32
Figura 9 –	Semicírculo obtido a partir do plano complexo da permissividade ( $\epsilon' \times \epsilon''$ ) usando o modelo de Cole - Cole, onde $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$ ; $\epsilon_s / \epsilon_\infty = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s.....	32
Figura 10 –	Parte real da permissividade ( $\epsilon'$ ) como uma função da frequência utilizando o modelo Cole – Davidson.....	34
Figura 11 –	Parte imaginária da permissividade ( $\epsilon''$ ) como uma função da frequência utilizando o modelo Cole – Davidson.....	34
Figura 12 –	Semicírculo obtido a partir do plano complexo da permissividade ( $\epsilon' \times \epsilon''$ ) usando o modelo de Cole - Cole, onde $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$ ; $\epsilon_s / \epsilon_\infty = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s.....	35
Figura 13 –	Parte real da permissividade ( $\epsilon'$ ) como uma função da frequência utilizando o modelo de Havriliak-Negami.....	36
Figura 14 –	Parte imaginária da permissividade ( $\epsilon''$ ) como uma função da frequência utilizando o modelo Havriliak-Negami.....	37

Figura 15 –	Curvas obtidas a partir do plano complexo da permissividade ( $\epsilon' \times \epsilon''$ ) utilizando o modelo de Havriliak-Negami, onde $\epsilon_{\infty} / \epsilon_0 = 2$ ; $\epsilon_s / \epsilon_{\infty} = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s.....	37
Figura 16 –	Defeitos intrínsecos em sólidos: (a) Defeito do tipo Frenkel; (b) Cristal sem presença de defeitos e (c) Defeito do tipo Schottky.....	39
Figura 17 –	Diagrama de níveis de energia para íons terras raras trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ).....	42
Figura 18 –	Desdobramento dos níveis de energia pertencentes ao íon $\text{Sm}^{2+}$ .....	43
Figura 19 –	Principais processos de transferência de energia em sistemas <i>upconversion</i> .	47
Figura 20 –	Difratogramas comparativos entre as amostras de LNO e LNO: 0,1%Pr x%Yb em relação ao padrão da fase $\text{LaNbO}_4$ obtido do ICSD.....	54
Figura 21 –	Diferença residual entre os valores experimental e calculado obtido pelo refinamento de Rietveld	
Figura 22 –	Variação dos parâmetros de rede e volume com a concentração total de $\text{Ln}^{3+}$ .....	55
Figura 23 –	Espectro de $\epsilon'$ em função da frequência e temperatura para LNO e amostras co-dopadas.....	60
Figura 24 –	Espectro de $\epsilon'$ em função da frequência para LNO e amostras co-dopadas na temperatura de 723K.....	61
Figura 25 –	Espectro de $\text{tg } \delta$ em função da frequência e temperatura para LNO e amostras co-dopadas.....	62
Figura 26 –	Variação de $Z'$ em função da frequência e temperatura para todas as amostras.....	64
Figura 27 –	Variação de $Z''$ em função da frequência e temperatura para todas as amostras.....	66
Figura 28 –	Variação do $M'$ com a frequência e temperatura para LNO e amostras co-dopadas.....	67
Figura 29 –	Variação do $M''$ com a frequência e temperatura para LNO e amostras co-dopadas.....	69
Figura 30 –	Energia de ativação obtida através de $Z''$ para todas as amostras sintetizadas.....	70
Figura 31 –	Diagrama de Nyquist do LNO e sistemas co-dopados na faixa de 623 a 723 K.....	72

Figura 32 – (a) Diagrama de Nyquist para todas as amostras na temperatura de 723 K. (b) Representação do circuito equivalente usado para ajustar os resultados de impedância dos materiais analisados.....	73
Figura 33 – Medidas de condutividade como função da temperatura para o LNO e amostras co-dopadas.....	76
Figura 34 – Medidas de condutividade como função da frequência para todas as amostras em 723K.....	77
Figura 35 – Medidas de fluorescência das amostras dopadas com $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ obtidos na potência de 530 mW.....	80
Figura 36 – Variação na intensidade das emissões UC em função da concentração de $\text{Yb}^{3+}$ para as amostras de LNO co-dopadas com $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ .....	81
Figura 37 – Dependência das emissões <i>upconversion</i> como função da potência do laser para a amostra LPY8%.....	84
Figura 38 – Diagrama de energia para o processo <i>upconversion</i> das amostras PrYb.....	85
Figura 39 – Valores triestímulos normalizados ( $Y = 1,0000$ ) como função da concentração de $\text{Yb}^{3+}$ .....	87
Figura 40 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para os fósforos sintetizados.....	89
Figura 41 – Efeito da variação da potência de excitação sobre os valores triestímulos normalizados ( $Y = 1,0000$ ) .....	89
Figura 42 – Coordenadas de cromaticidade do sistema LNO co-dopado com PrYb sob diferentes valores de potência.....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Parâmetros de refinamento de Rietveld obtido para as amostras pura e dopadas.....	56
Tabela 2 –	Parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento de Rietveld para as amostras de LNO pura e dopadas com $\text{Pr}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ .....	57
Tabela 3 –	Energia de ativação obtida através da impedância imaginária.....	71
Tabela 4 –	Parâmetros de circuito equivalente obtidos dos circuitos equivalentes fitados na temperatura de 723K.....	74
Tabela 5 –	Razão das intensidades relativas da emissão infravermelhos em relação às demais emissões.....	83
Tabela 6 –	Número de fótons para os sistemas co-dopados.....	84
Tabela 7 –	Valores de triestímulos em função da concentração de $\text{Yb}^{3+}$ .....	87
Tabela 8 –	Coordenadas de cromaticidade dos LNO co-dopado com $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ .....	88

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Corrente alternada (alternate current)
BET	Transferência de Energia de Retorno ( <i>Back Energy-Transfer</i> )
CET	Transferência de energia <i>upconversion</i> cooperativa
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
CPE	Elemento de fase constante
CR	Relaxação Cruzada ( <i>Cross-Relaxation</i> )
DC	Corrente contínua (Direct current)
DRX	Difração de Raios-X
ESA	Absorção do Estado Excitado ( <i>Excited-State Absorption</i> )
ETU	Transferência de Energia <i>upconversion</i> ( <i>Energy-Transfer upconversion</i> )
GSA	Absorção do Estado Fundamental ( <i>Ground-State Absorption</i> )
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IR	Infravermelho ( <i>Infrared</i> )
LED	Diodo Emissor de Luz ( <i>Light Emitting Diode</i> )
LNO	LaNbO <sub>4</sub>
MR	Relaxação Multifônon ( <i>Multiphonon Relaxation</i> )
NIR	Infravermelho próximo
PA	Fóton avalanche ( <i>Photon avalanche</i> )
RF	Radiofrequência
Rwp	Erro residual ponderado
$\chi$	Fator de qualidade do ajuste
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido ( <i>Solid oxide fuel cell</i> )
UC	<i>Up-conversion</i>
UV	Ultra-violeta
VIS	Visível
W <sub>NR</sub>	Taxa de relaxação multifônon

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\epsilon^*$	Permissividade complexa
$\epsilon'$	Parte real da permissividade elétrica (Parte real)
$\epsilon''$	Permissividade elétrica (Parte imaginária)
$\text{tg } \delta$	Tangente de perda dielétrica
$Z'$	Impedância (Parte real)
$Z''$	Impedância (Parte imaginária)
$E_a$	Energia de ativação para o processo de condução
$\lambda$	Comprimento de onda
$\sigma'$	Condutividade (Parte real)
$\sigma''$	Condutividade (Parte imaginária)
$M'$	Módulo elétrico (Parte real)
$M''$	Módulo elétrico (Parte imaginária)
$n$	Desvio da capacitância ideal
$k$	Constante de Boltzmann

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
1.1	Propriedades dielétricas .....	15
1.2	Fluorescência upconversion e íons terras raras .....	16
1.3	Geração de luz branca .....	19
1.4	Cerâmica Orto-niobato de Lantânio (LaNbO <sub>4</sub> ) .....	21
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	23
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	24
3.1	Espectroscopia de Impedância .....	24
3.2	Utilização de Circuito equivalente na Espectroscopia de Impedância .....	29
3.3	Defeitos em sólidos .....	38
3.4	Transições eletrônicas $4f - 4f$ em íons terras raras.....	41
3.5	Processos de transferência de energia em materiais upconversion .....	46
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	50
4.1	Reagentes Utilizados.....	50
4.2	Preparação da cerâmica LNO.....	50
4.3	Obtenção de Discos Cerâmicos .....	51
4.4	Caracterização Estrutural .....	52
4.4.1	<i>Difração de Raios-X</i> .....	52
4.5	Caracterização Dielétrica .....	52
4.5.1	<i>Medidas Dielétricas em Radiofrequência (RF)</i> .....	52
4.6	Caracterização óptica .....	53
4.6.1	<i>Medidas de Fluorescência</i> .....	53
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	54
5.1	Difração de Raios-X .....	54
5.2	Propriedades dielétricas em Radiofrequência.....	59
5.3	Fluorescência upconversion .....	79
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	94
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	95
	<b>APÊNDICE A – PROPOSTAS FUTURAS</b> .....	107
	<b>APÊNDICE B – PUBLICAÇÕES</b> .....	108

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Propriedades dielétricas

Materiais dielétricos apresentam vasto número de aplicações que vão desde circuitos de micro-ondas, antenas ressoadoras dielétricas, osciladores, capacitores, além de outros dispositivos usados em equipamentos eletrônicos e na área de telecomunicações. Outra aplicação muito interessante para materiais dielétricos seria na obtenção de materiais supercondutores (LIN et al., 2014; NAVEED et al., 2017; SEBASTIAN, 2008).

Os materiais dielétricos são aqueles que pertencem à classe de materiais não condutores (isolantes), sendo que estes materiais podem demonstrar alguma resposta após serem submetidos a campos elétricos, magnéticos ou eletromagnéticos (BARSOUM, 2003; CALLISTER, 2010). Estas respostas se apresentam como um deslocamento das cargas elétricas no interior do material resultando na formação de dipolos elétricos (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005; WEBB, 2011).

Fenômenos dielétricos, tais como as polarizações espontânea e induzida, comportamento dos portadores de carga, diferentes processos de relaxação, dentre outros fenômenos são os responsáveis pelas propriedades dielétricas observadas nos materiais dielétricos. Observa-se que os portadores de cargas que se originam da estrutura do material ou originados de defeitos químicos quando interagem com os portadores de carga injetados por contatos elétricos ou outras fontes de excitação acabam apresentando papel de grande relevância nos fenômenos dielétricos observados (BARSOUM, 2003; MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).

A estrutura da cerâmica pode ser compreendida como sendo formada por cristalitos que são diferentes entre si com respeito a sua perfeição, tamanho, composição e forma. Mudanças na orientação da rede cristalina são passíveis de acontecer devido a alterações na composição do material, sendo que como resultado disso pode acontecer alterações nas interfaces entre os cristalitos e isso muitas vezes pode causar diferença nos efeitos elétricos. Logo, a estrutura cristalina da cerâmica influencia nas suas propriedades dielétricas (BONANOS; PISSIS; MACDONALD, 2012; CALLISTER, 2010).

O estudo de eletrolitos e células biológicas, fenômenos de difusão e de corrosão são alguns dos exemplos práticos da aplicação da técnica de espectroscopia de impedância. Vale destacar que esta técnica vem sendo aplicada de forma produtiva no estudo de materiais ou sistemas dielétricos não homogêneos, como é o caso das cerâmicas. Na área de materiais a

espectroscopia de impedância é amplamente utilizada em materiais para investigar as diferentes contribuições dielétricas decorrentes da resposta devido aos efeitos de grãos, contorno de grãos e/ou efeito de eletrodo.

Esta técnica de caracterização elétrica foi um método desenvolvido para estudar os processos elétricos que ocorreriam em dispositivos eletrônicos, processos eletroquímicos, em materiais e em outros sistemas. Uma das grandes vantagens dessa técnica se refere ao fato de que a mesma é uma técnica não destrutiva e que possui uma precisão adequada para o estudo de materiais e dispositivos (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005; VADIM F. LVOVICHWILEY, 2012). Além disso, ela pode ser automatizada de forma a se obter o controle da faixa de frequência, amplitude do sinal, tensão de polarização, dentre outros fatores que contribuem para uma melhor resposta do material a ser estudado (SALES, 2016).

## 1.2 Fluorescência *upconversion* e íons terras raras

A fluorescência é um processo no qual um material emite energia em comprimento de onda diferente do qual ele foi excitado, sendo que esse tipo de material é chamado comumente de fósforo (RONDA, 2008). De forma geral, o processo de fluorescência pode ser classificado em dois diferentes tipos: *downconversion* e *upconversion* (GAO et al., 2013; SONG et al., 2014).

O processo tipo *downconversion* ocorre quando após ser excitado, o material emite radiação em comprimento de onda maior do que a fonte de excitação (menor energia). Como por exemplo, quando se excita um material usando radiação ultravioleta e se observa a emissão da cor verde. Enquanto que o processo *upconversion* ocorre quando o material após ser excitado emite radiação em menor comprimento de onda (maior energia) do que a fonte de excitação. Pode-se citar como exemplo, a obtenção de cor verde após um material ser excitado com radiação infravermelho (SINGH et al., 2016; VERMA; SHARMA, 2017).

O processo de fluorescência *upconversion* vem recebendo cada vez mais atenção da comunidade científica devido ao grande número de aplicações em que esses materiais podem ser usados, tais como na medicina tanto na área de exames como no tratamento de doenças (CHEN et al., 2015; ZENG et al., 2016; ZHOU et al., 2015). Outro aspecto positivo se refere ao fato de ser possível obter emissão no visível usando fontes de excitação que são comercialmente disponíveis e apresentam baixa energia, tais como o infravermelho próximo.

Fluorescência *upconversion* pode ser definida de forma mais detalhada como sendo um processo óptico não-linear onde ocorre a absorção de dois ou mais fótons vindos de uma fonte externa de excitação, como por exemplo um laser. De forma que os elétrons do material fluorescente são excitados e passam para um nível eletrônico mais energético (HANNINEN; HÄRMÄ, 2011; RONDA, 2008).

É possível obter materiais que apresentem o processo de fluorescência *upconversion* através da inserção de determinadas espécies (íons) na estrutura cristalina do referido material. Uma das formas mais comuns e práticas de se fazer isso é através da inserção da espécie fluorescente no lugar de algum outro elemento presente na estrutura do material. Na área de Ciências dos Materiais, esse processo é frequentemente chamado de dopagem e tem como objetivo conceder ou melhorar alguma propriedade do material que será dopado (CALLISTER, 2010; SMART; MOORE, 2012).

Dentre os dopantes que podem levar ao processo de fluorescência *upconversion*, é possível destacar os íons terras raras, devido ao fato de que é possível obter uma alta eficiência desses íons sem que seja necessária a utilização de grandes quantidades de energia (ENGLEMANN, 2012; RONDA, 2008).

São considerados terras raras um total de 14 elementos da tabela periódica, fazendo parte desse grupo todos os elementos da família dos lantanídeos, sendo incluídos também os elementos ítrio (Y) e escândio (Sc). O estado de oxidação mais comum é 3+, sendo que alguns destes elementos também podem se encontrar nos estados de oxidação 2+ ou 4+. Esses estados de oxidação fazem com que os íons terras raras apresentem orbitais 4f incompletos e, como consequência disso, os elétrons desses orbitais acabam não sendo afetados de forma intensa devido ao efeito de blindagem. Esse fato justifica o porquê dos íons terras raras apresentarem bandas estreitas de emissão e absorção (SANTOS, 2013; SILVA, 2014).

Dependendo da forma de atuação dos íons durante o processo de fluorescência *upconversion* eles podem ser classificados como ativador ou sensibilizador. O ativador será a espécie que efetivamente sofre o processo de emissão de luz (fluorescência) através da excitação dos seus elétrons para níveis eletrônicos de maior energia. Já o sensibilizador será a espécie que, após ter seus elétrons excitados pela fonte externa, transfere a energia recebida para o ativador na forma de fótons. Vale ressaltar que dependendo da composição dos íons usados na dopagem é possível que um íon deixe de ser ativador e passe a atuar como sensibilizador (CARRILLO, 2016; KRISHNAN, 2015).

O processo de excitação dos elétrons do nível fundamental para o nível excitado e retornando ao nível fundamental pode ser explicado por diferentes mecanismos baseados nos diagramas de energia do íon ou íons envolvidos no processo de fluorescência. Os mecanismos incluem tanto as etapas que explicam as emissões observadas como também inclui etapas em que houve dissipação de energia em processos não-radioativo, como por exemplo, perdas por dissipação de calor. São incluídos no mecanismo tanto os íons ativadores como os íons sensitizadores presentes no material fluorescente (MAO et al., 2014; WANG et al., 2016)

As diferentes combinações entre os íons ativadores e sensitizadores acaba tendo um grande papel no processo de fluorescência, visto que através da combinação desses íons é possível conseguir materiais com diferentes perfis de emissão, ou seja, perfis em que haja a presença ou ausência de determinadas bandas de emissão (SILVA; BUENO; GOUVEIA-NETO, 2014). Isso é possível visto que, no geral, os íons apresentam bandas de emissão bem características e definidas, como por exemplo, o íon  $\text{Er}^{3+}$  apresenta bandas bem definidas nas regiões do verde e vermelho (POKHREL; GANGADHARAN; SARDAR, 2013; SUN et al., 2015b).

Outro fator de grande relevância na fluorescência *upconversion* diz respeito à matriz hospedeira (*host*, em inglês) em que haverá a inserção dos íons dopantes, já que ela influencia diretamente no perfil da emissão observada. Uma matriz adequada deve apresentar alta estabilidade térmica e química, alta eficiência *upconversion* e baixo valor de energia de fônon. Materiais que apresentam baixa estabilidade química e/ou térmica acabam tendo suas aplicações severamente reduzidas, visto que em muitas dessas aplicações o material acaba sendo submetido a temperaturas elevadas. Enquanto que as matrizes que apresentem energia de fônon elevada acabam demonstrando altas taxas de relaxação multifônons, sendo que esse processo não-radioativo acaba concorrendo com o processo de fluorescência e levando a diminuição da eficiência desta última. Com isso, seria necessária a utilização de uma maior energia da fonte de excitação para conseguir uma fluorescência mais adequada (WANG et al., 2014; ZHANG et al., 2014).

### 1.3 Geração de luz branca

Materiais fluorescentes apresentam as mais diversas aplicações, como por exemplo: lasers; sensores de temperatura; estocagem de dados óticos e até mesmo na área médica, tanto na obtenção de imagem de exames como no tratamento de algumas doenças. Dentre as aplicações para esses tipos de materiais, vem recebendo cada vez mais destaque o uso deles em lâmpadas LED's brancas como fonte de luz no lugar das lâmpadas incandescentes e fluorescentes. Essa substituição é justificada pelo fato das lâmpadas de LED's apresentarem diversos benefícios, tais como menor consumo de energia, alto brilho, além de serem menos poluente e apresentarem maior tempo de vida (DA SILVA; BUENO; GOUVEIA-NETO, 2015; LI et al., 2015).

Uma das formas mais comuns de obtenção da cor branca é através da junção das cores primárias vermelho, verde e azul (RGB em inglês). É necessário haver o controle da proporção das intensidades dessas cores para que a cor resultante seja o branco (DA SILVA; BUENO; GOUVEIA-NETO, 2015; HUANG et al., 2015a).

Uma estratégia muito comum para se conseguir a cor branca em materiais excitados com radiação infravermelho, é por meio da obtenção das cores primárias de forma individual resultado da excitação de mais de um material. Por exemplo, uma das formas mais utilizadas de geração de branco é através do uso de dois LED's, sendo um deles gerando a cor azul e o outro a cor amarela. No entanto, como resultado da excitação de materiais diferentes é possível que acabe dando origem ao processo de deterioração não simultânea das cores emitidas. Este efeito é chamado de aberração de cor e pode levar a não uniformidade da cor branca devido ao uso contínuo dos materiais. Além disso, o emprego de materiais diferentes aumenta a possibilidade de variação na cor branca devido a mudanças nos valores de potência e/ou temperatura, pois materiais diferentes podem apresentar diferentes sensibilidades à variação desses fatores (HÖLSÄ et al., 2014; KRISHNAN, 2015; ZHANG; HUA; ZHANG, 2015).

A busca por materiais capazes de gerar simultaneamente as cores do RGB após excitação e dessa forma produzir luz branca diminuiria a possibilidade da ocorrência do fenômeno de aberração de cor. Além disso, observa-se um maior leque de aplicações quando se utiliza um único material para gerar as cores do RGB, pois no geral a qualidade da cor branca obtida é melhor e ela é menos influenciada por fatores externos. Devido a esses

fatores, a busca por materiais que emitam no RGB vem recebendo cada vez mais destaque em pesquisas científicas (HÖLSÄ et al., 2014; HUANG et al., 2015a; KRISHNAN, 2015).

Visto que muitos íons ativadores apresentam uma determinada cor dominante quando são excitados com radiação infravermelho, a principal estratégia usada para se obter uma proporção apropriada das cores do RGB é realizar a inserção de mais de um íon ativador em um determinado material. Nesse sentido, é observado que os sistemas tri-dopados contendo Er-Tm-Yb e Ho-Tm-Yb são muito estudados com o objetivo de obter luz branca. Estes sistemas apresentam um par de ativadores ( $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  ou  $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ) com o íon Yb atuando como sensibilizador. Na maioria das matrizes, os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  emitem vermelho e uma intensa cor verde enquanto que o  $\text{Tm}^{3+}$  emite na região do vermelho e azul. Logo, a obtenção da cor branca ocorre pela proporção adequada da concentração dos dopantes e isso dependerá do material hospedeiro (DO CARMO et al., 2018; FAÇANHA et al., 2018; KUMARI et al., 2018).

Além dos íons terras raras citados anteriormente, muitos outros apresentam a capacidade de emitir luz visível e dentre essas espécies é possível destacar o íon terra-rara praseodímio ( $\text{Pr}^{3+}$ ). Esse íon quando inserido em uma matriz adequada e excitado com radiação infravermelho pode emitir RGB de forma eficiente o que permitiria a obtenção de materiais geradores de luz branca usando apenas um único íon ativador (DUDEK et al., 2011; LI et al., 2017). Essa interessante característica tem chamado a atenção de vários grupos de pesquisas nos últimos anos e por isso o número de estudos empregando  $\text{Pr}^{3+}$  como íon ativador em processos *upconversion* vem aumentando (FLIZIKOWSKI et al., 2018; LI et al., 2017; LV et al., 2019).

O íon  $\text{Pr}^{3+}$  é um ativador muito fraco quando excitado em 980 nm de forma que a emissão das cores vermelho, verde e azul acaba não apresentando grande eficiência e em muitos casos a sua luminescência acaba não sendo nem mesmo detectada. Logo, com o intuito de amplificar a intensidade das cores emitidas por esse íon, normalmente usa-se um sensibilizador, tal como o íon terra-rara itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ). Uma das grandes vantagens do  $\text{Yb}^{3+}$  é que este possui uma elevada seção de absorção em 980 nm, o que faz com esse íon absorva fótons de forma eficiente nesse comprimento de onda. Após a absorção dos fótons, o  $\text{Yb}^{3+}$  pode fazer a transferência destes fótons para o íon ativador  $\text{Pr}^{3+}$  que por sua vez acaba sendo excitado e passa a apresentar um processo de fluorescência bem mais intenso (DI et al., 2013; SINGH et al., 2016).

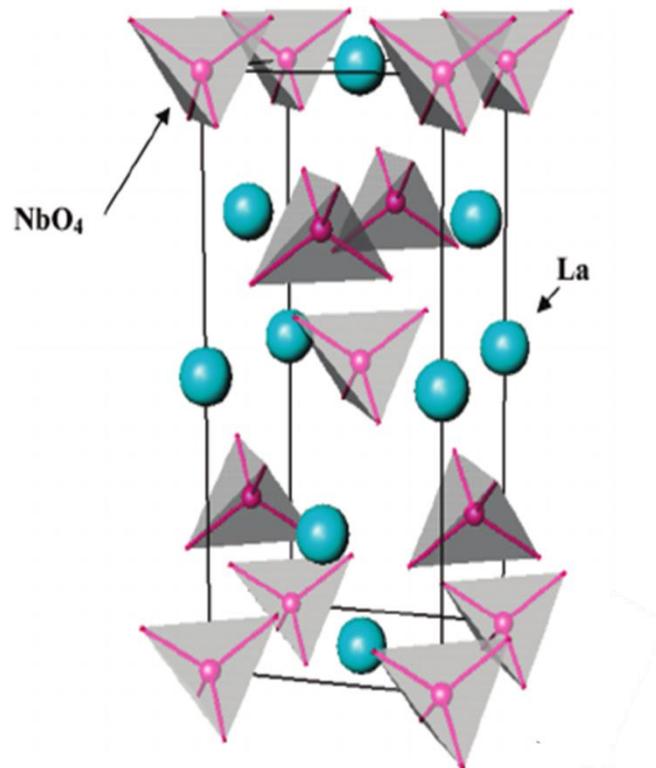
#### 1.4 Cerâmica Orto-niobato de Lantânio (LaNbO<sub>4</sub>)

Existem diversas famílias conhecidas e bastantes estudadas de materiais cerâmicos, tais como as granadas; as perovskitas; ferritas; dentre outras. No entanto, os compostos cerâmicos de estrutura RNbO<sub>4</sub>, onde R representa um íon terra-rara, vem recebendo cada vez mais destaque pela comunidade científica devido ao fato desses materiais apresentarem uma síntese relativamente simples, não possuírem uma estrutura cristalina complexa e poderem ser usados em diversos tipos de aplicações, como por exemplo em antenas, lasers, sensor de temperatura, capacitores multicamadas, fotocatalisadores, células combustíveis, etc (BALAMURUGAN; LEE; SUBRAMANIA, 2013; ĐAČANIN FAR et al., 2018; KIM et al., 2012; LÜ et al., 2013).

As cerâmicas RNbO<sub>4</sub> sofrem transição ferroelástica reversível em função da temperatura, sendo que em temperatura ambiente essas cerâmicas apresentam estrutura do tipo fergusonita com sistema cristalino monoclinico ( $C 2/ c$ ) e grupo pontual  $C_{2h}$ . Já em temperaturas de 673 a 1123 K, essas cerâmicas acabam sofrendo transição de fase e passam a demonstrar uma estrutura mais simétrica do tipo scheelite com sistema cristalino tetragonal ( $1 4/ Ia$ ) e grupo pontual  $D_{4h}$  (KIM et al., 2006; SARIN et al., 2014).

Dentre os materiais presentes na família dos orto-niobatos de terras raras, é possível destacar a cerâmica orto-niobato de lantânio (LaNbO<sub>4</sub>), por ser o material mais estudados dessa família. A estrutura desta cerâmica é formada pelos íons La<sup>3+</sup> e NbO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, onde os cátions La<sup>3+</sup> se encontram em sítios dodecaédricos (número de coordenação igual a 8 e simetria  $C_2$ ). Já os ânions NbO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ocupam sítios tetraédricos. A estrutura da célula unitária do LaNbO<sub>4</sub> é apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura da célula unitária da cerâmica  $\text{LaNbO}_4$  no sistema cristalino monoclínico.



Fonte: (MATHER; FISHER; ISLAM, 2010).

A cerâmica  $\text{LaNbO}_4$  apresenta diversas características que permitem que ela sejam um host adequado para íons terras raras, como por exemplo, o fato desse material apresentar alta estabilidade química e térmica; energia de fônon intermediária ( $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$ ); além da substituição do íon  $\text{La}^{3+}$  por outros íons terras raras seria facilitada devido ao tamanho iônico serem próximos e a carga ser a mesma. Além disso, esta cerâmica pode ser obtida com alta pureza através de diferentes rotas sintéticas (HUANG et al., 2017a; LI et al., 2015). Mesmo possuindo estas características, não existem muitos estudos empregando a fase  $\text{LaNbO}_4$  para geração de luz branca por meio da fluorescência *upconversion* (HUANG et al., 2017a, 2017b). Por todos esses motivos, a obtenção de novos materiais *upconversion* usando a cerâmica  $\text{LaNbO}_4$  dopada com os íons  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  se tornaria uma alternativa interessante para a geração de luz branca.

## 2 OBJETIVOS

### Objetivo Geral

Estudar as propriedades elétricas e a fluorescência *upconversion* de novos materiais obtidos a partir da cerâmica  $\text{LaNbO}_4$  (LNO) dopada com os íons terras raras  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

### Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar a cerâmica LNO, obtida a partir dos óxidos  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;
- Verificar o efeito da dopagem dos íons terras raras  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  sobre a estrutura cristalina da matriz LNO usando Difração de Raios-X (DRX);
- Analisar a influência da dopagem e da temperatura sobre as propriedades elétricas dos materiais dopados com os íons  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  na região de radiofrequência;
- Estudar as propriedades fluorescentes dos materiais dopados com os íons  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ;
- Verificar o efeito da potência sobre as propriedades fluorescentes dos fósforos sintetizados.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Espectroscopia de Impedância

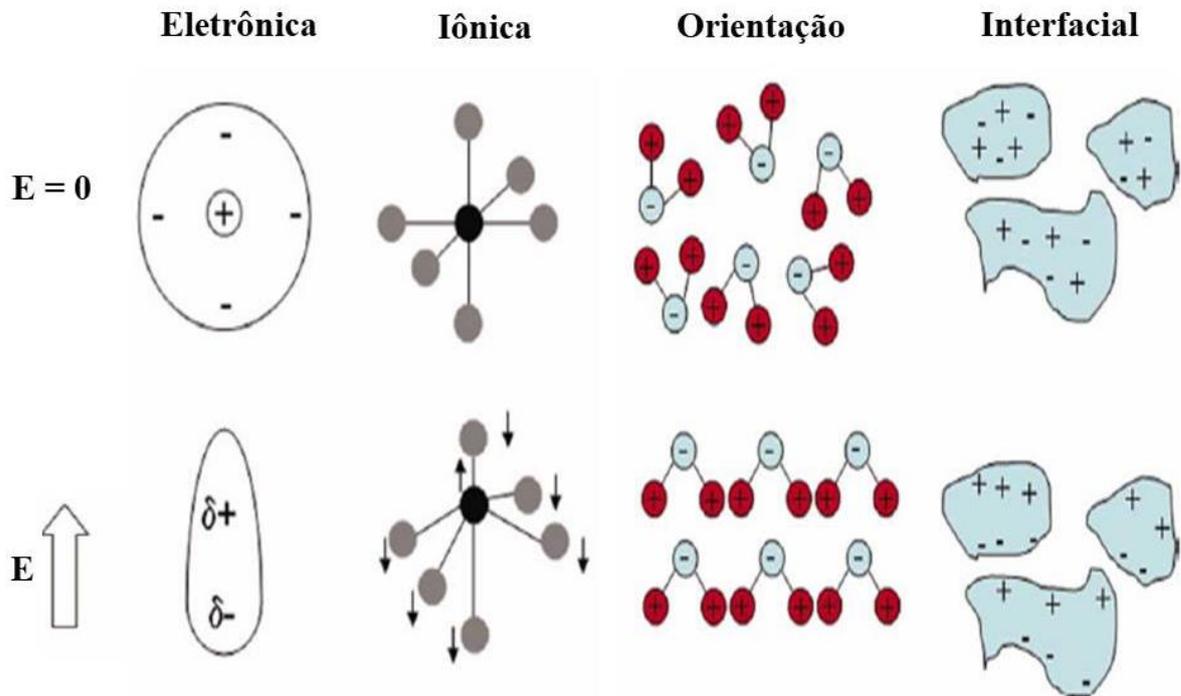
Espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização não destrutiva, muito utilizada para estudar o comportamento elétrico e dielétrico de materiais, processos eletroquímicos, dispositivos eletrônicos dentre outros sistemas. Essa técnica se baseia na interação que ocorre entre um campo elétrico variável externo com os momentos de dipolos elétricos existentes na amostra que será analisada, sendo que para isso é feita a aplicação de tensões ou correntes alternadas (BEHERA; NAYAK; CHOUDHARY, 2007; MELO et al., 2018). É utilizada corrente alternada (AC) para que seja possível obter informações sobre os mecanismos de condução e de polarização dielétrica que não poderiam ser obtidos através da condutividade em corrente direta (DC), já que esta última fornece apenas o valor da condutividade total o que não permitiria obter informações sobre as diferentes contribuições e mecanismos de relaxação que estariam atuando no sistema analisado (SALES, 2016; VADIM F. LVOVICHWILEY, 2012).

Quando se aplica um campo elétrico sob um material dielétrico, a polarização não ocorre de forma imediata devido à inércia das cargas elétricas presentes no material. Logo, existem alguns mecanismos que ajudam a entender como ocorre a polarização nestes casos. Esses mecanismos podem ser classificados como polarização eletrônica, iônica, orientação ou interfacial, sendo que a polarização total será o somatório das contribuições desses diferentes mecanismos considerando que cada tipo de polarização atua de forma independente (FILHO, 2017; WEBB, 2011). A Figura 2 demonstra os principais tipos de polarização.

Na polarização eletrônica, devido a ação de um campo elétrico ocorre uma deformação ou translação na distribuição das nuvens eletrônicas dos átomos ou moléculas, que eram inicialmente simétricas, de forma que as cargas positivas e negativas passam a não ser mais coincidentes espacialmente o que resulta em momento de dipolo elétrico (BARSOUM, 2003; KAO, 2004; WEBB, 2011).

Com relação à polarização atômica ou iônica, o campo elétrico atua fazendo com que os átomos ou íons de moléculas poliatômicas sejam deslocados em relação ao restante da molécula. Visto que essa polarização causa uma distorção dos modos normais vibracionais da rede cristalina, ela muitas vezes é chamada de polarização vibracional (BARSOUM, 2003; KAO, 2004).

Figura 2 – Principais mecanismos de polarização.



Fonte: (WEBB, 2011)

A polarização de carga espacial ou interfacial envolve o movimento limitado dos portadores de carga até uma barreira de potencial, como por exemplo, o contorno de grão. Esse tipo de polarização ocorre principalmente em materiais amorfos ou em policristalinos sólidos (BARSOUM, 2003; SALES, 2016).

Quanto à polarização orientacional, ela ocorre apenas em materiais constituídos por moléculas ou partículas que apresentem um momento de dipolo permanente, onde o campo elétrico causa a reorientação dos dipolos. É um processo de rotação que encontra não só a resistência devido à agitação térmica como também à inércia da resistência de moléculas próximas (KAO, 2004; WEBB, 2011).

Na espectroscopia de impedância, os dados obtidos podem ser expressos utilizando diferentes grandezas físicas, tais como: polarização (P), capacitância (C), permissividade ( $\epsilon$ ), impedância (Z), módulo elétrico (M) dentre outras. Esta diversidade de expressão dos resultados decorre do fato que diferentes formalismos podem ser utilizados para analisar a resposta elétrica. Além disso, a representação dos resultados pode ser feita na forma vetorial ou usando notação complexa, sendo que nesta última a parte real é representada por uma aspa (') e a imaginária representada por duas aspas (") (GROSSI;

RICCÒ, 2017; PAJKOSSY; JURCZAKOWSKI, 2017). Uma das metodologias mais usadas nesta técnica é transformar o sistema de estudo em um capacitor de placas paralelas e assim obter a impedância complexa ( $Z^*$ ) no domínio da frequência quando o sistema é submetido a tensões ou correntes alternadas. Impedância é uma grandeza física que pode ser definida como a capacidade de um sistema resistir ao fluxo de corrente elétrica (JAY K. BHATTARAI, VASILII MIKHAYLOV, DHARMENDRA NEUPANE, BISHAL NEPAL, 2017).

