

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

JEFFERSON FERREIRA DA SILVA

**Fotoluminescência de nanomateriais versus temperatura:
sintonização de cor e nanotermometria óptica**

Maceió
2019

JEFFERSON FERREIRA DA SILVA

**Fotoluminescência de nanomateriais versus temperatura:
sintonização de cor e nanotermometria óptica**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de Alagoas,
como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva

Maceió
2019

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

S586f Silva, Jefferson Ferreira da.

Fotoluminescência de nanomateriais versus temperatura : sintonização de cor e nanotermometria óptica / Jefferson Ferreira da Silva. – 2019.

116. : il. color.

Orientador: Carlos Jacinto da Silva.

Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 100-114.

Apêndice: f. 116.

1. Nanopartículas. 2. Terras-raras. 3. Quantum dots ultrapequenos. 4. Fotoluminescência. 5. Janela biológica. I. Título.

CDU: 536.51



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

***“Fotoluminescência de nanomateriais versus temperatura:
sintonização de cor e nanotermometria óptica”***

por

Jefferson Ferreira da Silva

A Banca Examinadora composta pelos Carlos Jacinto da Silva (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Ueslen Rocha Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Maria Tereza de Araujo, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Emerson de Lima, do Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas, e Andressa Novatski, Universidade Estadual de Ponta Grossa consideram o candidato **aprovado com grau “B”**.

Maceió, 14 de maio de 2019

Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva

Prof. Dr. Ueslen Rocha Silva

Profa. Dra. Maria Tereza de Araujo

Prof. Dr. Emerson de Lima

Profa. Dra. Andressa Novatski

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Nádja e José Benedito e minha irmã, Juliana Ferreira. Fica aqui minha eterna gratidão por ter vocês como minha base. Vocês sempre estiveram presentes em qualquer situação na minha vida (boas ou ruins), mas, quero frisar que a superação de muitos momentos difíceis durante esta jornada teve a participação efetiva de vocês. Sintam-se orgulhosos, pois esse trabalho também é mérito de vocês.

Ao meu cunhado, José Brito, pela presença e força que sempre me deu ao longo desses anos, você é um irmão que eu nunca tive.

Ao meu amigão de todas as horas, Felipe Bispo. Minha gratidão a você é gigantesca. E claro, o guerreiro de caatinga agradece a existência de um ambiente onde um ser humano comum não consegue sobreviver, pois só os perseverantes e fortes de espírito conseguem lutar.

Ao Gonzales Firmino por ser esse amigo presente. Me aconselhou bastante em diversas situações pessoais durante este período acadêmico. Sei que cada um seguirá um caminho diferente, mas, uma amizade verdadeira independe da trajetória tomada.

À Nálen Avelino, pelo carinho, conversas e trocas de experiências. Sua presença incentivando e dando forças impulsionou ainda mais a conclusão da tese.

Aos meus demais familiares, obrigado pelo carinho.

Ao professor Dr. Francisco Anacleto Barros Fidelis de Moura, pela amizade construída e aconselhamentos durante a jornada pelo IF-UFAL.

Ao professor Dr. Carlos Jacinto da Silva, meu orientador. Sou grato pela orientação e toda a estrutura de pesquisa disponibilizada durante esses anos; sua parcela em minha formação é gigantesca.

Ao Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva por ser um grande parceiro deste trabalho, realizando grandes contribuições, e participando diretamente de muitos trabalhos aqui desenvolvidos. Obrigado pelas ricas discussões e ensinamentos; você é um grande mestre que não mede esforços em transmitir conhecimento.

Ao Prof. Dr Uéslen Rocha Silva pelas ricas contribuições na reta final deste trabalho.

Aos demais professores do IF-UFAL, em especial ao Prof. Dr. Eduardo Fonseca e a Profa. Dra. Maria Tereza de Araújo por terem aceitado o convite de participação da banca de qualificação

do doutorado e pelas ricas contribuições, dando os últimos direcionamentos para a conclusão desta tese.

Ao Victor Xavier Brito, secretário da Pós-Graduação do IF-UFAL. Você é um exemplo de servidor público competente.

Aos colegas do IF e de laboratório, em especial aos parceiros: Alexandro, Juarez, Leandro, Leonade e Tasso, pela parceria que construímos durante estes anos.

À CAPES pelo apoio financeiro e demais agentes de fomento à pesquisa, principalmente ao FINEP e a FAPEAL.

Enfim, a todos aqueles que diretamente ou indiretamente ajudaram para que esse trabalho fosse realizado, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Thermal quenching (TQ), que significa perda de luminescência com o aumento da temperatura, limita imensamente a eficiência luminescente de materiais ópticos em altas temperaturas, tais como fósforos luminescentes e sondas luminescentes. TQ é comumente causado pelo aumento da atividade de fônons que potencializam os caminhos de relaxações não-radiativas. Em nosso trabalho, investigamos os efeitos da temperatura na fotoluminescência de nanocristais (NCs) de Niobato de Sódio (NaNbO_3) e Fluoreto de Cálcio (CaF_2) dopados com íons terras-raras e de NCs semicondutores (quantum dots - QDs) ultrapequenos de $\text{CdSe/CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{CdS}$. Os NCs de NaNbO_3 foram tri-dopados, co-dopados e dopados respectivamente com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e Tm^{3+} . Os NCs de CaF_2 foram co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ em várias concentrações. Os espectros de emissão foram obtidos com excitação anti-Stokes, ou seja, com assistência de fônons. As amostras de $\text{NaNbO}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ apresentaram emissões no visível sintonizáveis com a temperatura, sendo, portanto, capazes de operarem como nanotermômetros luminescentes (NTLs) na faixa de temperatura estudada. Quando esses NCs são co-dopados com Yb^{3+} e Tm^{3+} ($\text{NaNbO}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$), eles demonstraram ser potenciais NTLs operando com alta sensibilidade térmica dentro das janelas biológicas. Em relação aos NCs de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, foi explorada a banda de emissão da transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} em função da temperatura. Esta aumenta fortemente com a elevação da temperatura sob excitação em 1064 nm, a mesma utilizada na amostra NaNbO_3 . Tal sistema foi explorado como NTL e apresentou sensibilidade térmica relativa muito alta. Uma observação importante é que sob excitação anti-Stokes (1064 nm), as emissões observadas tendem a crescer com a temperatura potencializando assim sua detecção e, portanto, um NTL melhor e imagens térmicas de alta-resolução. A amostra de QD apresentou uma emissão muito forte na região do visível quando excitada em 376 nm, assim como sob excitação sintonizável (de 740 a 980 nm) de um laser de 140 femtosegundos operando com 80 MHz. A emissão gerada pelos QDs é muito sensível a variações de temperatura, conferindo aos mesmo a capacidade de atuarem como nanosondas fluorescentes termométricas de altíssima sensibilidade. Por outro lado, uma sensibilidade térmica relativa tão alta quanto $7\%^\circ\text{C}^{-1}$ foi obtida, sendo a mais intensa, ou uma das maiores já observadas.

Palavras-chave: Nanocristais; Terras-Raras; *Quantum Dots* ultrapequenos; fotoluminescência; Nanopartículas luminescentes; Janelas biológicas.

ABSTRACT

Thermal quenching (TQ), which means loss of luminescence with increasing temperature, immensely limits the luminescent efficiency of optical materials at high temperatures, such as lighting phosphors and fluorescent probes. TQ is commonly caused by the increased activity of phonons that leverages the pathways of non-radiative relaxation. In this thesis, we investigated the effects of the temperature on the photoluminescence of Sodium Niobate (NaNbO_3) and Calcium Fluoride (CaF_2) nanocrystals (NCs) doped with rare-earth ions and of ultrasmall semiconductor NCs (quantum dots - QDs) of $\text{CdSe/CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{CdS}$. NaNbO_3 NCs were tri-doped, co-doped and doped respectively with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ and Tm^{3+} . The CaF_2 NCs were co-doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ in various concentrations. The emission spectra were obtained under anti-Stokes excitation, i.e., with phonon assistance. The $\text{NaNbO}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ samples presented, in the visible region, tunable emissions with the temperature, being therefore able to operate as luminescent nanothermometers (LNTs) in the studied temperature range. When these NCs are co-doped with Yb^{3+} and Tm^{3+} ($\text{NaNbO}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$), they demonstrated to be potential LNTs operating with high thermal sensitivity within biological windows. In relation to $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ NCs, the main Er^{3+} emission band was explored in this system, which is from the transition ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (centered at around 660 nm). This one increases strongly with the temperature increasing under excitation at 1064 nm, the same one used in NaNbO_3 . Such a system was exploited as LNT and presented very high relative thermal sensitivity. An important observation is that under anti-Stokes excitation (1064 nm - within the second biological window), the observed emissions tend to grow with the temperature thus enhancing their detection and hence a better LNT and high-resolution thermal images. The QD sample showed a very strong emission in the visible region when excited at 376 nm, as well as under tunable excitation (from 740 to 980 nm) of a 140 femtosecond laser operating at 80 MHz. The emission generated by the QDs is very sensitive to temperature variations, giving them the ability to act as ultra-sensitive thermometric fluorescent nanoprobe. However, this emission decreases with increasing temperature. On the other hand, a relative thermal sensitivity as high as $7\% \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ was obtained, being the one or one of the largest already observed.