Para um circuito AC com frequência angular  $\omega$  ( $\omega = 2\pi f$ ) diferente de zero, a impedância complexa ( $Z^*$ ) pode ser expressa como a razão entre as amplitudes da tensão ( $V^*(t)$ ) e a amplitude da corrente elétrica ( $I^*(t)$ ). As equações 1 e 2 demonstram as expressões de  $V^*(t)$  e  $I^*(t)$ , enquanto a equação 3 expressa a  $Z^*$ . Outra forma de representação de  $Z^*$  seria através do seu módulo como demonstrado na equação 4 (SALES, 2016; WEBB, 2011):

$$V^* = V_0 \cdot e^{j\omega t} \quad (1)$$

$$I^* = I_0 \cdot e^{j(\omega t - \phi)} \quad (2)$$

$$Z^* = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} = Z' + jZ'' \quad (3)$$

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (4)$$

Na equação 3, a parte real da impedância ( $Z'$ ) se relaciona com o componente resistivo enquanto que a parte imaginária ( $Z''$ ) se refere a parte reativa e  $j = \sqrt{-1}$  (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005; VADIM F. LVOVICHWILEY, 2012). Outra expressão que pode ser obtida a partir da impedância é o ângulo de fase ( $\phi$ ):

$$\phi = \text{tg}^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (5)$$

A capacitância (C) é uma grandeza definida como a quantidade de energia que pode ser armazenada em determinado volume e pode ser correlacionada com a impedância (Z) conforme demonstrado nas equações 6 e 7 (BONANOS; PISSIS; MACDONALD, 2012).

$$C' = \frac{1}{\omega} \frac{Z''}{|Z^*|^2} \quad (6)$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \frac{Z'}{|Z^*|^2} \quad (7)$$

A partir da capacitância (C) é possível obter as partes real e imaginária da permissividade ( $\epsilon$ ). Dessa forma, considerando o caso de um capacitor de placas paralelas de área A e a separação entre os eletrodos for  $d$ , as seguintes expressões são obtidas:

$$\epsilon' = \frac{d}{A} C' \quad (8)$$

$$\epsilon'' = \frac{d}{A} C'' \quad (9)$$

A permissividade ( $\epsilon$ ) pode ser correlacionada com a diminuição que um campo elétrico sofre ao passar por um material em comparação com o vácuo e através dela é possível obter informações sobre a polarização do sistema estudado (PELTONEN et al., 2018). Na espectroscopia de impedância é comum a utilização das curvas de permissividade real ( $\epsilon'$ ) em função da frequência, sendo que  $\epsilon'$  também pode ser usado para indicar mudança de fase cristalina que ocorre com a temperatura (PAIVA, 2018).

Entretanto, a parte imaginária da permissividade ( $\epsilon''$ ) não é comumente utilizada em estudos de espectroscopia de impedância, de forma que é mais comum o uso da tangente de perda dielétrica ( $\text{tg } \delta$ ) em seu lugar. Através da  $\text{tg } \delta$  é possível obter informações quanto à energia dissipada pela amostra em cada ciclo da tensão elétrica, sendo que quanto maior o seu valor maior será a dissipação de energia (BONANOS; PISSIS; MACDONALD, 2012; KAO, 2004). A expressão matemática para  $\text{tg } \delta$  pode ser definida como:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (10)$$

Quando se aplica um campo elétrico variável sob um material, os dipolos existentes tendem a acompanhar as oscilações do campo, sendo que a partir de certa frequência é possível que os dipolos não consigam mais se orientar de acordo com o campo externo aplicado. Este fenômeno é denominado de relaxação dielétrica e apresenta como uma de suas principais características a dissipação de energia devido à reorientação dos dipolos que se encontram fora de fase (BONANOS; PISSIS; MACDONALD, 2012; MARTINS, 2018). No caso dos materiais sólidos, os mecanismos relacionados a esse tipo de relaxação são muito sensíveis ao campo elétrico, variação de temperatura, inserção de dopantes, formação de defeitos estruturais, etc. Além disso, é possível correlacionar o tempo de relaxação ( $\tau$ ) tanto com as propriedades intrínsecas do material analisado como também com alterações estruturais que por ventura tenham sido causadas (BEHERA; NAYAK; CHOUDHARY, 2007; BONANOS; PISSIS; MACDONALD, 2012).

Uma das formas de se verificar a relaxação dielétrica é quando se tem um pico de máximo no espectro da  $\operatorname{tg} \delta$  contra frequência (MORAIS, 2018). No entanto,  $\operatorname{tg} \delta$  não é a grandeza mais empregada para se obter informações sobre relaxação dielétrica já que em muitos casos existe uma dispersão na parte imaginária da constante dielétrica ( $\varepsilon''$ ) e por isso não é observada a presença de máximo no espectro da  $\operatorname{tg} \delta$  na faixa de frequência analisada.

Os processos de relaxação são observados mais facilmente através do pico de máximo apresentado nos espectros de impedância imaginária ( $Z''$ ) ou módulo elétrico imaginário ( $M''$ ) traçados contra a frequência ou então pela utilização dessas grandezas no plano complexo ( $Z'$  vs  $Z''$  ou  $M'$  vs  $M''$ ) que muitas vezes se apresenta na forma de semicírculo (OLIVEIRA et al., 2018; VADIM F. LVOVICHWILEY, 2012). A grandeza módulo elétrico complexo ( $M^*$ ) pode ser obtida pelo inverso da permissividade complexa ( $\varepsilon^*$ ) da seguinte forma:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + j\varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + j\varepsilon''^2} = M' + jM'' \quad (11)$$

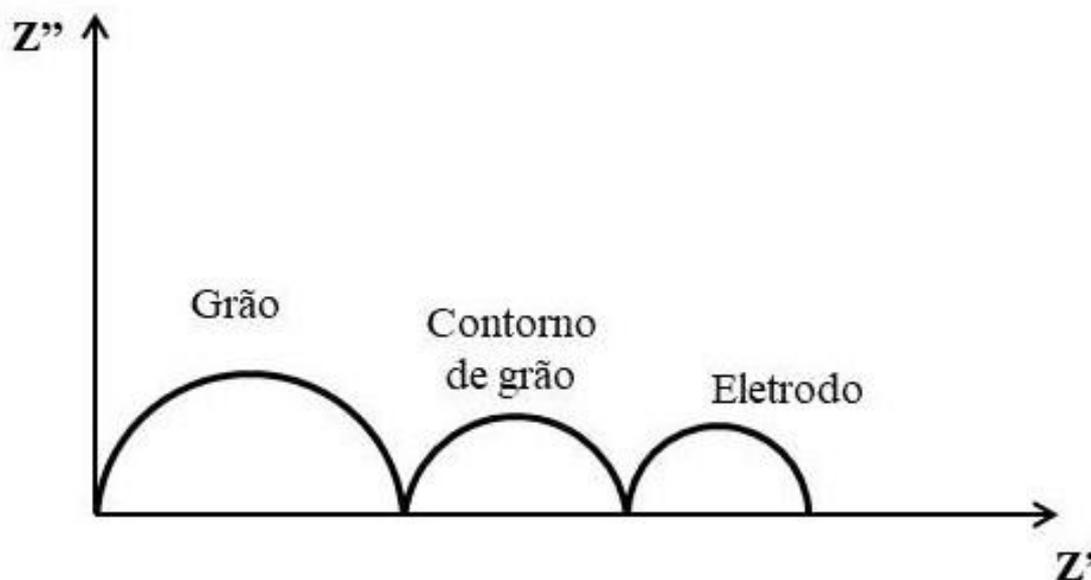
### 3.2 Utilização de Circuito equivalente na Espectroscopia de Impedância

Uma das abordagens mais utilizadas para analisar os dados de espectroscopia de impedância é fazendo uma aproximação dos resultados de impedância obtidos experimentalmente com a impedância de um circuito elétrico equivalente teórico composto por resistores, capacitores, indutores ou outros componentes (OLIVEIRA, 2019; YUAN et al., 2010). Em muitos casos, é comum o uso de um elemento de fase constante ou CPE (“*Constant phase element*”) para uma melhor aproximação do ajuste do circuito equivalente com os resultados obtidos experimentalmente e isso acontece devido à superfície irregular do eletrodo que leva a uma dispersão nos parâmetros obtidos ou pelo fato das propriedades do material não estarem uniformemente distribuídas (VADIM F. LVOVICHWILEY, 2012; YUAN et al., 2010). Os dados de impedância obtidos para o sistema de estudo são traçados no plano complexo da impedância ( $Z'$  vs  $Z''$ ) e o gráfico obtido é chamado de diagrama de *Nyquist*. No lugar da impedância, é possível utilizar os dados de módulo elétrico ( $M'$  vs  $M''$ ) para a obtenção do circuito equivalente, sendo que esta abordagem se mostra bastante útil em sistemas com misturas de fases que apresentem condutividades diferentes (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).

Em muitos sistemas, é observado que o diagrama de *Nyquist* apresenta perfil de semicírculo e o número de semicírculos observados é associado aos processos de polarização que ocorrem no material. Desta forma, se no diagrama for observado apenas um semicírculo este será associado ao efeito de polarização que ocorre na região do grão. No caso de serem observados dois semicírculos, eles serão associados aos efeitos de polarização que estão ocorrendo no grão e contorno de grão. Por fim, se forem verificados três semicírculos este serão correlacionados aos efeitos de polarização devido os efeitos de grão, contorno de grão e eletrodo (MOULSON; HERBERT, 2003; YUAN et al., 2010).

No geral, é visto que no diagrama de *Nyquist* a frequência aumenta da direita para a esquerda, sendo que em alta frequência a impedância é completamente capacitiva. Em baixa frequência, a impedância se torna praticamente resistiva e por isso ela pode ser aproximada ao valor da resistência ( $R$ ) do sistema. Neste caso, o valor de  $R$  será igual ao diâmetro do semicírculo obtido no diagrama de *Nyquist*. Conforme ilustrado na Figura 3, os semicírculos que correspondem aos efeitos de contorno de grão e de eletrodo aparecem em frequências mais baixas do que ao que corresponde ao grão.

Figura 3 – Diagrama de impedância complexa com três semicírculos e seus respectivos tipos de polarização.



Fonte: (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005, com adaptações)

Geralmente, os circuitos equivalentes utilizados na espectroscopia de impedância são do tipo R-C e podem se apresentar em série ou paralelo, sendo que cada circuito apresenta apenas um tempo de relaxação ( $\tau$ ) que é obtido pela expressão:  $\tau = RC$ . A obtenção desses circuitos é feita por meio de métodos numéricos ou softwares disponíveis comercialmente (VADIM F. LVOVICHWILEY, 2012; YUAN et al., 2010). Existem diferentes modelos que podem ser usados para analisar os processos de relaxação dielétrica que ocorrem em materiais, sendo que dentre estes os mais usados são o modelo de Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami (BONANOS; PISSIS; MACDONALD, 2012; FILHO, 2017).

O primeiro e mais simples modelo de relaxação foi proposto por Peter Debye em 1929 que considerou que moléculas dipolares presentes em determinado solvente apolar apresentavam forma esférica sendo que estas estariam sujeitas ao atrito devido a forças viscosas entre a superfície das esferas e o solvente. Debye considerou ainda que a concentração de esferas na solução seria pequena o suficiente para garantir que não houvesse interação entre as mesmas (DEBYE, 1929; MACDONALD; BARSOUKOV, 2005). De acordo com o modelo de Debye, a permissividade complexa ( $\epsilon^*$ ), bem como as suas partes real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) seriam expressas pelas equações 12 a 14:

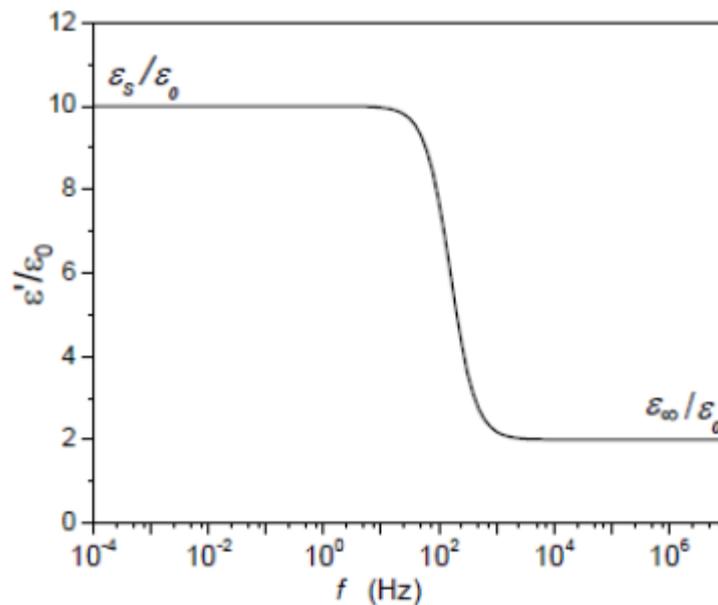
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (12)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (13)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (14)$$

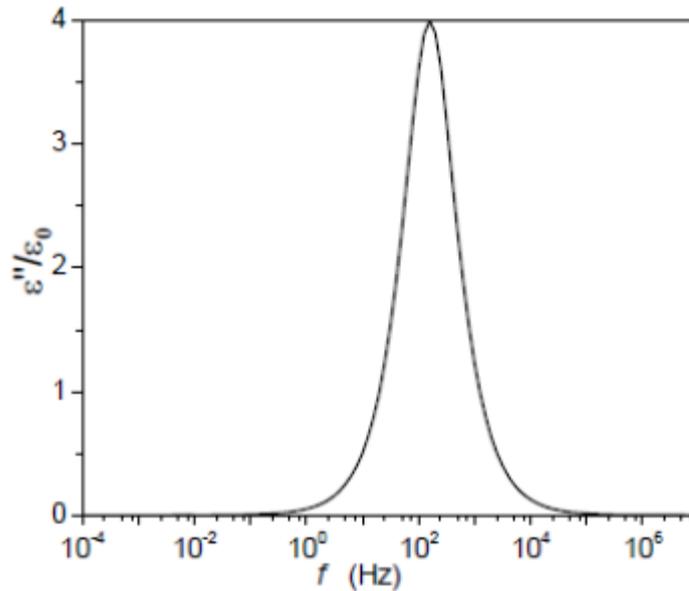
Nestas equações,  $\tau$  se refere ao tempo de relaxação, enquanto que  $\varepsilon_s$  e  $\varepsilon_\infty$  são a permissividade dielétrica estática em que  $\omega \rightarrow 0$  e  $\omega \rightarrow \infty$ , respectivamente. Através das equações 13 e 14 podem ser obtidas as curvas da permissividade real ( $\varepsilon'$ ) e imaginária ( $\varepsilon''$ ) em função da frequência associada ao modelo de Debye.

Figura 4 – Parte real da permissividade ( $\varepsilon'$ ) como uma função da frequência utilizando o modelo Debye.



Fonte: (TERUYA, 2008)

Figura 5 – Parte imaginária da permissividade ( $\epsilon''$ ) em função da frequência usando o modelo Debye.



Fonte: (TERUYA, 2008)

Como observado, a parte real da permissividade diminui até chegar ao valor de  $\epsilon_\infty$  (valor de alta frequência), enquanto que a parte imaginária da permissividade demonstra um pico simétrico em relação ao seu máximo que é denominado de pico de relaxação dielétrica e cuja posição é obtida por meio da relação  $\omega\tau = 1$ . Após eliminar  $\omega$  das equações 13 e 14 é obtida a seguinte relação:

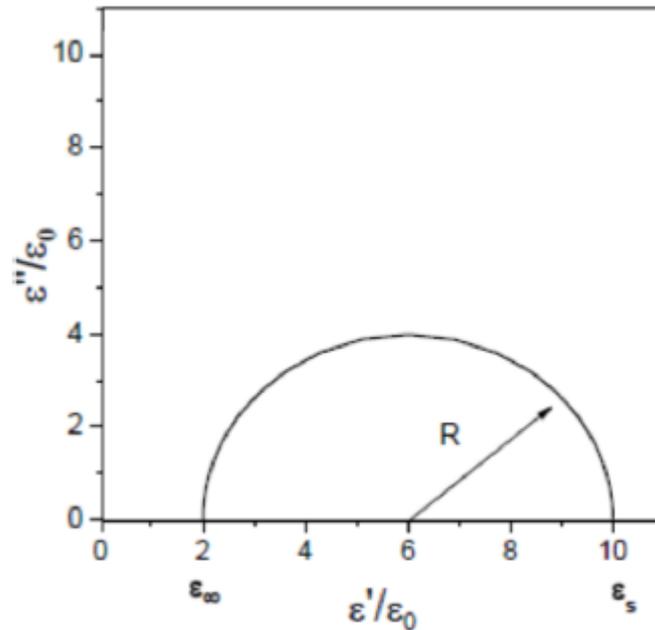
$$\left( \epsilon' - \left( \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right) \right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (15)$$

A expressão (15) representa a equação de um círculo, logo a partir dela é possível calcular o raio (R) bem como as coordenadas do centro ( $x_c$ ,  $y_c$ ) através das expressões e estas dão origem ao gráfico apresentado na Figura 6:

$$R = \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (16)$$

$$x_c = \left( \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right) e y_c = 0 \quad (17)$$

Figura 6 – Semicírculo obtido a partir do plano complexo da permissividade ( $\epsilon' \times \epsilon''$ ) usando o modelo de Debye, onde  $\epsilon_\infty/\epsilon_0 = 2$ ;  $\epsilon_s/\epsilon_\infty = 10$  e  $\tau = 10^{-3}$  s



Fonte: (TERUYA, 2008).

O modelo proposto por Debye era para um sistema ideal, no entanto os dielétricos reais não apresentam pico simétrico nas curvas de  $\epsilon''$  versus a frequência e nem semicírculos simétricos no gráfico de  $\epsilon'$  versus  $\epsilon''$  e em muitos casos apresentam mais de uma relaxação. Logo, o modelo de Debye não era adequado para expressar o comportamento de materiais dielétricos reais e outros modelos teriam que ser utilizados para esse fim (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).

O modelo Cole–Cole foi proposto por Kenneth S. Cole e Robert K. Cole que incluíram o fator  $1-\alpha$  no termo  $j\omega\tau$  ( $0 \leq \alpha < 1$ ) da equação de Debye propondo uma expressão empírica que pudesse ser usada para descrever a permissividade dielétrica complexa e dessa forma fosse possível justificar os resultados experimentais que não podiam ser explicados pelo modelo de Debye (COLE; COLE, 1941; MACDONALD; BARSOUKOV, 2005). De acordo com o modelo de Cole - Cole, a permissividade complexa ( $\epsilon^*$ ) bem como a sua parte real ( $\epsilon'$ ) e a parte imaginária ( $\epsilon''$ ) seriam expressas através das equações 18 a 20:

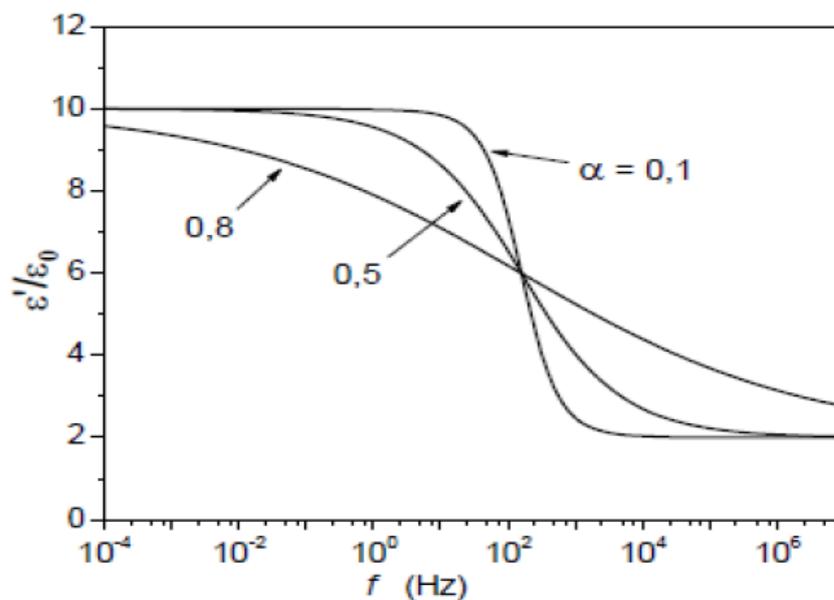
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (18)$$

$$\varepsilon' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left( (1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)) \right)}{\left( (1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)) \right)^2 + \left( (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2} \quad (19)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\left( (1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)) \right)^2 + \left( (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2} \quad (20)$$

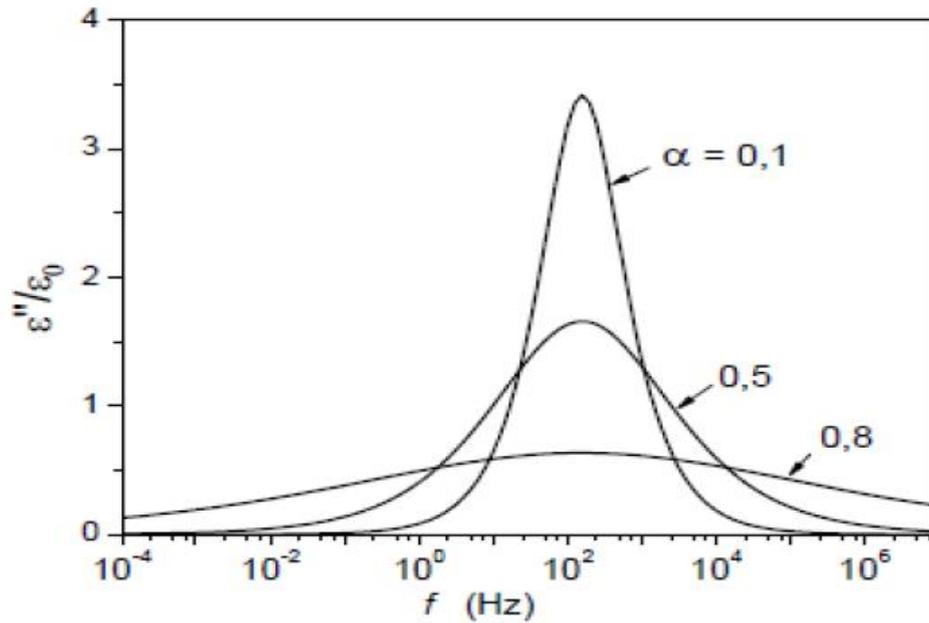
Através das equações 19 e 20 são obtidas as curvas da  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  em função da frequência associada ao modelo de Cole-Cole. Ao comparar os gráficos de Cole-Cole com os de Debye é possível observar que o pico da curva de  $\varepsilon''$  versus a frequência se alarga com o aumento de  $\alpha$  e que a curva de  $\varepsilon'$  decresce de forma mais suave com o aumento da frequência.

Figura 7 – Parte real da permissividade ( $\varepsilon'$ ) como uma função da frequência usando o modelo Cole - Cole.



Fonte: (TERUYA, 2008)

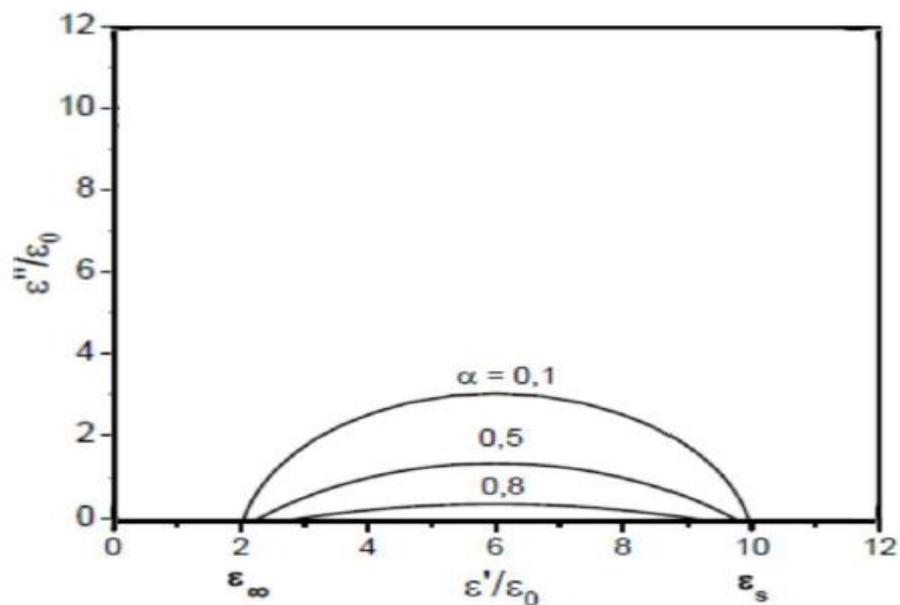
Figura 8 – Parte imaginária da permissividade ( $\epsilon''$ ) como uma função da frequência utilizando o modelo Debye.



Fonte: TERUYA (2008).

A partir das equações 19 e 20 é obtida um semicírculo no plano complexo da permissividade ( $\epsilon' vs \epsilon''$ ) que é apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Semicírculo obtido a partir do plano complexo da permissividade ( $\epsilon' x \epsilon''$ ) usando o modelo de Cole - Cole, onde  $\epsilon_{\infty}/\epsilon_0 = 2$ ;  $\epsilon_s/\epsilon_{\infty} = 10$  e  $\tau = 10^{-3}$  s.



Fonte: (TERUYA, 2008)

Do semicírculo apresentado é possível calcular o raio (R) bem como as coordenadas do centro (x, y) através das expressões:

$$R = \left( \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right) \sec\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \quad (21)$$

$$x = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \text{ e } y = -\left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right) \operatorname{tg}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \quad (22)$$

O modelo de Cole – Davidson (DAVIDSON; COLE, 1950; MACDONALD; BARSOUKOV, 2005) proposto por Richard H. Cole e D. W. Davidson se baseava em outro tipo de modificação da equação de Debye em que era introduzido o fator  $\beta$  ( $0 < \beta \leq 1$ ) no termo  $(1 + j\omega\tau)$  de forma que a permissividade complexa ( $\varepsilon^*$ ) bem como suas partes real ( $\varepsilon'$ ) e imaginária ( $\varepsilon''$ ) passariam a ser definidas de acordo com as equações 23 a 25:

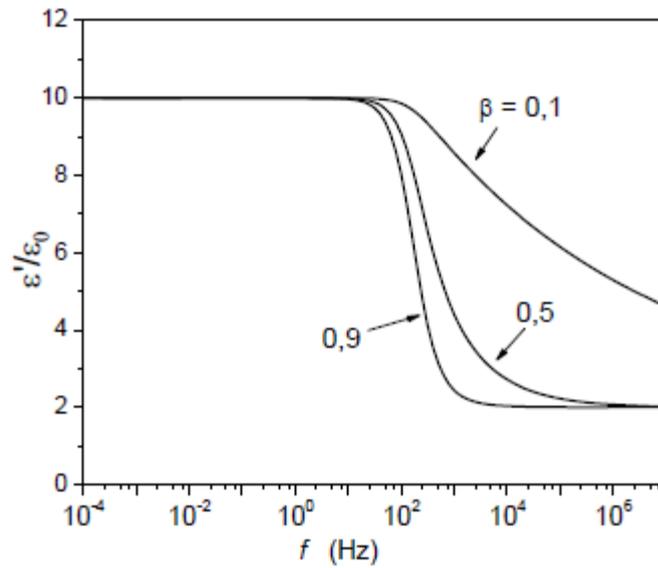
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad (23)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \cos \varphi \beta \quad (24)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_\infty (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \operatorname{sen} \varphi \beta \quad (25)$$

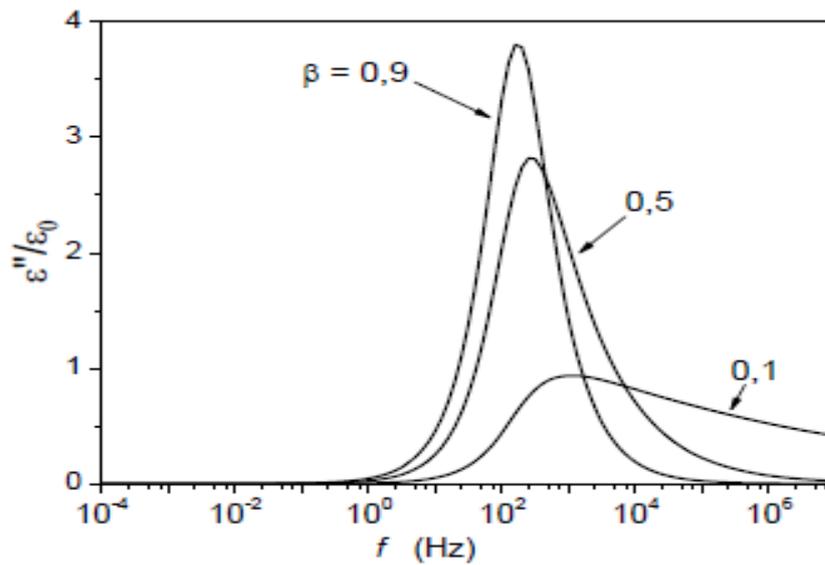
Através das equações 24 e 25 são obtidas as curvas da  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  em função da frequência associada ao modelo de Cole-Davidson. No gráfico obtido a partir de  $\varepsilon''$  versus a frequência é observado um pico assimétrico em relação ao seu máximo, sendo com o aumento de  $\beta$  esse pico decresce de forma desigual com a diminuição do lado esquerdo sendo mais abrupta do que a do lado direito. Como é demonstrado na Figura 10, o gráfico obtido no plano complexo da permissividade ( $\varepsilon'$  vs  $\varepsilon''$ ) passa a não apresentar mais um perfil de semicírculo em baixos valores de  $\beta$ .

Figura 10 – Parte real da permissividade ( $\epsilon'$ ) como uma função da frequência utilizando o modelo Cole - Davidson.



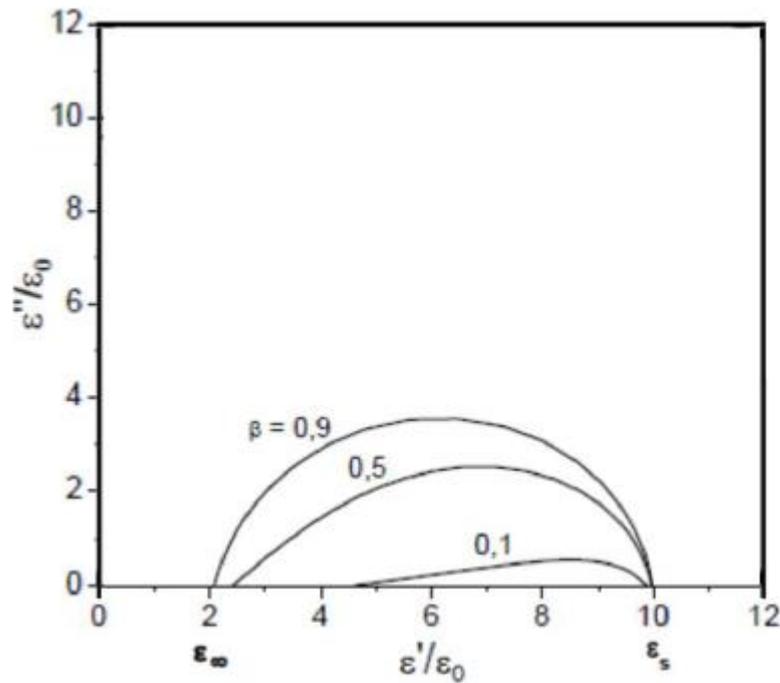
Fonte: (TERUYA, 2008)

Figura 11 – Parte imaginária da permissividade ( $\epsilon''$ ) como uma função da frequência utilizando o modelo Cole - Davidson.



Fonte: (TERUYA, 2008)

Figura 12 – Semicírculo obtido a partir do plano complexo da permissividade ( $\epsilon' \times \epsilon''$ ) usando o modelo de Cole - Cole, onde  $\epsilon_\infty/\epsilon_0 = 2$ ;  $\epsilon_s/\epsilon_\infty = 10$  e  $\tau = 10^{-3}$  s.



Fonte: (TERUYA, 2008)

O modelo de Havriliak-Negami é um modelo mais geral e englobou os termos  $\alpha$  e  $\beta$  das equações de Cole-Cole e Cole-Davidson (HAVRILIAK; NEGAMI, 1967; MACDONALD; BARSOUKOV, 2005). De forma que a expressão proposta para a permissividade complexa, bem como suas partes real e imaginária são expressas por:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[(1 + j\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (26)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{M^\beta} \cos(\beta\phi) \quad (27)$$

$$\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{M^\beta} \text{sen}(\beta\phi) \quad (28)$$

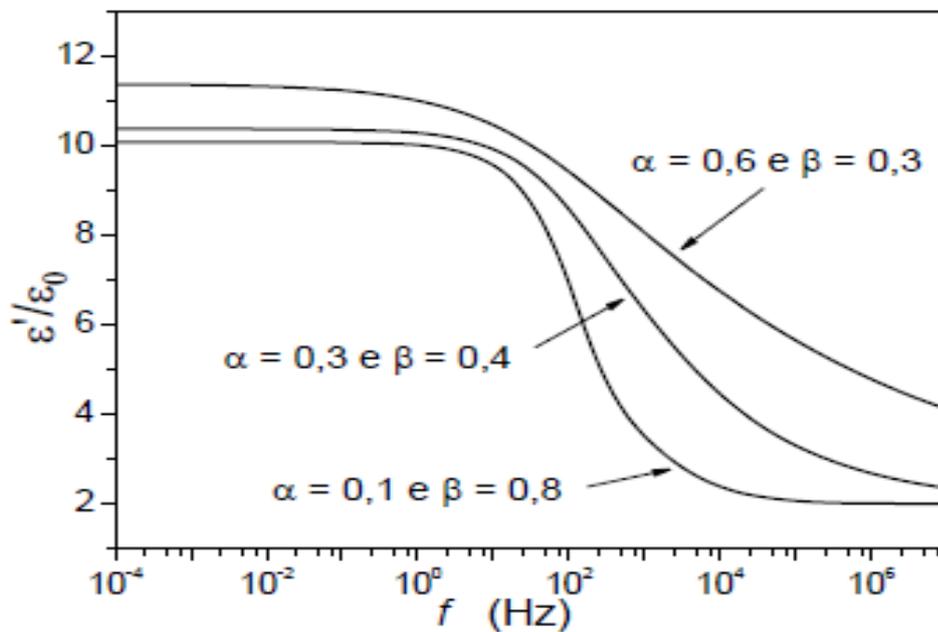
Nas expressões 27 e 28, os termos  $\phi$  e  $M$  podem ser obtidos a partir das seguintes equações:

$$\phi = \arctan \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \quad (29)$$

$$M = \left[ \left( (1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)) \right)^2 + \left( (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (30)$$

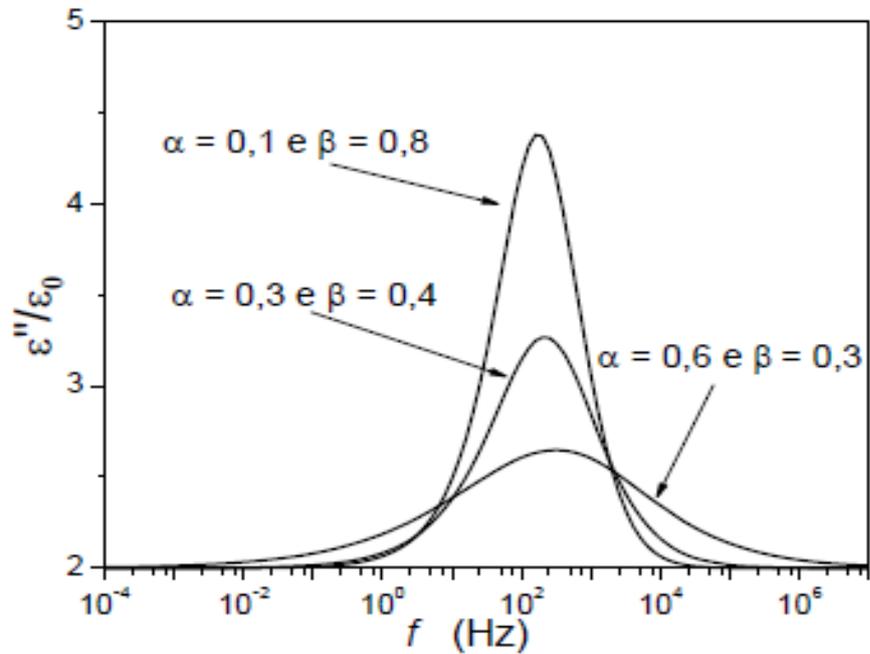
Através das equações 27 e 28 são obtidas as curvas da  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  em função da frequência associada ao modelo de Havriliak-Negami.