Keywords: Nanocrystals; Rare-earth ions; ultra-small Quantum Dots; photoluminescence; Luminescent nanoparticle; Biological windows.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1- Efeitos da temperatura em tecidos biológicos humanos..... | 16 |
| Figura 2- Possíveis reservas globais dos TRs. Em outros, os países que participam da estatística são: Canadá, Malawi, Malásia e África do Sul. Em destaque com a parcela maior (verde) sendo da China, representando 36,35% das reservas globais. | 22 |
| Figura 3- Desdobramentos da configuração $4f^{13}$ (Yb^{3+}) devido aos efeitos dos diferentes termos da equação 1. | 27 |
| Figura 4- Forma de alargamento de linha (a) Gaussiana (alargamento não homogênea) e (b) Lorentziana (alargamento homogêneo). | 28 |
| Figura 5- Esquema de níveis de energias do Yb^{3+} em um cristal de YAG. | 29 |
| Figura 6- Diagrama simplificado de níveis de energia com as principais transições eletrônicas do íon Tm^{3+} [13]. | 30 |
| Figura 7- Níveis de energia do terra-rara Er^{3+} em cristais de Niobato de Lítio $LiNbO_3$ [128]. | 32 |
| Figura 8- Ilustração do decaimento da luminescência (equação 5) de um sistema após ser excitado por uma luz tipo pulso. | 35 |
| Figura 9- Esquematização do processo de excitação (a) direta por uma fonte externa e (b) por TE. À esquerda temos o íon sensibilizador (S) e à direita o íon ativador (A). Os índices a, b, c, d, e, f nomeiam os níveis eletrônicos. | 37 |
| Figura 10- Processos de decaimentos não radiativos. | 40 |
| Figura 11- Processo de excitação (a) Anti-Stokes (b) Stokes. | 41 |
| Figura 12- Diagrama simplificado dos níveis de energia termicamente acoplados. | 43 |
| Figura 13- Esquema das estruturas cristalinas cúbico e ortorrômbico para $NaNbO_3$ | 45 |
| Figura 14- Estrutura cristalina de CaF_2 com fase cúbica. | 46 |
| Figura 15- Esquema representativo da absorção óptica (AO) e fotoluminescência (PL) de QDs dependente dos seus tamanhos. | 47 |
| Figura 16- Níveis de energias de um QD evidenciando as perdas de emissão excitônica devido aos defeitos de superfície e de vacâncias. | 48 |
| Figura 17- Modelo simplificado da estrutura MSQDs com $CdSe-OH$ | 49 |
| Figura 18- Etapas da fabricação das nanopartículas de $NaNbO_3$ dopadas com íons TR^{3+} . a) solução após misturas dos reagentes à $60^\circ C$. b), c) e d), representam o estágio da formação do gel, durante 24, 48 e 72 horas, respectivamente, em um forno à $100^\circ C$. e) fase carbonizada, ao sair do forno à $400^\circ C$ durante duas horas. f) formação dos nanocristais de $NaNbO_3$ devido à calcinação ($800^\circ C$). g) mistura no almofariz de Ágata para formar o pó nanocristalino. h) estocagem das nanopartícula em um tubo de Eppendorf. | 52 |
| Figura 19- Ilustração do sistema de aquecimento para as amostras. | 54 |
| Figura 20- Aparato para obter os espectros de emissão. | 55 |
| Figura 21- (a) e (b) arranjo experimental composto da fonte de excitação laser operando em 1064nm (fibra óptica amarela) e dos detalhes da disposição das NPs sobre o fio. (c) montagem experimental real para medidas de dinâmica de relaxação térmica de tecidos biológicos com os nanocristais de $CaF_2:10Yb^{3+}1Er^{3+}$. (d) ilustração esquemática da disposição das NPs e do sistema de aquecimento no interior do tecido biológico. | 57 |
| Figura 22- Espectro de emissão na região do visível e infravermelho próximo das amostras $NNxEr050Tm5Yb$, com $x= 0,25$ e $0,5$ % mol, sob excitação em 1064 nm, com potência de 380 mW. | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 23- Diagrama simplificado dos níveis de energia do sistema $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. As setas cheias que apontam para cima indicam excitação, as setas cheias e para baixo indicam as emissões, as ilustrações tracejadas na cor roxa entre um nível e outro se referem às transições por multifônons, e por fim, as regiões retangulares em amarelo indicam que entre os níveis envolvidos acontece redistribuição térmica de elétrons (população térmica). | 60 |
| Figura 24- Espectros de emissão no intervalo de temperatura 300-413K para a amostra (a) NN025Er050Tm5Yb e (b) NN050Er050Tm5Yb | 61 |
| Figura 25- Espectros de fluorescência para alguns valores de temperatura das amostras (a) NN0.25Er0.5Tm5Yb e (b) NN0.5Er0.5Tm5Yb . Em (c) e (d) são apresentados os diagramas de cromaticidade CIE 1931 referentes aos espectros das amostras em (a) e (b), respectivamente. | 62 |
| Figura 26- Intensidades das emissões integradas em função da temperatura para as bandas centradas em 483 nm, 540 nm e 670 nm das amostras (a) NN025Er050Tm5Yb e (b) NN050Er050Tm5Yb . Razão das intensidades de emissão integradas $R_{540\text{nm}/670\text{nm}}$ e sensibilidade térmica relativa em função da temperatura das amostras (c) NN025Er050Tm5Yb e (d) NN025Er050Tm5Yb | 64 |
| Figura 27- Espectros de emissão na região do visível das amostras NN1Tm (curva contínua em preto) e NN1Tm1Yb (curva pontilhada em vermelho) para excitação em 1064 nm com potência de 380 mW e em temperatura ambiente. O insert evidencia as bandas centradas em 656 nm e 708 nm, apontando que a amostra co-dopada apresenta ser aproximadamente 14 vezes mais eficiente que a amostra mono-dopada. | 68 |
| Figura 28-Diagrama simplificado de níveis de energia para os processos de emissão e absorção em sistemas dopados com Tm^{3+} com excitação em 1064 nm. | 69 |
| Figura 29- Comparação da emissão de fluorescência por upconversion entre as amostras $\text{LaF}_3: 1\% \text{Tm}^{3+}$ e $\text{NaNbO}_3: 1\% \text{Tm}^{3+}$ sob excitação anti-stokes em 1064 nm com potência média de 400 mW. | 70 |
| Figura 30-Diagrama simplificado de níveis de energia para os processos de emissão e absorção em sistemas co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ com excitação em 1064 nm. | 71 |
| Figura 31-a) Espectros de fluorescência na região de 620 a 740 nm obtidos para várias temperaturas de 313 a 453 K, para a amostra NN1Tm , com excitação em 1064 nm. Os espectros de emissão foram normalizados em torno de 656 nm. b) Intensidade de fluorescência integrada das bandas centradas em 482 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$), 656 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$) e 708 nm ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$) em função da temperatura no intervalo de 313 a 493 K, para a amostra NN1Tm | 72 |
| Figura 32- Espectros de fluorescência na região de 620 a 740 nm obtidos em várias temperaturas de 313 a 493 K, para a amostra (a) NN1Yb1Tm e (b) NN5Yb0.5Tm , com excitação em 1064 nm. Os espectros de emissão foram normalizados em torno de 656 nm. Intensidade de emissão integrada das bandas centradas em 480 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$), 656 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$) e 700 nm ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$) em função da temperatura, no intervalo entre 313 e 493 K da amostra (b) NN1Yb1Tm e (d) NN5Yb0.5Tm | 73 |
| Figura 33- Ilustração da primeira (I-JB) e segunda (II-JB) janelas biológicas. Nesta figura encontra-se uma parte do espectro de emissão da amostra $\text{NaNbO}_3:1\text{Tm}$ (curva continua em vermelho); o espectro óptico da fonte laser (1064 nm) empregada ao longo desse trabalho (em roxo); o coeficiente de atenuação do sangue humano (oxigenado) na faixa espectral de 550-1470 nm (curva tracejada na cor vinho) bem como o coeficiente de absorção da água no intervalo de 560 – 1000 nm [230][231]. | 75 |

| | |
|---|----|
| Figura 34- Razão de intensidade de fluorescência (R) das emissões em 708 nm e 656 nm em função da temperatura (313-493K) para as amostras NN1Yb1Tm (círculos), NN5Yb0.5Tm (triângulos) e NN1Tm (quadrados). As linhas sólidas representam as curvas dos ajustes exponenciais como as equações apresentadas. | 76 |
| Figura 35- Espectros de emissão por CAE da matriz nanocristalina CaF ₂ co-dopada com 10% Yb ³⁺ -x%Er ³⁺ , sendo x=0,5, 1, 2 e 4% com relação a Ca ²⁺ . Excitação laser em 1064 nm e potência na amostra de 470mW. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente. O insert da figura representa a intensidade de emissão total integrada em função da concentração do Er ³⁺ | 80 |
| Figura 36- Diagrama simplificado de níveis de energia do sistema co-dopado Yb ³⁺ /Er ³⁺ sob excitação em 1064 nm. São mostrados os mecanismos envolvidos para as emissões por CAE tais como, TE (TE1, TE2 e TE3) do Yb ³⁺ para o Er ³⁺ , TE reversa (TER) do Er ³⁺ para Yb ³⁺ e a interação entre íons de Er ³⁺ por relaxações cruzadas (RC1 e RC2). Os fenômenos de absorção/emissão de radiação são indicados por setas coloridas apontadas para cima/baixo. Os fenômenos assistidos por fônons são indicados por uma seta pontilhada em azul apontadas para baixo. | 81 |
| Figura 37- Espectros de fluorescência na região de 620 a 700 nm obtidos para alguns valores de temperaturas para as amostras (a) CaF ₂ :10% Yb ³⁺ 1%Er ³⁺ e (b) CaF ₂ :10% Yb ³⁺ 2%Er ³⁺ , (c) CaF ₂ :10% Yb ³⁺ 4%Er ³⁺ sob excitação laser em 1064 nm. | 82 |
| Figura 38- a) Intensidades de fluorescência no pico de 653 nm e b) sensibilidades térmicas relativas em função da temperatura (27-87°C) para as amostras de CaF ₂ :10Yb ³⁺ xEr ³⁺ com x=1 (preto), x=2 (vermelho) e x=4 (azul). As linhas tracejadas são ajustes lineares. | 83 |
| Figura 39- A curva contínua em vermelho é a banda de emissão da amostra CaF ₂ : 10Yb ³⁺ 1Er; o espectro óptico da fonte laser (1064 nm) usada (em roxo); o coeficiente de atenuação do sangue humano (oxigenado) na faixa espectral de 550-1470 nm (curva tracejada na cor vinho); e o coeficiente de absorção da água no intervalo de 560 – 1000 nm. | 84 |
| Figura 40- Espectros de emissão de 500-700nm da amostra CaF ₂ :10Yb ³⁺ /1Er ³⁺ com excitações em 980nm, 1064nm e 1470nm. | 85 |
| Figura 41- (a) intensidade de emissão do pico 653nm em função do tempo (unid. arbitrárias) ao ligar e desligar a fonte de tensão. (b) transiente térmico obtido pela conversão da variação da intensidade de emissão do pico 653nm em variação da temperatura. | 86 |
| Figura 42- Imagem térmica do fio aquecido obtida com a câmera térmica FLIR E40. | 87 |
| Figura 43- Dinâmica de relaxação térmica de (a) tecido de frango e (b) gordura suína. O eixo vertical referente a temperatura tem origem na conversão dos valores de intensidade para temperatura, mediante a curva de calibração da intensidade versus temperatura (tabela 6). ... | 88 |
| Figura 44- a) fotografia real da amostra MSQDs de CdSe/CdS _x Se _{1-x} /CdS com excitação em 376 nm; b) espectros de emissão de 450-800nm para diferentes valores de temperatura (33-70°C) com excitação em 376 nm. | 92 |
| Figura 45- (a) Pico de intensidade e (b) sensibilidade térmica relativa versus a temperatura para QDs de CdSe/CdS _x Se _{1-x} /CdS. | 94 |
| Figura 46- (a) espectros de emissão normalizados das amostras MSQDs com excitação em 376 nm em 33°C (curva tracejada em preto) e 60°C (curva contínua em vermelho); (b) razão da largura a meia altura com a intensidade máxima da banda de emissão em função da temperatura. | 95 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| INTRODUÇÃO GERAL | 14 |
| 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 21 |
| 1.1. Íons Terras-Raras (TRs) e suas propriedades..... | 21 |
| 1.1.1. O Íon Yb^{3+} | 28 |
| 1.1.2. O Íon Tm^{3+} | 29 |
| 1.1.3. Íon Er^{3+} | 31 |
| 1.2. Transições radiativas e não radiativas..... | 32 |
| 1.2.1. Luminescência | 32 |
| 1.2.2. Transições não radiativas..... | 35 |
| 1.3. NaNbO_3 como matriz hospedeira de íons terras-raras..... | 44 |
| 1.4. A matriz CaF_2 como hospedeira de íons terras-raras. | 45 |
| 1.5. Pontos quânticos de tamanho mágico (<i>Magic sized Quantum dots</i>)..... | 46 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS | 50 |
| 2.1. Procedimento de síntese dos nanocristais NaNbO_3 dopados com íons terras-raras. 50 | |
| 2.2. Procedimento de síntese dos nanocristais CaF_2 dopados com íons terras-raras.. 53 | |
| 2.3. Preparação dos Quantum Dots..... 53 | |
| 2.4. Aparato experimental..... 54 | |
| 3. SINTONIZAÇÃO DE COR COM A TEMPERATURA E NANOTERMOMETRIA ÓPTICA EM NANOCRISTAIS DE $\text{NaNbO}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$..... | 58 |
| 3.1. Propriedades ópticas de nanocristais de NaNbO_3 tri-dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$..... | 58 |
| 3.2. Sintonização de cor com a temperatura em nanocristais de NaNbO_3 tri-dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$..... | 61 |
| 3.3. Nanotermometria óptica em nanocristais de $\text{NaNbO}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$..... | 64 |
| 3.4. Conclusões do capítulo | 65 |
| 4. NANOCRISTAIS DE NaNbO_3 DOPADOS COM Tm^{3+} E CO-DOPADOS COM $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ PARA APLICAÇÕES EM NANOTERMOMETRIA DENTRO DAS JANELAS BIOLÓGICAS. | 67 |
| 4.2. Nanotermometria óptica com nanocristais de NaNbO_3 dopados e co-dopados com Tm^{3+} e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$..... | 74 |
| 4.3. Conclusões do capítulo. | 77 |