Figura 13 – Parte real da permissividade ( $\varepsilon'$ ) como uma função da frequência utilizando o modelo de Havriliak-Negami.



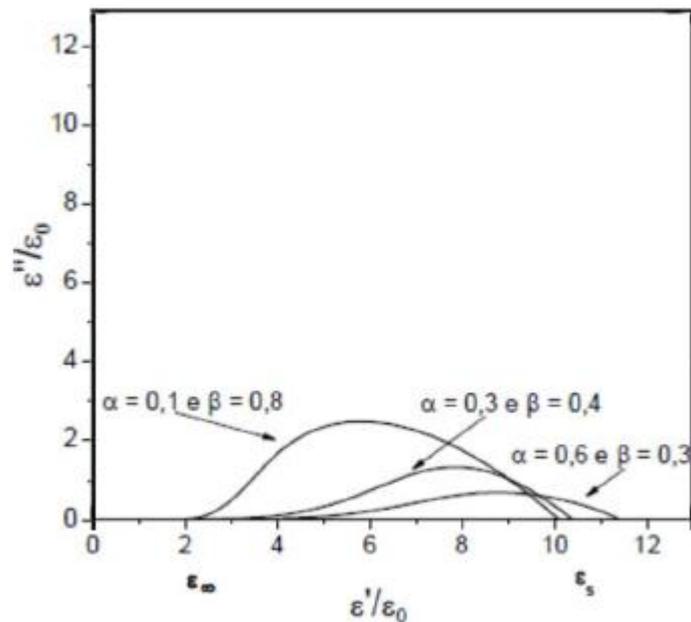
Fonte: (TERUYA, 2008)

Figura 14 – Parte imaginária da permissividade ( $\epsilon''$ ) como uma função da frequência utilizando o modelo Havriliak-Negami.



Fonte: (TERUYA, 2008)

Figura 15 – Curvas obtidas a partir do plano complexo da permissividade ( $\epsilon' \times \epsilon''$ ) usando o modelo de Havriliak-Negami, onde  $\epsilon_{\infty}/\epsilon_0 = 2$ ;  $\epsilon_s/\epsilon_{\infty} = 10$  e  $\tau = 10^{-3}$  s.



Fonte: (TERUYA, 2008)

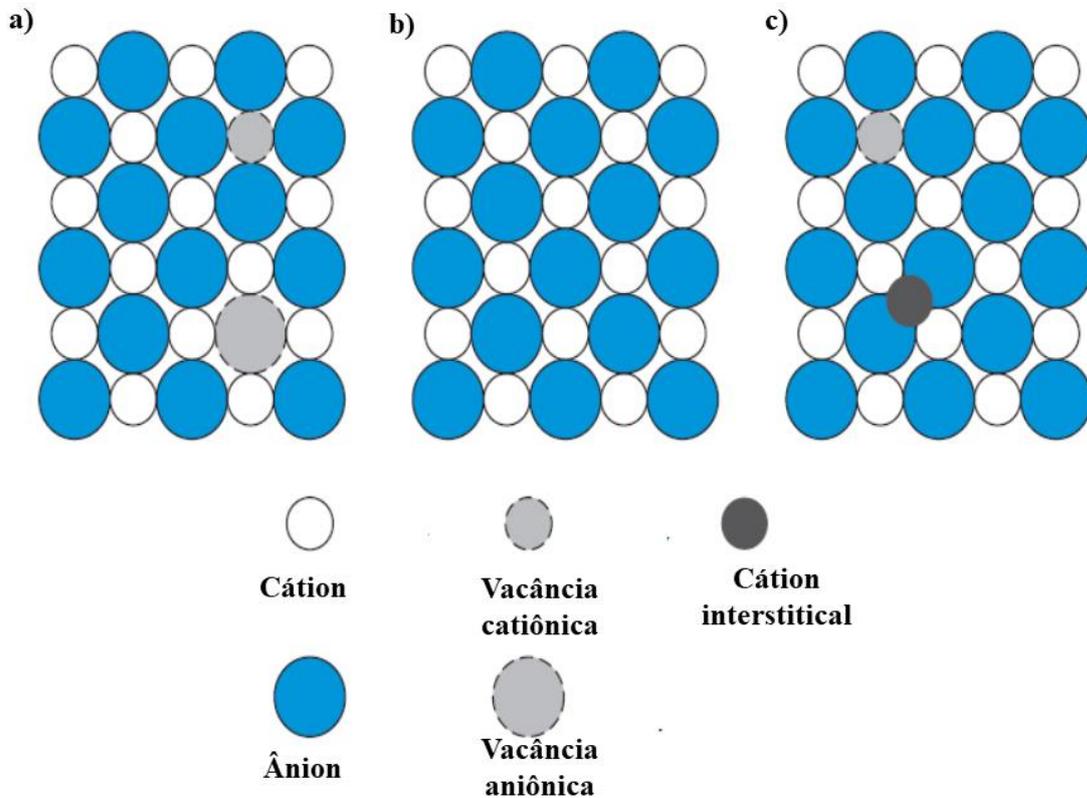
### 3.3 Defeitos em sólidos

Defeitos podem ser considerados como imperfeições no arranjo periódico regular de átomos ou íons de um sólido, sendo que estes estão presentes em diversos compostos tais como metais, cerâmicas, cristais, dentre outros. Propriedades tais como a condutividade em semicondutores, a velocidade de migração de íons em ligas, resistência à corrosão dos metais, geração de luminescência, dentre outros exemplos são diretamente correlacionadas à presença de defeitos em sua estrutura. Também é possível gerar defeitos a fim de obter ou aprimorar as características de um determinado material (CALLISTER, 2010; MOULSON; HERBERT, 2003; SMART; MOORE, 2012).

A expressão defeito de estrutura é muito utilizada na área de materiais para nomear o tipo e a concentração de defeitos, sendo que o tipo e o número de defeitos dependem do material, do meio ambiente, e das circunstâncias sob as quais este é processado. Para o caso de sólidos iônicos é necessário que a condição de eletroneutralidade seja obedecida, o que significa que o número de cargas positivas deve ser igual ao número de cargas negativas (CALLISTER, 2010).

No geral, é possível classificar os defeitos como intrínsecos e extrínsecos. Defeitos intrínsecos são aqueles que ocorrem naturalmente no sólido e sua existência pode ser explicada pelo fato de que o aumento de entropia causado resulta na diminuição da energia livre total do sistema. Esses defeitos podem ser do tipo Schottky que consiste de vacância (ausência) de um par cátion-ânion na rede cristalina ou pode ser do tipo Frenkel em que a vacância é criada pelo movimento de um átomo ou de um íon para uma posição intersticial. Geralmente, as vacâncias ocorrem na razão de 1 para cada 10000 íons em um sólido (BARSOU, 2003; SMART; MOORE, 2012). Na Figura 16 são apresentados os defeitos Schottky e Frenkel.

Figura 16 – Defeitos intrínsecos em sólidos: (a) Defeito do tipo Frenkel, (b) Cristal sem presença de defeitos e (c) Defeito do tipo Schottky.



Fonte: (SMART; MOORE, 2012).

Com relação aos defeitos extrínsecos, estes são originados a partir de mudanças nas condições de processamento do material, como alteração na temperatura ou pela inserção de íons diferentes que concedam ao material a característica desejada no lugar daqueles que se encontravam inicialmente presentes no sólido (BARSOUM, 2003; CALLISTER, 2010). A última abordagem permite um maior controle sobre a propriedade que se deseja que o material apresente ou que seja otimizada. Para que essa substituição seja efetiva é necessário levar em conta a similaridade de carga e raio iônico entre as espécies para que a substituição cause o mínimo de deformação possível na estrutura cristalina do sólido sem que ocorra a formação de outras fases (CALLISTER, 2010).

O material obtido após o processo de substituição é chamado de solução sólida substitucional e, em alguns casos, é possível realizar a troca de uma espécie iônica por outra até valores bem elevados sem que haja grandes alterações na estrutura do material. Vale ressaltar que as substituições muitas vezes acabam causando a formação de defeitos,

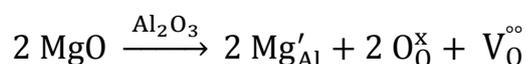
principalmente nos casos em que haja diferença de carga entre as espécies envolvidas (HAKIMOVA et al., 2018; HUANG et al., 2010).

Também é possível inserir espécies em um sólido sem que haja a necessidade de substituição, sendo que neste caso as espécies passam a ocupar posições intersticiais entre os íons que formam o material. Quanto maior for a compactação do sólido, menor será a dimensão do interstício e, conseqüentemente, menor deverá ser o tamanho da espécie a ser inserida na rede cristalina do material. A concentração máxima de espécies que podem ser inseridas nos interstícios de um material é menor do que 10% para a grande maioria dos casos, sendo que o material obtido por esse processo é denominado de solução sólida intersticial (BARSOUM, 2003; CALLISTER, 2010).

Visto que é de grande importância ter conhecimento sobre os defeitos pontuais em sólidos é comum utilizar notações que possam ajudar a obter informações mais detalhadas sobre estes defeitos. Uma das notações mais utilizadas para a descrição destas imperfeições é a notação de Kröger–Vink que define o defeito em relação a uma rede cristalina perfeita. Nesta notação utiliza-se uma estrutura  $M_L^C$ , onde M se relaciona ao átomo que está sendo analisado (quando se referir a uma vacância será usado a letra V); o subscrito L denota o sítio da rede cristalina em que a espécie ou defeito se encontra; enquanto que C se refere a carga efetiva da espécie ou defeito que é obtida pela diferença entre a espécie que se encontra efetivamente ocupando o sítio L com relação a espécie que deveria estar ocupando essa posição na rede cristalina (RAHAMAN, 2003; SEITZ; TURNBULL, 1956).

Se carga efetiva for positiva ela será representada por um círculo (°) para cada carga positiva, ou seja, se carga efetiva for 2+ usa-se dois círculos. Caso a carga seja negativa, usa-se uma aspa (') para cada carga negativa e, por fim, no caso da carga efetiva for neutra ela será representada pela letra x. Na notação de Kröger–Vink, as cargas livres elétrons e buracos são representados, respectivamente, pelos símbolos  $e'$  e  $h^\circ$  (RAHAMAN, 2003; SEITZ; TURNBULL, 1956).

Para exemplificar a aplicação dessa notação pode-se pensar na incorporação de MgO dentro da rede do  $Al_2O_3$  de maneira que seja formada uma solução sólida substitucional, onde o íon  $Mg^{2+}$  substitua o  $Al^{3+}$  na razão de 1:1. Usando a notação de Kröger–Vink o processo de substituição poderia ser descrito da seguinte forma:



Analisando a expressão observa-se que termo  $Mg'_{Al}$  informa que com a inserção do  $Mg^{2+}$  no sítio do  $Al^{3+}$  a carga efetiva passa a ser igual a 1-, já que a carga final é 2+ e a inicial era 3+. Os íons  $O^{2-}$  não foram substituídos, nem sofreram mudança de carga efetiva e nem de sítio e por esse motivo eles são representados por  $O^x_O$ . No entanto, é necessário lembrar que a rede cristalina deverá compensar o excesso de carga negativa causada pela substituição para que seja obtida a eletroneutralidade de rede. Esse excesso poderia ser compensado pela formação de vacância de oxigênio o que é representada por  $V^{\circ}_O$  na equação, onde cada vacância gerada compensaria a inserção de dois íons  $Mg^{2+}$ .

### 3.4 Transições eletrônicas $4f-4f$ em íons terras raras

Os elementos terras raras apresentam o estado de oxidação 3+ como o mais estável quimicamente, onde as camadas externas  $5s^2$  e  $5p^6$  estão completamente preenchidas enquanto que o preenchimento sequencial da camada  $4f$  ocorre no sentido do Lantânio para o Lutécio. Devido a esse fato, as propriedades espectroscópicas apresentadas por estes íons são dominadas pelas transições eletrônicas intraconfiguracionais  $4f-4f$  ou interconfiguracionais  $4f-5d$  (KODAIRA, 2003; SIQUEIRA, 2013).

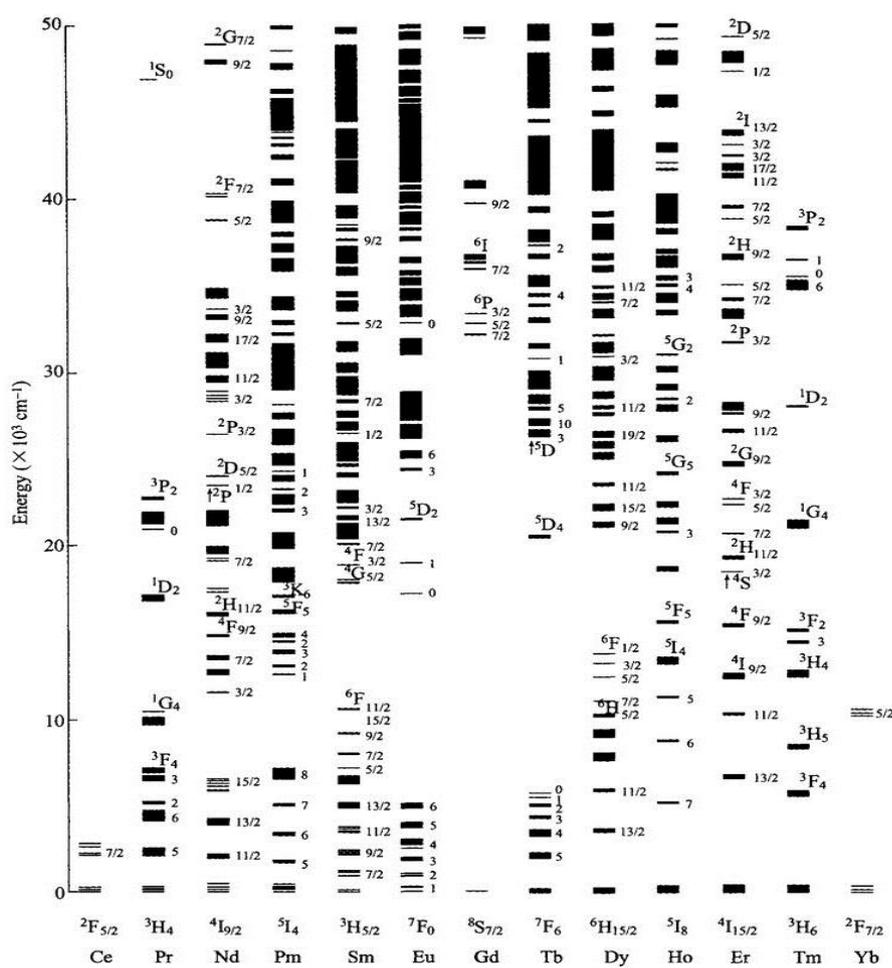
Com relação às transições que ocorrem entre os orbitais  $4f$ , o efeito da blindagem das camadas externas faz com que essas transições não sejam muito afetadas pelo ambiente químico em que o íon lantanídeo se encontra, ou seja, a estrutura de níveis de energia desses íons não é tão influenciada pela vizinhança e por esse motivo seu comportamento se aproxima a do íon livre (SUN et al., 2015a).

As transições do tipo  $f-f$  são proibidas por paridade de acordo com a regra de Laporte ( $\Delta L \neq 0$ ) e por esse motivo suas transições ópticas são geralmente caracterizadas por tempos de vida longos que geralmente se encontram na faixa de microssegundos a milissegundos (BUNZLI; ELISEEVA, 2011; LIU; YAN; CAPOBIANCO, 2015; RONDA, 2008). Além disso, dependendo da energia de excitação é possível observar emissões que vão desde a região do infravermelho até o ultravioleta (DO NASCIMENTO et al., 2016). Na Figura 17 são apresentados os níveis de energia dos íons lantanídeos em seu estado trivalente, onde a nomenclatura utilizada para descrever os níveis de energia é da notação espectroscópica pelo acoplamento de Russell-Saunders. Essa notação é representada por  $^{2S+1}L_J$  onde  $S$  se refere ao número quântico de spin total;  $L$  é o número quântico de momento

orbital total;  $J$  é o número quântico de momento angular total e  $2S+1$  representa a multiplicidade de spin (SHRIVER; ATKINS, 2003).

No diagrama é possível observar que, com exceção do  $Ce^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , os demais íons demonstram uma grande quantidade de níveis entre o estado fundamental e o de maior energia. Os íons  $La^{3+}$  e  $Lu^{3+}$  não são apresentados já que eles possuem, respectivamente, orbitais  $f$  vazios ou totalmente preenchidos (HANNINEN; HÄRMÄ, 2011; RONDA, 2008).

Figura 17 – Diagrama de níveis de energia para íons terras raras trivalentes ( $Ln^{3+}$ ).

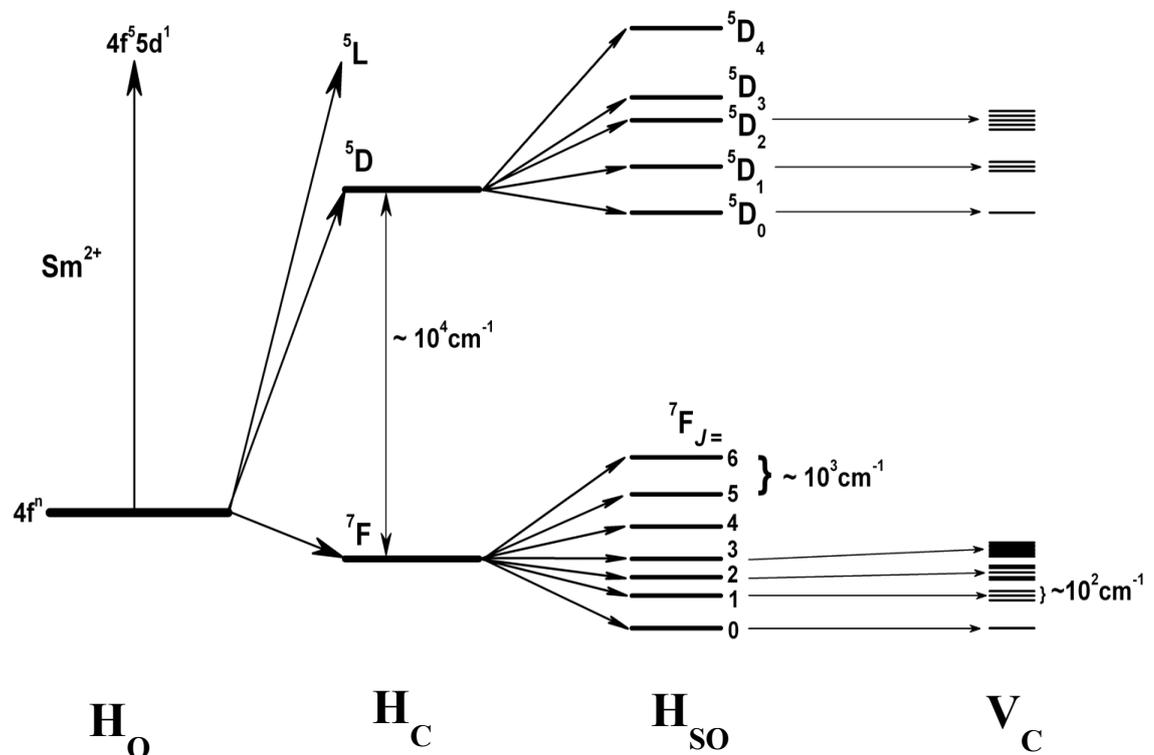


Fonte: (SIQUEIRA, 2013).

Essa grande quantidade de níveis eletrônicos apresentados pelos íons  $Ln^{3+}$  são originados pelos desdobramentos dos orbitais  $4f$ , sendo que existem três fatores que são responsáveis por esses desdobramentos. O primeiro fator se refere às interações Coulombianas originadas pela repulsão mútua entre os elétrons e está relacionada com os termos  $^{2S+1}L$ . O segundo fator é o acoplamento spin-órbita que resulta no desdobramento de

um determinado nível em  $2S+1$  novos termos, sendo que essa multiplicidade é devida às possíveis orientações do spin total  $S$ . Os altos valores das constantes de acoplamento spin-órbita fazem com que os níveis individuais  $J$  se encontrem bem separados em termos de energia (BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990; SIQUEIRA, 2013). Por fim, o último fator está relacionado com a influência da matriz hospedeira na qual o íon  $\text{Ln}^{3+}$  será inserida, já que ela faz com que os componentes  $z$  dos  $M_J$  estados degenerados do momento angular total ( $J$ ) sejam resolvidos e desdobrados em  $2J+1$  subníveis no caso em que o número de elétrons da camada  $4f$  é par ou em  $J + \frac{1}{2}$  quando o número de elétrons ocupando a camada  $4f$  for ímpar. Esses subníveis são denominados de níveis Stark e também sofrerão influência da simetria local em que o íon  $\text{Ln}^{3+}$  se encontra presente. Nos casos em que o efeito do campo cristalino for significativo, ocorrerá o desdobramento dos níveis Stark (CARMO, 2011; SANTOS, 2013). A Figura 18 apresenta um esquema onde é observado como esses três fatores causam o desdobramento do nível de energia do íon  $\text{Sm}^{2+}$ .

Figura 18 – Desdobramento dos níveis de energia pertencentes ao íon  $\text{Sm}^{2+}$ .



Fonte: (ŠAKIRZANOVAS, 2011, com adaptações)

Na Figura 18, o termo  $H_0$  representa o campo central sentido pelos elétrons provenientes do núcleo;  $H_C$  é a repulsão eletrônica que ocorre dentro dos orbitais  $4f$  e causa uma separação de energia da ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ;  $H_{SO}$  representa o efeito de spin-órbita devido ao acoplamento entre os spins e o momento angular orbital e isso resulta em uma separação de energia da ordem de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Por fim, o termo  $V_C$  se refere a influência do campo cristalino da matriz hospedeira que causa os desdobramentos Stark e apresentam diferença de energia da ordem de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  (RONDA, 2008; ŠAKIRZANOVAS, 2011).

Após a determinação dos estados dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  que apresentam mais de um elétron, é possível ordená-los de acordo com suas energias. Por exemplo, usando a configuração eletrônicas  $4f^2$  do íon  $\text{Pr}^{3+}$  ( $[\text{Xe}]4f^2 6s^0$ ) e a descrição de Russell-Saunders pode-se determinar os termos de mais baixa energia para esse íon:

1	1					
+3	+2	+1	0	-1	-2	-3

$$L = \sum ml = +3 + 2 = 5 \text{ (termo H)}$$

$$S = \sum ms = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

Multiplicidade de spin:  $(2S+1) = 2 \times 1 + 1 = 3$  (triplete)

Dessa forma,  ${}^3\text{H}$  é o termo para o estado de mais baixa energia do íon  $\text{Pr}^{3+}$ , sendo que os níveis de energia associados a esse termo podem ser encontrados pela determinação dos valores de  $J$  associados ao termo encontrado:

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$$

$$J = (5+1) = 6; (5+1-1) = 5; (5+1-2) = 4$$

Portanto, os estados eletrônicos associados à configuração  $4f^2$  do íon  $\text{Pr}^{3+}$  seriam  ${}^3\text{H}_6$ ;  ${}^3\text{H}_5$  e  ${}^3\text{H}_4$ , sendo que para a determinação de qual desses termos será o do estado

fundamental utiliza-se as regras de Hund. De acordo com essas regras, para o caso dos termos que apresentam os mesmos valores de  $S$  e  $L$  e estejam preenchidos com menos da metade de elétrons será considerado o de mais baixa energia aquele com o menor valor de  $J$  (MCQUARRIE et al., 1997). Portanto, usando essa regra para o caso do íon  $\text{Pr}^{3+}$  observa-se que o estado fundamental será o nível  $^3\text{H}_4$ .

O estudo sobre as origens das intensidades das transições  $f$ - $f$  foi iniciado em 1937 por Van Vleck que partiu da premissa de que as linhas intensas e finas observadas nos espectros dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  poderiam ser relacionadas tanto às transições dentro da configuração  $4f^n$  como pelas transições  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ . De acordo com as regras de seleção, as transições deveriam ocorrer por um mecanismo de dipolo elétrico para o caso  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ ; sendo que as transições entre os orbitais  $4f$  poderiam ocorrer pelos mecanismos de dipolo magnético, dipolo elétrico forçado ou quadrupolo elétrico. Van Vleck então calculou as intensidades para cada um dos mecanismos citados e observou que a intensidade esperada para o mecanismo do tipo dipolo elétrico era muito maior do que a observada experimentalmente. Dessa forma, ele concluiu que as emissões observadas para os íons  $\text{Ln}^{3+}$  estariam relacionadas às transições intraconfiguracionais  $4f$  e poderiam ocorrer através de qualquer dos mecanismos citados anteriormente (HENDEKOVIC, 1979).

Com o passar do tempo, surgiram outras teorias que consideravam que os estados  $4f$  dos íons terras raras triplamente ionizados não eram puros, mas na verdade seriam uma mistura de suas funções de onda com aquelas da configuração  $4f^{n-1}5d$ . Desta forma, a paridade dos estados resultantes dessa mistura poderia ser atribuída a um mecanismo de dipolo-elétrico forçado como proposto na teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962).

Em 1962, Judd e Ofelt trabalhando separadamente, desenvolveram um modelo empírico para justificar as transições eletrônicas nos orbitais  $4f$  íons  $\text{Ln}^{3+}$  usando como base os dados dos espectros experimentais de emissão e absorção. Por esta teoria, a probabilidade de qualquer transição poderia ser determinada por um conjunto de três parâmetros  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  que definem completamente o efeito da matriz hospedeira sobre as propriedades radiativas do íon e que podem ser utilizados para obter diversos parâmetros espectroscópicos tais como o tempo de vida radiativo, eficiência quântica, probabilidade de transição, seções de choque de absorção e de emissão, dentre outros parâmetros (CAO et al., 2011; JUDD, 1962; RONDA, 2008; SURESH KUMAR et al., 2010; TRIPATHI; RAI; RAI, 2007; ZHOU et al., 2009). Para a obtenção destes parâmetros, é necessário igualar as expressões da força do oscilador experimental ( $f_{exp}$ ) e oscilador teórica ( $f_i$ ).

De acordo a teoria de Judd-Ofelt, a força do oscilador teórica ( $f_t$ ) para uma transição de dipolo elétrico forçado pode ser descrita como:

$$f_t = \frac{8\pi^2 m c v \chi}{3h(2J+1)} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \sum_{k=2,4,6} \Omega_k |\langle f^N \Psi_J \| U^k \| f^N \Psi_{J'} \rangle|^2 \quad (31)$$

Os termos  $\Psi_J$  e  $\Psi_{J'}$  se referem, respectivamente, os estados inicial e final de uma transição de absorção;  $J$  e  $J'$  são, respectivamente, os números quânticos dos estados fundamental e excitado;  $m$  corresponde a massa do elétron;  $c$  é a velocidade da luz no vácuo;  $h$  é a constante de Planck,  $(2J+1)$  é a degenerescência do estado fundamental,  $\Omega_k$  ( $k = 2, 4, 6$ ) representa os parâmetros de intensidade de *Judd-Ofelt*,  $v$  é a energia da transição ( $\Psi_J \rightarrow \Psi_{J'}$ ) em  $\text{cm}^{-1}$ , e  $U^k$  é o operador de tensor que é utilizado no cálculo dos elementos da matriz reduzida que descreve as interações eletrostáticas e spin-orbital. O termo  $(n^2 + 2)^2/9n$  é o fator de correção de Lorentz em que  $n$  se refere ao índice de refração do material analisado sob diferentes energias de excitação (CAMARGO, 2003; COSTA, 2016).

De acordo com a teoria de Judd-Ofelt, a força experimental do oscilador ( $f_{exp}$ ) de uma banda de absorção pode ser calculada por meio da seguinte expressão:

$$f_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(v) dv \quad (32)$$

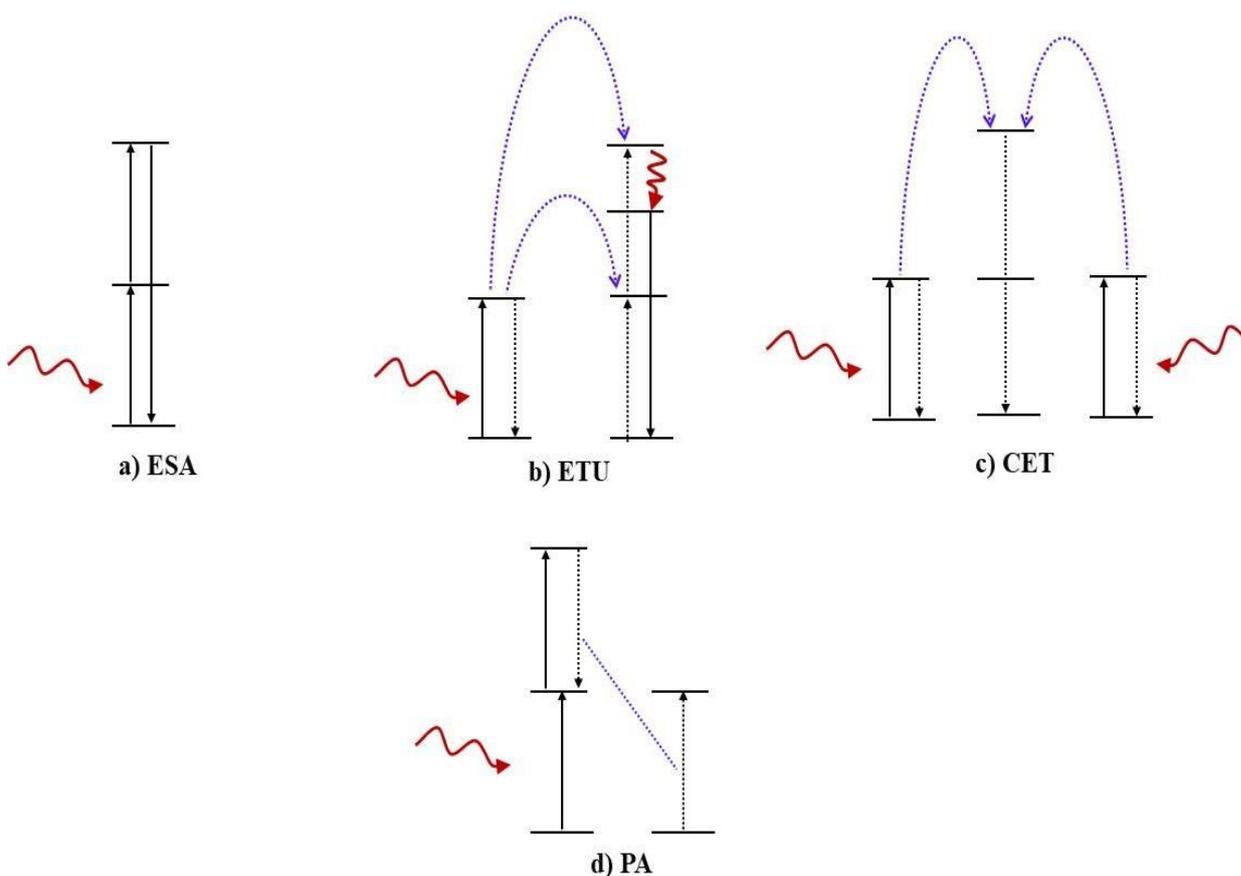
Onde  $e$  é a carga do elétron e  $N$  é o número de íons presentes em  $1\text{cm}^3$  do material analisado; o fator  $\int \alpha(v) dv$  se refere a área sob a banda de absorção, onde os parâmetros  $\alpha$  e  $v$  são, respectivamente, a frequência da transição ( $\text{s}^{-1}$ ) e o coeficiente de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Vale destacar que alguns materiais quando dopados com íons lantanídeos acabam demonstrando transições  $4f-4f$  com intensidades maiores do que as previstas teoricamente. Isso ocorre devido ao fato dos valores de força do oscilador apresentarem valores relativamente altos o que ocorre para transições com  $\Delta J \leq 2$ . Essas transições de dipolo elétrico são muito sensíveis a mudanças nas vizinhanças dos íons lantanídeos e são denominadas de transições hipersensíveis (CAMARGO, 2003; ŠAKIRZANOVAS, 2011). Nesse sentido, muitas pesquisas tem demonstrado que o parâmetro  $\Omega_2$  é influenciado pela simetria local quando o íon  $\text{Ln}^{3+}$  apresenta simetria local  $C_s$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{4v}$  ou  $C_{6v}$  (PEACOCK, 1975; SANTOS, 2009).

### 3.5 Processos de transferência de energia em materiais *upconversion*

Vários processos de transferência de energia são descritos na literatura, sendo que dentre eles os processos absorção do estado fundamental (GSA); absorção do estado excitado (ESA); transferência de energia *upconversion* (ETU); transferência de energia *upconversion* cooperativa (CET); Relaxação Cruzada (CR); Relaxação Multifônon (MR) e fóton avalanche (PA) conseguem explicar a maioria dos processos observados em materiais *upconversion* (RONDA, 2008; SUN et al., 2015a). Esses processos são apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Principais processos de transferência de energia em sistemas *upconversion*.



Fonte: (SUN et al., 2015a, com adaptações)

No processo GSA, o íon  $\text{Ln}^{3+}$  absorve um fóton vindo de uma fonte externa e passa a ser excitado do nível fundamental para um nível excitado. Dependendo da excitação usada, ele pode ser promovido para o nível energia imediatamente superior ao estado fundamental ou ele pode passar para um nível ainda mais energético. O processo ESA é

similar ao GSA, com a diferença de que a excitação não ocorre a partir do nível fundamental e sim de um nível excitado para um nível de maior energia. Logo, o processo do tipo ESA ocorrerá sempre depois de um GSA, sendo que para a absorção consecutiva do fóton o íon  $\text{Ln}^{3+}$  deve apresentar um valor de seção de absorção adequada para que o ESA ocorra de modo significativo (RONDA, 2008; SIQUEIRA, 2013).

Diferente dos dois processos citados anteriormente, no processo ETU é necessário a presença de um ativador e um sensibilizador, sendo que este último deve apresentar uma seção de absorção cruzada maior. Dessa forma, a espécie que atua como sensibilizador absorverá os fótons externos passando para um nível excitado e em seguida irá transferir sua energia para um ativador próximo. Como resultado, o sensibilizador passa para um nível menos excitado enquanto que a espécie ativadora atinge um nível mais energético. Nesse estado excitado, o ativador pode receber um segundo fóton de energia vindo novamente do sensibilizador ou da fonte de excitação (HAASE; SCHÄFER, 2011; RONDA, 2008). Geralmente, ao receber um segundo fóton o íon ativador decai por diferentes caminhos emitindo energia até voltar ao seu estado fundamental, sendo que essas emissões muitas vezes ocorrem na região do visível (DO CARMO et al., 2018; GAO et al., 2017). Processos de mais dois fótons podem ocorrer em alguns sistemas excitados com alta energia ou que apresentem processo UC com grande eficiência (DO NASCIMENTO et al., 2016; HAASE; SCHÄFER, 2011).