| | |
|--|-----|
| 5. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E NANOTERMOMETRIA DE NANOCRISTAIS DE FLUORETO DE CÁLCIO CO-DOPADOS COM Yb³⁺/Er³⁺ DENTRO DAS JANELAS BIOLÓGICAS. | 79 |
| 5.1. Efeito da temperatura nas propriedades ópticas de nanocristais de CaF₂ co-dopados com Er³⁺/ Yb³⁺ | 79 |
| 5.2. Nanocristais de CaF₂ co-dopados com Er³⁺/ Yb³⁺: Nanotermometria óptica e aplicações. | 82 |
| 5.3. Nanotermometria aplicada. | 85 |
| 5.3.1. Transiente térmico de um fio condutor resistivo. | 85 |
| 5.3.2. Nanotermometria subcutânea em tecidos biológicos. | 87 |
| 5.4. Conclusões do capítulo. | 88 |
| 6. <i>Quantum dots</i> de CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS para nanotermometria óptica supersensível. | 90 |
| 6.1. Nanotermômetros ópticos a base de <i>quantum dots</i>. | 90 |
| 6.2. <i>Quantum dots</i> de CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS como nanotermômetros com base na intensidade de pico de emissão. | 91 |
| 7. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS | 97 |
| REFERÊNCIAS | 101 |
| APÊNDICE | 116 |

INTRODUÇÃO GERAL

A busca cada vez maior por materiais mais eficientes, com maiores funções e que ocupem menores espaços físico, fazem com que a nanociência e nanotecnologia se desenvolvam cada vez mais. A nano-ótica vem se destacando muito nos últimos anos com o desenvolvimento de nanomateriais fluorescentes como, por exemplo, os *quantum dots* semicondutores [1]–[4] e as estruturas híbridas inorgânicas-orgânicas [5]–[8], pois apresentam excelentes características ópticas e estruturais, tais como, bandas de emissões intensas, alta estabilidade, podem apresentar baixa toxicidade e baixa degradação, resistindo a danos fotoquímicos [9]–[11].

Com os avanços tecnológicos, a comunidade científica desenvolve continuamente rotas de sínteses cada vez mais robustas e eficientes, acarretando no desenvolvimento de nanomateriais com propriedades físicas-químicas estáveis, bem como, obtenção de morfologias e tamanhos bem definidos. Uma classe de nanomateriais muito explorada em fotônica e biofotônica consiste dos nanocristais hospedeiros de íons terras-raras. Estes íons, quando incorporados nas matrizes apresentam fluorescência quando excitados com fótons (uma fonte laser, por exemplo). Uma matriz hospedeira ideal deve apresentar no mínimo quatro propriedades: (i) alta tolerância para centros luminescentes; (ii) apresentar baixa energia de fônon para minimizar relaxamentos não radiativos; (iii) alta transparência na região de interesse; e (iv) estabilidade térmica e química para manter as estruturas cristalinas originais [12].

As matrizes hospedeiras são diversas, encontrando-se bastantes estudos com Lu_2O_3 [13], [14], NaYF_4 [10], [15], [16], Y_2O_3 [11][17], [18], LaF_3 [19]–[22]. Entretanto, estruturas cristalinas que estão sendo bastante estudadas são as chamadas perovskitas de niobatos alcalinos. Algumas razões para esses estudos se deve ao fato de serem excelentes candidatos piezoelétrico livre de chumbo (*lead-free*) e material óptico, com características piezoelétricas, ferroelétricas e eletro-mecânicas, bem como boas propriedades ópticas não-lineares [23]–[25]. Dentre os niobatos alcalinos, o niobato de sódio (NaNbO_3) apresenta propriedades ópticas não lineares e fotocatalíticas [26]–[29]. Além de todas estas propriedades e aplicações, os nanocristais NaNbO_3 apresentam êxito como matriz hospedeira de íons terras-raras para aplicações fotônicas [30]–[37]. Outro material bastante estudado como matriz hospedeira de íons TRs é o fluoreto de cálcio (CaF_2) tem atraído muita atenção nos últimos anos,

principalmente devido à sua alta transparência em uma ampla faixa espectral do ultravioleta até o infravermelho (200 nm -10 mm) e baixa energia de fônon, em torno de 280 cm^{-1} , o que reduz a ocorrência de relaxações não-radiativas.

Do ponto de vista tecnológico, as nanopartículas luminescentes (NPLs) vêm sendo amplamente estudadas para promover o desenvolvimento ou o melhoramento de dispositivos fotônicos, tais como, lâmpadas fluorescentes, LED/OLED e mostradores digitais [5][38]–[40][41][42]. Estes dispositivos emissores de luz (visível) estão cada vez mais presentes no cotidiano, uma vez que apresentam baixo consumo de energia, portabilidade e longa [5], [43]–[47]. Dentre as cores emitidas por estes dispositivos, uma que vem tomando grande destaque é a luz branca [38], [43], [48]–[51]. Existem duas abordagens gerais para gerar luz branca: (1) misturando as três cores fundamentais (vermelho, verde e azul) e (2) usando um material fósforo que quando excitado com uma radiação eletromagnética emita luz com um espectro mais amplo, combinando bandas de emissão no vermelho, verde e azul, ou amarelo e azul [48].

Normalmente os dispositivos ópticos trabalham em temperaturas diferentes da temperatura ambiente (em sua maioria, temperaturas mais elevadas), fazendo com que a comunidade científica estude os efeitos térmicos nos processos de geração de fluorescência [52]. Os processos do tipo TE e excitação fora da ressonância são influenciados fortemente pela temperatura, já que as interações dinâmicas da rede estão envolvidas [40], [52]–[54]. No entanto, o efeito térmico pode ser utilizado para beneficiar a emissão desses materiais e, dessa forma a escolha adequada da matriz hospedeira, dos íons TRs e também do processo de excitação são de muita importância e vem sendo cada vez mais investigados. De forma estratégica, muitos materiais estão sendo estudados para aplicações em fotônica cuja temperatura seja um fator positivo para determinadas aplicações, por exemplo, um material óptico emissor de luz cuja cor seja sintonizável mediante uma fonte térmica [55]–[57].

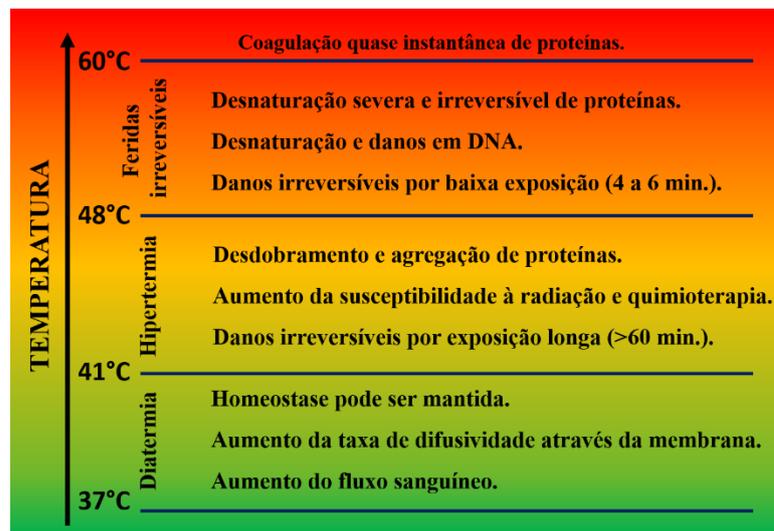
F. Auzel [58] foi um dos pioneiros em estudar com caráter teórico-experimental a excitação não-ressonante de matrizes hospedeiras dopadas com íons TRs. Neste trabalho ficou demonstrando que a matriz hospedeira participa efetivamente do processo de excitação anti-Stokes e Stokes, através da assistência de fônons possibilitando a excitação eficiente dos íons nela incorporados. Entretanto, a maioria dos nanocristais dopados com íons terras-raras apresentam baixa energia de fônon, de modo que a excitação não ressoante pode ser inviável. Até o presente momento, não há um estudo sistemático com nanocristais dopados com íons TRs

com excitação fora da ressonância, portanto, é muito importante o desenvolvimento de estudos com esta metodologia, pois abrirão novas possibilidades de aplicações antes não exploradas.

Outra aplicação das nanopartículas dopados com TRs é no campo medicinal, sendo efetivamente utilizadas no bioimageamento/marcadores biológicos para diagnóstico [59]–[61], terapia [62]–[67] e monitoramento[68]–[70]. O controle/monitoramento da temperatura local em tecidos biológicos com precisão (requer alta sensibilidade) e com o menor poder invasivo é de grande importância, uma vez que a temperatura nesses sistemas é um dos mais críticos parâmetros que afetam a dinâmica das espécies vivas [71].

No caso de humanos, qualquer temperatura diferente da normal (cerca de 37 °C) pode induzir efeitos, que em alguns casos, podem gerar danos irreversíveis nos tecidos biológicos [72]–[74]. A figura 1 mostra alguns efeitos da temperatura em tecidos biológico humano, alguns efeitos agem como terapêuticos, e outros, causadores de danos severos e irreversíveis induzidos pelo aumento da temperatura.

Figura 1- Efeitos da temperatura em tecidos biológicos humanos.



Fonte: Adaptado de D. Jaque, et al. (2014) [72].

A temperatura também é um fator muito crítico no desempenho/performance de dispositivos baseado em micro/nanoeletrônica. As dimensões reduzidas (geometria ou defeitos) de canais de condução elétrica podem induzir resistências elétricas significativas, acarretando no aparecimento de pontos quentes (*hot-spot*) por efeito Joule. O aumento da temperatura bem localizado pode comprometer o funcionamento, ou até mesmo, causar danos irreversíveis no dispositivo [75].