O processo transferência de energia *upconversion* cooperativa (CET) é similar ao ETU, pois nele também são necessários um ativador e um sensibilizador. No entanto, no processo CET ocorre a transferência de energia simultânea de dois sensibilizadores para um único ativador sendo que em muitos casos isso ocorre devido ao fato de não existir um nível excitado adequado na espécie ativadora (RONDA, 2008; SUN et al., 2015a). Pela necessidade da transferência simultânea de energia, o processo CET é bem menos eficiente do que o ETU.

A relaxação cruzada ocorre quando existe a transferência de energia entre dois íons idênticos de forma que um deles transfere sua energia passando para um nível menos energético enquanto o íon que recebeu energia passa para um estado excitado de maior energia. Esse processo é relacionado diretamente com a concentração dos íons, sendo que no caso dos ativadores a concentração que provocará o CR muitas vezes é diferente. Por exemplo, no caso do ativador  $\text{Er}^{3+}$  o CR geralmente é observado em concentrações a partir de 2%, enquanto que para o  $\text{Pr}^{3+}$  esse processo muitas vezes é observado em concentrações de 0,5% (LIAO et al., 2018; NARESH; HAM, 2016).

O processo de relaxação multifônon (MR) ocorre quando um nível excitado decai para um nível menos energético liberando energia de forma não-radioativa, ou seja, a perda de energia acontece na forma de liberação calor para a rede. Logo, esse processo diminui a eficiência da emissão *upconversion* e, na maioria dos casos, ele não é desejado em um sistema (RONDA, 2008; SUN et al., 2015a).

Para se estimar a probabilidade de ocorrência desse processo pode-se utilizar a lei do *gap* de energia exponencial modificada de Van Dijk e Schuurmans para se obter a taxa de relaxação multifônon ( $W_{NR}$ ) entre esses dois níveis consecutivos (VAN DIJK; SCHUURMANS, 1983):

$$W_{NR}(0) = \beta_{el} e^{[-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega_{m\acute{a}x})]} \quad (33)$$

$$W_{NR}(T) = W_{NR}(0) [1 + (e^{[(\hbar\omega_{m\acute{a}x}/kT)]})^{-1}]^p \quad (34)$$

Onde  $\beta_{el}$  e  $\alpha$  são constantes relacionadas ao material hospedeiro;  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os níveis analisados;  $\hbar\omega_{m\acute{a}x}$  é o modo vibracional de mais alta energia da rede hospedeira;  $k$  é a constante de Boltzmann;  $T$  é a temperatura em Kelvin e  $p$  é o número de fônons envolvidos no processo. Como demonstrado pelas equações, quanto maior o valor de  $\hbar\omega_{m\acute{a}x}$  e menor o  $\Delta E$  maior provável será a ocorrência de MR.

Por fim, no processo de avalanche de fótons (PA) ocorre a ação simultânea dos processos ESA ou ETU junto com CR. Inicialmente, um íon é excitado via ESA ou ETU para um nível de maior energia e, em seguida, este íon sofre relaxação cruzada (CR) transferindo sua energia para outro íon próximo fazendo com que este último seja excitado do nível fundamental para um nível excitado (ESA) que será igual ao nível de energia que o primeiro íon passará a ocupar. Dessa forma, os dois íons passam a se encontrar no mesmo nível intermediário de energia. Para que esse processo possa ocorrer é necessário que o comprimento de onda de excitação seja ressonante entre os níveis excitados intermediário e o de maior energia, sendo que é necessário também que a concentração do  $\text{Ln}^{3+}$  seja alta suficiente para causar o processo de CR (JOUBERT, 1999; RONDA, 2008).

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

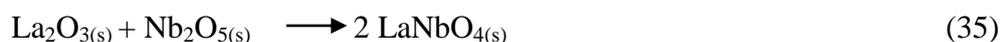
### 4.1 Reagentes Utilizados

- Óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), Vetec (99,99% de pureza);
- Óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), Aldrich (99,99% de pureza);
- Óxido de praseodímio ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), Aldrich (99,9% de pureza);
- Óxido de itérbio ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ), Aldrich (99,9% de pureza).

### 4.2 Preparação da cerâmica LNO

O processo de síntese da matriz cerâmica LNO foi realizado através da reação no estado sólido, em que os reagentes  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram usados em quantidades estequiométricas na razão molar de 1:1. Esses óxidos foram então colocados em recipientes de poliacetal junto com 97,8g esferas de óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) para que fossem moídos pelo período de 4 horas. O objetivo da moagem é homogeneizar e diminuir o tamanho de grão dos reagentes de partida, pois dessa forma ocorre o aumento na área superficial fazendo com que a reação entre os reagentes ocorra mais facilmente.

O moinho utilizado na etapa de moagem foi do tipo planetário da marca Fritsch modelo Pulverisette 5, sendo empregada a velocidade de rotação de 360 rpm. A reação de formação do  $\text{LaNbO}_4$  a partir dos reagentes empregados nesse trabalho é sugerida a seguir:



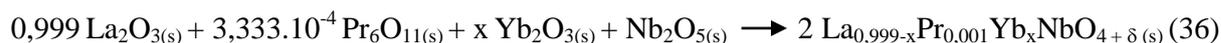
Após a etapa de moagem, o material obtido foi colocado em cadinho de alumina para ser calcinado a  $1100^\circ\text{C}$  por 4 horas em forno resistivo da marca JUNG operando a uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Durante essa etapa que ocorre a reação entre os óxidos reagentes para formar a fase cerâmica LNO.

Para realizar a dopagem na matriz LNO, foi utilizado o método de reação em estado sólido usando os reagentes  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . No óxido  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , o praseodímio se encontra nos estados de oxidação 3+ e 4+ com a proporção estequiométrica

entre essas espécies sendo de um mol de  $\text{Pr}^{3+}$  para cada dois mol de  $\text{Pr}^{4+}$  ( $\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PrO}_2$ ). Os cálculos estequiométricos foram feitos considerando a substituição dos íons  $\text{La}^{3+}$  pelos íons  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

Os materiais foram então colocados em recipientes de poliacetal junto com esferas de óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) para que fossem homogeneizados e ativados por moagem. As mesmas condições de velocidade e tempo de moagem usadas na síntese do LNO foram utilizadas nos materiais dopados.

Após consultar a literatura, decidiu-se utilizar a concentração de 0,1% em mol de praseodímio, enquanto que a concentração do íon  $\text{Yb}^{3+}$  foi variada de 2 a 8% em mol. Essas amostras receberam a nomenclatura LPY%, onde o valor de Y se refere à concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  (Y = 0; 2; 4; 6 e 8 % em mol). Na equação 36 é apresentada a reação proposta para a substituição do  $\text{La}^{3+}$  pelos íons  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ :



Depois de realizada a moagem, os materiais obtidos foram submetidos às mesmas condições de calcinação utilizadas na síntese do LNO, ou seja, calcinação a 1100°C pelo período de 4 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min.

### 4.3 Obtenção de Discos Cerâmicos

Para a obtenção dos discos cerâmicos, aproximadamente 1 grama das amostras pura e dopadas calcinadas foram colocadas dentro de um molde metálico. Em seguida, usando uma prensa uniaxial foi aplicada uma pressão de 165 MPa durante 5 minutos para que o material assumisse a forma geométrica de um disco cerâmico.

Os corpos verdes obtidos foram então levados ao forno resistivo para serem sinterizados a 1200°C por 6 horas a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, sendo retirados quando o forno atingiu a temperatura ambiente.

## 4.4 Caracterização Estrutural

### 4.4.1 Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Raios-X, localizado no Departamento de Física - UFC, empregando difratômetro modelo Rigaku D/max-B da Panalytical que utiliza fonte de radiação  $K\alpha$  do elemento cobalto ( $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ ) operando a 40kV e 40mA na geometria Bragg-Brentano. Essas medidas de difração foram realizadas em temperatura ambiente, na faixa angular  $2\theta$  de  $20 - 80^\circ$ , com passo de  $0,013^\circ$  e velocidade de  $0,5^\circ/\text{min}$ .

Após a obtenção das medidas de raios-X foi usado o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) para obtenção das microfichas, que foram utilizadas de forma comparativa para identificar as possíveis fases presentes nas amostras sintetizadas. Foi empregado o *software* GSAS com a interface EXPGUI para realizar o refinamento de Rietveld com o intuito de confirmar a obtenção da fase desejada, determinar os parâmetros de rede, verificar a formação de fases secundárias e observar possíveis alterações na rede cristalina.

## 4.5 Caracterização Dielétrica

### 4.5.1 Medidas Dielétricas em Radiofrequência (RF)

Medidas dielétricas na região de radiofrequência foram realizadas para verificar como a inserção dos íons  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  influenciaria no comportamento das propriedades dielétricas da matriz LNO.

Para realização das medidas foram usadas amostras cerâmicas na forma de discos que tiveram suas superfícies pintadas por tinta condutora de prata para permitir o contato elétrico. As medidas dielétricas foram realizadas utilizando um analisador de impedância modelo Solartron 1260 na região de 1Hz a 1MHz na faixa de temperatura entre 623 a 723K.

## 4.6 Caracterização óptica

### 4.6.1 Medidas de Fluorescência

Todas as amostras foram excitadas na região do infravermelho próximo a fim de verificar se elas apresentariam fluorescência na região entre 350 a 1000 nm. Para a realização dessas medidas, foram usadas amostras na forma de disco.

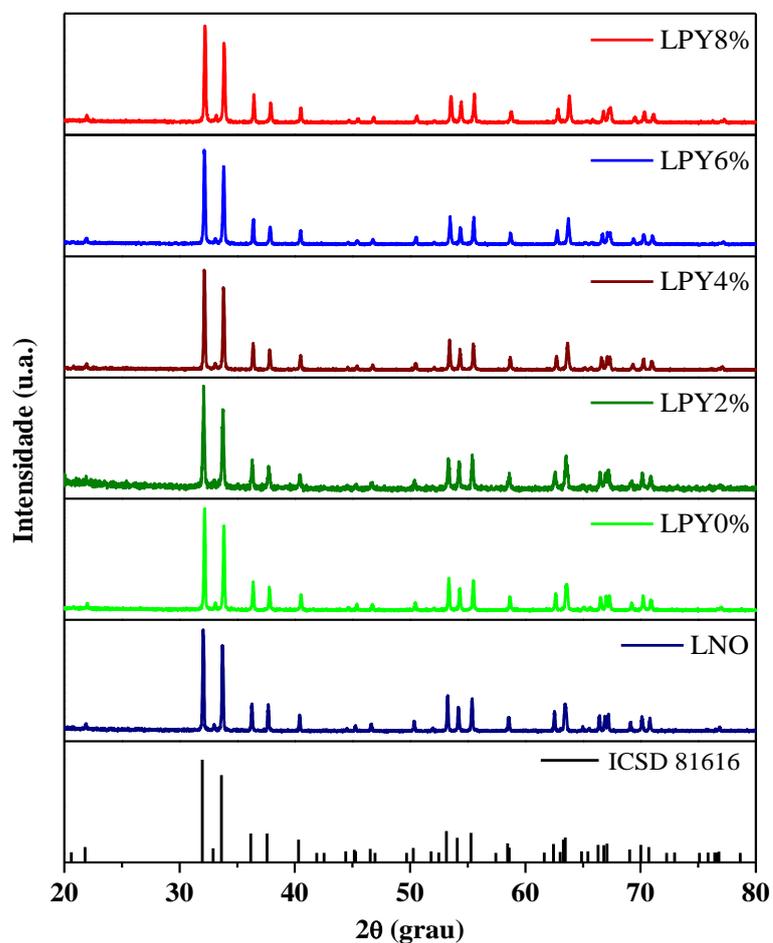
As medidas de fluorescência foram realizadas a temperatura ambiente utilizando um laser de estado sólido de diodo modelo MDL-N980-8W operando no comprimento de onda de 980 nm e com potência de saída máxima de 8W. O sinal obtido foi coletado e direcionado a uma fibra integrada com espectrofotômetro UV-VIS-NIR (Ocean Optics HR4000) de resolução  $\leq 1,0$  nm e para o manuseio dos espectros foi utilizado o *software* do próprio espectrógrafo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Difração de Raios-X

Foram realizadas medidas de difração de raios-X em todas as amostras para analisar se a substituição com os íons  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  levaria a formação de fases secundárias e/ou modificações na estrutura cristalina da matriz LNO. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 20.

Figura 20 – Difrátogramas comparativos entre as amostras de LNO e LNO: 0,1%Pr x%Yb em relação ao padrão da fase  $\text{LaNbO}_4$  obtido do ICSD.



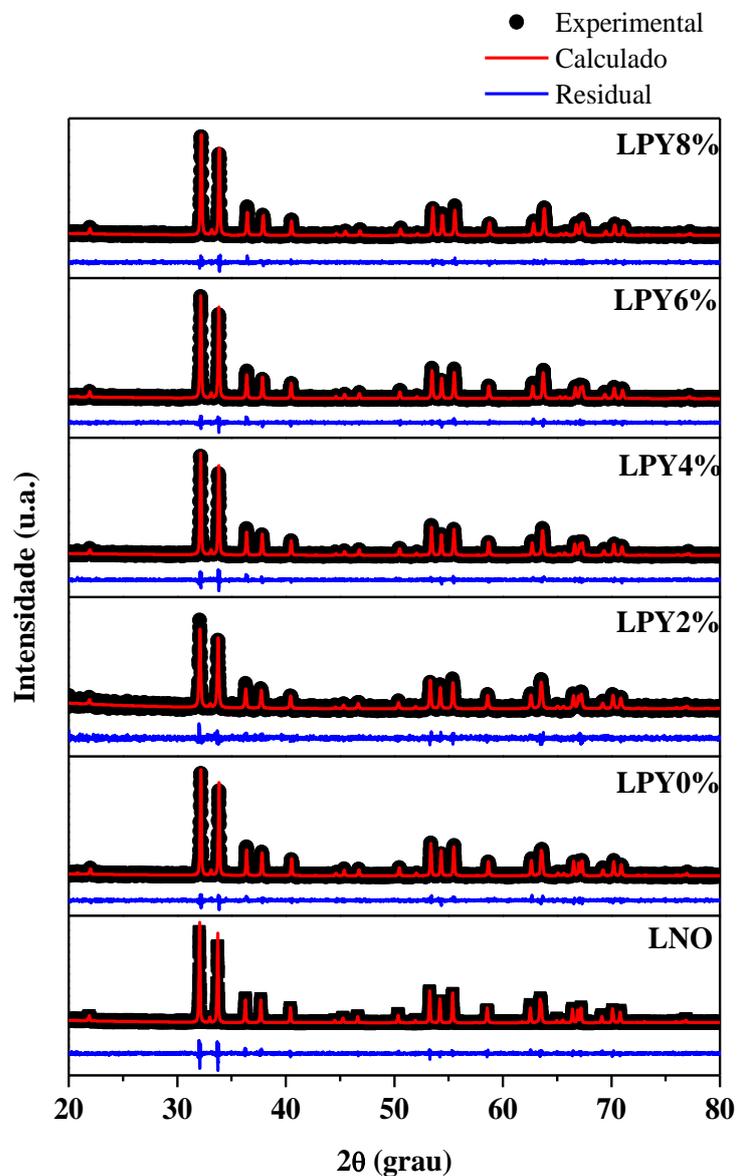
Fonte: elaborado pelo autor.

Comparando as medidas de difração do LNO puro e dos materiais dopados com o padrão de difração do LNO obtido no banco de dados do ICSD (n° 81616), pode ser observado que existe uma grande concordância entre os picos de difração dessas amostras em

relação ao padrão do ICSD e que não foi observado picos de difração adicionais que indicariam a presença de outras fases. Esses fatos sugerem que em todas as amostras analisadas haveria a presença apenas da fase cerâmica  $\text{LaNbO}_4$ .

Para avaliar quantitativamente a proposta de substituição na matriz LNO e confirmar a presença ou não de fases secundárias foi realizado o refinamento de Rietveld de todas as amostras e os resultados obtidos pelo refinamento usando a microficha 81616 ( $\text{LaNbO}_4$ ) são apresentados na Figura 21 e Tabela 1.

Figura 21 – Diferença residual entre os valores experimental e calculado obtido pelo refinamento de Rietveld.



Fonte: elaborado pelo autor.

Pela Figura 21, é possível observar que todos os picos foram refinados e que o valor residual entre os padrões de difração experimental e o calculado foi muito pequena em toda a faixa de ângulo analisada indicando que o refinamento usando a fase cerâmica  $\text{LaNbO}_4$  é confiável.

Com relação aos valores obtidos para os parâmetros de controle do refinamento estes são apresentados na Tabela 1. No geral, um refinamento é considerado adequado quando os valores dos parâmetros de controle estejam dentro de determinada faixa de confiança. No caso dos parâmetros  $R_p$  e  $R_{wp}$  os valores deveriam estar entre 10 e 20%; para o parâmetro  $\chi^2$  seriam adequados valores entre 1,00 e 2,89; enquanto que o valor do  $R_{\text{Bragg}}$  deveria ser menor do que 9,00% (FAÇANHA et al., 2017; PAIVA et al., 2016).

Tabela 1 – Parâmetros de refinamento de Rietveld obtido para os materiais estudados.

Amostra	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$R_{\text{Bragg}}$ (%)	$\chi^2$
LNO	13,55	17,55	8,63	0,82
LPY0%	13,50	17,96	13,07	0,80
LPY2%	17,41	23,33	24,28	0,82
LPY4%	12,42	16,21	7,85	0,81
LPY6%	12,04	15,91	7,30	0,82
LPY8%	12,05	16,13	8,13	0,77

Fonte: elaborado pelo autor.

No caso dos sistemas sintetizados nesse trabalho observa-se que a maioria deles apresentou parâmetros dentro das faixas consideradas adequadas para  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $R_{\text{Bragg}}$ . No entanto, vale destacar que todas as amostras apresentaram  $\chi^2$  abaixo de 1,00 e que LPY0% e LPY2% tiveram elevados valores de  $R_{wp}$  e  $R_{\text{Bragg}}$ . Os valores obtidos são justificados pelo fato dos parâmetros de refinamento possuírem grande dependência com a qualidade da medida de difração, sendo que esta é influenciada por fatores tais como cristalinidade da amostra; parâmetros instrumentais durante a medição; preparo da amostra no momento da medida etc (TOBY, 2006). O principal fator que fez com que os parâmetros de refinamento ficassem fora da faixa adequada foi baixa intensidade das medidas obtidas para essas amostras.

No entanto, como o perfil de difração não demonstrou a presença de picos de difração diferentes da fase LNO e como os valores residuais demonstrados na Figura 21 foram baixos é possível dizer que os materiais sintetizados apresentam o LNO como única fase cristalina dentro da margem de erro da técnica de difração de raios-X.

Ainda com relação aos resultados de refinamento, a Tabela 2 apresenta os parâmetros de rede obtidos para as amostras sintetizadas. A diminuição observada nos parâmetros estruturais da rede hospedeira LNO é justificada pela inserção dos íons  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  que apresentam menor raio iônico do que o  $\text{La}^{3+}$  (DZIERZGOWSKI et al., 2018; SEBASTIAN, 2008).

Tabela 2 – Parâmetros de rede e volume obtidos a partir do refinamento de Rietveld para o LNO puro e amostras dopadas.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
LNO	5,2036	11,5245	5,5663	94,0830	332,9560
LPY0%	5,2030	11,5225	5,5652	94,0820	332,7930
LPY2%	5,2020	11,5142	5,5596	94,0730	332,1600
LPY4%	5,1982	11,4983	5,5512	94,0650	330,9570
LPY6%	5,1954	11,4856	5,5436	94,0560	329,9700
LPY8%	5,1932	11,4741	5,5365	94,0460	329,0850

Fonte: elaborado pelo autor.

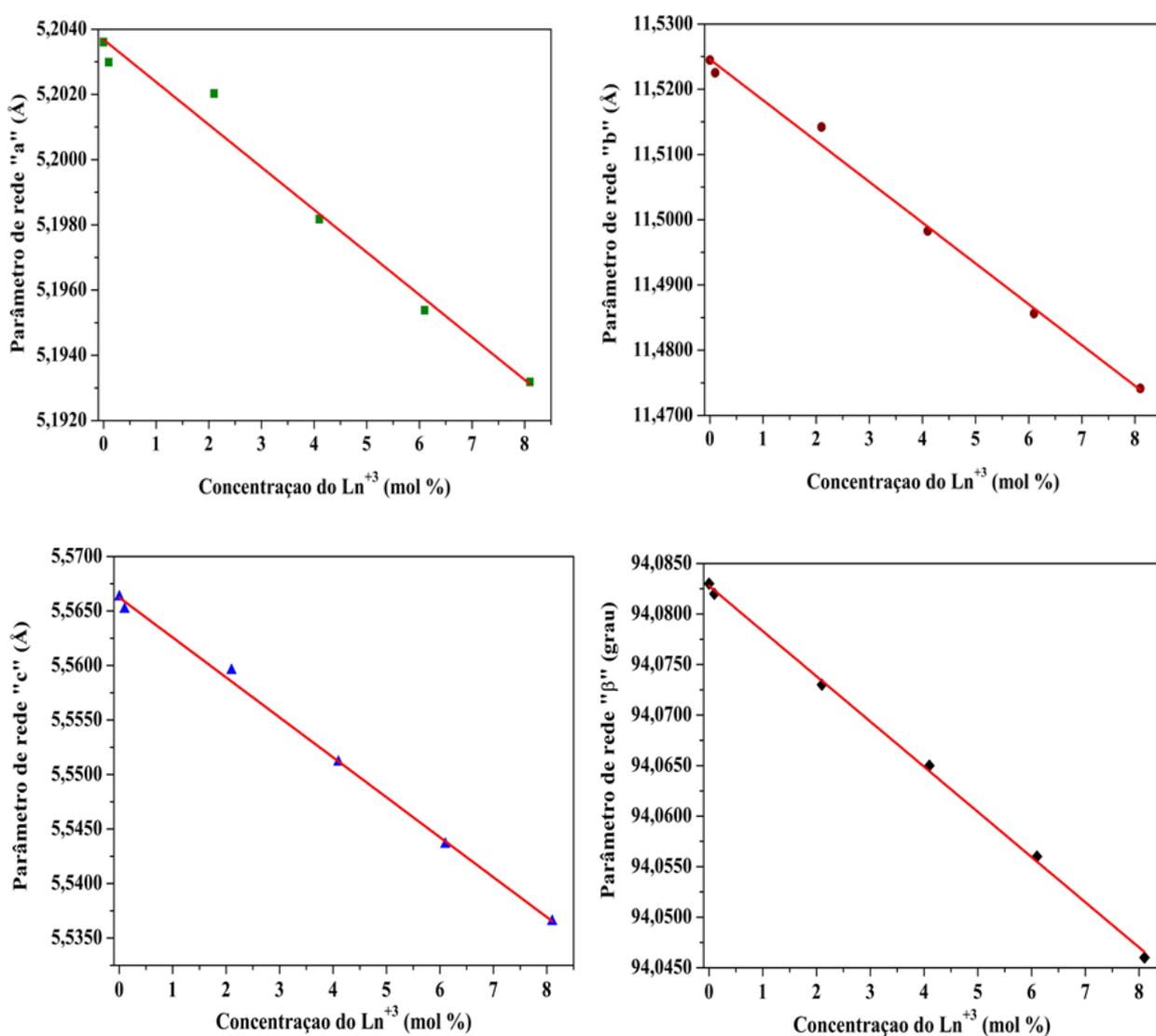
Na matriz LNO, os íons  $\text{La}^{3+}$  se encontram em um sítio de coordenação octaédrica (NC = 8) e apresentam raio iônico de 1,16 Å, sendo que o raio iônico da espécie  $\text{Pr}^{4+}$  é de 0,96 Å enquanto que o do  $\text{Pr}^{3+}$  é de 1,126 Å nesta coordenação (DZIERZGOWSKI et al., 2018; SEBASTIAN, 2008). Caso o íon praseodímio se encontrasse no estado de oxidação 4+, seria esperada uma maior distorção na rede cristalina do LNO ou mesmo a formação de fases secundárias devido à diferença de tamanho entre esses íons (> 17%) (BARSOUM, 2003; CALLISTER, 2010).

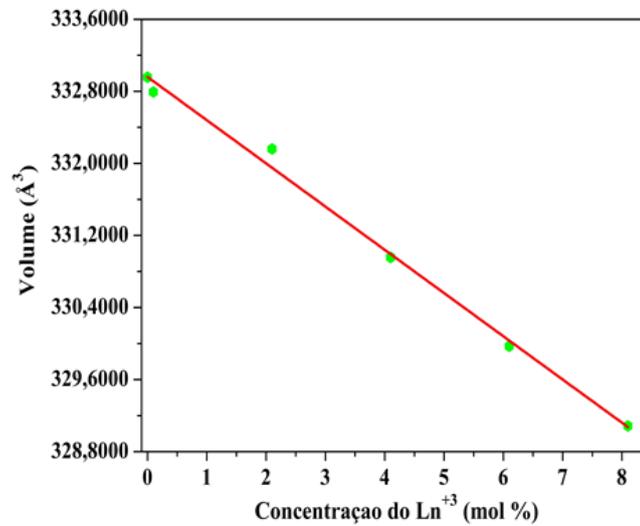
Logo, os resultados de difração de raios-X indicam que praseodímio deve se encontrar majoritariamente no estado de oxidação 3+, sendo que não é possível descartar a presença de  $\text{Pr}^{4+}$  nos materiais sintetizados (DZIERZGOWSKI et al., 2018). Comportamento similar foi observado por Cao *et al* ao dopar a matriz LNO com os terras raras cério e itérbio,

sendo que neste estudo os autores observaram a presença simultânea dos íons  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  (CAO et al., 2014).

Os parâmetros de rede e o volume da célula cristalina foram plotados em função do valor total da substituição realizada ( $\text{Ln}^{3+}$ ) sobre a matriz LNO a fim de observar se estes apresentariam algum comportamento definido. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 22.

Figura 22. Variação dos parâmetros de rede e volume com a concentração total de  $\text{Ln}^{3+}$ .





Fonte: elaborado pelo autor.

A diminuição dos parâmetros de rede e do volume ocorreu de forma linear à medida que a substituição aumentava, sendo que esse comportamento está de acordo com o que é previsto pela lei de Vegard e por esse motivo pode-se afirmar que os materiais dopados com Pr-Yb formaram soluções sólidas (RAJ, 2007; SUN et al., 2015b). Perfil bastante similar a esse foi observado pelos autores quando realizaram a substituição da matriz LNO pelos íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  (DO NASCIMENTO et al., 2016).

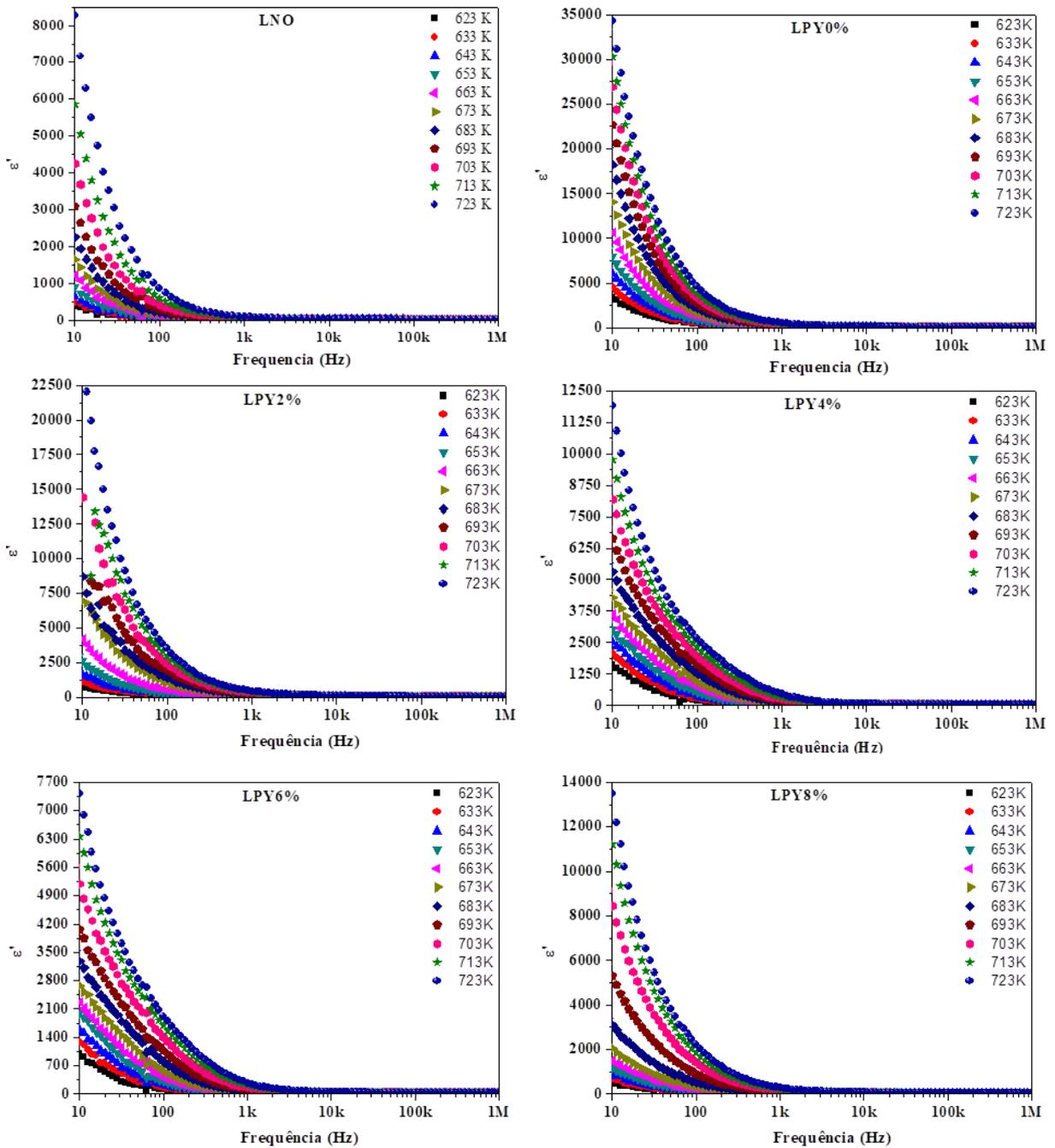
## 5.2 Propriedades Dielétricas em Radiofrequência (RF)

Espectroscopia de impedância foi utilizada para analisar o efeito da dopagem com Pr e Yb nas propriedades dielétricas da matriz LNO. A Figura 23 apresenta os espectros da permissividade real ( $\epsilon'$ ) dos materiais sintetizados para diferentes temperaturas.

A permissividade real é um parâmetro que pode ser usado para indicar transição de fase cristalina de materiais cerâmicos, no entanto o perfil observado para a fase LNO não traz qualquer indicativo desse processo. Além disso, a possibilidade de transição pode ser desconsiderada visto que as medidas foram realizadas em temperaturas menores do que a necessária para que o LNO sofresse transição de fase ( $\sim 500^\circ \text{C}$ ) e pelo fato da substituição realizada tender a aumentar a temperatura necessária para essa transição (KIM et al., 2006; MOKKELBOST et al., 2009). Logo, o comportamento observado para  $\epsilon'$  deve-se ao aumento da condutividade real ( $\sigma'$ ), visto que as grandezas  $\epsilon'$  e  $\sigma'$  são diretamente relacionadas pela

expressão:  $\sigma' = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon' \cdot \text{tg } \delta$  (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005; MOULSON; HERBERT, 2003; SALES, 2016). O aumento da condutividade com a temperatura é característica de sistemas que apresentam propriedades de isolantes ou semicondutores, como é o caso dos materiais cerâmicos (BARSOU, 2003; CALLISTER, 2010).

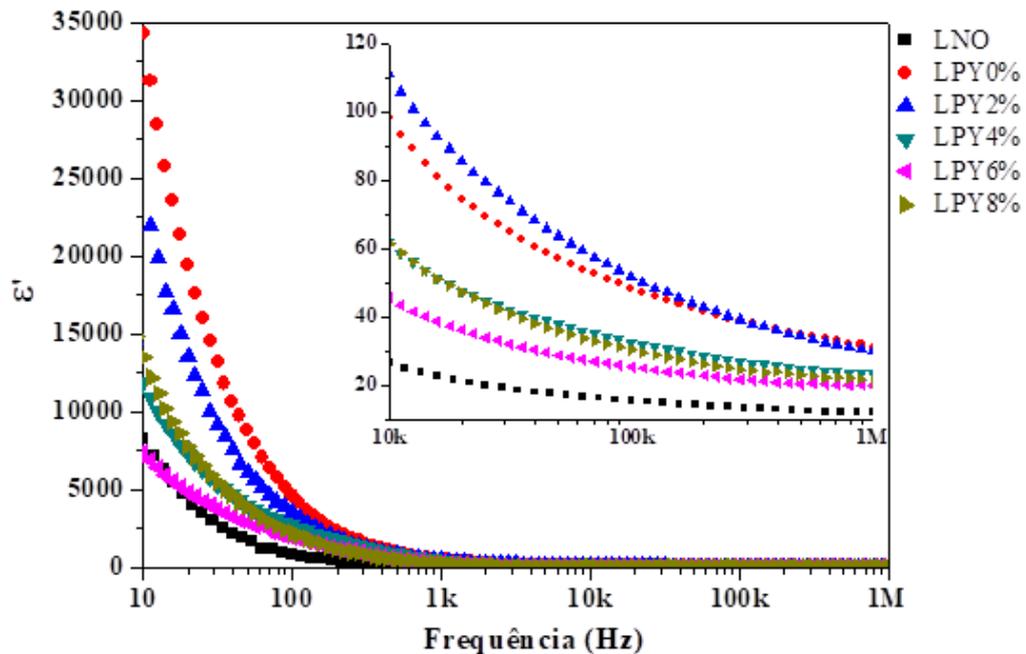
Figura 23 – Espectro de  $\epsilon''$  em função da frequência e temperatura para LNO e amostras co-dopadas.



Fonte: elaborado pelo autor.

Também foi possível verificar que  $\varepsilon'$  sofreu uma considerável diminuição com o incremento da frequência e esse fato pode ser explicado pelo fenômeno da relaxação de dipolo como será confirmado com a análise do espectro da perda dielétrica (BARSOU, 2003; BONANOS; PISSIS; MACDONALD, 2012). Quando os materiais estão submetidos a baixas frequências, os dipolos tem tempo suficiente para se alinhar com o campo elétrico aplicado e assim ocorre sua polarização. No entanto, com o aumento da frequência é verificado que a polarização dos dipolos não ocorre com a mesma eficiência já que estes não conseguem acompanhar as oscilações no campo resultando na diminuição do valor da permissividade real (MARTINS, 2018; QUAN et al., 2017). Para os sistemas analisados esta diminuição acentuada é observada até próximo de 10 kHz e então após essa frequência a variação observada é bem menos significativa. Esse comportamento é mais facilmente observado pela inserção da Figura 24 que apresenta uma comparação do perfil de  $\varepsilon'$  das amostras na temperatura de 723K.

Figura 24 – Espectro de  $\varepsilon'$  em função da frequência para LNO e amostras co-dopadas na temperatura de 723K.