Em decorrência da importância do controle e monitoramento da temperatura em sistemas de dimensão reduzidas, as nanopartículas luminescentes (NPLs) estão sendo amplamente estudadas para atuarem como nanotermômetros luminescentes (NTLs). O objetivo principal é extrair o conhecimento da temperatura local de um determinado sistema, com resolução espacial submicrométrica [75]. Os NTLs, de fato, comportam-se como sondas térmicas remotas (sem contato) capazes de fornecer leitura térmica em tempo real sem requerer qualquer contato físico entre o observador e o sistema estudado, ou seja, perturbações externas ao sistema são mínimas durante o procedimento de leitura térmica [76]. As principais aplicações dos nanotermômetros luminescentes consistem no monitoramento da temperatura de microcircuitos eletrônicos [77]–[79] e tecidos biológicos, *in-vivo* [70], [80]–[82], *in-vitro* [83]–[85] e *ex-vivo* [72][81].

Em geral, os NTLs apresentam em seus espectros de emissão mudanças oriundas da temperatura em que estes estão localizados. A temperatura pode causar alteração na intensidade de emissão; forma da banda; posição espectral; polarização; tempo de vida, largura de banda, etc. [75]. Entretanto, essas nanopartículas devem apresentar algumas características que as deixem aptas para as aplicações biológicas. O tamanho na escala nanométrica é uma propriedade interessante, já que o objetivo é a inserção em células e circulação sanguínea. Outros fatores essenciais, tais como, biocompatibilidade (baixa citotoxicidade) e estabilidade (baixa degradação), de modo a causar o menor dano possível ao tecido biológico e potencializando a obtenção de imagens térmicas com maiores resoluções [87].

Além das características das nanopartículas, a interação da radiação eletromagnética com a matéria é um fator preponderante no que se diz respeito ao bom funcionamento do NTL. Nos tecidos biológicos observa-se que algumas regiões do espectro eletromagnético interagem menos com estes, ou seja, apresentam menor coeficiente de absorção. Identificando quais as frequências que apresentam menor interação com a matéria biológica, seja por absorção ou espalhamento, é possível realizar leituras térmicas mais precisas, com maior profundidade nos tecidos [88]. Esse espectro óptico ficou definido por diferentes janelas ópticas biológicas. Em termos de comprimento de onda, a primeira janela biológica (I-JB) é compreendida de 650 nm até 950 nm [16][17] e a segunda janela (II-JB) compreendida de 1000 nm até 1400 nm [90]. O que separa I-JB e II-JB é um pico de absorção da água, em torno de 980 nm. Entretanto, pesquisas recentes apresentam essa segunda janela compreendida de 1000 nm até 1700 nm, e ainda composta por duas subdivisões, IIa-JB (1300-1400nm) e IIb-JB (1500-1700nm),

separadas por um intenso pico de absorção da água em 1450 nm [91]. Já para A. Skripka e colaboradores, o entendimento é que a região de 1500-1800 nm é uma única janela, chamada de terceira janela biológica (III-JB) [92].

A primeira janela biológica apresenta penetrações significativas (1-2 cm) no tecido biológico, sendo muito explorada em nanotermometria [35][93]. Entretanto, a autofluorescência gerada pelos tecidos afetam significativamente imagens biomédicas [90]. A II-JB juntamente IIa-JB e IIb-JB ou como definido também III-JB apresentam uma otimização ainda maior comparada com a primeira, seja com baixas absorções e autofluorescência, principalmente pela redução ainda maior de espalhamento [35], [75], [90]–[92].

Muitos estudos apresentam NTL cuja emissão se enquadra perfeitamente em uma das janelas biológicas, porém, a excitação em muitos casos fica fora das janelas. Nanopartículas dopadas com íons TRs com excitação predominantemente em 976-980 nm (excitação ressonante do sensibilizador Yb^{3+}) são fortemente estudadas atuando com NTLs [16], [54], [91], [93]–[96]. Nesse comprimento de onda, uma parcela da intensidade de excitação é absorvida pela água, causando uma redução na penetração e maior espalhamento no tecido biológico, sendo limitado o uso para baixas intensidades para não causar aquecimento indesejado ao tecido [35].

O desafio atual para a nanotermometria aplicada em sistemas biológicos é buscar NTLs que operem completamente dentro das JBs e com alta sensibilidade [97]. No campo da medicina, já se encontram publicados estudos com cobaias vivas (camundongos) usando NTLs de *quantum dots* com objetivo de detecção de isquemia operando nas janelas biológicas e com alta sensibilidade térmica [70].

Sistemas dopados com o íon Nd^{3+} mostram ser bastante eficientes para operarem como NTLs com excitação/emissão dentro das janelas biológicas, uma vez que para estes sistemas pode ser utilizado excitação em ~808 nm [98]–[102]. Erving Ximendes et al. publicaram seus estudos com NPLs multifuncionais dopada com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com excitação em 790 nm (I-JB) e emissão em 900 nm, 1000 nm, 1060 nm e 1350 nm (II-JB) capazes de ao mesmo tempo produzir aquecimento, bem como fazer a leitura térmica local no tecido biológico, muito indicado para realizar tratamento por hipertermia com alto controle [103].

Recentemente, A. F. Pereira e colaboradores publicaram um artigo usando a matriz nanocristalina NaNbO_3 dopada com o íon Tm^{3+} como NTL, com emissão em 800 nm e

excitação não ressonante em 1319 nm (emissão e excitação dentro da I-JB e IIa-JB, respectivamente). Este trabalho é o pioneiro cuja excitação é não ressonante, ou seja, dependente da energia de fônon da matriz nanocristalina, e que opera dentro da janela biológica. Neste trabalho, os resultados se mostraram eficientes com possibilidade de aplicação biológica de alta penetração no tecido, baixo espalhamento, baixa autofluorescência e com sensibilidade térmica relativa máxima de $0,8 \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. A leitura térmica é obtida da análise da mudança da forma de uma única banda de emissão (subníveis acoplados termicamente), acarretando em uma sensibilidade térmica baixa. Dessa forma, nanocristais dopados com terras raras com excitação não ressonante vem apresentando uma metodologia potencial para aplicações biológicas, requerendo atenção no tocante a melhoria/eficiência da mesma.

Diante do exposto, esta tese tem como objetivo principal investigar propriedades ópticas dos nanocristais de NaNbO_3 e CaF_2 dopados com terras-raras e *Quantum Dots* de CdSe . Porém, o enfoque dado será em dois grandes ramos muito estudados na literatura, sintonização de cor com a temperatura e nanotermometria de alta sensibilidade térmica dentro das janelas biológicas.

A divisão da tese se dá em 7 partes (capítulos), sendo a primeira (cap. 1) composta por uma revisão bibliográfica das características gerais dos íons terra-raras, assim como traz uma discussão mais detalhada sobre os íons que serão usados como dopantes das nanopartículas estudadas neste trabalho, a saber, os íons Yb^{3+} , Tm^{3+} e Er^{3+} . Trataremos também dos conceitos de transições radiativas e não radiativas, formas de excitação de sistemas contendo íons terras-raras, bem como as características principais de cada material luminescente estudado.

O segundo capítulo apresenta o detalhamento experimental (processo de sínteses dos materiais estudados, bem como o aparato experimental utilizado para as medidas de luminescência dependentes da temperatura). Os capítulos 3, 4, 5, 6 ficaram divididos com as análises e discussões dos resultados da tese.

O capítulo 3 se refere aos estudos voltados à emissão de luz visível sintonizável com a temperatura e nanotermometria para as amostras de $\text{NaNbO}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Os capítulos 4 e 5 discutem os resultados obtidos com as amostras de $\text{NaNbO}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ voltados para nanotermometria dentro das janelas biológicas. Neste capítulo foi demonstrado a eficácia dos NTLs com seu uso direto em sistemas reais. O primeiro experimento consistiu no monitoramento da temperatura de um fio aquecido quando o mesmo é aquecido e arrefecido, e o segundo, na obtenção das curvas de relaxações térmicas de tecidos biológicos (carne de frango

e gordura suína). O capítulo 6 aborda os resultados obtidos como os *quantum dots* de CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS para aplicações em nanotermometria. Em seguida, por fim, temos a conclusão do trabalho e perspectivas futuras.

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo será responsável por trazer uma revisão bibliográfica das características gerais dos íons terra-raras, assim como uma discussão mais detalhada sobre os íons que serão usados como dopantes das nanopartículas estudadas neste trabalho, a saber, os íons Yb^{3+} , Tm^{3+} e Er^{3+} . Trata-se também dos conceitos de transições radiativas e não radiativas, formas de excitação de sistemas contendo íons terras-raras, bem como as características principais de cada material luminescente estudado.

1.1. Íons Terras-Raras (TRs) e suas propriedades.

Os elementos que compõem o grupo de Terras-Raras (TRs) são o Ítrio (Y, $Z = 39$) e o Escândio (Sc, $Z = 21$) e os quinze elementos que estão localizados na sexta linha da tabela periódica, que pela IUPAC¹ recebem o nome de lantanídeos (Ln) com as seguintes nomenclaturas, Lantânio (La, $Z = 57$), Cério (Ce, $Z = 58$), Praseodímio (Pr, $Z = 59$), Neodímio (Nd, $Z = 60$), Promécio (Pm, $Z = 61$), Samário (Sm, $Z = 62$), Európio (Eu, $Z = 63$), Gadolínio (Gd, $Z = 64$), Térbio (Tb, $Z = 65$), Disprósio (Dy, $Z = 66$), Hólmio (Ho, $Z = 67$), Érbio (Er, $Z = 68$), Túlio (Tm, $Z = 69$), Itérbio (Yb, $Z = 70$) e Lutécio (Lu, $Z = 71$) [104].

Este conjunto de 17 elementos químicos são caracterizados como metais de transição, devido as suas propriedades físico-químicas. Além disso, o termo terra-rara refere-se ao fato de que são oriundos da crosta terrestre, geralmente em grandes porções de minérios (terra), portanto, não são encontrados facilmente de forma pura (rara), e sim como um composto óxido [105][106].

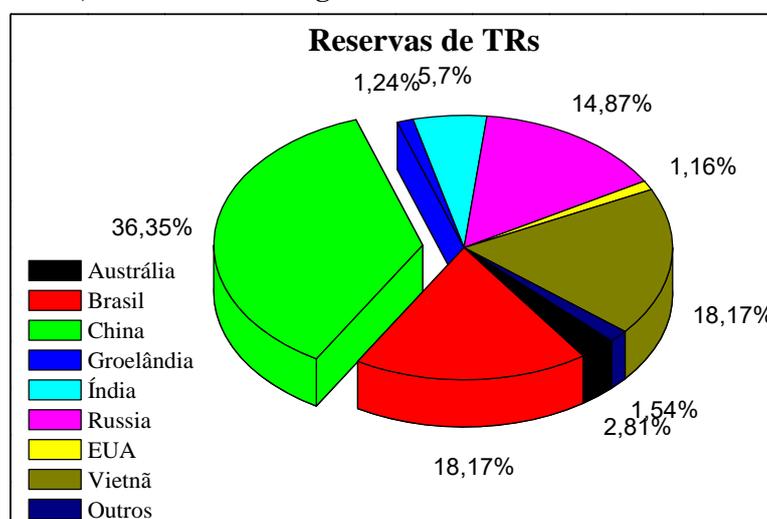
Como os TRs não são encontrados na natureza igualmente como os metais mais elementares, há a necessidade de um tratamento especializado para estes minerais, consistindo de métodos complexos de processamento para decompor quimicamente os minerais para que possam ser viáveis para as possíveis aplicações em química [106]. No processo de separação dos íons, o estado de oxidação mais comum é Ln^{+3} (estado de oxidação trivalente) se apresentam mais estáveis, comparados com outros estados de oxidação (Ln^{+2} , por exemplo). [107].

¹ União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

Diante da crescente aplicabilidade dos TRs, o mercado de exportação e importação destes elementos é muito promissor. Estima-se que em 2017 os EUA investiram em importações de elementos TRs cerca de 150 milhões de dólares, ou seja, um aumento significativo de ~27% comparado com o ano de 2016. As aplicações dos elementos foram destinadas para catalisadores (55%), cerâmica e vidro (15%), aplicações metalúrgicas e ligas (10%), polimento (5%), e outros (15%) [108].

Em termos de produção de TRs, a China lidera na produção total mundial de minas, com cerca de 81% do total e em segundo lugar a Austrália com 15% [108]. Também é a China que lidera as reservas globais totais de mineração, respondendo com um total de 36,35% o Brasil e o Vietnã com a segunda maior reserva, ambos empatados com 18,17%. A figura 2 mostra as reservas globais dos elementos TRs em diversos países.

Figura 2- Possíveis reservas globais dos TRs. Em outros, os países que participam da estatística são: Canadá, Malawi, Malásia e África do Sul. Em destaque com a parcela maior (verde) sendo da China, representando 36,35% das reservas globais.



Fonte: autor (2019).

A distribuição eletrônica para um elemento Ln em seu estado neutro é dada pela configuração do gás nobre Xenônio (Xe, Z=54), dada por $[\text{Xe}_{54}] = 1s^2, 2s^2, 2p^2, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^6$. Para a maioria dos elementos Ln, a configuração eletrônica é escrita na forma $[\text{Ln}] = [\text{Xe}]4f^N 6s^2$, com N tendo valor máximo 14 (tabela 1). Para simplificar, vamos pensar o átomo como sendo composto por inúmeras cascas esféricas (uma analogia, cebola) os primeiros subníveis (primeiras cascas) de energias ocupados para os Ln são os mesmos ocupados pelo gás nobre xenônio (Xe) e posteriormente apresentam a subcamada $4f^N$ semipreenchida de elétrons, com a finalização do átomo em duas subcamadas, $5s^2 5p^6$, totalmente preenchidas. Uma consequência deste efeito é que seus níveis de energia sofrem

uma influência muito pequena do meio em que tal íon está inserido bem como os elétrons presentes. Ou seja, perturbações externas, por exemplo, o campo cristalino ou um campo elétrico externo apresentam pouca influência nos níveis de energia da camada $4f$ [109].

Tabela 1- Configuração eletrônica dos lantanídeos no estado trivalente. O termo [Xe] resume a configuração eletrônica do gás nobre Xenônio, dada por: [Xe] = $1s^2, 2s^2, 2p^2, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6$.

| Nº Atômico | Nome (Ln) | Ln | Ln ³⁺ |
|------------|------------------|--|----------------------|
| 57 | Lantânio (La) | [Xe]6s ² 5d ¹ | [Xe]4f ⁰ |
| 58 | Céριο (Ce) | [Xe] 6s ² 4f ¹ 5d ¹ | [Xe]4f ¹ |
| 59 | Praseodímio (Pr) | [Xe] 6s ² 4f ³ | [Xe]4f ² |
| 60 | Neodímio (Nd) | [Xe] 6s ² 4f ⁴ | [Xe]4f ³ |
| 61 | Promécio (Pm) | [Xe] 6s ² 4f ⁵ | [Xe]4f ⁴ |
| 62 | Samário (Sm) | [Xe] 6s ² 4f ⁶ | [Xe]4f ⁵ |
| 63 | Európio (Eu) | [Xe] 6s ² 4f ⁷ | [Xe]4f ⁶ |
| 64 | Gadolíneo (Gd) | [Xe]6s ² 4f ⁷ 5d ¹ | [Xe]4f ⁷ |
| 65 | Térbio (Tb) | [Xe]6s ² 4f ⁹ | [Xe]4f ⁸ |
| 66 | Disprósio (Dy) | [Xe]6s ² 4f ¹⁰ | [Xe]4f ⁹ |
| 67 | Hólmio (Ho) | [Xe]6s ² 4f ¹¹ | [Xe]4f ¹⁰ |
| 68 | Érbio (Er) | [Xe]6s ² 4f ¹² | [Xe]4f ¹¹ |
| 69 | Túlio (Tm) | [Xe]6s ² 4f ¹³ | [Xe]4f ¹² |
| 70 | Itérbio (Yb) | [Xe]6s ² 4f ¹⁴ | [Xe]4f ¹³ |
| 71 | Lutécio (Lu) | [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹ | [Xe]4f ¹⁴ |

Fonte: autor (2019).

Para o uso em fotônica, os Ln³⁺ devem ser incorporados em uma matriz hospedeira e com a fonte de bombeio com comprimento de onda e potência ajustados consegue-se obter linhas de intensidade de transições eletrônicas gerando espectros ópticos de fluorescência e absorção no infravermelho, visível e ultravioleta, resultantes de transições eletrônicas (praticamente) discretas dentro da camada $4f$ [109][52].

A interação entre fótons e matéria acontece porque os fótons são partícula e onda ao mesmo tempo. O comportamento de onda é caracterizado por apresentar campos elétricos e magnéticos perpendiculares entre si oscilando no tempo. Dessa forma, quando um fóton é absorvido a energia é transferida para um elétron, que em seguida pode ser promovido para um orbital energeticamente maior. A interação do campo eletromagnético com o elétron acontece

com “operadores” ligados à natureza da luz: Operadores dipolo elétrico \vec{P} (paridade ímpar com uma transformação de paridade), dipolo magnético \vec{M} (paridade par com uma transformação de paridade) e quadrupolo magnético \vec{Q} [110].

Em geral a interação predominante em uma transição eletrônica é por dipolo elétrico [111]. No entanto, pela regra de seleção de paridade, ou simplesmente regra de Laporte [112], transições entre estados com funções de onda de mesma paridade ($4f \rightarrow 4f$) seriam proibidas por dipolo elétrico. Mas, espectros de absorção e de fluorescência são, de fato, obtidos experimentalmente o que, em princípio, seria contra a regra de Laporte. Com esta interrogação, em 1962 dois pesquisadores B. R. Judd [113] e G. S. Ofelt [114] realizaram estudos analíticos sobre o efeito da mistura de estados de paridade oposta nas probabilidades de transições juntamente com as regras de seleção.

Judd e Ofelt concluíram que as transições de dipolo elétrico dentro da camada $4f$ de um íon terra rara são permitidas se o entorno do íon não for centrossimétrico, onde definem que as transições são observadas via dipolo elétrico forçado com mistura dos estados da configuração $4f^n$ com o da configuração $4f^{n-1}5d$, de maneira que a paridade dos estados $4f^n$ não é bem definida, fazendo com que as transições possam ocorrer.

Todavia, as propriedades ópticas dos íons Ln^{3+} não são afetadas fortemente pelo campo cristalino ou por energias de fônons da matriz hospedeira. Mas, seu efeito não é desprezível, uma vez que os níveis de energias da camada $4f$ podem ser desdobrados por efeito Stark [112], mostrando os experimentos que a diferença entre os níveis desdobrados não é muito discrepante, e isto faz com que o termo do campo cristalino seja tratado com uma pequena perturbação nos níveis de energias.

Levando em conta que as outras camadas mais internas e externas à $4f$ são esfericamente simétricas, seus efeitos sobre os elétrons da camada $4f$ são os mesmos, acarretando em influências desprezíveis para as posições dos níveis de energia da camada $4f$ [52], [109], [111]. O Hamiltoniano que determina os níveis de energia da camada $4f$ é dado por [115]:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i \quad (1)$$

em que, para a camada 4f (número máximo de elétrons é 14), $N=1,2,3,\dots, 14$. Z^*e é a carga nuclear efetiva, r_j é a distância que liga o núcleo e o elétron e_i , r_{ij} é a distância entre pares de elétrons i e j , \vec{S}_i e \vec{L}_i representam o momento angular de spin e momento angular orbital do i -ésimo elétron, respectivamente. A função $\xi(r_i)$ representa o acoplamento spin-órbita, dada por:

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m_e c^2 r_i} \frac{d}{dr_i} U(r_i) \quad (2)$$

onde m_e é a massa do elétron, c é a velocidade da luz e $U(r_i)$ é o potencial sob o qual o elétron está se movendo.

O primeiro termo do Hamiltoniano representa a energia cinética dos elétrons na camada 4f. O segundo termo é referente a interação de Coulomb entre o elétron e a carga nuclear efetiva sentida por ele. Com a simetria radial apresentada nos dois primeiros termos da equação 1, nenhuma degenerescência dentro da configuração dos elétrons da camada 4f é removida e, dessa forma, todos os estados da camada 4f apresentam a mesma energia. Estes dois termos podem ser agrupados em um termo que chamaremos de H_0 .

Os dois últimos termos da equação 2 estão associados à interação mútua coulombiana repulsiva entre os elétrons ($H_{elétrons}$) da camada 4f e interação spin-órbita ($H_{spin-órbita}$), que está ligada a interação do momento de dipolo magnético do spin e momento angular orbital (campo magnético interno do átomo). Estes são os responsáveis para dar origem a estrutura dos níveis de energia dos elétrons 4f (removendo a degenerescência). Dessa forma, o hamiltoniano fica escrito da forma:

$$\mathcal{H} = H_0 + H_{elétrons} + H_{spin-órbita} \quad (3)$$

Duas abordagens podem ser tomadas já que $H_{elétrons}$ e $H_{spin-órbita}$ são os responsáveis para dar origem aos níveis de energias da camada 4f. A primeira delas é quando a condição $H_{elétrons} \gg H_{spin-órbita}$ é satisfeita e, neste caso, é dado o nome de acoplamento Russel-Saunders. Neste regime a interação é considerada como uma perturbação sobre as estruturas dos níveis de energia. Podemos também obter o outro regime, no qual $H_{spin-órbita} \gg H_{elétrons}$, ou seja, a interação mútua é pequena comparada com a interação spin-órbita, e neste caso, chamamos de acoplamento j-j. Especificamente para os Lantanídeos, os termos $H_{spin-órbita}$ e $H_{elétrons}$ são da mesma ordem de grandeza e, portanto, o acoplamento é do tipo intermediário [115].

Cada elétron da camada $4f$ apresenta número quântico orbital 3 e número quântico de spin $1/2$ e $-1/2$. Os estados de energias são obtidos ao especificar o momento angular orbital total (\vec{L}) e momento angular total de spin (\vec{S}), onde se define o momento angular total \vec{J} (geral) sendo o acoplamento entre \vec{L} e \vec{S} , dado por $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Com isso, usa-se a notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$, onde L é o número quântico que assume os valores discretos $0, 1, 2, 3, \dots$, nomeados por letras (S, P, D, F, G, H, I...). O número quântico J está relacionado ao momento angular total, e é dado pelo conjunto de valores resultantes da soma vetorial de $\vec{L} + \vec{S}$, dados por $|L - S| \leq J \leq L + S$ [116]. O termo $2S + 1$ é chamado de multiplicidade de spin. O campo cristalino por sua vez, desdobra os níveis de energia da camada $4f^n$ em subníveis, sendo a quantidade de desdobramentos $J + 1/2$ (se n for ímpar) e $2J + 1$ (se n for par).