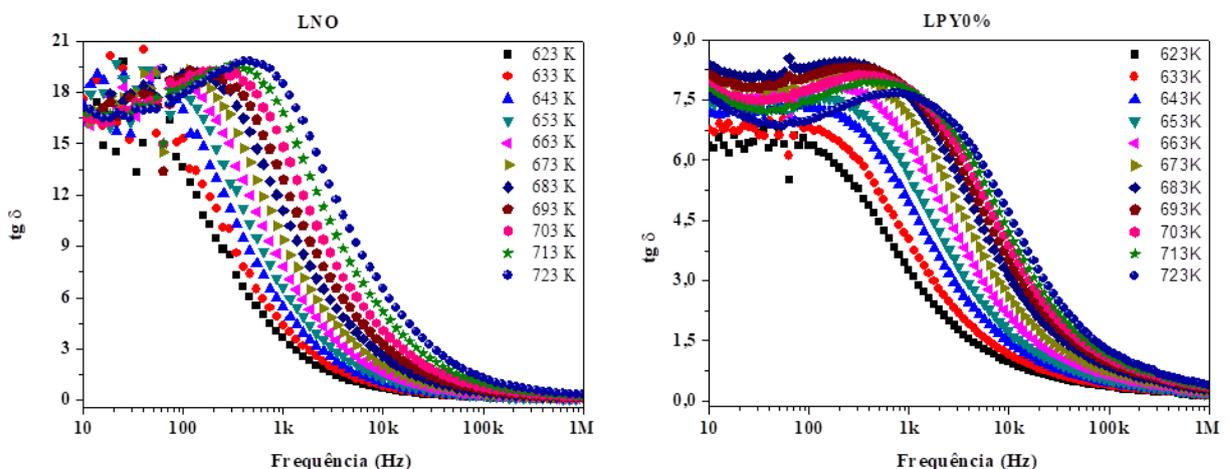


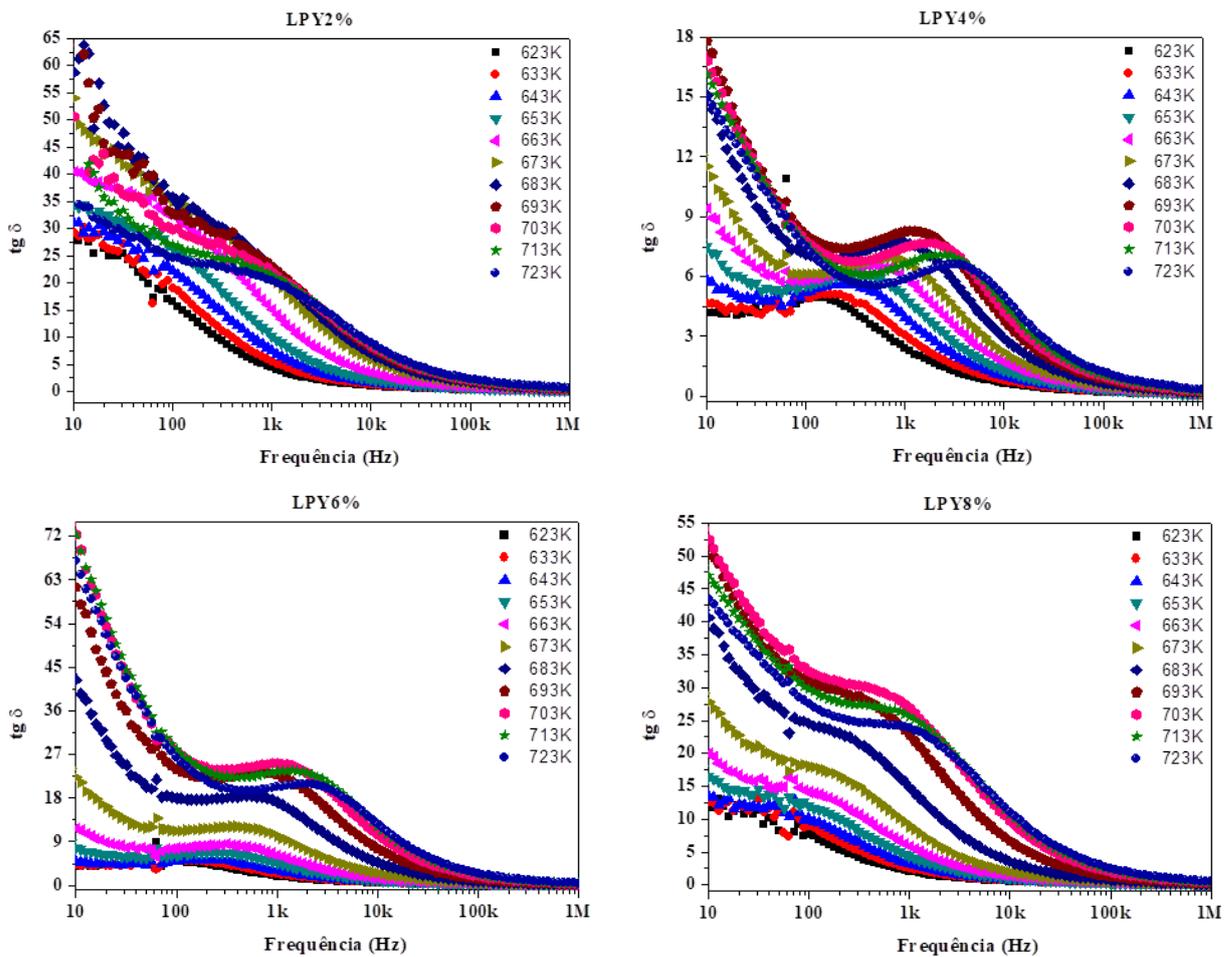
Fonte: elaborado pelo autor.

Ao comparar a permissividade dos materiais foi observado que os valores das amostras com Pr-Yb foram maiores do que o LNO puro o que poderia ser justificado pelo fato de que ao substituir o íon lantânio por espécies com menores raios iônicos, tais como praseodímio e itérbio, ocorre um aumento na polarizabilidade que essas espécies causam sobre os grupos tetraédricos  $\text{NbO}_4^{-3}$  e com isso a polarização aumenta. Mesmo com a inserção de uma pequena concentração de praseodímio houve um aumento considerável de  $\epsilon'$ , sendo que a inserção de  $\text{Yb}^{3+}$  inicialmente causou um aumento e depois uma diminuição  $\epsilon'$ . Resultado similar ao que foi obtido por (KIM et al., 2006) após observar que na região de micro-ondas, a permissividade da amostra de LNO dopada com o íon terra-rara  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{NbO}_4$ ) foi maior do que o valor da permissividade da amostra de LNO pura.

O espectro da tangente de perda dielétrica ( $\text{tg } \delta$ ) é apresentado na Figura 25. Como observado, a  $\text{tg } \delta$  tende a crescer com a temperatura e isso ocorre devido ao fato do maior movimento dos portadores de carga resultar no aumento da dissipação de energia (FILHO, 2017; MOULSON; HERBERT, 2003). Com relação ao comportamento da  $\text{tg } \delta$  com a frequência, é observado que todos os materiais analisados apresentaram valores acima de 1 na região de 10 Hz a 10 kHz indicando que nesta região de frequência a energia dissipada ( $\epsilon''$ ) pelas cargas é maior do que a energia armazenada ( $\epsilon'$ ) (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005; OLIVEIRA, 2019).

Figura 25 – Espectro de  $\text{tg } \delta$  em função da frequência e temperatura para LNO e amostras co-dopadas.





Fonte: elaborado pelo autor.

De acordo com o modelo de Maxwell-Wagner, a estrutura dielétrica de um material é composta por duas regiões distintas: grãos condutores e contornos de grão isolantes. No processo de transporte, os portadores de carga são mais ativos na região de contorno de grão quando estão sujeitos a baixa frequência, enquanto que em alta frequência os portadores são mais ativos na região do grão. Por esse motivo a  $tg \delta$  começa com valor elevado visto que é necessário maior energia para o movimento dos portadores de carga devido a maior resistência dessa região. Enquanto que em frequências maiores, os portadores de carga são mais ativos nos grãos condutores de forma que será necessária uma menor energia para o seu movimento e isso faz com que o valor de  $tg \delta$  diminua (PUROHIT; PADHEE; CHOUDHARY, 2018).

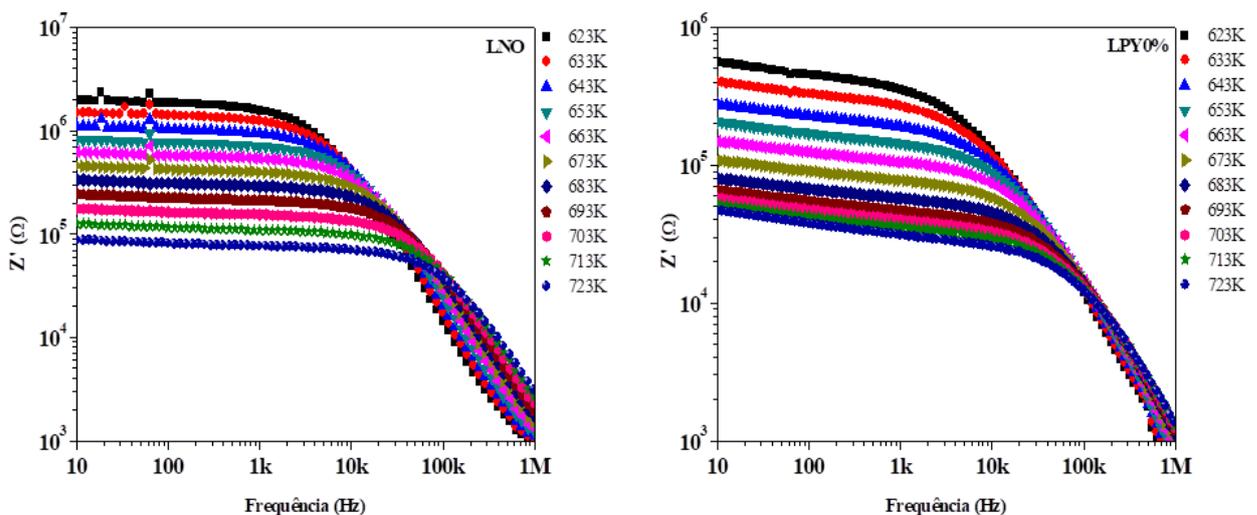
Ainda com relação à tangente de perda, pode ser verificado um pico de máximo próximo de 1 kHz que pode ser relacionado com a relaxação dielétrica nos materiais analisados e que indica a quebra da barreira de energia com a diminuição de transportadores

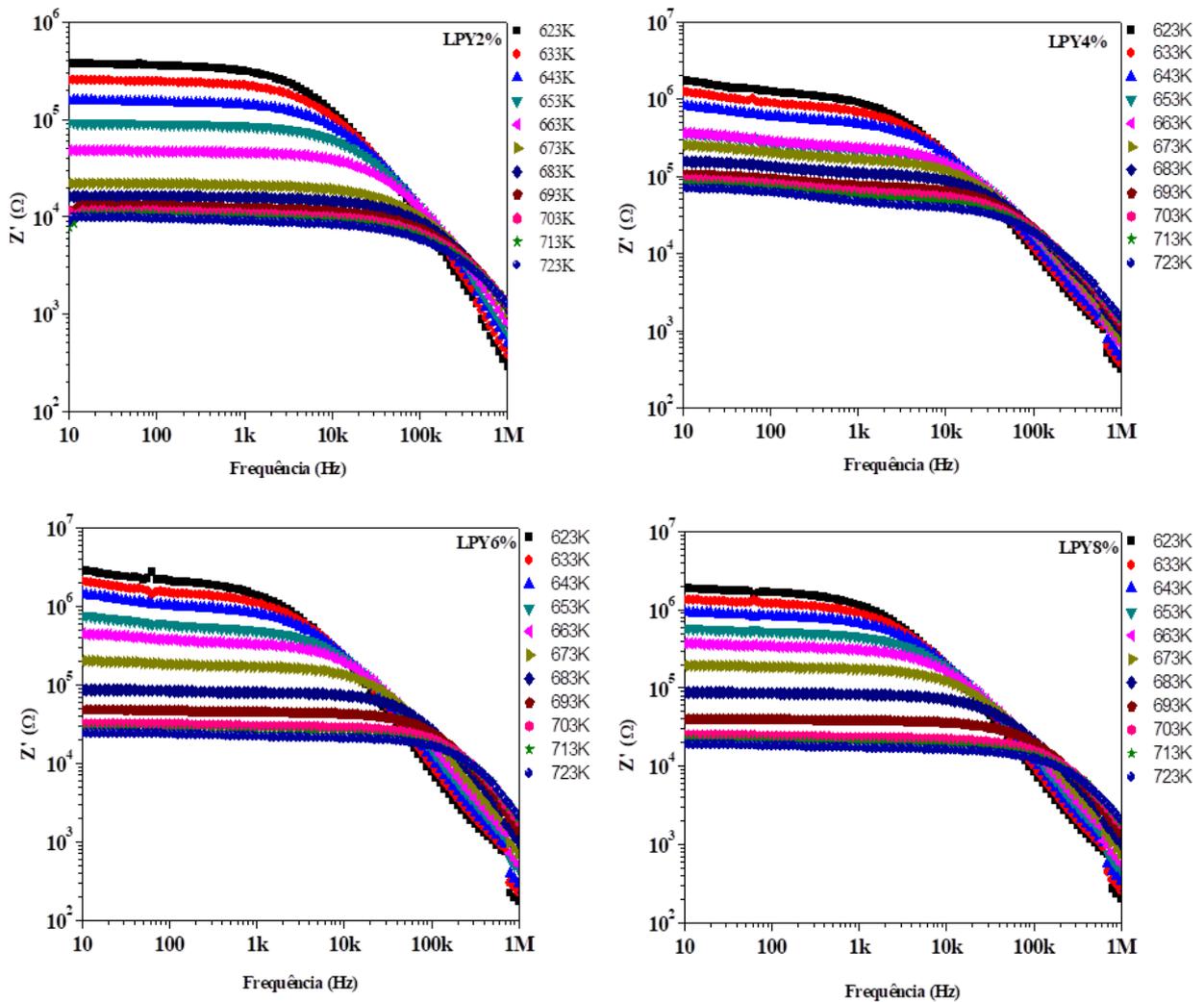
de carga nos contornos de grão resultando no menor valor de  $\text{tg } \delta$  (LI; CHEN; WANG, 2017; OLIVEIRA et al., 2018).

Na Figura 26 são apresentados os espectros de impedância real ( $Z'$ ) do LNO e das amostras co-dopadas. Os materiais analisados demonstram uma diminuição nos valores de  $Z'$  com a frequência e temperatura, sendo que nos dois casos essa queda pode ser associada ao aumento na condutividade dos materiais (FILHO et al., 2017; PUROHIT; PADHEE; CHOUDHARY, 2018). Nos espectros de  $Z'$  também pode ser observado uma convergência da curva de impedância na região de alta frequência para todas as temperaturas apresentadas, indicando uma provável liberação espacial de carga que é dependente da frequência, o que causa a redução do potencial de barreira e facilita o processo de condução nos compostos estudados (OLIVEIRA et al., 2018).

Ao se comparar o valor de  $Z'$  dos materiais observa-se que as amostras co-dopadas apresentaram impedância menor do que o LNO puro indicando que a substituição realizada causou uma diminuição no caráter resistivo da matriz cerâmica LNO. Dentre os sistemas analisados LPY2% foi o que apresentou o menor valor de impedância, onde na frequência de 100 Hz e temperatura de 723K, a amostra LPY2% apresentou  $Z' = 9530 \Omega$  enquanto que para o LNO o  $Z' = 80700 \Omega$ .

Figura 26 – Variação de  $Z'$  em função da frequência e temperatura para todas as amostras.

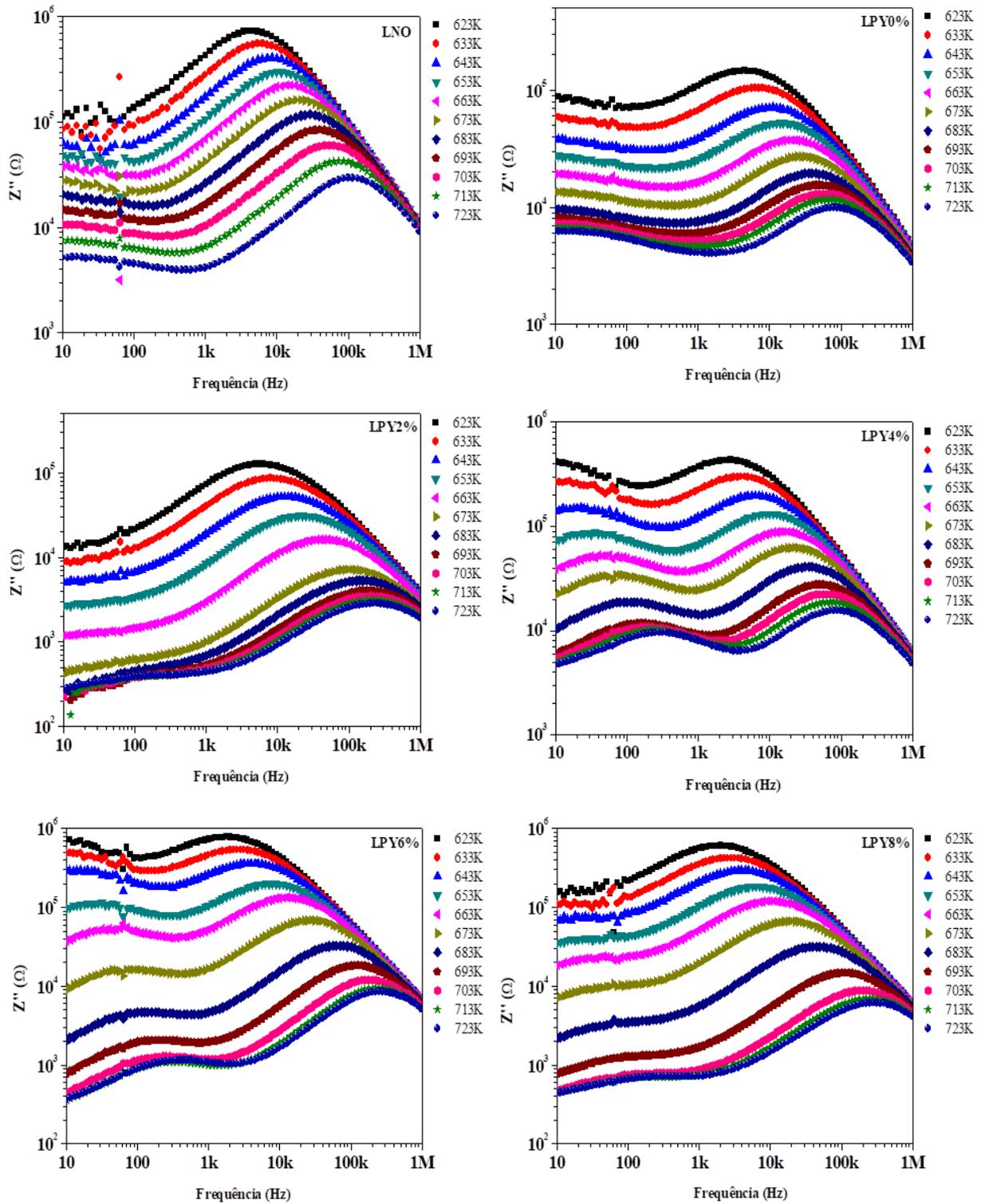




Fonte: elaborado pelo autor.

Os espectros de impedância imaginária ( $Z''$ ) dos materiais estudados podem ser observados na Figura 27 sendo que a análise dessa propriedade é de grande interesse já que permite obter informações sobre o processo de relaxação do sistema de estudo (DASH et al., 2014a). Nos gráficos apresentados nota-se a presença de dois picos de máximo que indicam a atuação de pelo menos dois processos de relaxação de dipolo nos materiais, onde o primeiro máximo se encontra próximo de 100 Hz, enquanto que o segundo é bem mais definido e surge em torno de 100 kHz. Esses máximos se deslocam para maiores valores de frequência e diminuem de intensidade com o aumento da temperatura o que indica que os processos de relaxação são termicamente ativados (LILY et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2017). Em todas as amostras a impedância imaginária tende a convergir na região de alta frequência (próximo de 1 MHz), sendo que tal comportamento pode ser associado ao desaparecimento da polarização de carga espacial (DUSSAN et al., 2012; MOULSON; HERBERT, 2003).

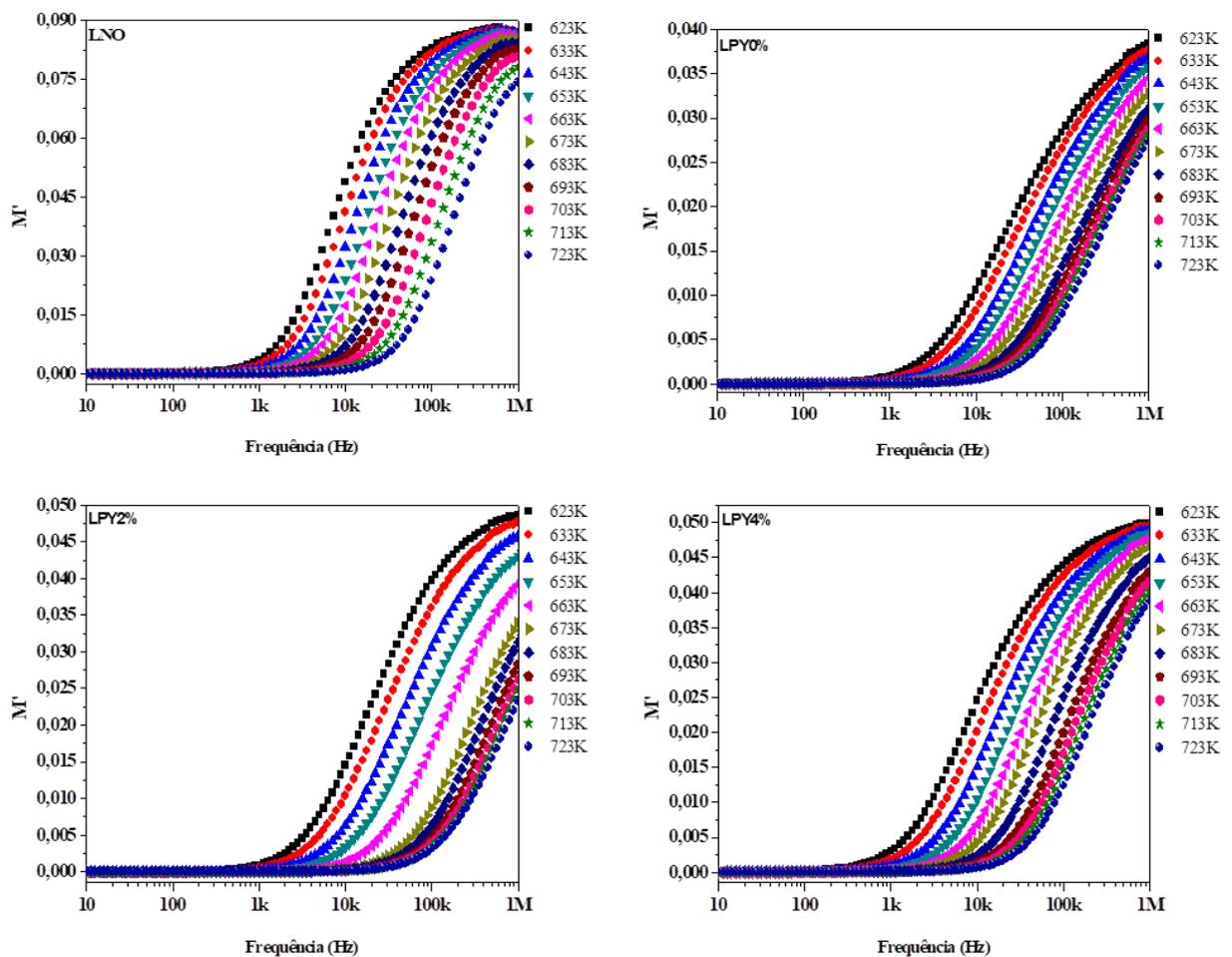
Figura 27 – Variação de  $Z''$  em função da frequência e temperatura para todas as amostras.

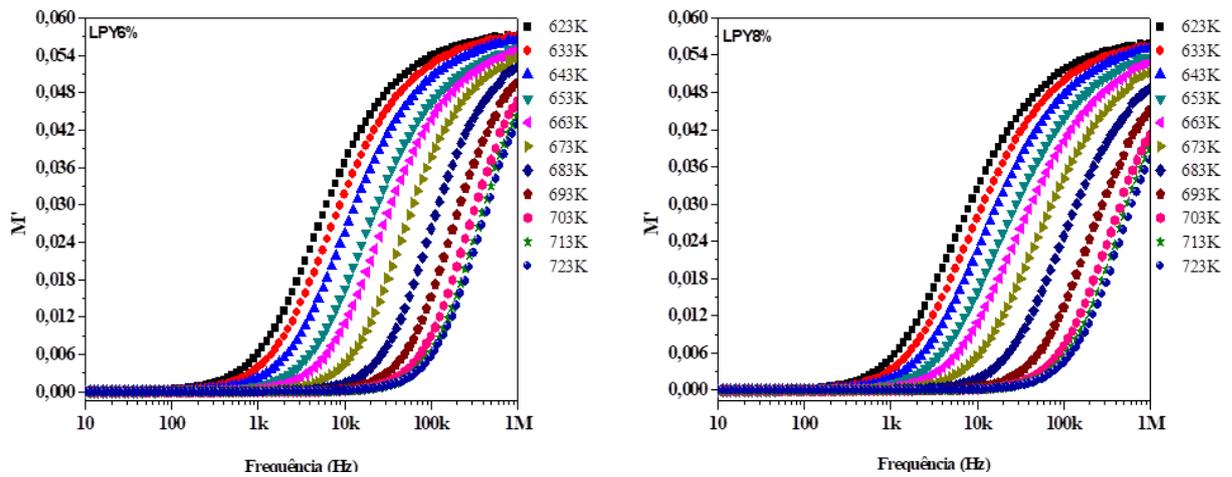


Fonte: elaborado pelo autor.

Os espectros de módulo elétrico real ( $M'$ ) das amostras estudadas são apresentados na Figura 28, onde pode ser observado a partir de 10 kHz o valor de  $M'$  passa a aumentar com a frequência até atingir um valor máximo ( $M_{\infty} = 1/\epsilon_{\infty}$ ) próximo de 1 MHz (CHOWDARI; GOPALAKRISHNAN, 1987; DASH et al., 2014b).

Figura 28 – Variação do  $M'$  com a frequência e temperatura para LNO e amostras co-dopadas.





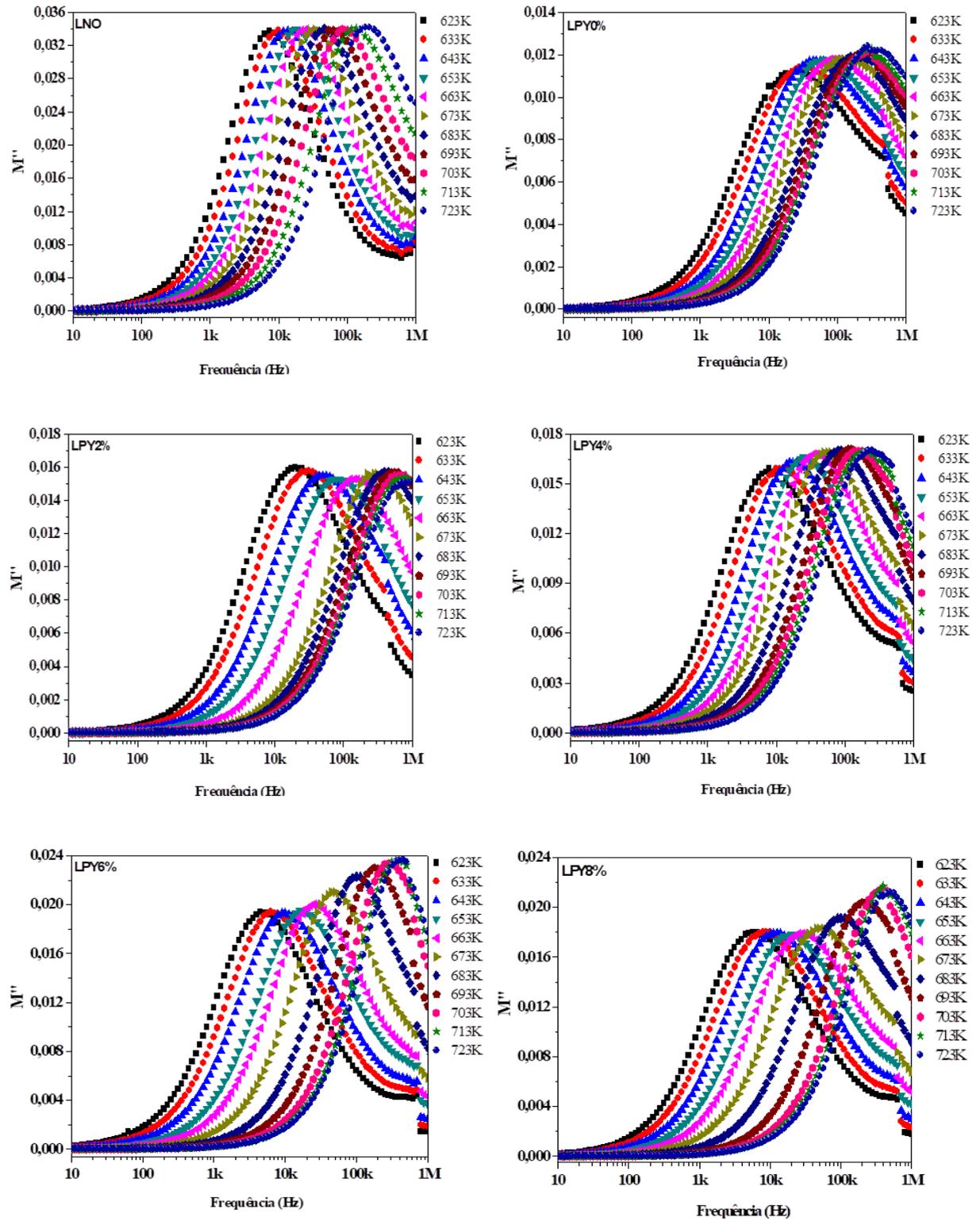
Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados do módulo elétrico imaginário ( $M''$ ) em função da frequência são apresentados na Figura 29. Nestes é possível notar a presença de um pico de máximo que, assim como visto para a impedância imaginária ( $Z''$ ), se refere aos processos de relaxação dos dipolos existentes nos sistemas em estudo. O deslocamento observado para esse pico de máximo indica que essa relaxação é um processo termicamente ativado (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005; MORAIS, 2018).

A região à esquerda do pico é onde os portadores de carga são móveis por longas distâncias e representa o contorno de grão, enquanto que a região à direita é onde os íons estão espacialmente confinados em seus poços potenciais, movendo-se a pequenas distâncias no interior do grão (PADMASREE; KANCHAN; KULKARNI, 2006). A frequência onde o valor de  $M''$  é máximo ( $\omega_c$ ) é um indicativo da transição de uma mobilidade de curto alcance para uma de longo alcance em frequência decrescente e é dada pela condição  $\omega_c \tau_c = 1$ , onde  $\tau_c$  é o tempo de relaxação da condutividade (FILHO, 2017; VADIM F. LVOVICHWILEY, 2012).

Ainda com relação ao espectro de  $M''$  podem ser notadas flutuações nos valores de intensidade do pico de máximo com o aumento da temperatura para as amostras dopadas, sendo que estas variações indicam uma alteração da constante dielétrica e da distribuição dos tempos de relaxação que é característico de sistema não-Debye (BEHERA; NAYAK; CHOUDHARY, 2007).

Figura 29 – Variação do  $M''$  com a frequência e temperatura para LNO e amostras co-podadas.



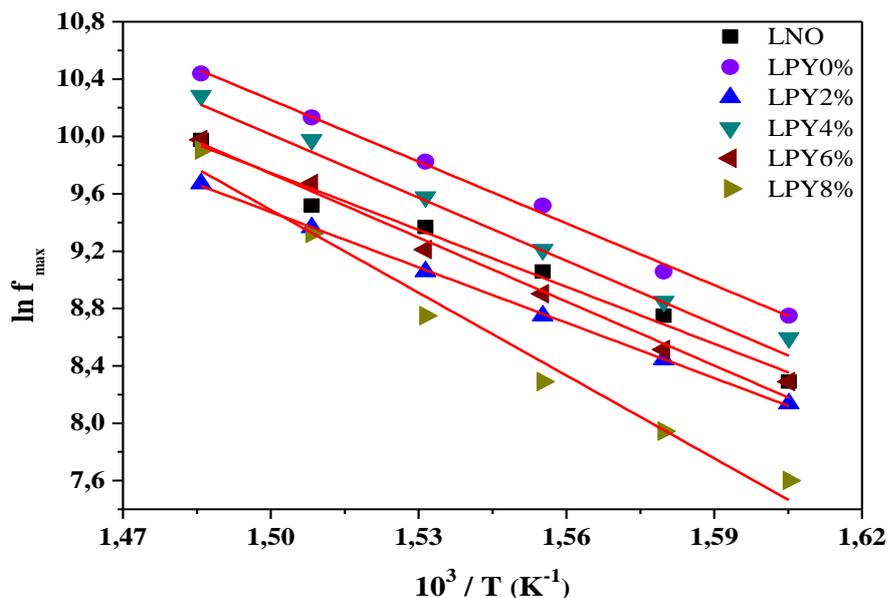
Fonte: elaborado pelo autor.

Como o processo de relaxação observado para a impedância imaginária ( $Z''$ ) se mostrou termicamente ativado, é possível obter o valor da energia de ativação necessária para ocorrer condução nos materiais analisados. Esse valor pode ser obtido através da equação 39 que é derivada da expressão de Arrhenius (MIRUSZEWSKI et al., 2019):

$$f_{max} = f_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (37)$$

onde  $f$  é a frequência do máximo de  $Z''$ ;  $f_0$  é um fator pré-exponential;  $E_a$  é a energia de ativação para o processo termicamente ativado;  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. Os resultados de  $E_a$  obtidos são apresentados na Figura 30, onde nota-se uma boa linearidade entre os pontos de cada medida.

Figura 30 – Energia de ativação obtida através de  $Z''$  para todas as amostras sintetizadas.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 3 apresenta os valores de energia de ativação para todas as amostras. Com a inserção do dopante  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  houve um pequeno aumento no valor de  $E_a$  enquanto que para o  $\text{Yb}^{3+}$  são observados dois comportamentos distintos: a inserção inicial desse dopante leva a diminuição da energia de ativação, sendo que depois disso o valor de  $E_a$  passa a crescer à medida que a concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  aumenta. Na faixa de temperatura analisada, a amostra

LPY8% foi a que demonstrou a maior variação em relação ao LNO puro o que poderia ser atribuído a menor linearidade dos pontos experimentais de  $Z''$  obtidos para essa amostra.

Tabela 3 – Energia de ativação obtida através da impedância imaginária.

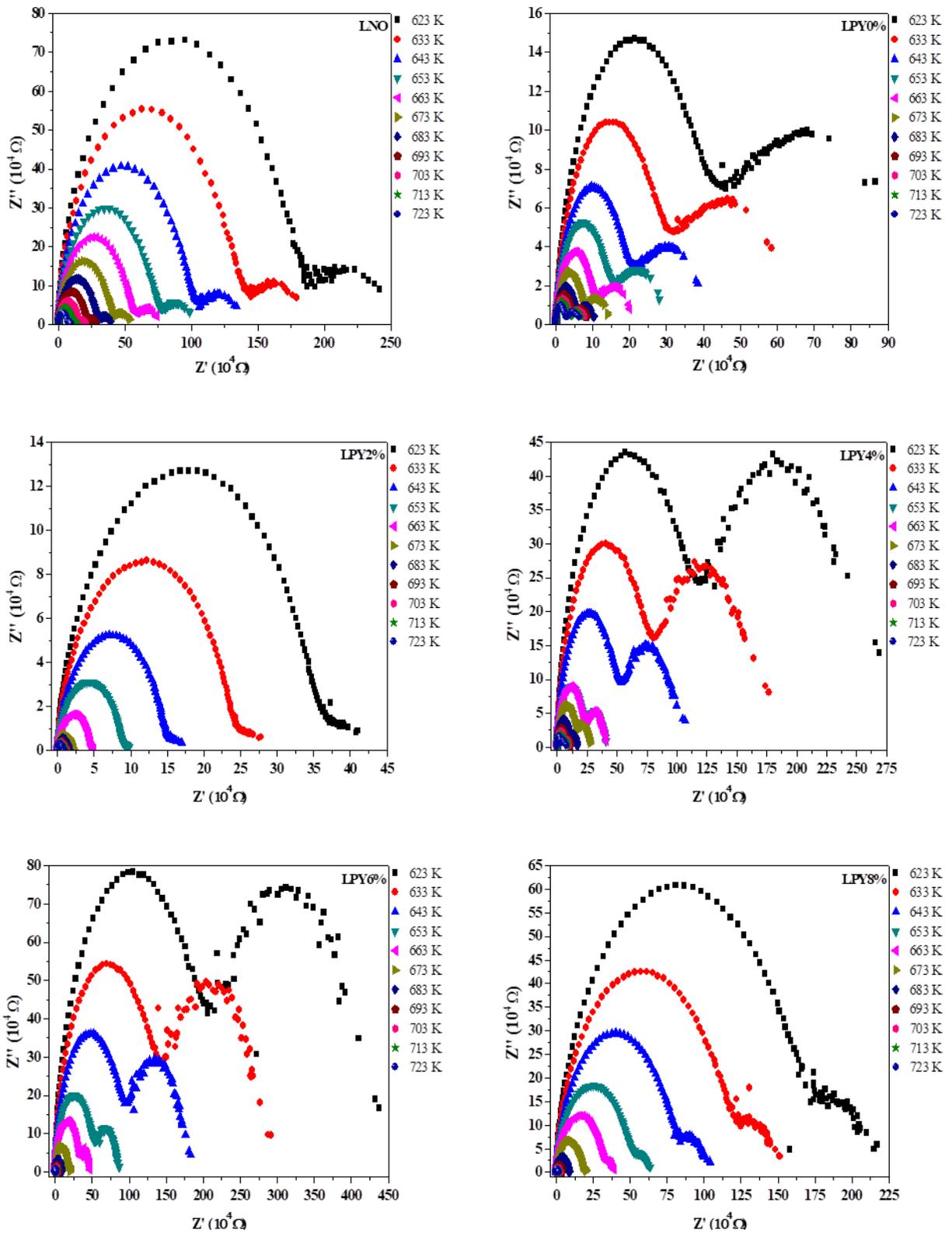
Amostra	$E_a / Z''$ (eV)
LNO	1,14
LPY0%	1,24
LPY2%	1,11
LPY4%	1,26
LPY6%	1,28
LPY8%	1,66

Fonte: elaborado pelo autor.

Ainda com relação às propriedades dielétricas foi realizado o estudo dos diagramas de Nyquist a partir dos dados de impedância real e imaginária com o objetivo de tentar entender melhor como o grão, contorno de grão e efeito de eletrodo contribuem para a resposta elétrica dos materiais e se a inserção dos íons Pr-Yb afetaria de forma relevante essa resposta. A Figura 31 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para todos os sistemas estudados na faixa de temperatura de 623 a 723K.

Em todos os sistemas são observados a presença de dois semicírculos bem definidos, onde o semicírculo com maior valor de frequência (localizado do lado esquerdo do gráfico) pode ser correlacionado com o efeito de grão enquanto que o outro semicírculo se refere ao efeito do contorno de grão. Além disso, nota-se uma diminuição nos valores de  $Z'$  e  $Z''$  dos dois semicírculos com o aumento da temperatura, o que é explicado pelo fato da temperatura levar a uma diminuição da resistência dos sistemas analisados. Os processos de relaxação dos materiais analisados neste estudo apresentaram perfil do tipo não-Debye, já que não foi obtido um semicírculo ideal no diagrama de Nyquist (CHEN et al., 2016; DE CASTRO et al., 2019; RAYSSI et al., 2018).

Figura 31 – Diagrama de Nyquist do LNO e sistemas co-dopados na faixa de 623 a 723 K.

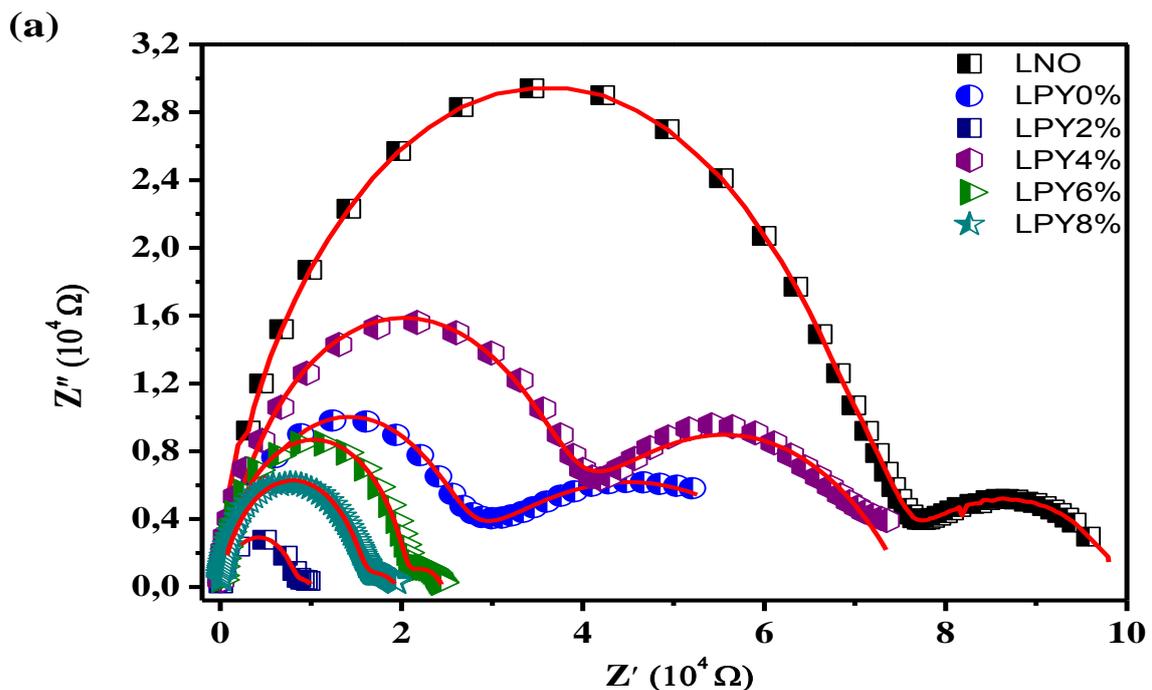


Fonte: elaborado pelo autor.

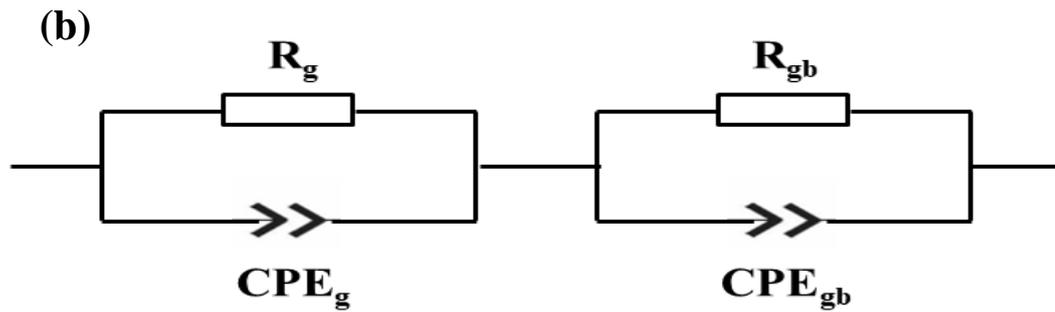
Quando a amostra de LNO é comparada com LPY0%, nota-se que a inserção de praseodímio causa um considerável aumento no valor da impedância do contorno de grão (semicírculo a direita). Sendo que ao comparar a amostra de LPY0% com LPY2% nota-se que a inserção de 2% em mol do dopante  $\text{Yb}^{3+}$  levou a uma grande diminuição do valor da impedância do contorno de grão. Com o aumento da inserção de  $\text{Yb}^{3+}$  passou a ocorrer um aumento nos valores de intensidade dos dois semicírculos, sendo que o aumento da impedância para o contorno de grão foi bem mais pronunciado. No entanto, quando a concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  é aumentada para 8% houve novamente uma acentuada queda em  $Z''$  para a relaxação relacionada ao contorno de grão.

Para obter informações mais detalhadas dos diagramas de Nyquist foi utilizando o software *EISSA (Electrochemical Impedance Spectroscopy Spectrum Analyser)* para a obtenção do circuito equivalente dos materiais na temperatura de 723K e o ajuste obtido é apresentado na Figura 32a, enquanto que a Figura 32b demonstra o circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados de impedância dos sistemas analisados.

Figura 32 – Circuito equivalente. (a) Resultados experimentais do Diagrama de Nyquist e fitting para todas as amostras na temperatura de 723 K; (b) Representação do circuito utilizado para ajustar os resultados de impedância (g = representa grão e gb = contorno de grão).



Fonte: elaborado pelo autor.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os modelos de circuitos equivalentes foram ajustados utilizando resistores e elementos de fase constante (CPE) e demonstraram uma boa correlação com os dados experimentais. (CPE). O cálculo da impedância de um elemento CPE pode ser obtido pela expressão:

$$Z(\omega) = P^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (38)$$

onde  $P$  é o fator de proporcionalidade e  $n$  é expoente do CPE que caracteriza o deslocamento de fase, sendo que  $n$  igual a 1,0 representa capacitor (C); enquanto que se for 0,0 indica resistor (R) e se for igual a -1,0 se refere a indutor (L). Os dados de circuito equivalente obtidos para os sistemas são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de circuito equivalente obtidos dos circuitos equivalentes fitados na temperatura de 723K.

Amostra	Grão				Contorno de grão			
	$R_g$	$P_g$	$n_g$	$\tau$ (s)	$R_{gb}$	$P_{gb}$	$n_{gb}$	$\tau$ (s)
LNO	59780	$8,30 \times 10^{-12}$	1,00	$4,96 \cdot 10^{-7}$	62985	$3,51 \times 10^{-6}$	0,23	0,22
LPY0%	24753	$9,06 \times 10^{-10}$	0,81	$2,24 \cdot 10^{-5}$	61022	$4,59 \times 10^{-6}$	0,37	0,28
LPY2%	8087	$2,13 \times 10^{-9}$	0,78	$1,72 \cdot 10^{-5}$	2128	$1,59 \times 10^{-5}$	0,42	0,03
LPY4%	37065	$2,90 \times 10^{-10}$	0,86	$1,07 \cdot 10^{-5}$	38531	$5,14 \times 10^{-7}$	0,54	0,02
LPY6%	20343	$1,41 \times 10^{-10}$	0,89	$2,87 \cdot 10^{-6}$	4189	$3,02 \times 10^{-6}$	0,55	0,01
LPY8%	15230	$3,11 \times 10^{-10}$	0,85	$4,74 \cdot 10^{-6}$	4144	$7,52 \times 10^{-6}$	0,42	0,03

Fonte: elaborado pelo autor.

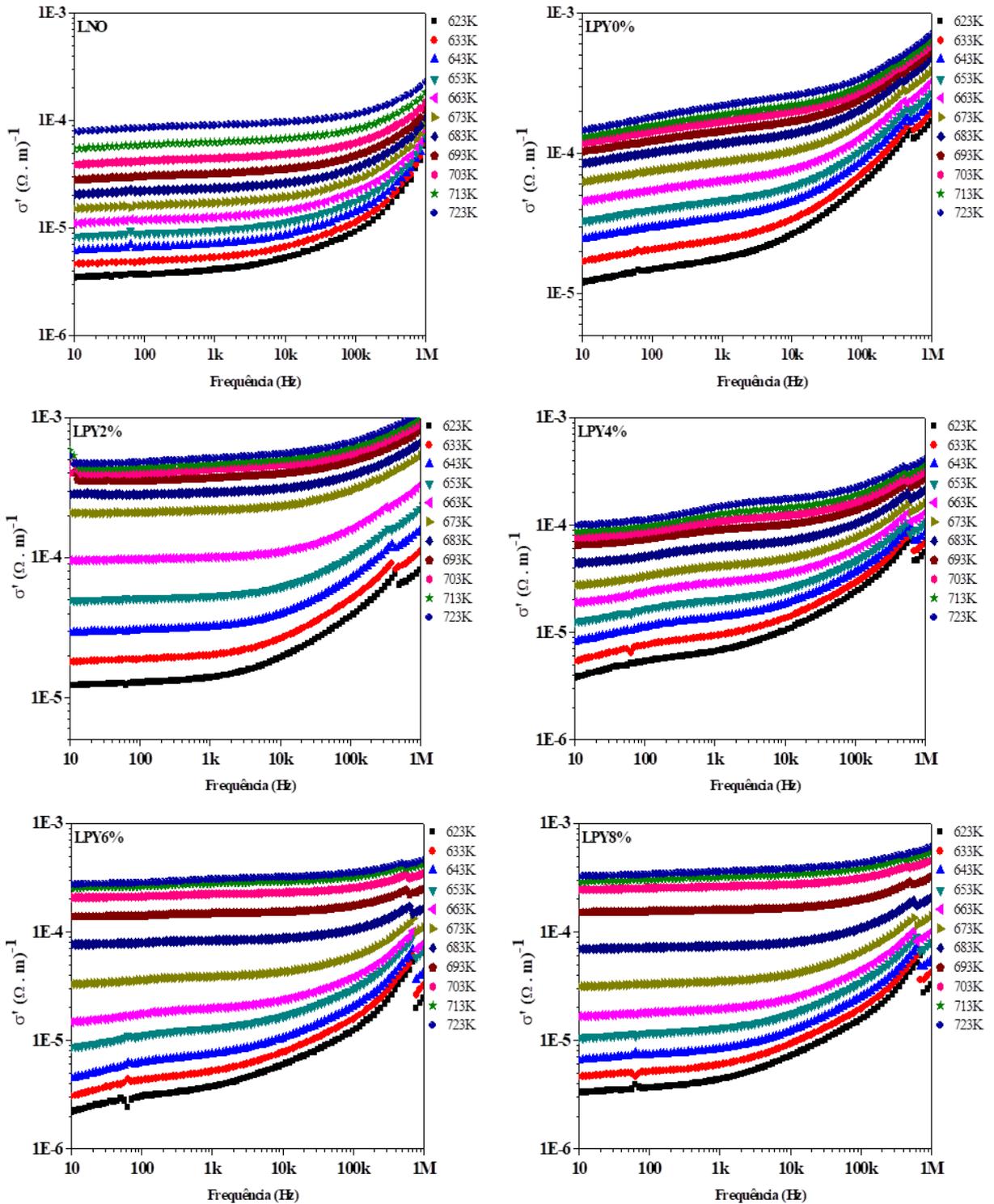
Com a inserção de  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  é observada uma diminuição no valor do parâmetro  $n_g$  indicando que houve uma redução da característica capacitiva da matriz LNO após a inserção desses íons. Os valores de  $n_g$  se encontram dentro da faixa de  $0,7 < n < 1,0$  indicando que CPE corresponde à distorção da capacitância devido a rugosidade da superfície do eletrodo ou devido a distribuição/acumulação dos carregadores de carga (DE CASTRO et al., 2019; YUAN et al., 2010).

Já para o contorno de grão, é observado que a inserção dos dopantes resultou no aumento de  $n_{gb}$  o que significa que houve uma diminuição na característica resistiva do contorno de grão. Os valores de  $n_{gb}$  que se encontram dentro da faixa  $0,4 < n < 0,6$  demonstrando que o CPE poderia ser correlacionado ao processo de difusão com os desvios da segunda lei de Fick que descreve o processo de difusão em estado não-estacionário (DE CASTRO et al., 2019; YUAN et al., 2010).

Outro parâmetro de grande importância no estudo das propriedades dielétricas é a condutividade ( $\sigma'$ ) já que ela pode correlacionada ao movimento dos carregadores de carga e muitas aplicações dependem dela. A Figura 33 apresenta a dependência de  $\sigma'$  com a temperatura e frequência onde é observado que alguma das amostras apresenta uma região de platô localizada entre 10 Hz e 10 kHz que é quase independente da frequência se aproximando de uma condutividade DC ( $\sigma_{dc}$ ). Os materiais apresentaram esse comportamento quando estavam sujeitos a temperaturas maiores do que 663K.

Nota-se também que todos os sistemas apresentam um aumento da condutividade com a temperatura o que é justificado pelo maior movimento dos portadores de carga, como explicado anteriormente na análise de  $Z'$  (ACHARYA; CHOUDHARY, 2016; DUSSAN et al., 2012). Ao comparar os espectros de condutividade dos materiais, é observado que o aumento da condutividade com a temperatura que na amostra de LNO era quase constante e comportado passa a demonstrar uma variação bem maior nas amostras dopadas. Nestas, o aumento de  $\sigma'$  é mais pronunciado na faixa de menor temperatura e passa a ser bem menor quando a temperatura se aproxima de 723K (maior temperatura testada neste estudo). A resposta observada para os materiais é uma consequência da contribuição dos diferentes portadores de carga que seguem a lei de Jonscher (JONSCHER, 1983).

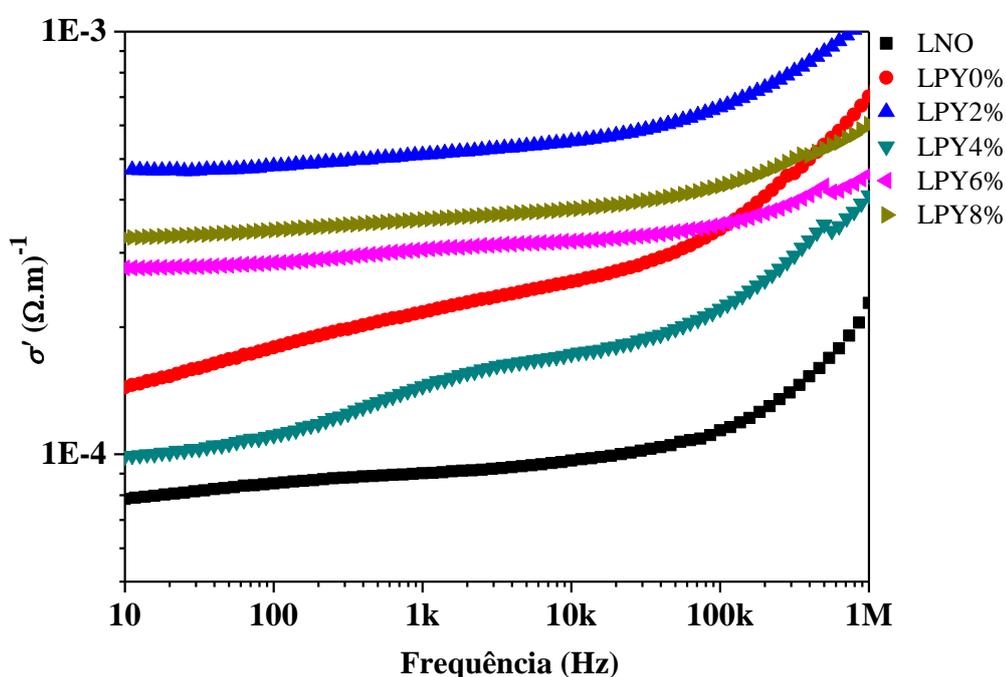
Figura 33 – Medidas de condutividade como função da temperatura para o LNO e amostras co-dopadas.



Fonte: elaborado pelo autor.

Além disso, é possível verificar que todas as amostras dopadas apresentam maior condutividade do que LNO puro em toda a faixa de frequência analisada e que LPY2% foi a amostra que apresentou maior valor de  $\sigma'$  dentre todos os materiais investigados neste estudo. Para demonstrar isso mais claramente, na Figura 34 é apresentado o espectro da condutividade em 723 K para os todos os materiais investigados.

Figura 34 – Medidas de condutividade como função da frequência para as amostras analisadas na temperatura de 723K.

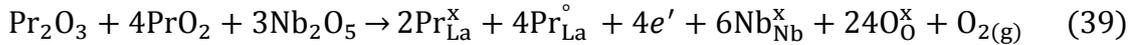


Fonte: elaborado pelo autor.

Todo sólido apresenta irregularidade em sua estrutura, sendo que o processo de dopagem tende a resultar numa formação de mais defeitos dependendo do dopante a ser inserido. Além disso, o surgimento de defeitos na estrutura cristalina de um material tende a aumentar sua condutividade pelo fato dos defeitos responderem diretamente ao campo elétrico aplicado se comportando como portadores de carga (CAO et al., 2016; DZIERZGOWSKI et al., 2018; YOSHIDA et al., 2002).

A incorporação do  $Pr^{4+}$  na matriz cerâmica LNO durante o processo de síntese foi proposta por DZIERZGOWSKI et al. através das reações 39 e 40, onde a razão Pr:Nb:O é 1:1:4 e essa é a mesma razão observada para La:Nb:O no LNO puro. Nestas equações foi

usada a notação Kröger–Vink para obter informações sobre os possíveis portadores de carga que devem surgir para que o sistema LPY0% obtenha a eletroneutralidade.



Nas equações apresentadas, o termo  $\text{Pr}_{\text{La}}^{\circ}$  se refere ao excesso de uma carga positiva para cada  $\text{Pr}^{4+}$  inserido e que deve ser compensada pela rede cristalina para que se obtenha a eletroneutralidade. De acordo com a equação 39, isso poderia ser obtido através da liberação de elétrons dos íons  $\text{O}^{2-}$  que poderiam levar a redução do praseodímio para o estado de oxidação 3+. Já na equação 40, é proposto que a neutralidade dos sistemas seria obtida pela assimilação de oxigênios intersticiais ( $\text{O}_{\text{i}}''$ ).

Conforme relatado em outros trabalhos usando praseodímio, o mais provável é que a redução seja parcial e assim o mais provável é que os íons  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{4+}$  estejam presentes nos materiais (ZHANG et al., 2018). Levando isso em consideração, o aumento de condutividade apresentado pelos sistemas seria justificado pelo movimento dos portadores de carga do tipo oxigênios intersticiais ( $\text{O}_{\text{i}}''$ ) que foram gerados durante o processo de síntese e isso causaria um aumento da condutividade iônica da matriz LNO. Outra possibilidade seria a geração de elétrons devido ao processo de oxidação do  $\text{Pr}^{3+}$  para  $\text{Pr}^{4+}$ , o que ao aumentaria a contribuição da condutividade eletrônica no valor de  $\sigma^{\text{e}}$ . A oxidação do praseodímio seria possível já que as medidas elétricas foram realizadas em condições de atmosfera normal oxidante e a temperatura usada foi elevada (CAO et al., 2016; DZIERZGOWSKI et al., 2018, 2019). Outro fator que reforça esse argumento é que ocorre um considerável aumento de condutividade nos materiais dopados quando a temperatura aumenta de 663K para 673K (SHLYAKHTINA et al., 2016; VASUNDHARA; ACHARY; TYAGI, 2015).

Para os sistemas LPY2% a LPY8%, a inserção do  $\text{Yb}^{3+}$  causou um aumento adicional na condutividade indicando que novos portadores de carga estariam sendo formados devido à formação de mais defeitos na estrutura cristalina do LNO (CAO et al., 2014, 2016; YOSHIDA et al., 2002). Além dos fatores citados anteriormente, é necessário levar em conta também que a inserção de Pr e Yb causou distorções na rede cristalina do LNO, como foi demonstrado nos resultados de difração de raios-X, e tais distorções afetam a vibração e

difusão dos íons o que também influencia na condutividade dos materiais (CAO et al., 2014, 2016).

Os resultados obtidos demonstraram que a dopagem realizada causou o aumento na condutividade dos materiais dopados em relação ao LNO puro, principalmente para o sistema LPY2%, tornando os materiais estudados como possíveis candidatos para aplicações em célula a combustível de óxido sólido (SOFC) (CAO et al., 2015; MAGRASÓ et al., 2011).

### 5.3 Fluorescência *upconversion*

Foi realizado o estudo das propriedades fluorescentes a temperatura ambiente das amostras de LNO co-dopadas com Pr-Yb a fim de verificar se estes materiais apresentariam o fenômeno de fluorescência *upconversion* quando excitados na região do infravermelho próximo ( $\lambda = 980$  nm). Nestes sistemas a função do itérbio é atuar como sensitizador e o praseodímio será o ativador, sendo importante citar que apenas o  $\text{Pr}^{3+}$  apresenta propriedades fluorescentes quando excitado na região infravermelho (HUANG et al., 2015b; PISKUŁA et al., 2014).

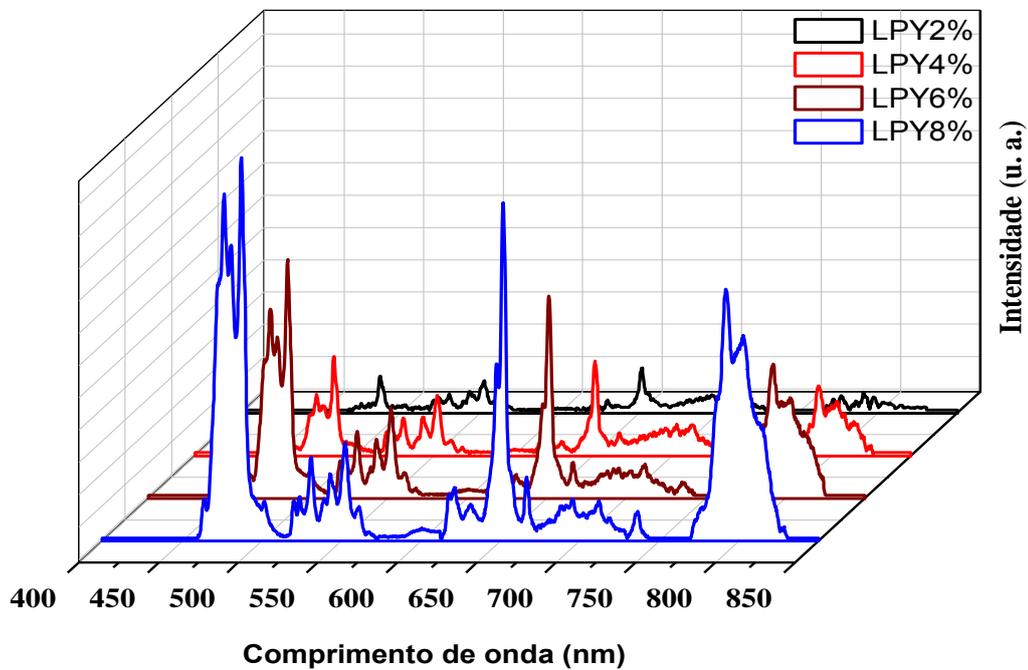
A concentração de 0,1% de ativador foi utilizada no processo de co-dopagem com  $\text{Yb}^{3+}$  pelo fato de que em concentrações maiores, o íon  $\text{Pr}^{3+}$  tende a sofrer processo de saturação (*quenching*) o que resultaria em uma fluorescência menos eficiente (DE MELLO DONEGÁ; MEIJERINK; BLASSE, 1995; LI et al., 2017; NARESH; HAM, 2016).

Os resultados das medidas de fluorescência obtidos para o sistema Pr-Yb são apresentados na Figura 35, as amostras LNO e LPY0% não demonstraram fluorescência nas condições usadas durante os testes e por este motivo elas não são apresentadas. O espectro de emissão das amostras consiste de diversas bandas na região do azul, verde, vermelho e infravermelho, onde a banda no azul passa a ser dominante a partir de 6% de  $\text{Yb}^{3+}$ . As emissões observadas no espectro são relacionadas às seguintes transições eletrônicas que ocorrem nos orbitais *4f* do íon  $\text{Pr}^{3+}$ : 470 nm ( $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ); 488 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ); 530 nm ( $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ); 550 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ); 600 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ); 621 nm ( $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ); 652 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ); 700 nm ( $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ); 736 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ) e 792 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) (CHEN et al., 2012; LI et al., 2017; PANDEY; RAI, 2014).

Vale destacar que em todas essas amostras é observada que a emissão em 652 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ) é quase tão intensa quanto à de 488 nm, sendo que tal comportamento não é comumente observado em materiais cerâmicos co-dopados com Pr-Yb (HUANG et al.,

2015b; LI et al., 2013; PISKUŁA et al., 2014). Segundo a teoria de Judd-Ofelt, a transição  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$  está diretamente relacionada com o termo  $\Omega_2$  da equação 31, sendo que esse termo é sensível a assimetria da rede cristalina do hospedeiro (DRAGOMAN; DRAGOMAN, 2001; LV et al., 2019). Logo, matrizes menos simétricas como o LNO tendem a demonstrar valores relativamente altos de  $\Omega_2$  e como consequência a intensidade da transição  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$  deverá ser bem pronunciada (GONG et al., 2009; LI et al., 2017).

Figura 35 – Medidas de fluorescência das amostras dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  -  $\text{Yb}^{3+}$  obtidos na potência de 530 mW.



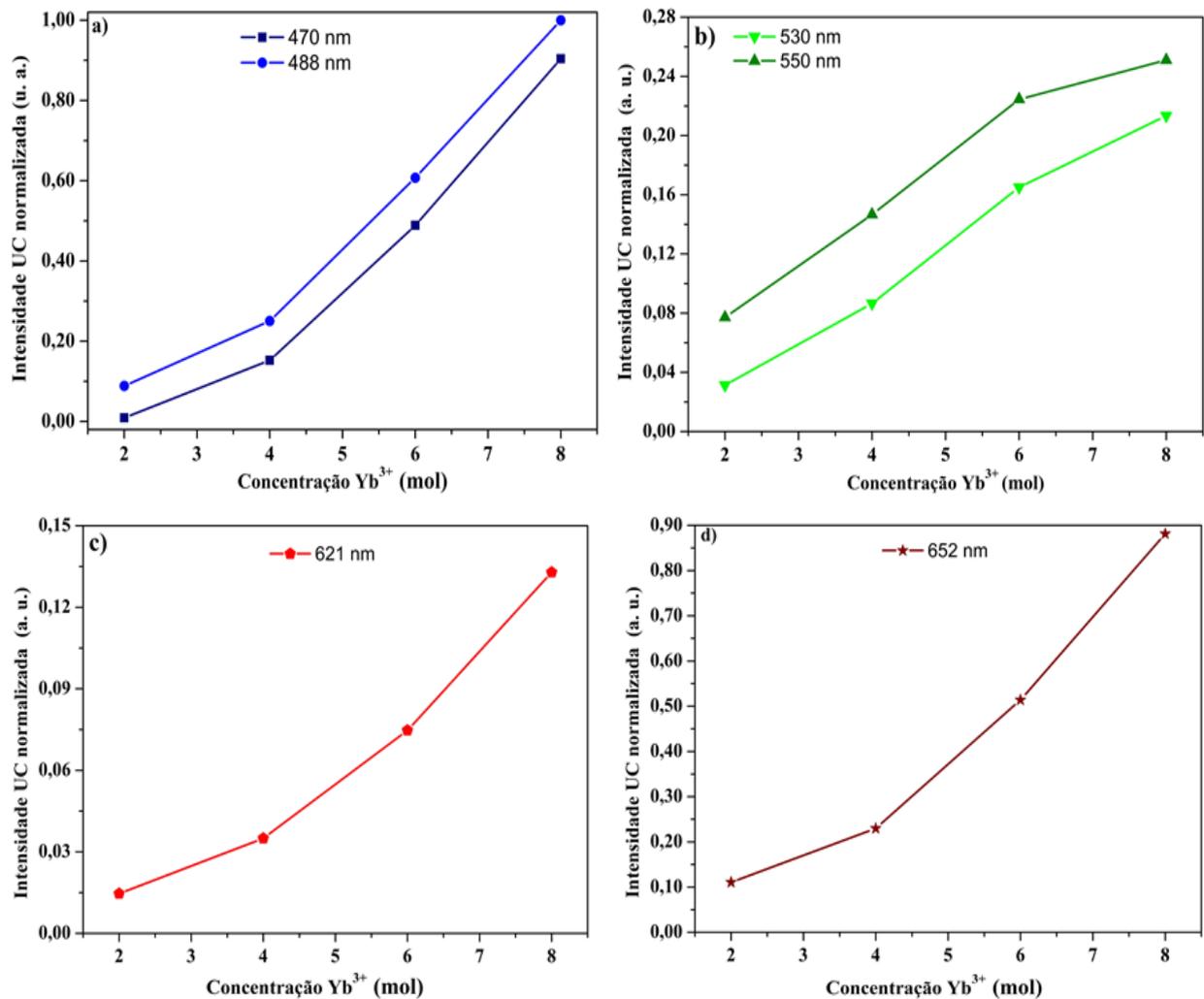
Fonte: elaborado pelo autor.

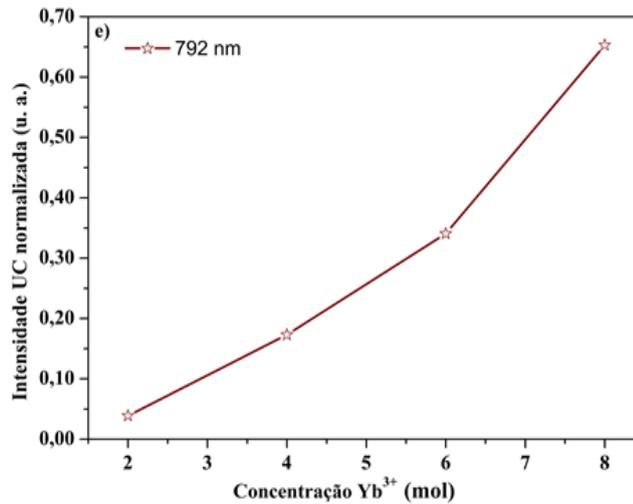
Além disso, é possível verificar um crescimento significativo na intensidade de todas as bandas à medida que a concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  aumenta. Tal comportamento é justificado pelo fato de que os íons  $\text{Yb}^{3+}$  ao absorverem os fótons de infravermelho vindo do laser transferem essa energia para os íons  $\text{Pr}^{3+}$  que é excitado para níveis mais energéticos. Este íon quando retorna ao seu nível fundamental gera as emissões observadas na Figura 35 (LI et al., 2017).

Para uma melhor visualização do aumento individual de cada transição, a Figura 36 demonstra o comportamento da intensidade das emissões UC em função da concentração

do  $\text{Yb}^{3+}$ . Como pode ser observado, o aumento na intensidade das bandas fluorescentes é mais pronunciado para as emissões no azul (470 e 488 nm) e IV (792 nm) indicando que as transições eletrônicas  ${}^3\text{P}_{0,1} \rightarrow {}^3\text{H}_4$  e  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  são as mais favorecidas com o aumento do sensibilizador. Já as bandas na região do verde (530 e 550 nm) apresentaram um aumento menos expressivo o que poderia indicar uma possível tendência de saturação (*quenching*) para as emissões  ${}^3\text{P}_{0,1} \rightarrow {}^3\text{H}_5$ .

Figura 36 – Variação na intensidade das emissões UC em função da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  para as amostras de LNO co-dopadas com  $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ .





Fonte: elaborado pelo autor.