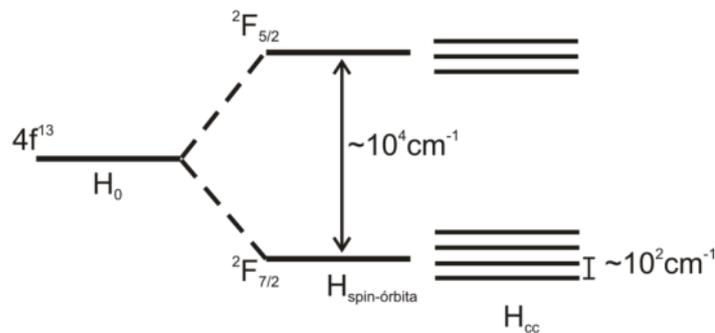
Por simplicidade, vamos exemplificar as definições anteriormente citadas com o terra-rara Yb^{3+} . Este terra-rara apresenta a configuração eletrônica simplificada comparado com os demais íons, porém, irá nos ajudar bastante para entender como acontecem as nomenclaturas espectroscópicas dos níveis de energias.

Como vimos na tabela 1, a configuração eletrônica é dada por $[\text{Xe}]4f^{13}$, ou seja, falta um elétron para completar o orbital $4f$ (número de elétrons máximo na camada f é 14). Neste sentido, há um buraco ativo nesta camada e graças a ele vamos tratar este problema como de um único elétron. A camada f tem número quântico azimutal $l = 3 = F$, dessa forma, o número quântico magnético pode assumir os valores: $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$. O elétron apresenta número quântico de spin $S = 1/2 \rightarrow m_s = 1/2$ e $-1/2$ e assim, a multiplicidade de spin, que é dada por $2S+1$, é igual **2**. Com estes dados já podemos obter a notação espectroscópica. Sem levar em conta o acoplamento spin-órbita, a notação do nível é então 2F . Ao introduzir o acoplamento spin-órbita, os valores que o número quântico J pode assumir são $L - S = 3 - 1/2 = 5/2$ e $L + S = 3 + 1/2 = 7/2$, ou seja, com o acoplamento spin-órbita obtemos os níveis $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$. Segundo a regra de Hund [116], para níveis com a mesma multiplicidade e mesmo número quântico L e a quantidade de elétrons sendo mais que a metade da quantidade máxima permitida no orbital, o nível mais energético é aquele que apresentar menor número quântico de momento angular total J . Com isso, em termo energético, $^2F_{5/2} \geq ^2F_{7/2}$.

Resta-nos incluir o termo da interação do Yb^{3+} com o campo cristalino. A interação com a vizinhança faz com que os níveis de energias se desdobrem em $J+1/2$, resultando nos seguintes desdobramentos para o nível $^2F_{7/2}$: $7/2 + 1/2 = 4$ Para o nível $^2F_{5/2}$ o efeito Stark

induz $5/2 + 1/2 = 3$ desdobramentos. A maioria dos subníveis de energias apresenta diferença com ordem de grandeza não muito maior que 100 cm^{-1} . A figura 3 mostra o diagrama esquemático para os níveis de energias do Yb^{3+} com os desdobramentos causados pela interação do campo cristalino com o íon.

Figura 3- Desdobramentos da configuração $4f^{13}$ (Yb^{3+}) devido aos efeitos dos diferentes termos da equação 1.



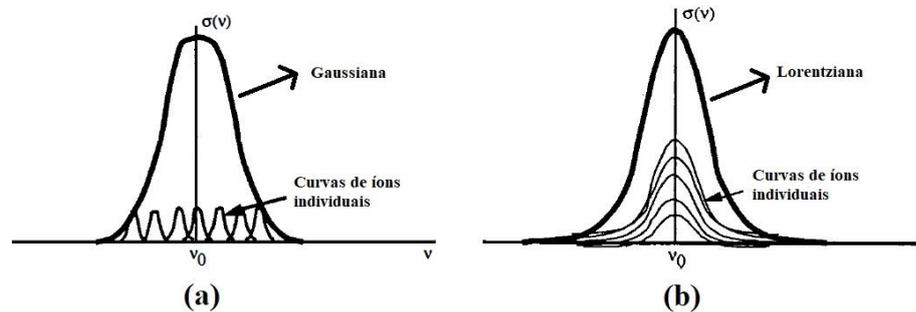
Fonte: Silva, 2015 [117].

A fraca interação do campo cristalino age como perturbação nos níveis de energia dentro da subcamada $4f$. Com isso, temos uma estrutura de níveis bem definidos, separados entre si, chamados de níveis Starks [118], [119]. Como estes níveis são originados a partir da interação do campo cristalino com o Ln^{3+} , cada matriz hospedeira (seja amorfa ou cristalina) apresentará uma assinatura diferente quanto aos desdobramentos, e assim, dando origem a formas de bandas de emissão e absorção únicas [102]. Dessa forma, com os TR^{3+} incorporados em matrizes amorfas (como por exemplo, um vidro) apresentam bandas de emissão e absorção com largura de linha diferente quando comparadas com as matrizes cristalinas [52]. Qualquer processo físico que tenha a mesma probabilidade de ocorrência para todos os átomos do sistema produz uma função de distribuição lorentziana, enquanto um processo físico que tenha uma distribuição aleatória de ocorrência para cada átomo produz uma forma de linha gaussiana [120].

No caso de um material amorfo, por apresentar uma configuração distinta de campos elétricos ao longo de toda a rede cada íon (sítio a sítio) sofre de forma diferente uma perturbação distinta, o que leva a larguras de linha ligeiramente diferentes para cada íon. O resultado é um alargamento de linha não-homogêneo, dando origem a largura de linha gaussiana, como pode ser observado na figura 4(a)). Por outro lado, em uma rede cristalina, devido à simetria da rede,

cada íon é afetado da mesma forma pelo campo cristalino ao seu redor, devido a isso a largura de linha nesse caso é uma lorentziana (figura 4(b)).

Figura 4- Forma de alargamento de linha (a) Gaussiana (alargamento não homogênea) e (b) Lorentziana (alargamento homogêneo).



Fonte: Adaptado de Richard C. Powell (1998) [120].

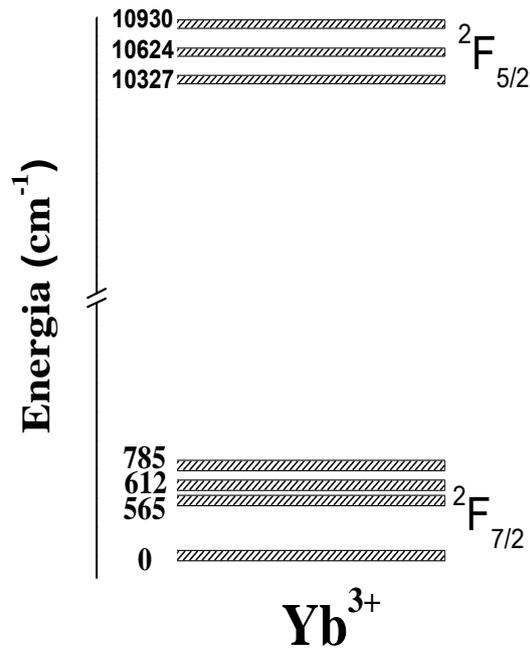
1.1.1. O Íon Yb^{3+}

O itérbio (Yb) é um elemento pertencente ao grupo dos lantanídeos e tem número atômico 70, possui configuração eletrônica $\{\text{Xe}\}6s^24f^{14}$. No estado trivalente (Yb^{3+}), a subcamada 4f apresenta 13 elétrons (faltando um elétron para o preenchimento completo), dessa forma tem-se apenas um buraco ativo que será responsável pelas transições eletrônicas nesse íon. O íon Yb^{3+} é considerado o mais simples entre os lantanídeos por apresentar a mais simples das estruturas eletrônicas, possuindo apenas dois níveis com desdobramentos.

Aplicações muito importantes do Yb^{3+} é desenvolvimento de sistemas lasers. Lucca et al. [121] analisaram amostras de fluoreto de Cálcio dopadas com Yb^{3+} para aplicações em sistemas lasers com a possibilidade de sintonização no infravermelho no intervalo de 920 a 1060 nm. Petit e colaboradores estudaram cristais de Vanadato de Gadolínio dopados com Itérbio ($\text{Yb}^{3+}:\text{GdVO}_4$) e pela primeira vez mostraram emissão laser em 1029 nm com 420 mW de potência de saída usando como fonte de excitação um laser de titânio e Safira operando em 984 nm.

A figura 5 mostra o diagrama de níveis de energia simplificado do íon Yb^{3+} que consiste em apenas dois níveis de energia c. O nível $^2F_{7/2}$ é o estado fundamental, enquanto $^2F_{5/2}$ corresponde ao estado excitado. Estes níveis encontram-se separados em energia por aproximadamente 10.000 cm^{-1} (980 nm). O estado fundamental ($^2F_{7/2}$) desdobra-se em quatro subníveis e o estado excitado em três.

Figura 5- Esquema de níveis de energias do Yb^{3+} em um cristal de YAG.



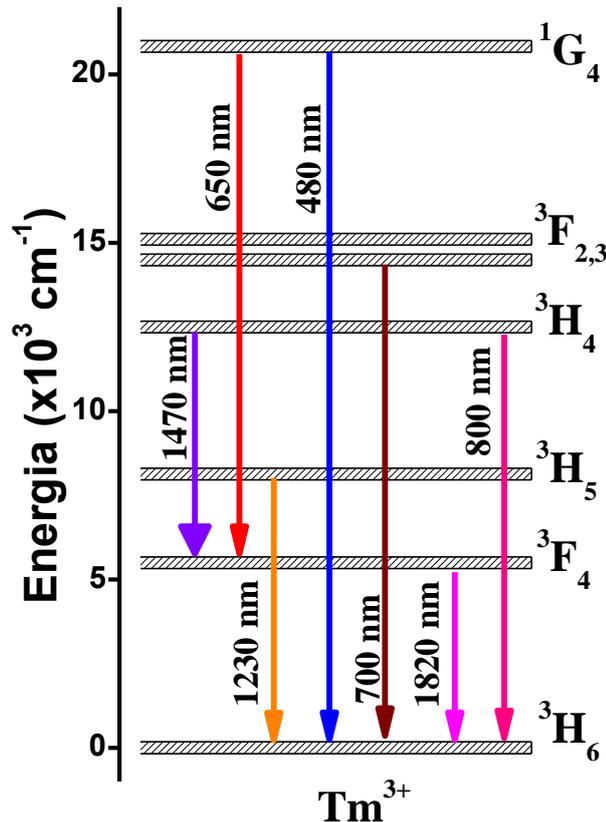
Fonte: Adaptado de Sun et. al, 2012.

As características apresentadas acima fazem com que o lantanídeo Yb^{3+} passe a ser o mais utilizado como doador de energia para outros íons. A escolha de íons doadores se dá basicamente por esses possuírem grande absorção e suas emissões apresentarem energias correspondentes às absorções dos emissores/aceitadores. Dentre os íons terras-raras, o Itérbio é o mais indicado, uma vez que ele apresenta seção de choque relativamente grande quando comparada com as dos demais íons [12].