O comportamento observado para as emissões no verde (530 e 550 nm) poderia ser justificado pelo processo de *back energy transfer* (BET) do ativador Pr<sup>3+</sup> para o sensibilizador Yb<sup>3+</sup> da seguinte forma:  ${}^3P_{0,1}(\text{Pr}^{3+}) + {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^1G_4(\text{Pr}^{3+}) + {}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ . O processo BET ocorre devido ao fato de que a diferença de energia entre os níveis  ${}^3P_{0,1}$  e  ${}^1G_4$  do Pr<sup>3+</sup> é muito próxima da energia entre os níveis  ${}^2F_{7/2}$  e  ${}^2F_{5/2}$  do Yb<sup>3+</sup> e pela grande quantidade de Yb<sup>3+</sup> inserida no LNO causar a diminuição da distância entre os íons Pr<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> permitindo uma maior interação entre estes (MAN et al., 2007; MING; SONG; YAN, 2013; NACCACHE et al., 2008). Dessa forma, os níveis de energia responsáveis pelas emissões no verde acabariam sendo depopulados resultando na diminuição das suas intensidades devido a menor probabilidade de ocorrência dessas transições.

Outro fator que pode justificar a diminuição das emissões no verde é o processo de relaxação multifônon (MR) que pode ocorrer no ativador Pr<sup>3+</sup> depopulando os níveis eletrônicos  ${}^3P_{0,1}$  enquanto popula o nível  ${}^1D_2$  de onde é originada a transição em 792 nm (CHEN et al., 2012; NACCACHE et al., 2008). Visto que a energia de fônon da matriz LNO é relativamente alta (em torno de 810 cm<sup>-1</sup>), além do fato de serem necessários em torno de 4 fônons para o despreechimento do nível do  ${}^3P_{0,1}$  para  ${}^1D_2$  esse processo despreechimento tem importância para o processo *upconversion*, visto que são considerados relevantes processos de relaxação multifônon entre níveis eletrônicos que envolvam até 5 fônons (BALESTRIERI, 2014; RONDA, 2008).

Para analisar melhor o efeito do processo MR foram calculadas as razões entre as intensidades da transição em 792 nm em relação às demais emissões. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Razão das intensidades relativas da emissão infravermelhos em relação às demais emissões.

Amostra	$I_{792\text{nm}} / I_{488\text{nm}}$	$I_{792\text{nm}} / I_{530\text{nm}}$	$I_{792\text{nm}} / I_{550\text{nm}}$	$I_{792\text{nm}} / I_{621\text{nm}}$	$I_{792\text{nm}} / I_{652\text{nm}}$
LPY2%	0,3865	1,0903	0,4446	2,3465	0,3102
LPY4%	0,6935	2,0068	1,1843	4,9624	0,7555
LPY6%	0,5474	2,0144	1,4809	4,4507	0,6473
LPY8%	0,6522	3,0564	2,5985	4,9084	0,7402

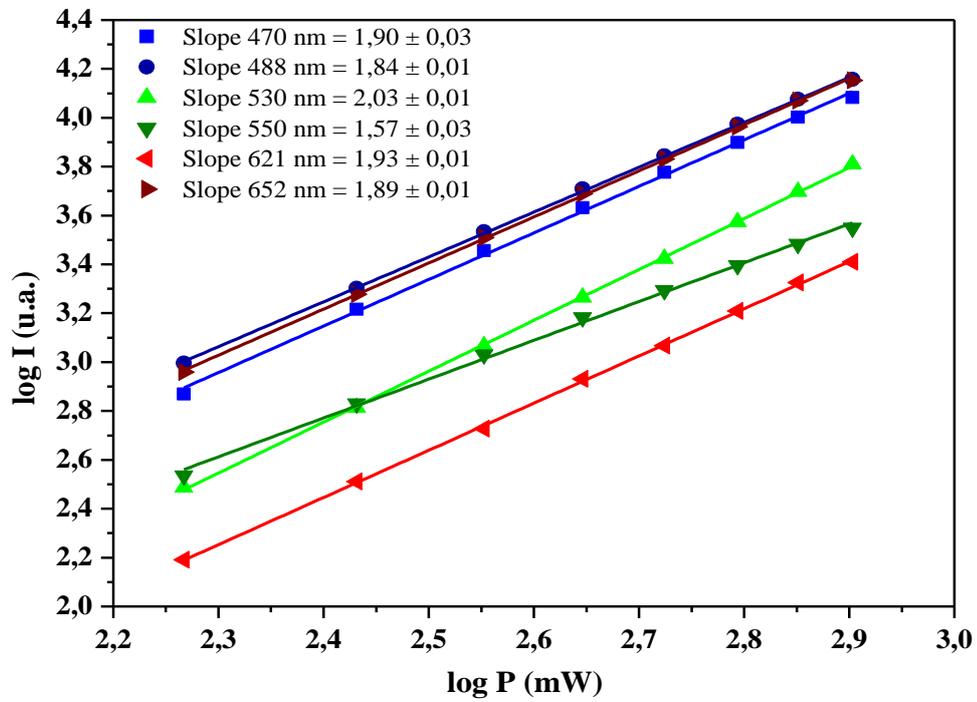
Fonte: elaborado pelo autor.

Com o aumento da concentração do sensibilizador houve um aumento nas razões entre a intensidade do infravermelho com relação as demais emissões comprovando que o processo de relaxação multifônon tem forte influência no processo *upconversion* do sistema LNO co-dopado com Pr-Yb. Vale destacar que nas razões  $I_{792\text{nm}} / I_{530\text{nm}}$  e  $I_{792\text{nm}} / I_{550\text{nm}}$  o aumento é constante e mais significativo reforçando o argumento de que os níveis  $^3P_{0,1}$  relacionados as transições verdes são os mais afetados pelo processo MR.

Também foi avaliado o efeito da potência do laser sobre a intensidade das emissões *upconversion* com o intuito de determinar o número de fótons (n) que participariam no processo de cada emissão observada. O número de fótons pode ser calculado através da relação:  $n = \log I / \log P$ , onde I se refere à intensidade da emissão analisada e P é potência da fonte de excitação.

Os resultados obtidos para a amostra LPY8% na faixa de 185 a 800 mW de potência são apresentados na Figura 37. Conforme observado nesta Figura há uma grande linearidade dos pontos, sendo que os valores de *slope* obtidos para todas as bandas no visível foram próximos de 2. Esses resultados indicam que para o sistema estudado, os processos *upconversion* que geram as cores na região do visível ocorrem com a participação de dois fótons. Os números de fótons obtidos para as transições observadas são coerentes com o de outros sistemas *upconversion* com os íons  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  descritos na literatura (MING; SONG; YAN, 2013; RONDA, 2008; SINGH et al., 2016).

Figura 37 – Dependência das emissões *upconversion* como função da potência do laser para a amostra LPY8%.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os valores de *slope* de todos os materiais sintetizados são apresentados na Tabela 6, onde é observado que as emissões na região do visível ocorrem com a participação de 2 fótons em todos os sistemas. Nota-se que a emissão em 550 nm é a que apresenta o menor valor de *slope* dentre todas as transições, sendo que esse valor diminui com o aumento da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ . Esse fato demonstra que os efeitos de BET e MR depopulam de forma mais efetiva os níveis de energia referente à transição  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ .

Tabela 6 – Número de fótons para os sistemas co-dopados.

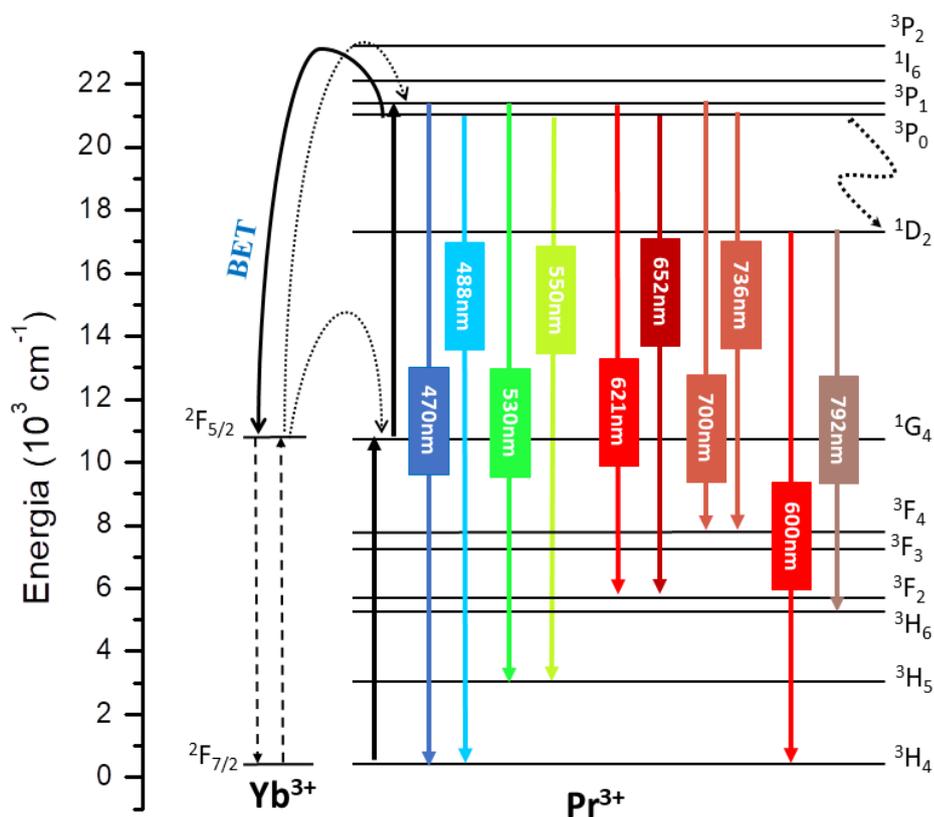
Amostra	470 nm	488 nm	530 nm	550 nm	621 nm	652 nm
	( ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ )	( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ )	( ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ )	( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ )	( ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ )	( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ )
LPY2%	1,98	1,83	1,86	1,66	1,76	1,92
LPY4%	1,94	1,93	1,92	1,64	1,85	1,90
LPY6%	1,96	1,91	2,00	1,60	1,95	1,94
LPY8%	1,90	1,84	2,03	1,57	1,93	1,89

Fonte: elaborado pelo autor.

Baseado nos resultados de luminescência obtidos e consultando a literatura, foi proposto um mecanismo apresentado na Figura 38 para explicar a fluorescência apresentada pelos materiais sintetizados.

Inicialmente, os íons  $\text{Yb}^{3+}$  são excitados pelo laser fazendo que os seus elétrons sejam promovidos do estado fundamental  $^2F_{7/2}$  para o estado excitado  $^2F_{5/2}$ . Então, ocorre a transferência de energia do nível  $^2F_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Pr}^{3+}$  fazendo com que os elétrons presentes no nível fundamental  $^3H_4$  passem para o nível excitado  $^1G_4$ . Os elétrons neste nível ( $^1G_4$ ) podem receber um segundo fóton vindo do sensibilizador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) ou do laser fazendo com que os elétrons consigam atingir o nível  $^3P_1$  que por sua vez pode sofrer relaxação multifônon para o nível  $^3P_0$ . Ao chegar nos níveis  $^3P_{0,1}$  ocorrem decaimentos que geram as emissões nas regiões do vermelho ( $^3P_1 \rightarrow ^3F_2$ ,  $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$  e  $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ ), verde ( $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$  e  $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ ) e azul ( $^3P_1 \rightarrow ^3H_4$  e  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ ). Outra possibilidade seria um decaimento não-radioativos dos nível eletrônico  $^3P_0$  para o nível  $^1D_2$  que é o responsável por gerar as transições em 600 nm ( $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ) e 792 nm ( $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ ) (DE MELLO DONEGÁ; MEIJERINK; BLASSE, 1995; PANDEY; RAI, 2014).

Figura 38 – Diagrama de energia para o processo *upconversion* das amostras PrYb.



Fonte: elaborado pelo autor.

Visto que as amostras analisadas apresentaram as cores vermelho, verde e azul (*RGB*) foi feito o cálculo das coordenadas de cromaticidade CIE 1931, a fim de verificar se alguma dessas amostras apresentaria coordenada próxima do branco ideal. As coordenadas do branco dependem do padrão utilizado, sendo que o iluminante D65 é um dos padrões mais conhecido e utilizado apresentando as coordenadas (0,31; 0,33) para o branco ideal (BLASSE; GRABMAIER, 2011; DO CARMO et al., 2018).

As coordenadas de cromaticidade CIE foram obtidas a partir dos dados da Figura 35 utilizando os valores triestímulos X, Y e Z. Os valores de triestímulos e coordenadas CIE foram calculados de acordo com as seguintes equações:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (41)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (42)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (43)$$

$$X = \int_{400}^{720} P(\lambda)x'(\lambda)d\lambda, \quad Y = \int_{400}^{720} P(\lambda)y'(\lambda)d\lambda \quad \text{e} \quad Z = \int_{400}^{720} P(\lambda)z'(\lambda)d\lambda \quad (44)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz monocromática equivalente,  $P(\lambda)$  é o valor triestímulos para uma cor com distribuição espectral de potência,  $x'(\lambda)$ ,  $y'(\lambda)$  e  $z'(\lambda)$  são as três funções de correspondência de cores e X, Y e Z são os valores triestímulos.

A tabela 7 apresenta os valores calculados usando a equação 44. Nota-se que todos os triestímulos aumentaram de valor com a inserção de  $\text{Yb}^{3+}$ , sendo que a exceção ocorre para o triestímulo Y que sofre uma grande diminuição quando o valor de  $\text{Yb}^{3+}$  cresce de 2% para 4%. Essa queda no valor de Y pode ser justificada pela atuação dos processos MR e BET que suprimem de forma mais efetiva as emissões no verde a partir da amostra LPY4%. Dentre os valores de triestímulo, Z é o que demonstra o maior crescimento justificado pelo grande aumento das intensidades no azul. Esses resultados demonstram que a inserção dos dopantes  $\text{Pr}^{3+}$  -  $\text{Yb}^{3+}$  na rede hospedeira LNO causam o maior favorecimento das transições geradoras da cor azul ( ${}^3\text{P}_{0,1} \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ) (DE MELLO DONEGÁ; MEIJERINK; BLASSE, 1995; OGUGUA; SWART; NTWAEABORWA, 2017). O triestímulo X também demonstra

crescimento devido ao aumento nas intensidades do vermelho, no entanto esse aumento é bem menor do que o observado para o triestímulo Z.

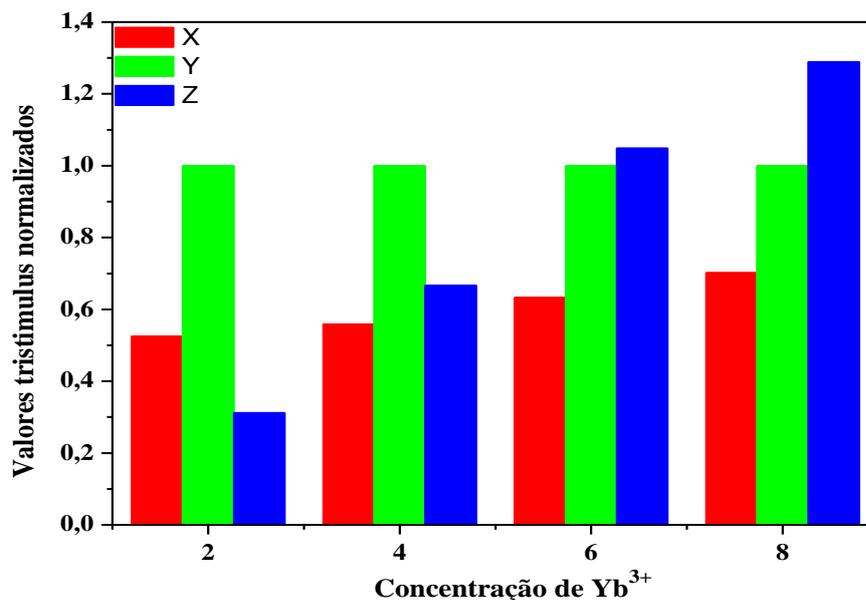
Tabela 7 – Valores de triestímulos em função da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ .

Amostra	X	Y	Z
LPY2%	7330,37	13953,42	4357,50
LPY4%	23953,97	42886,31	28577,38
LPY6%	46280,47	73114,87	76664,78
LPY8%	59181,26	84310,90	108706,11

Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 39 apresenta os valores dos triestímulos normalizados em função de Y que foram obtidos a partir dos dados da Tabela 7. Nesta Figura, observa-se um aumento discreto do triestímulo X (cor vermelha), enquanto que para o triestímulo Z (cor azul) esse aumento é bem mais notório e este triestímulo passa a ser dominante a partir de 6% de  $\text{Yb}^{3+}$ . Para se atingir o branco ideal usando o iluminante D65 como referencia é necessário que a razão X:Y:Z seja, respectivamente, 0,95047: 1,00000: 1,08883 (DO CARMO et al., 2018; FAÇANHA et al., 2018).

Figura 39 – Valores triestímulos normalizados ( $Y = 1,0000$ ) como função da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ .



Fonte: elaborado pelo autor.

Dentre os sistemas estudados, LPY6% e LPY8% seriam o que apresentam proporção mais próxima a essa razão, sendo que nestes sistemas seria necessário aumentar a intensidade do vermelho para que o valor de X fosse maior e assim a proporção entre os triestímulos desses sistemas ficassem mais próximo da proporção para o branco ideal.

Como resultado dos triestímulos normalizados, a Tabela 8 mostra que a inserção do sensibilizador causou a diminuição das coordenadas de cromaticidade. Como discutido anteriormente, a inserção de  $\text{Yb}^{3+}$  resultou no considerável aumento do triestímulo Z enquanto X e Y aumentam de forma bem menos significativa o que de acordo com a Equação 39 resultaria na diminuição do valor da coordenada x do CIE. Já a Equação 40 demonstra que a diminuição da coordenada y é bem mais destacada pelo fato de Y ser o triestímulo que teve o menor aumento.

Tabela 8 – Coordenadas de cromaticidade dos LNO co-dopado com  $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ .

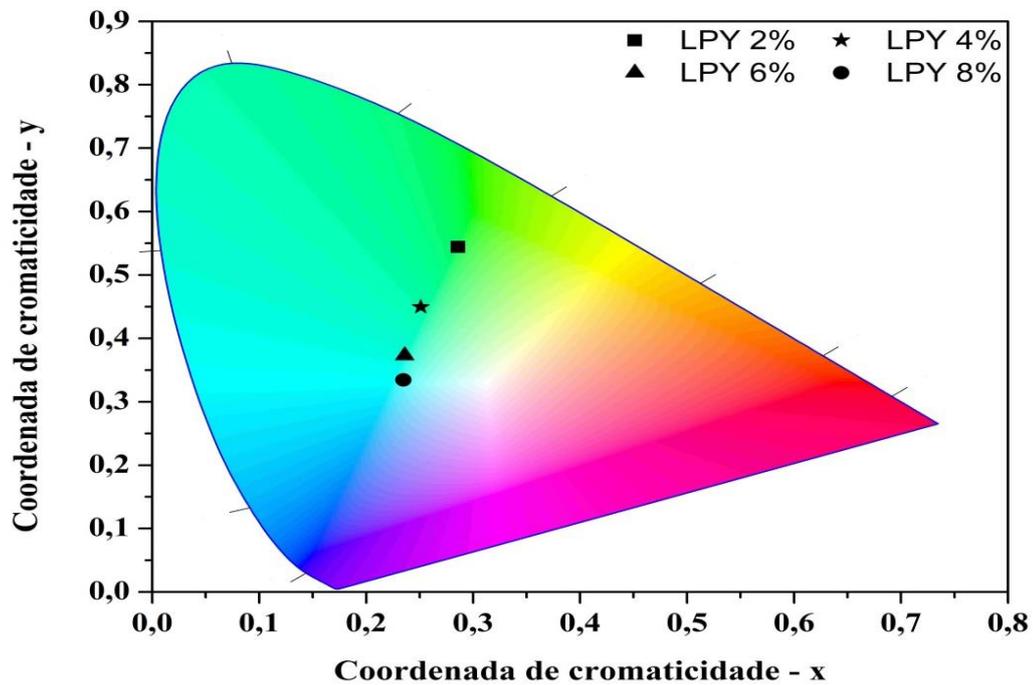
<b>Amostra</b>	<b>CIE – x</b>	<b>CIE – y</b>
LPY2%	0,286	0,544
LPY4%	0,251	0,449
LPY6%	0,236	0,373
LPY8%	0,235	0,334

Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos para as coordenadas de cromaticidade das amostras são apresentados na forma do diagrama CIE 1931 (Figura 40) onde o D65 é usado como iluminante de referência. A intenção é verificar o quão distante os materiais estariam da região do branco (triângulo de cor branca localizado dentro do diagrama).

Como observado no diagrama, os fósforos estudados apresentaram coordenadas bem distintas entre si, sendo que elas se deslocaram da região verde para a azul com o aumento da concentração do sensibilizador. Esse comportamento é o resultado das variações sofridas pelos triestímulos após a inserção de  $\text{Yb}^{3+}$ , sendo que o grande e contínuo crescimento no valor do triestímulo Z devido ao aumento de intensidade das emissões no azul é o principal responsável.

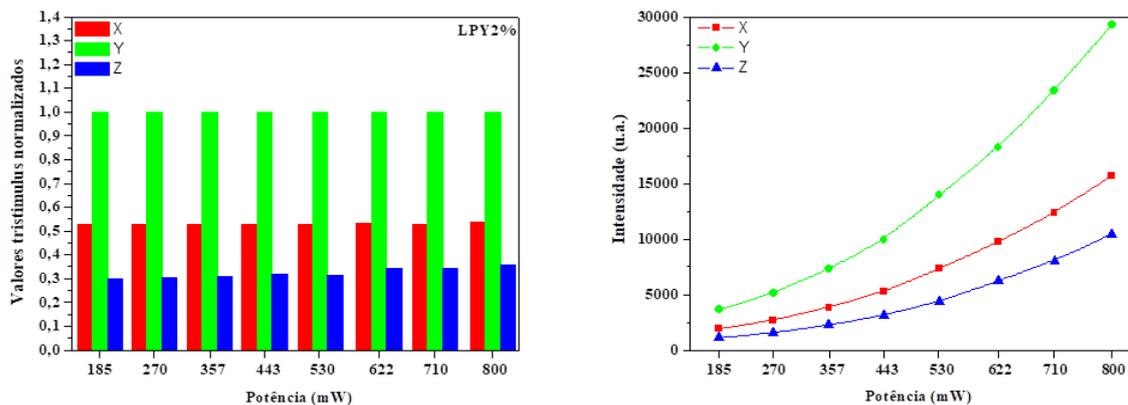
Figura 40 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para os fósforos sintetizados.

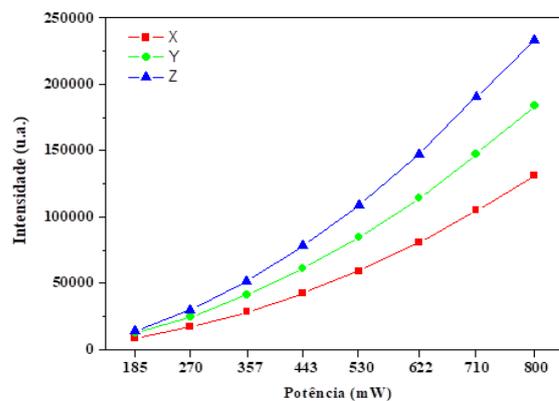
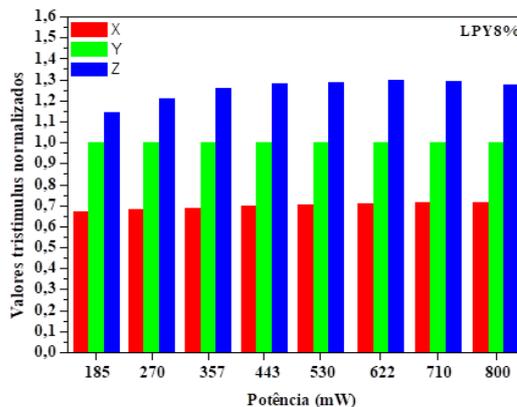
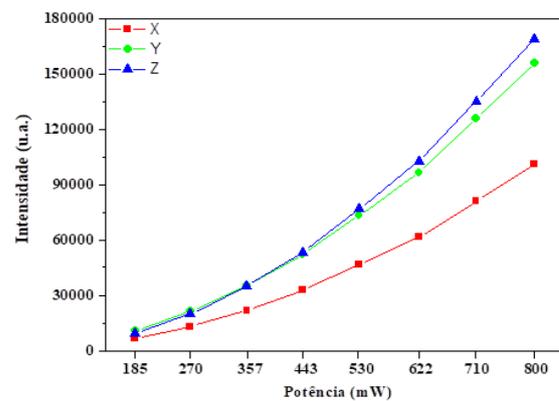
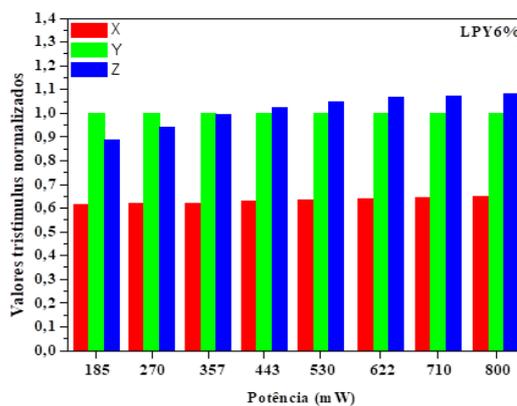
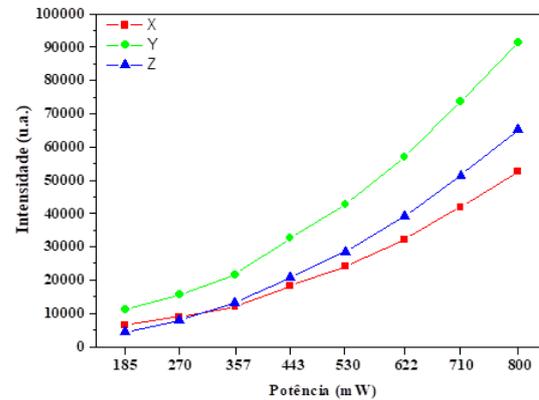
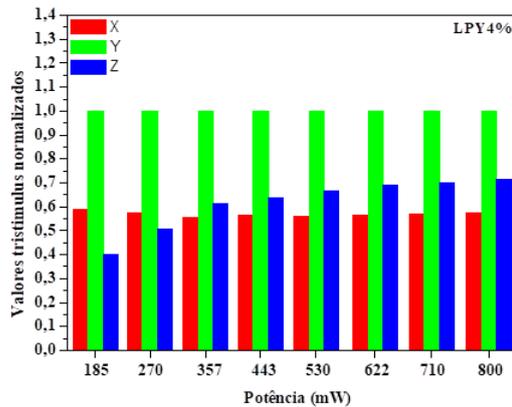


Fonte: elaborado pelo autor.

Também foi realizado um estudo do efeito da variação de potência de excitação sobre os valores triestímulos normalizados com o objetivo de observar se haveria alguma mudança na proporção dos triestímulos e assim observar se as coordenadas de cromaticidade de um dos materiais estudados se aproximaria mais do branco ideal ( $x = 0,31$  e  $y = 0,33$ ). Os valores dos triestímulos normalizados e absolutos obtidos entre 185 e 800 mW são apresentados na Figura 41.

Figura 41 – Efeito da variação da potência de excitação sobre os valores triestímulos normalizados com  $Y = 1,0000$  (a esquerda) e os valores triestímulos absolutos (a direita).





Fonte: elaborado pelo autor.

Com respeito aos valores dos triestímulus normalizados X, Y e Z observou-se que a variação de potência afeta cada material de forma diferente. Para a amostra LPY2%, nota-se que o valor do triestímulo normalizado Y é muito maior do que X e Z, sendo que mesmo com o aumento da potência não é observada uma mudança significativa na proporção entre os triestímulus normalizados. Isso é explicado ao se observar o comportamento individual de cada triestímulo separadamente (gráfico a direita), já que mesmo que o aumento dos valores absolutos de X, Y e Z ocorra de forma diferente ele é praticamente constante seguindo um

comportamento exponencial para cada triestímulo. Isso indica que os processos BET e MR que suprimem principalmente as transições no verde não estariam atuando nessa concentração de sensitizador.

No fósforo LPY4%, o triestímulo normalizado Y continua sendo o maior em toda a faixa de potência estudada, mas nota-se que o aumento da potência causou um aumento bem mais expressivo nos valores do triestímulo normalizado Z o que levou a uma mudança mais notória na proporção entre os triestímulos normalizados. Isso provavelmente ocorre devido a atuação mais efetiva dos processos BET e MR causarem a redução da intensidade do verde conforme discutido anteriormente e pelo aumento do triestímulo normalizado Z. Esse aumento fica ainda mais evidente quando se observa os valores absolutos dos triestímulos.

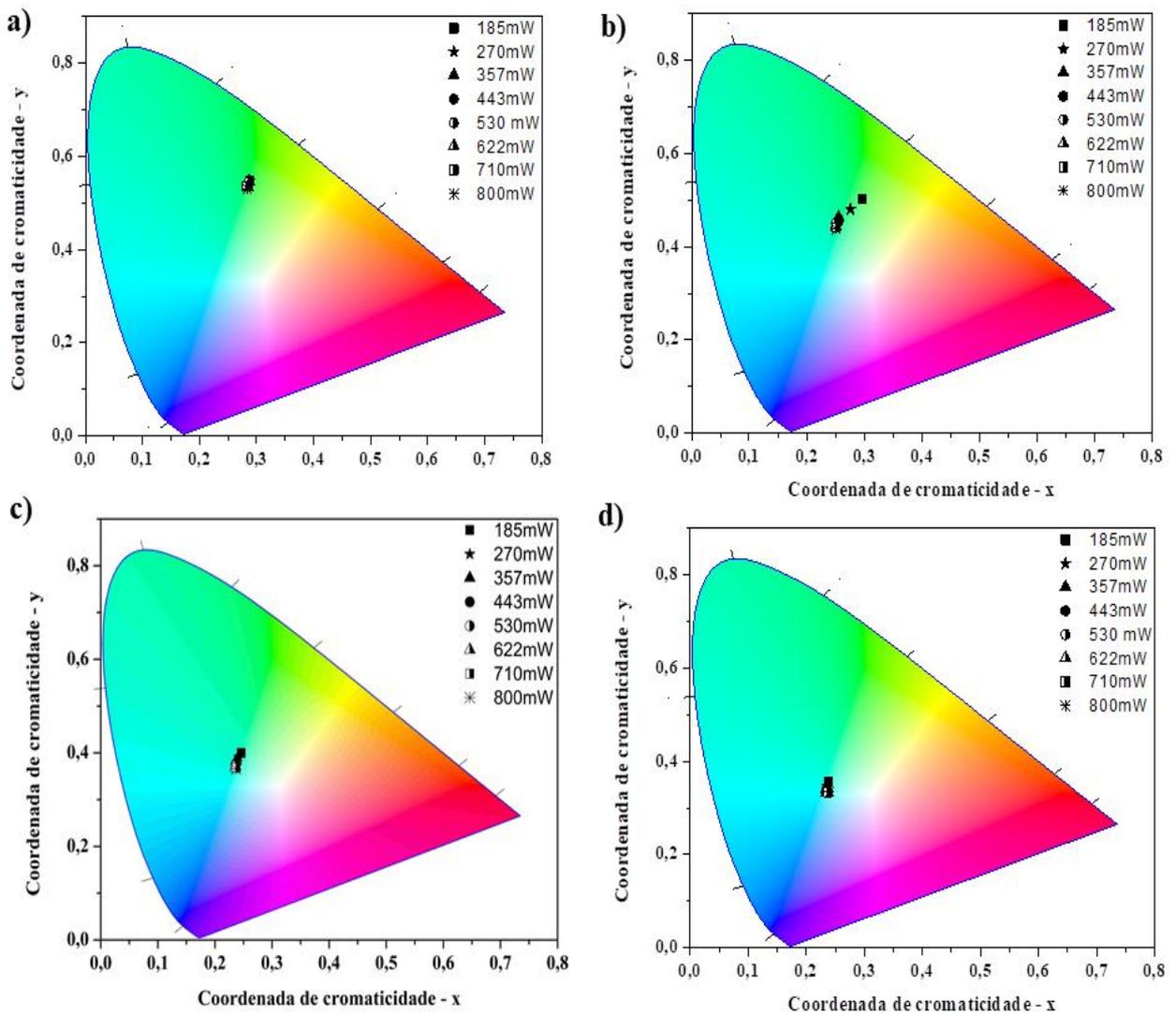
Para LPY6%, é observado que o triestímulo normalizado Y é o maior apenas até a potência de 357 mW e acima dessa potência é o triestímulo normalizado Z que passa a ser superior. Isso demonstra que os processos MR e BET que atuam no verde são bem mais efetivos neste sistema, este último processo sendo justificado pela elevada razão molar entre  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$  (60 vezes). Ainda com relação a essa amostra, Z demonstra um crescimento superior e contínuo em relação aos demais triestímulos normalizados em toda a faixa de potência estudada. Quanto ao triestímulo normalizado X, não é observado uma variação tão significativa quanto a que foi observada para Y e Z com o aumento da potência de excitação. Esses fatos explicam a clara mudança observada na proporção entre os triestímulos normalizados quando a potência de excitação aumenta.

No fósforo LPY8%, os processos BET e MR possuem forte atuação sobre o valor do triestímulo normalizado Y e por isso é observado que Z apresenta o maior valor em toda a faixa de potência. O triestímulo normalizado Z apresenta um aumento contínuo até 622 mW e após esse valor de potência ele demonstra um comportamento de queda que poderia indicar *quenching* de potência para as emissões no azul e que estaria possivelmente ligado ao efeito do MR atuando nessas emissões. Em contra partida, o triestímulo normalizado X sofre um aumento contínuo mesmo que bem menos pronunciado em toda a faixa de potência. Além disso, nota-se que o aumento da potência não causou mudanças relevantes na razão entre os triestímulos normalizados de forma similar ao que foi observado na amostra de LPY2%.

O efeito da potência sobre as coordenadas de cromaticidade pode ser observado na Figura 42. Os resultados obtidos para esses materiais são consequência das alterações sofridas pelos triestímulos normalizados causados pela variação de potência conforme discutidos anteriormente. Como já esperado pelos resultados dos triestímulos, a variação na

potência de excitação não fez com que os materiais ficassem mais próximos das coordenadas do branco ideal ( $x = 0,31$ ;  $y = 0,33$ ), pois nenhuma das amostras apresentou razão X: Y: Z próxima de 0,95047: 1,00000: 1,08883. Dentre os sistemas analisados, LPY4% foi o material que demonstrou as variações mais relevantes nos valores de CIE, sendo que estas mais pronunciadas logo após o aumento inicial da potência de excitação e passaram a ser bem menos significantes à medida que a potência aumentava.

Figura 42 – Coordenadas de cromaticidade do sistema LNO co-dopado com PrYb sob diferentes valores de potência: (a) LPY2%; (b) LPY4%; (c) LPY6% e (d) LPY8%.



Fonte: elaborado pelo autor.

Em contra partida os fósforos, LPY2% e LPY8% demonstraram pequenas variações nos valores de CIE em toda a faixa de potência estudada. Isso poderia ser justificado devido ao fato da amostra LPY2% não apresentar um processo BET ativo devido a razão Yb/Pr ainda não ser tão elevada, enquanto que para LPY8% esse processo já estaria saturado de forma que a variação realizada na potência estudada não teve efeito tão significativo sobre os valores de triestímulos.

O comportamento demonstrado pelos materiais LPY2% e LPY8% é muito interessante já que os caracterizaria como fósforos não sintonizáveis com a potência e permitiria a utilização destes materiais em tintas de segurança bem como outros dispositivos ópticos nesta área (CROSS et al., 2012; SONI; RAI, 2016; XING; YANG; LIN, 2018).

## 6 CONCLUSÃO

Pode-se observar pelos resultados obtidos neste trabalho que a síntese da matriz cerâmica de LNO dopada com Pr e Yb foi obtida com sucesso. Os resultados de difração de raios-X mostraram que existe uma grande concordância entre o perfil de difração das amostras pura e dopadas em relação ao padrão do ICSD indicando que em todas elas a fase cerâmica  $\text{LaNbO}_4$  está presente. Os resultados de refinamento confirmaram que os íons  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  entraram efetivamente na rede cristalina da matriz LNO sem a formação de fases secundárias, sendo que os valores dos parâmetros de rede apresentaram um comportamento definido com o aumento da concentração dos dopantes de acordo com a lei de Vegard.

A espectroscopia de impedância demonstrou que a inserção do Pr e Yb causou mudanças significativas nas propriedades dielétricas da matriz LNO. Essas mudanças são explicadas pela geração de defeitos que ocorrem na estrutura cristalina dos materiais para compensar a carga positiva resultante da entrada dos íons  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  e isso, por sua vez, resultou no aumento da condutividade dos materiais dopados. Os resultados obtidos indicam que os materiais estudados seriam possíveis candidatos para aplicações em célula a combustível de óxido sólido.

Com relação ao estudo de fluorescência, foi possível observar a presença de bandas na região do visível (RGB) bem como no infravermelho que são relacionadas às transições eletrônicas entre os orbitais  $4f$  do íon  $\text{Pr}^{3+}$  e que aumentaram de intensidades com o aumento da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ . A grande intensidade da emissão observada em 652 nm se refere ao fato do  $\Omega_2$  ser sensível a assimetria da rede cristalina do hospedeiro LNO de acordo a teoria de Judd-Ofelt. Quanto aos valores dos *slopes* todas as emissões no visível ficaram próximos de 2, indicando que as emissões dos sistemas Pr-Yb ocorrem com a participação de dois fótons. Com respeito ao diagrama de cromaticidade CIE 1931, os materiais deslocaram-se da região do verde para o azul com o aumento da inserção de  $\text{Yb}^{3+}$  devido ao grande aumento do triestímulo Z. Também foi analisado o comportamento das coordenadas CIE com a potência e dentre os sistemas estudados foi observado que LPY2% e LPY8% não apresentaram variações significativas no CIE o que caracterizaria estes materiais como fósforos não sintonizáveis com a potência e permitiria a utilização destes em aplicações ópticas na área de segurança.

## REFERÊNCIAS

ACHARYA, T.; CHOUDHARY, R. N. P. Dielectric and electrical characteristics of  $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$ . **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, [s.l.], v. 380, n. 31–32, p. 2437–2444, 2016.

BALAMURUGAN, C.; LEE, D. W.; SUBRAMANIA, A. Preparation and LPG-gas sensing characteristics of p-type semiconducting  $\text{LaNbO}_4$  ceramic material. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 283, p. 58–64, 2013.

BALESTRIERI, M. **Oxydes transparents conducteurs et convertisseurs de photons pour des applications photovoltaïques: les cas de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de cérium dopés aux terres rares**. [S.N.] Université de Strasbourg, 2014.

BARSOUM, M. **Fundamentals of Ceramics**. [S.L.] IOP Publishing Ltd, 2003.

BEHERA, B.; NAYAK, P.; CHOUDHARY, R. N. P. Impedance spectroscopy study of  $\text{NaBa}_2\text{V}_5\text{O}_{15}$  ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 436, n. 1–2, p. 226–232, 2007.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Lanthanide Luminescence**. [S.L.] Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. v. 7

BONANOS, N.; PISSIS, P.; MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy of Dielectrics and Electronic Conductors. In: **Characterization of Materials**. [S.L.] Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012. p. 1–14.

BUNZLI, J. G.; ELISEEVA, S. V. **Basics of Lanthanide Photophysics**. [S.L.: s.n.].

BUONO-CORE, G. E.; LI, H.; MARCINIAK, B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 99, n. C, p. 55–87, 1990.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: An introduction (8nd edition)**. [S.L.: s.n.]. v. 8

CAMARGO, A. S. S. DE. **Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$** . [S.N.] Universidade de São Paulo, 2003.

CAO, B. S. et al. Crystalline-structure-dependent green and red upconversion emissions of  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Li}^+$  codoped  $\text{TiO}_2$ . **Optics Communications**, [s.l.], v. 284, n. 13, p. 3311–3314, 2011.

CAO, Y. et al. Effect of Ce and Yb co-doping on conductivity of  $\text{LaNbO}_4$ . **Journal of the European Ceramic Society**, [s.l.], v. 34, n. 8, p. 1981–1988, 2014.

CAO, Y. et al. Enhanced electrical conductivity of Mo-doped  $\text{LaNbO}_4$ . **Journal of the European Ceramic Society**, [s.l.], v. 35, n. 6, p. 1979–1983, 2015.

CAO, Y. et al. Enhanced electrical conductivity of  $\text{LaNbO}_4$  by A-site substitution. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l], v. 41, n. 45, p. 20633–20639, dez. 2016.

CARMO, A. P. DO. **Influência de nanopartículas metálicas e semicondutoras em vidros dopados com terras-raras para aplicações fotônicas**. [S.N.] Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011.

CARRILLO, A. H. **Propriedades espectroscópicas e estruturais de vidros de óxido de metais pesados dopados com íons  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$  efeito de altas pressões e da incorporação de nanopartículas de ouro**. [S.N.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

CHEN, Q. J. et al. Efficient down- and up-conversion of  $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  co-doped transparent oxyfluoride glass ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l], v. 513, p. 139–144, fev. 2012.

CHEN, Y. et al. Improvements of dielectric properties of Cu doped  $\text{LaTiO}_{3+\delta}$ . **Progress in Natural Science: Materials International**, [s.l], v. 26, n. 2, p. 158–162, 1 abr. 2016.

CHEN, Z. et al. Upconversion nanoprobe for efficiently invitro imaging reactive oxygen species and invivo diagnosing rheumatoid arthritis. **Biomaterials**, [s.l], v. 39, p. 15–22, 2015.

CHOWDARI, B. V. R.; GOPALAKRISHNAN, R. Ac Conductivity Analysis of Glassy Silver Iodomolybdate System. **Solid State Ionics**, [s.l], v. 23, n. 3, p. 225–233, 1987.

COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. **The Journal of Chemical Physics**, [s.l], 1941.

COSTA, F. B. **Investigação espectroscópica e estudo do mecanismo de conversão descendente de energia em vidros  $\text{TeO}_2$  - $\text{WO}_3$  co-dopados com íons**. [S.N.] Universidade Estadual Paulista, 2016.

CROSS, W. M. et al. Security printing of covert quick response codes using upconverting nanoparticle inks. **Nanotechnology**, [s.l], v. 23, n. 39, p. 395201, 2012.

DA SILVA, C. M.; BUENO, L. A.; GOUVEIA-NETO, A. S.  $\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ - and  $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ -doped glass phosphors for application in warm white light-emitting diode. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s.l], v. 410, p. 151–154, 2015.

ĐAČANIN FAR, L. et al. Luminescence temperature sensing in visible and NIR spectral range using  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  doped  $\text{YNbO}_4$ . **Sensors and Actuators, A: Physical**, [s.l], v. 270, n. 2010, p. 89–96, 2018.

DASH, U. et al. Effect of  $\text{Li}^+$  ion mobility on the grain boundary conductivity of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  nanoceramics. **Journal of Advanced Ceramics**, [s.l], v. 3, n. 2, p. 98–108, 2014a.

DASH, U. et al. Electrical properties of bulk and nano  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  ceramics: A comparative study. **Journal of Advanced Ceramics**, [s.l], v. 3, n. 2, p. 89–97, 2014b.

DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. **Dielectric relaxation in glycerine** *The Journal of Chemical Physics*, [s.l], 1950.

DE CASTRO, A. J. N. et al. A study of the dielectric and electrical properties of the matrix composite  $[\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6 (\text{BCNO})_{1-x} - \text{CaTiO}_3(\text{CTO})_x]$ . **Materials Research Bulletin**, [s.l], 2019.

DE MELLO DONEGÁ, C.; MEIJERINK, A.; BLASSE, G. Non-radiative relaxation processes of the  $\text{Pr}^{3+}$  ion in solids. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s.l], v. 56, n. 5, p. 673–685, maio 1995.

DEBYE, P. Polar molecules. **Journal of the Society of Chemical Industry**, [s.l], v. 48, n. 43, p. 1036–1037, 25 out. 1929.

DI, J. et al. Growth, luminescence and energy transfer studies of  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{CaYAlO}_4$  single crystal. **Physica B: Condensed Matter**, [s.l], v. 408, n. 1, p. 1–5, 2013.

DO CARMO, F. F. et al. White light upconversion emission and color tunability in  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  tri-doped  $\text{YNbO}_4$  phosphor. **Journal of Luminescence**, [s.l], v. 204, n. August, p. 676–684, 2018.

DO NASCIMENTO, J. P. C. et al. Temperature-, power-, and concentration-dependent two and three photon upconversion in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped lanthanum: Ortho-niobate phosphors. **RSC Advances**, [s.l], v. 6, n. 72, p. 68160–68169, 2016.

DRAGOMAN, D.; DRAGOMAN, M. **Optical Characterization of Solids**. 1st. ed. Bucureste: Springer, 2001.

DUDEK, M. et al. Luminescent properties of praseodymium doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{LaAlO}_3$  nanocrystallites and polymer composites. **Journal of Rare Earths**, [s.l], v. 29, n. 12, p. 1123–1129, 2011.

DUSSAN, S. et al. Effect of electrode resistance on dielectric and transport properties of multiferroic superlattice: A Impedance spectroscopy study. **AIP Advances**, [s.l], v. 2, n. 3, p. 0–11, 2012.

DZIERZGOWSKI, K. et al. Praseodymium substituted lanthanum orthoniobate: electrical and structural properties. **Ceramics International**, [s.l], v. 44, n. 7, p. 8210–8215, 2018.

DZIERZGOWSKI, K. et al. Terbium Substituted Lanthanum Orthoniobate: Electrical and Structural Properties. **Crystals**, [s.l], v. 9, n. 2, p. 91, 11 fev. 2019.

ENGLEMANN, K. **Síntese de nanomarcadores luminescentes contendo íons terras raras para aplicação em testes de diagnóstico para doença de chagas**. [S.N.] Universidade de São Paulo, 2012.

FAÇANHA, M. X. et al. Up-conversion emission of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (BBN) phosphors. **Journal of Luminescence**, [s.l], v. 183, p. 102–107, 2017.

FAÇANHA, M. X. et al. A novel white-light emitting BaBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: Li<sup>+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> upconversion phosphor. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 204, p. 539–547, dez. 2018.

FILHO, J. M. DA S. **Estudo das propriedades dielétricas e elétricas das matrizes Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> para aplicações em componentes de rádio frequência e micro-ondas**. [S.N.] Universidade Federal do Ceará, 2017.

FILHO, J. M. S. et al. Impedance Spectroscopy Analysis of Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Ceramics with Different Additions of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for Microwave and Radio Frequency Applications. **Journal of Electronic Materials**, [s.l.], v. 46, n. 7, p. 4344–4352, 2017.

FLIZIKOWSKI, G. A. S. et al. Upconversion luminescence and hypersensitive transitions of Pr<sup>3+</sup>-doped calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 202, p. 27–31, 1 out. 2018.

GAO, D. et al. Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> codoped β-NaYF<sub>4</sub> microrods: Synthesis and tuning of multicolor upconversion. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 554, p. 395–399, 2013.

GAO, G. et al. Up-Conversion Fluorescent Labels for Plastic Recycling: A Review. **Advanced Sustainable Systems**, [s.l.], v. 1, n. 5, p. 1600033, maio 2017.

GONG, X. et al. Synthesis and spectral property of Pr<sup>3+</sup>-doped tungstate deep red phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 492, n. 1–2, p. 667–670, 2009.

GROSSI, M.; RICCÒ, B. Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review. **Journal of Sensors and Sensor Systems**, [s.l.], v. 6, n. 2, p. 303–325, 28 ago. 2017.

HAASE, M.; SCHÄFER, H. Upconverting nanoparticles. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s.l.], v. 50, n. 26, p. 5808–5829, 2011.

HAKIMOVA, L. et al. Effect of isovalent substitution of La<sup>3+</sup> in Ca-doped LaNbO<sub>4</sub> on the thermal and electrical properties. **Ceramics International**, [s.l.], v. 45, n. 1, p. 209–215, 2019.

HANNINEN, P.; HÄRMÄ, H. **Lanthanide Luminescence, Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. [S.L.: s.n.]. v. 7

HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. **Polymer**, [s.l.], v. 8, n. C, p. 161–210, 1967.

HENDEKOVIĆ, J. Multi-configurational complex molecular orbital method. **Chemical Physics**, [s.l.], v. 41, n. 1–2, p. 67–80, 1 ago. 1979.

HÖLSÄ, J. et al. White up-conversion luminescence of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Pr<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>. **Optical Materials**, [s.l.], v. 36, n. 10, p. 1627–1630, 2014.

- HUANG, H. et al. Luminescence, energy transfer, and up-conversion mechanisms of  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  co-doped  $\text{LaNbO}_4$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 702, p. 209–215, 2017a.
- HUANG, H. et al. Enhanced Anti-Stokes luminescence in  $\text{LaNbO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ) with abundant color. **RSC Adv.**, [s.l.], v. 7, n. 27, p. 16777–16786, 2017b.
- HUANG, J. et al. Promising red phosphors  $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$  for LED solid-state lighting application. **Journal of Rare Earths**, [s.l.], v. 28, n. 3, p. 356–360, 2010.
- HUANG, J. et al. High efficiency white luminescence in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  tri-doped oxyfluoride glass ceramic microsphere pumped by 976 nm laser. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 157, p. 215–219, 2015a.
- HUANG, Y. et al. The down-conversion and up-conversion photoluminescence properties of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  ceramics. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 118, n. 4, p. 044101, 28 jul. 2015b.
- JAY K. BHATTARAI, VASILII MIKHAYLOV, DHARMENDRA NEUPANE, BISHAL NEPAL, A. V. D. AND K. J. S. **Electrochemical Impedance Spectroscopy: Methods, Analysis and Research**. [S.L. Nova Science Publishers, Inc. All, 2017.
- JONSCHER, A. K. **Dielectric relaxation in solids**. [S.L.] Chelsea Dielectrics Press Ltd, 1983.
- JOUBERT, M.-F. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. **Optical Materials**, v. 11, n. 2, p. 181–203, 1999.
- JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Phys. Rev.**, [s.l.], v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.
- KAO, K. C. **Dielectric Phenomena in Solids With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes**. [S.L.] Elsevier, 2004.
- KIM, D.-W. et al. Microwave Dielectric Properties of Rare-Earth Ortho-Niobates with Ferroelasticity. **Journal of the American Ceramic Society**, [s.l.], v. 89, n. 12, p. 3861–3864, dez. 2006.
- KIM, J. et al. Effect of Ca doping on the electrical conductivity of the high temperature proton conductor  $\text{LaNbO}_4$ . **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 7, p. 1–9, 2012.
- KODAIRA, C. A. **Síntese e Espectroscopia de Sistema envolvendo Tungstato e íons Terras Raras**. [S.N.] Universidade de São Paulo, 2003.
- KRISHNAN, R. Synthesis and Luminescence Properties of Rare-Earth Doped Molybdate Micro / Nanostructures for Display Applications. [S.N.] B.S.Abdur Rahman University, 2015.
- KUMARI, A. et al. Photoluminescence study in  $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+:\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  nanophosphors for near white light emitting diode and security ink applications. **Methods and Applications in Fluorescence**, [s.l.], v. 6, n. 1, 2018.

- LI, J. et al. Up-conversion photoluminescence emissions of  $\text{CaMoO}_4: \text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  powder. **Journal of Rare Earths**, [s.l], v. 35, n. 7, p. 645–651, jul. 2017.
- LI, K. et al. Host-sensitized luminescence in  $\text{LaNbO}_4: \text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+} / \text{Tb}^{3+} / \text{Dy}^{3+}$ ) with different emission colors. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [s.l], v. 17, n. 6, p. 4283–4292, 2015.
- LI, L. et al. Green up-conversion luminescence in  $\text{Yb}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$  co-doped  $\text{BaRE}_2\text{ZnO}_5$  ( $\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}$ ). **Journal of Rare Earths**, [s.l], v. 31, n. 12, p. 1137–1140, 2013.
- LI, X.; CHEN, F.; WANG, Y. Colossal dielectric constant and interfacial charge polarization in a polymer-derived amorphous silicon carbonitride. **Ceramics International**, [s.l], v. 43, n. 15, p. 11623–11626, 15 out. 2017.
- LIAO, J. et al. Effect of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration on tunable upconversion luminescence and optically temperature sensing behavior in  $\text{Gd}_2\text{TiO}_5: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  phosphors. **Optical Materials**, [s.l], v. 75, p. 841–849, jan. 2018.
- LILY et al. Impedance spectroscopy of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  lead-free ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l], v. 453, n. 1–2, p. 325–331, 3 abr. 2008.
- LIN, Y. et al. Enhanced electrochemical performances of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  by surface modification with superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . **Journal of Power Sources**, [s.l], v. 259, p. 188–194, ago. 2014.
- LIU, C. et al. Excitation wavelength dependent luminescence of  $\text{LuNbO}_4: \text{Pr}^{3+}$ -Influences of intervalence charge transfer and host sensitization. **Journal of Physical Chemistry C**, [s.l], v. 120, n. 45, p. 26044–26053, 2016.
- LIU, X.; YAN, C.-H.; CAPOBIANCO, J. A. **Photon upconversion nanomaterials**. [S.L.: s.n.]. v. 44
- LÜ, Y. et al. Synthesis and Luminescent Properties of  $\text{GdNbO}_4: \text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Tm}, \text{Dy}$ ) Nanocrystalline Phosphors via the Sol–Gel Process. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s.l], v. 117, n. 42, p. 21972–21980, 2013.
- LV, Z. et al. Efficient upconversion photoluminescence in transparent  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $0.75\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.25\text{PbTiO}_3$  ferroelectric ceramics. **Ceramics International**, [s.l], v. 45, n. 8, p. 10924–10929, jun. 2019.
- MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. Second ed. [S.L.] John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- MAGRASÓ, A. et al. Development of proton conducting SOFCs based on  $\text{LaNbO}_4$  electrolyte - Status in norway. **Fuel Cells**, [s.l], v. 11, n. 1, p. 17–25, 2011.
- MAN, S. Q. et al. Energy transfer in  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped tellurite glasses. **Optical Materials**, [s.l], v. 30, n. 2, p. 334–337, 2007.

MAO, X. et al. Up-conversion fluorescence characteristics and mechanism of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  thin films. **Vacuum**, [s.l], v. 102, p. 38–42, abr. 2014.

MARTINS, V. C. **Alta estabilidade térmica da matriz  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  com adições de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas regiões de radiofrequência e micro-ondas**. [S.N.] Universidade Federal do Ceará, 2018.

MATHER, G. C.; FISHER, C. A. J.; ISLAM, M. S. Defects, Dopants, and Protons in  $\text{LaNbO}_4$ . **Chemistry of Materials**, [s.l], v. 22, n. 21, p. 5912–5917, 9 nov. 2010.

MCQUARRIE, D. A. et al. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. [S.L.: s.n.] University Science Books, 1997.

MELO, B. M. G. et al. **Electrical Measurements: Introduction, Concepts and Applications**. [S.L.] Nova Science Publishers, Incorporated, 2018.

MING, C.; SONG, F.; YAN, L. Spectroscopic study and green upconversion of  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  crystal. **Optics Communications**, [s.l], v. 286, n. 1, p. 217–220, jan. 2013.

MIRUSZEWSKI, T. et al. Synthesis, microstructure and electrical properties of nanocrystalline calcium doped lanthanum orthoniobate. **Journal of Solid State Chemistry**, [s.l], v. 270, p. 601–607, 1 fev. 2019.

MOKKELBOST, T. et al. Thermal and mechanical properties of  $\text{LaNbO}_4$ -based ceramics. **Ceramics International**, [s.l], v. 35, n. 7, p. 2877–2883, 2009.

MORAIS, J. E. V. DE. **ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DA MATRIZ  $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$** . [S.N.] Universidade Federal do Ceará, 2018.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. Electroceramics. [S.L.] **Wiley**, p. 339–409, 2003.

NACCACHE, R. et al. Cross-relaxation and upconversion processes in  $\text{Pr}^{3+}$  singly doped and  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped nanocrystalline  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ : The sensitizer/activator relationship. **Journal of Physical Chemistry C**, [s.l], v. 112, n. 20, p. 7750–7756, 2008.

NARESH, V.; HAM, B. S. Influence of multiphonon and cross relaxations on  $^3\text{P}_0$  and  $^1\text{D}_2$  emission levels of  $\text{Pr}^{3+}$  doped borosilicate glasses for broad band signal amplification. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l], v. 664, n. 2016, p. 321–330, abr. 2016.

NAVEED, M. et al. Conduction mechanism and impedance spectroscopy of  $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_x/\text{CuTi-1223}$  nanoparticles-superconductor composites. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l], v. 712, p. 696–703, jul. 2017.

OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare- Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, [s.l], v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.

OGUGUA, S. N.; SWART, H. C.; NTWAEABORWA, O. M. The dynamics of the photoluminescence of  $\text{Pr}^{3+}$  in mixed lanthanum yttrium oxyorthosilicate hosts. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s.l], v. 250, p. 285–299, 2017.

OLIVEIRA, R. G. M. DE. **Estudo das propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica BiVO<sub>4</sub> e os efeitos da adição de TiO<sub>2</sub> e CaTiO<sub>3</sub> para aplicações em engenharia de micro-ondas.** [S.N.] Universidade Federal do Ceará, 2019.

OLIVEIRA, R. G. M. et al. Identification of giant dielectric permittivity in the BiVO<sub>4</sub>. **Materials Letters**, [s.l], v. 205, p. 67–69, out. 2017.

OLIVEIRA, R. G. M. et al. Structural and dielectric behaviour analysis of TiO<sub>2</sub> addition on the ceramic matrix BiVO<sub>4</sub>. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s.l], n. 0123456789, 2018.

PADMASREE, K.; KANCHAN, D.; KULKARNI, A. Impedance and Modulus studies of the solid electrolyte system 20CdI<sub>2</sub>–80[xAg<sub>2</sub>O–y(0.7V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–0.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)], where 1≤x/y≤3. **Solid State Ionics**, [s.l], v. 177, n. 5–6, p. 475–482, 2006.

PAIVA, D. V. M. et al. Dielectric investigation of the Sr<sub>3</sub>WO<sub>6</sub> double perovskite at RF/microwave frequencies. **RSC Adv.**, [s.l], v. 6, n. 48, p. 42502–42509, 2016.

PAIVA, D. V. M. **Dielectric and photoluminescent investigation of Sr<sub>3</sub>MO<sub>6</sub> (M = W or Mo) double perovskite electroceramic.** [S.N.] Universidade Federal do Ceará, 2018.

PAJKOSSY, T.; JURCZAKOWSKI, R. Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies. **Current Opinion in Electrochemistry**, [s.l], v. 1, n. 1, p. 53–58, fev. 2017.

PANDEY, A.; RAI, V. K. Pr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor for display devices. **Materials Research Bulletin**, [s.l], v. 57, p. 156–161, 2014.

PEACOCK, R. D. The intensities of lanthanide f ↔ f transitions. **Structure and Bonding**, [s.l], v. 22, p. 83–122, 1975.

PISKUŁA, Z. et al. Luminescence properties of calcium tungstate activated by lanthanide(III) ions. **Journal of Rare Earths**, [s.l], v. 32, n. 3, p. 221–225, 2014.

POKHREL, M.; GANGADHARAN, A. K.; SARDAR, D. K. High upconversion quantum yield at low pump threshold in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S phosphor. **Materials Letters**, [s.l], v. 99, p. 86–89, 2013.

PUROHIT, V.; PADHEE, R.; CHOUDHARY, R. N. P. Dielectric and impedance spectroscopy of Bi(Ca<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> ceramic. **Ceramics International**, [s.l], v. 44, n. 4, p. 3993–3999, mar. 2018.

QUAN, B. et al. Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: Review and perspective. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l], v. 728, p. 1065–1075, dez. 2017.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering.** [S.L: s.n.].

RAJ, S. Vegard 's law : a fundamental relation. **International Journal of Materials Research**, [s.l], v. 98, p. 776–779, 2007.

RAYSSI, C. et al. Colossal dielectric constant and non-debye type relaxor in  $\text{Ca}_{0.85}\text{Er}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_{4x/3}\text{O}_3$  ( $x=0.15$  and  $0.2$ ) ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l], v. 759, p. 93–99, 2018.

RONDA, C. R. **Luminescence from theory to applications**. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2008.

ŠAKIRZANOVAS, S. **Novel  $\text{Sm}^{2+}/\text{3+}$  phosphors as luminescence converter for near UV radiation**. [S.N.] Vilnius Universidade, 2011.

SALES, A. J. M. **ESTUDO DE ANTENAS DIELÉTRICAS BASEADAS NA MATRIZ DO COMPÓSITO  $(\text{BiNbO}_4)_x-(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$  PARA APLICAÇÕES EM COMUNICAÇÕES**. [S.N.] Universidade Federal do Ceará - UFC, 2016.

SANTOS, A. C. DE MELLO. **Mecanismo de emissão luminescente nos cintiladores de  $\text{BaY}_2\text{F}_8$  dopado com terras raras**. [S.N.] Universidade Federal de Sergipe, 2013.

SANTOS, E. G. DOS. **Desenvolvimento de nanomarcadores para serem utilizados na marcação de hemoglobina S (anemia falciforme)**. [S.N.] Universidade de São Paulo, 2009.

SARIN, P. et al. High-Temperature Properties and Ferroelastic Phase Transitions in Rare-Earth Niobates ( $\text{LnNbO}_4$ ). **Journal of the American Ceramic Society**, [s.l], v. 97, n. 10, p. 3307–3319, 2014.

SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. [S.L.] Elsevier Science, 2008.

SEITZ, F.; TURNBULL, D. **Solid state physics : advances in research and applications. Volume 3**. [S.L.] Academic Press, 1956.

SHLYAKHTINA, A. V. et al. Effect of  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  ratio on the oxygen ion transport and thermomechanical properties of the pyrochlore and fluorite phases in the  $\text{ZrO}_2 - \text{Pr}_2\text{O}_3$  system. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l], v. 41, n. 23, p. 9982–9992, 2016.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. [S.L.] Bookman, 2003.

SILVA, J. R.; BUENO, L. A.; GOUVEIA-NETO, A. S. Multicolor frequency upconversion luminescence in  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorogermanate glass excited at 980 nm. **Journal of Luminescence**, [s.l], v. 154, p. 531–534, 2014.

SILVA, Q. P. S. **Influência da temperatura nas propriedades luminescentes de pós de  $\text{SrF}_2$  dopados com  $\text{Er}^{3+}$  preparados via síntese por combustão**. [S.N.] Universidade Federal do Vale do São Francisco, 2014.

SINGH, P. et al. Photoluminescence, upconversion and quantum-cutting emission in Tm/Tb/Pr and Yb co-doped oxide phosphor: A comparative study. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l], v. 681, p. 477–485, 2016.

SIQUEIRA, K. P. F. **Processamento e investigação das propriedades estruturais e ópticas de eletrocerâmicas contendo terras raras.** [s.l.] Universidade Federal de Ouro Preto, 2013.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid State Chemistry: An Introduction.** 4<sup>a</sup> ed. [S.L.] CRC Press, 2012.

SONG, S. A. et al. Upconversion in Nd-Tm-Yb triply doped oxyfluoride glass-ceramics containing CaF<sub>2</sub> nanocrystals. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 152, p. 75–78, 2014.

SONI, A. K.; RAI, V. K. SrMoO<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> upconverting phosphor for photonic and forensic applications. **Solid State Sciences**, [s.l.], v. 58, p. 129–137, ago. 2016.

SUN, L.-D. et al. Upconversion of Rare Earth Nanomaterials. **Annual Review of Physical Chemistry**, [s.l.], v. 66, n. 1, p. 619–642, 2015a.

SUN, P. et al. Enhanced upconversion luminescence induced by structural evolution of lanthanum niobate phosphor. **Ceramics International**, [s.l.], v. 41, n. 2, p. 3009–3016, mar. 2015b.

SURESH KUMAR, J. et al. Fluorescence characteristics of Dy<sup>3+</sup> ions in calcium fluoroborate glasses. **Journal of Luminescence**, [s.l.], v. 130, n. 10, p. 1916–1923, out. 2010.

TERUYA, M. Y. **Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e mistura de etanol/água.** [S.N.] Universidade Estadual Paulista, 2008.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, [s.l.], v. 21, n. 01, p. 67–70, 1 mar. 2006.

TRIPATHI, G.; RAI, V. K.; RAI, S. B. Upconversion and temperature sensing behavior of Er<sup>3+</sup> doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-BaO-PbO tertiary glass. **Optical Materials**, [s.l.], v. 30, n. 2, p. 201–206, 1 out. 2007.

VADIM F. LVOVICHWILEY, A. J. **Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena.** [S.L.] John Wiley & Sons, Inc., 2012.

VAN DIJK, J. M. F.; SCHUURMANS, M. F. H. On the nonradiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for 4f-4f transitions in rare-earth ions. **The Journal of Chemical Physics**, [s.l.], v. 78, n. 9, p. 5317–5323, 1983.

VASUNDHARA, K.; ACHARY, S. N.; TYAGI, A. K. Structure, thermal and electrical properties of calcium doped pyrochlore type praseodymium zirconate. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 40, n. 11, p. 4252–4262, 2015.

VERMA, A.; SHARMA, S. K. Down-conversion from Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped CaMoO<sub>4</sub> phosphor: A spectral conversion to improve solar cell efficiency. **Ceramics International**, [s.l.], v. 43, n. 12, p. 8879–8885, 2017.

WANG, R. et al. Structure and luminescent property of Er<sup>3+</sup>-doped germanate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s.l.], v. 383, p. 200–204, 2014.

- WANG, R. et al. Upconversion mechanisms of  $\text{Er}^{3+}:\text{NaYF}_4$  and thermal effects induced by incident photon on the green luminescence. **Journal of Luminescence**, [s.l], v. 175, p. 35–43, jul. 2016.
- WEBB, A. G. Dielectric materials in magnetic resonance. **Concepts in Magnetic Resonance Part A**, [s.l], v. 38A, n. 4, p. 148–184, jul. 2011.
- XING, L.; YANG, W.; LIN, J. Impact of crystal defect on upconverted white-light emission in lanthanide-doped  $\text{LiNbO}_3$  single crystal. **Optical Materials**, [s.l], v. 84, n. May, p. 215–220, 2018.
- YOSHIDA, S. et al. EXAFS Study of Yb species encapsulated in potassium Y-type zeolite. **Solid State Communications**, [s.l], v. 114, n. 5, p. 255–259, 2002.
- YUAN, X.-Z. et al. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells**. London: Springer London, 2010.
- ZENG, L. et al. 808 nm-excited upconversion nanoprobe with low heating effect for targeted magnetic resonance imaging and high-efficacy photodynamic therapy in HER2-overexpressed breast cancer. **Biomaterials**, [s.l], v. 103, p. 116–127, 2016.
- ZHANG, J. et al. Compositional dependency of upconversion luminescence of  $\text{Nd}^{3+}$  doped Ge-Ga-S-CsBr chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s.l], v. 406, p. 27–30, 2014.
- ZHANG, J.; HUA, Z.; ZHANG, F. Warm white-light generation in  $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7:\text{Sr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ln}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}^{2+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{and Tm}^{3+}$ ) under near-ultraviolet and near-infrared excitation. **Ceramics International**, [s.l], v. 41, n. 8, p. 9910–9915, 2015.
- ZHANG, M. et al. Superconductivity in Perovskite  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{Bi}_{0.20}\text{Pb}_{0.80})\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ). **Inorganic Chemistry**, [s.l], v. 57, n. 3, p. 1269–1276, 2018.
- ZHOU, B. et al. Judd-Ofelt analysis, frequency upconversion, and infrared photoluminescence of  $\text{Ho}^{3+}$ -doped and  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped lead bismuth gallate oxide glasses. **Journal of Applied Physics**, [s.l], v. 106, n. 10, 2009.
- ZHOU, J. et al. Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications. **Chemical Reviews**, [s.l], v. 115, n. 1, p. 395–465, 14 jan. 2015.

## APÊNDICE A – PROPOSTAS FUTURAS

- Analisar se os fósforos sintetizados apresentam aplicações como sensor de temperatura;
- Realizar novas substituições no LNO usando diferentes concentrações de  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  para obter um material com CIE mais próximo do branco ideal;
- Realizar estudo down-conversion para saber se os materiais co-dopados poderiam ter aplicações em células solares;
- Checar se os materiais apresentariam valor do coeficiente de temperatura da capacitância próximo de zero o que permitiria a aplicação em dispositivos de RF;

## APÊNDICE B – PUBLICAÇÕES

### Trabalhos decorrentes da Tese

#### *Trabalhos em congressos*

- 1. Estudos das propriedades dielétricas da matriz cerâmica  $\text{LaNbO}_4$  na região de radiofrequência.** J. P. C., Nascimento; W. V. S., Reis; S. J. T., Vasconcelos; J. C., Sales; A. S. B., Sombra. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, Foz do Iguaçu, Brasil, 2018.
- 2. Synthesis and down-conversion luminescence of  $\text{LaNbO}_4:\text{Pr}^{3+}$  phosphor.** Nascimento, J. P. C., Carmo, F. F., Façanha, M. X., Vasconcelos, S. J. T., Sales, J. C., Sombra, A. S. B. 7<sup>th</sup> International Congress on Ceramics – ICC7, Foz do Iguaçu, Brazil, June 17-21, 2018.

### Outros trabalhos

#### *Artigos publicados*

- 1. Up-conversion emission of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (BBN) phosphors.** M. X. Façanha, J. P. C. do Nascimento, M. A. S. Silva, M. C. C. Filho, A. N. L. Marques, A. G. Pinheiro, A. S. B. Sombra. Journal of Luminescence 183 (2017) 102-107.
- 2. A novel white-light emitting  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Li}^+/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  upconversion phosphor.** Marcello X. Façanha, Felipe F. do Carmo, João P. C. do Nascimento, Tasso O. Sales, Wesley Q. Santos, Artur S. Gouveia-Neto, Carlos J. da Silva, Antonio S. B. Sombra. Journal of Luminescence 204 (2018) 539-547.
- 3. White light upconversion emission and color tunability in  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  tri-doped  $\text{YNbO}_4$  phosphor.** Felipe F. do Carmo, João P. C. do Nascimento, Marcello X. Façanha, T. O. Sales, W. Q. Santos, Artur S. Gouveia-Neto, Carlos Jacinto, Antonio S. B. Sombra. Journal of Luminescence 204 (2018) 676-684.

**4. Temperature-, power-, and concentration-dependent two and three photon upconversion in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped lanthanum ortho-niobate phosphors.** J. P. C. do Nascimento, A. J. M. Sales, D. G. Sousa, M. A. S. da Silva, S. G. C. Moreira, K. Pavani, M. J. Soares, M. P. F. Graça, J. Suresh Kumar and A. S. B. Sombra. RSC Advanced 6 (2016) 68160 – 68169.

*Capítulo de livro*

SALES, A. J. M. ; OLIVEIRA, R. G. M. ; RODRIGUES, H. O. ; **NASCIMENTO, J. P. C.** ; SOMBRA, A. S. B. The use of cylindrical DRA for electrical analysis. Electrical Measurements: Introduction, Concepts and Applications. New York: Nova Science Publishers, 2018, p. 1-331.