1.1.2. O Íon Tm^{3+}

O íon Tm^{3+} diferentemente do Yb^{3+} possui uma estrutura de níveis de energia com diversas bandas de absorção, que vão desde a região do ultravioleta até o infravermelho[13]. A figura 6 mostra a estrutura de níveis de energia, assim como algumas de suas principais transições eletrônicas.

Figura 6- Diagrama simplificado de níveis de energia com as principais transições eletrônicas do íon Tm^{3+} [13].



Fonte: autor (2019).

Muitos estudos se concentram no desenvolvimento de laser de estado sólido para operar no infravermelho médio com base em cristais dopados com Tm^{3+} isso tem atraído muita atenção devido a suas possíveis aplicações e a carência de lasers nessa faixa de comprimento de onda [15], [122]–[124].

O Túlio ainda apresenta importantes emissões na região do infravermelho próximo que correspondem as transições ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (800 nm), ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (1230 nm) e ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ (1470 nm). Gouveia-Neto et al. [97] estudaram fibra óptica dopada com túlio usando laser pulsado em 1064 nm para geração de luz azul (480 nm) bem como a geração de múltiplos comprimentos de onda no infravermelho próximo dentro da segunda janela biológica.

Yang, Z.Y. (2006) sintetizaram nanopartículas de CaF_2 dopada com Tm^{3+} emitindo eficientemente em torno de 800 nm e demonstraram que podem ser usadas como nanotermômetro de alta resolução espacial e alta penetração [125]. Esta emissão foi também bastante explorada em nanopartículas de niobato de sódio dopadas com Tm^{3+} ($\text{NaNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$) com excitação em $1.3\mu\text{m}$ para aplicações em nanotermometria dentro das janelas biológicas

[35]. Já as transições em torno de 1230 nm e 1470 nm possuem diversas aplicações em sistemas de telecomunicações, como por exemplo, amplificadores ópticos [126].

A emissão em 700 nm vem sendo muito estudada para nanotermometria, um dos motivos é que sua intensidade integrada geralmente aumenta com a temperatura. A causa mais provável desse fenômeno pode ter origem na redistribuição dos elétrons do íon por efeitos térmicos, considerando que os níveis 3H_4 (nível emissor da banda em 800 nm) e $^3F_{2,3}$ (nível emissor da banda em 700 nm) são termicamente acoplados [127][93][96].

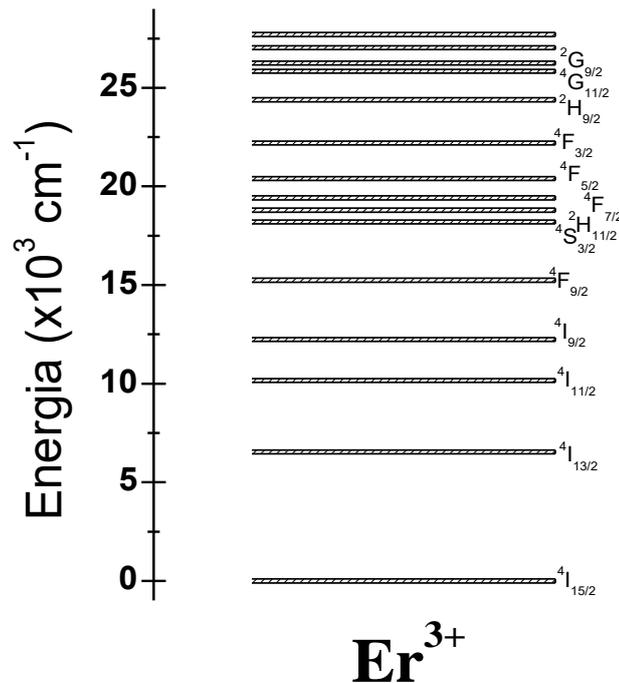
1.1.3. Íon Er^{3+} .

O TR Er^{3+} é amplamente estudado em diferentes meios (amorfo e cristalino) para aplicações fotônicas. A configuração eletrônica no estado trivalente é $[Xe]4f^{11}$, tendo então um grande número de possibilidades de níveis eletrônicos. Dentre os níveis de energias, os que mais ganham destaque são os níveis $^4I_{13/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, que ao realizar uma transição para o estado fundamental emitem respectivamente em torno dos comprimentos de ondas 1550, 665, 550 e 532 nm. A figura 7 mostra os níveis de energias do íon trivalente Er^{3+} [128].

Nanomateriais dopados com Er^{3+} vem sendo amplamente estudados, uma vez que as propriedades luminescentes deste íon os deixam com potenciais aplicações em dispositivos ópticos de emissão no visível (geração de luz branca) [39][53], terapia fotodinâmica[129], nanotermometria [27][28] e sensor de temperatura/bioimageamento [131].

A emissão centrada em 1550 nm é de grande interesse para a indústria de telecomunicações [132], [133]. O motivo para tanto interesse está baseado na total sincronia do amplificador óptico com o comprimento de onda que transporta informações pelas redes de fibras ópticas. Os amplificadores ópticos usados na rede de telecomunicação operam em 1550 nm e os cabos de fibra óptica apresentam a menor atenuação possível do sinal neste comprimento de onda, ou seja, um sinal com comprimento de onda em 1550 nm se propagando nessa fibra não sofrerá os efeitos da dispersão e, dessa forma, o sinal é transmitido por longas distâncias sem perdas significativas.

Figura 7- Níveis de energia do terra-rara Er^{3+} em cristais de Niobato de Lítio LiNbO_3 [128].



Fonte: adaptado. FENG, R. Y et al. (p. 26, 1995) [128].

1.2. Transições radiativas e não radiativas.

Nesta seção serão abordados os processos de relaxação de estados excitados de átomos ou moléculas, e, portanto, envolvem transições radiativas e não radiativas. A relaxação radiativa é referente a luminescência gerada. A relaxação não radiativa está relacionada com a interação do átomo com a matriz hospedeira (criando ou aniquilando modos vibracionais) ou, através da interação entre os átomos ou moléculas próximas (TE).

1.2.1. Luminescência

Luminescência é a emissão de luz de um material, e ocorre a partir de estados eletronicamente excitados. O tipo da luminescência é definida a partir da forma como o material foi excitado. A luminescência é, em alguns aspectos, entendida como o processo inverso da absorção. Por exemplo, em um sistema atômico de dois níveis os elétrons deslocam-se para o estado excitado depois da absorção de fótons de frequência bem determinadas. Naturalmente, os elétrons podem retornar ao estado fundamental por emissão espontânea de fótons, neste caso, o processo é chamado de luminescência.

No entanto, a absorção de fótons é apenas um dos vários mecanismos existentes pelos quais um sistema atômico pode ser excitado. De um modo geral, a luminescência é a emissão de fótons de um sistema que é excitado por alguma forma de energia [116]. A tabela 2 lista os tipos mais importantes de luminescência bem como o tipo de excitação que a originou.

Tabela 2-Tipos de luminescências.

| Tipo de Luminescência | Mecanismo de Excitação |
|--------------------------------------|--|
| <i>Fotoluminescência</i> | <i>Luz</i> |
| Catodoluminescência | Elétrons |
| Radioluminescência | Raios-x, $-\alpha$, $-\beta$ ou raios- γ |
| Termoluminescência | Calor |
| Eletroluminescência | Campo elétrico ou corrente |
| Triboluminescência | Energia mecânica |
| Sonoluminescência | Ondas sonoras em líquidos |
| Quimioluminescência/Bioluminescência | Reações químicas |

Fonte: Adaptado. JAQUE et al (2005, p. 17) [134]

A fotoluminescência é formalmente dividida em duas categorias: fluorescência e fosforescência e a diferença entre estas, tem origem na natureza do estado excitado. As taxas de emissão de fluorescência são tipicamente da ordem de 10^8 a 10^3 s^{-1} que correspondem a tempos de vida de alguns ns a alguns ms [135]. Isso está relacionado com estados excitados do tipo singleto, ou seja, o elétron no orbital excitado está emparelhado (não mudou a orientação) com relação ao segundo elétron no orbital de estado fundamental. Conseqüentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido por spin e ocorre rapidamente através da emissão de fótons. Já a fosforescência acontece quando o estado excitado é do tipo tripleto, ou seja, quando o elétron do orbital do estado excitado tem a mesma orientação de spin comparado com o elétron do estado fundamental. Transições para o estado fundamental são então proibidas, acarretando em taxas de emissão são lentas (10^3 - 10 s^{-1}), de modo que os tempos de vida são tipicamente de ms a segundos (spin do elétron deve mudar de orientação para emparelhar-se no estado fundamental) [134]. Em alguns materiais o efeito fosforescente é visto por tempos longos, por exemplo, alguns interruptores de lâmpadas domésticos, ponteiros de relógios e placas sinalizadoras, e tempo depois a emissão é lentamente sanada até o sistema atingir o estado fundamental.

Uma forma de entender os processos envolvidos na geração de fluorescência é através da análise das taxas com que um nível emissor é populado ou depopulado. Supondo que um sistema emissor é excitado através de um pulso de luz muito curto, apresentando seu estado excitado com uma população inicial N_0 . A população deste nível decai seguindo a seguinte regra [134]–[136]:

$$\frac{d}{dt}N(t) = -W_{nr}N(t) - W_rN(t) = -(W_{nr} + W_r)N(t) \quad (1)$$

onde $N(t)$ é o número de átomos/moléculas excitadas no tempo t , W_{nr} é a taxa de decaimento não radiativa (por exemplo, TE ou decaimentos por multifônons) e W_r é a taxa de decaimento radiativa. A probabilidade de transição radiativa é determinada pelas taxas de transições de dipolos elétrico e magnético, para todos os estados abaixo dele. Elas podem ser calculadas pela teoria de Judd-Ofelt [113], [114].

A equação 1 pode ser reescrita da forma:

$$\frac{1}{N(t)} \frac{dN(t)}{dt} = -(W_{nr} + W_r) \quad (2)$$

Integrando ambos os membros da equação 2 com relação ao tempo, obtemos

$$\ln \frac{N(t)}{N_0} = -(W_{nr} + W_r)t \quad (3)$$

Ou seja, a população excitada pode ser expressa através de uma exponencial decrescente, dada por:

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau} \quad (4)$$

sendo N_0 a população no instante $t=0$ (imediatamente após o fim do pulso de excitação), $\tau = (W_r + W_{nr})^{-1}$ o tempo de vida deste decaimento.

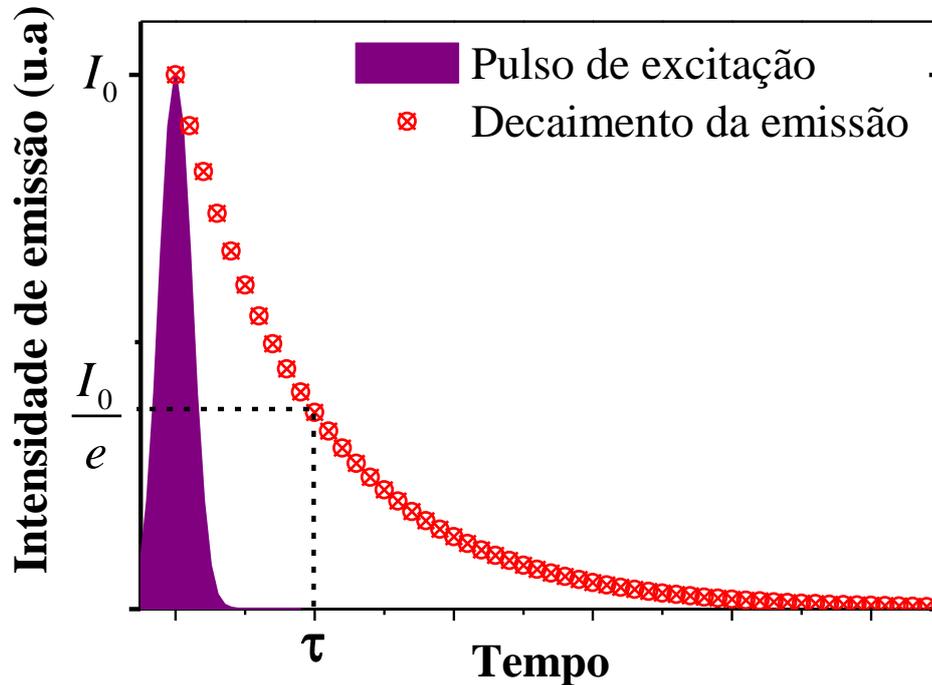
Como a intensidade radiativa (I) é proporcional a $N(t)$, então, através da equação 4, temos:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (5)$$

A figura 8 apresenta um esquema genérico da curva de decaimento da luminescência quando excitada com um pulso curto. Com a equação 5 conseguimos interpretar que o tempo de vida de luminescência é aquele cuja intensidade de emissão decaiu para 63.2% ($I_0 - \frac{I_0}{e}$) de seu valor inicial. A curva dada na figura 8 é experimentalmente obtida em laboratório, e o tempo

de vida é determinado como sendo o inverso do coeficiente angular do logaritmo da curva de decaimento $I(t)$.

Figura 8- Ilustração do decaimento da luminescência (equação 5) de um sistema após ser excitado por uma luz tipo pulso.



Fonte: autor (2019).

A equação 5 é uma forma muito simplificada do decaimento, pois, geralmente, as interações entre íons faz o decaimento ser não exponencial [52].

1.2.2. Transições não radiativas

Transições não radiativas englobam transferências de energia (TE) entre íons (caso a matriz hospedeira suporte diferentes íons em seus sítios), relaxações cruzadas dentro de um mesmo íon, bem como, decaimento não radiativo em forma de TE para modos vibracionais da rede hospedeira [58][137]. A taxa total de decaimento não radiativo de um determinado nível é dada pelo somatório de todas as contribuições de cada efeito. Nas próximas seções serão abordadas as principais formas de decaimento não radiativo, bem como suas respectivas dependências com a temperatura.

1.2.2.1. Transferência de energia entre íons TRs.

Os processos não radiativos são dominados principalmente por TE de um íon para outro (caso em que a matriz hospedeira seja co-dopada por dois íons diferentes, por exemplo) e decaimentos multifonônicos. Estes processos fazem com que as transições sejam mais rápidas, o que resulta em redução dos tempos de vida dos níveis de energia. Deste modo, as relaxações dos estados excitados irão, em geral, envolver uma combinação de probabilidades associadas às transições radiativas e não radiativas [111].

A emissão de um íon terra rara pode ser originada através da excitação direta por uma fonte de radiação externa (por exemplo, laser) ou através de TEs de um outro íon [111]. Estes dois casos podem ser visualizados na figura 9. Os processos de TE têm sido estudados de forma sistemática tanto do ponto de vista da física básica quanto do ponto de vista de aplicações tecnológicas. O uso de íons TRs como fonte de luminescência é amplo.

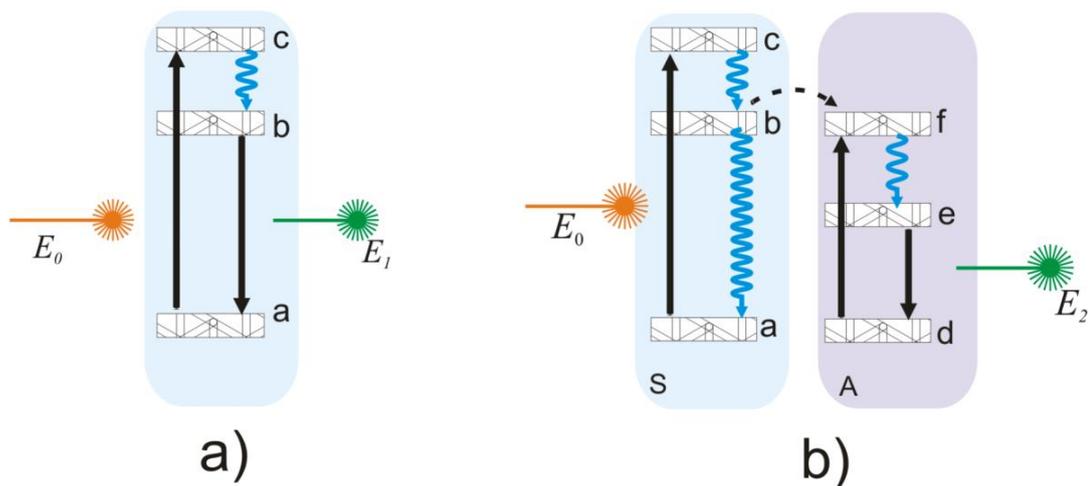
Transferências de energia entre íons TR^{3+} vizinhos, devido às interações multipolares, têm sido estudadas já há algum tempo, sendo os primeiros tratamentos sistemáticos atribuídos à T. Förster [138] e D. L. Dexter [139]. Förster apresentou em seu artigo que a TE não radiativa de um sensibilizador (doador de energia) para um ativador (aceitador de energia) é por meio de interações dipolares (dipolo elétrico-dipolo elétrico). Então, para acontecer a TE, faz-se necessário a condição de ressonância entre as oscilações dos campos elétricos de ambos os íons, bem como a proximidade entre os níveis e as direções entre os dipolos elétricos. No manuscrito de Dexter ele descreve 5 fases para o processo de TE, na sequência, temos:

- 1- Absorção de um fóton de energia E_0 por um sensibilizador;
- 2- Relaxação por multifônons do sensibilizador por uma quantidade, tal que a energia eletrônica disponível em uma transição eletrônica para o estado fundamental a partir do sensibilizador é E_1 , como mostrado na figura 9(b);
- 3- Transferência da energia E_1 para o ativador;
- 4- a) relaxação em torno do ativador de tal modo que a energia eletrônica disponível em uma transição seja $E_2 < E_1$. b) relaxação em torno do sensibilizador para um estado semelhante (não necessariamente idêntico) ao estado não excitado original;
- 5- Emissão de fóton de energia E_2 .

Este procedimento está compreendido na figura 9 **Figura 9**. Inicialmente, o fóton de energia E_0 é absorvido sem assistência de fônons da rede (excitação ressonante), uma vez que

a energia de excitação é exatamente a mesma entre os níveis eletrônicos envolvidos $a \rightarrow c$. No nível c , a rede pode vibrar fazendo com que multifônons sejam utilizados para que o íon relaxe para o estado fundamental ou para outro nível intermediário, bem como emitir um fóton na transição $c \rightarrow a$. No esquema da figura 9, mostra-se o caso de relaxamento para um nível intermediário b . Neste nível, o íon ao retornar para o estado fundamental emite um fóton de energia E_1 .

Figura 9- Esquematização do processo de excitação (a) direta por uma fonte externa e (b) por TE. À esquerda temos o íon sensibilizador (S) e à direita o íon ativador (A). Os índices a, b, c, d, e, f nomeiam os níveis eletrônicos.



Fonte: SILVA (p. 39, 2011), adaptada [111]

Considere agora que este íon está próximo a um outro íon (ativador). Nesta situação, a energia do nível b do íon sensibilizador pode ser transferida para o nível f do íon ativador, ou seja, deixando o íon ativador excitado, como mostrado na figura 9(b). Ao transferir energia o íon sensibilizador é relaxado para o estado fundamental sem emitir radiação. Em se tratando do íon ativador, o mesmo pode apresentar relaxação por multifônons e/ou emitir um fóton. No exemplo citado, o íon relaxa não radiativamente do nível “f” para o nível “e”, logo após segue um processo radiativo, ou seja, uma transição $e \rightarrow d$ emitindo um fóton de energia E_2 .

O processo de TE é bastante utilizado para melhoramento de emissão de materiais luminescentes e lasers. Geralmente alguns íons por si só são ineficientes devido a sua fraca banda de absorção, sendo então resolvido o problema com a adição de um íon sensibilizador de banda de absorção relativamente intensa e larga, para que o processo de TE ocorra eficientemente e, assim, o íon ativador emita sua fluorescência característica [134]. Por exemplo, o íon de Er^{3+} quando dopado em vidros ZBLAN apresentam faixa de absorção de 955 a 1020 nm, com pico de seção de choque de absorção de $\sigma_{\text{pico}} \approx 2.23 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ limitando

o bombeio eficiente em 980 nm. A mesma amostra co-dopada com $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ apresenta faixa de absorção de 870 a 1060 nm, e com pico de seção de choque de absorção de $\sigma_{\text{pico}} \approx 7.78 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ [140].

1.2.2.2. Relaxação por multifônons.

O fônon é o termo dado a um *quantum* de energia de vibração de uma quase partícula cuja origem está nos movimentos (vibração) dos átomos que compõem uma rede de átomos (por exemplo, vidro ou cristal) [141]. Íons TRs incorporados em matrizes hospedeiras ficam sujeitos a estas vibrações, e este é o principal motivo das relaxações eletrônicas não radiativas.

Quando a diferença de energia entre dois níveis eletrônicos é maior que a energia máxima de fônon da matriz hospedeira, vários fônons são requeridos para que a conservação da energia seja satisfeita [111]. Neste caso, dizemos que o processo relaxou assistido por multifônons, ou seja, decaimento não radiativo de íons excitados, transferindo sua energia (ou uma parcela dela) como energia de vibração para a rede [142]. Caso a matriz hospedeira apresente a capacidade de vibrar com altas energias (fônons de altas frequência), fenômenos de supressão de fluorescência poderão existir com maior probabilidade.

Em 1968, Riseberg e Moos [143] publicaram um trabalho sobre relaxação por multifônons em cristais de LaBr_3 , LaF_3 , SrF_2 e Y_2O_3 , dopados com diferentes íons Terras Raras. Este trabalho foi bastante explorado na literatura, sendo ainda muito utilizado nos dias atuais para explicar os fenômenos de transições não radiativas em diferentes materiais dopados com íons terras raras [53], [101], [137], [142], [144]–[148]. Nesse trabalho os autores apresentaram um estudo sistemático assumindo decaimento não-radiativo de estados excitados de íons TRs usando teoria de perturbação dependente do tempo, chegando a uma expressão para a taxa de transição não radiativa entre dois estados $|i\rangle$ e $|f\rangle$:

$$W(T) = W_{mf}^0 [\bar{n}_i + 1]^{p_i} \quad (6)$$

com \bar{n}_i sendo número de ocupação de Bose-Einstein, dado por:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1} \quad (7)$$

para modo de fônon efetivo com energia $E_{\text{fônon}} = \hbar\omega_i$ (i-ésimo fônon em energia) dado por e W_{mf}^0 é a taxa de transição espontânea ($W(T) = W_{mf}^0$ em $T = 0K$, ou seja, todos os modos de fônon estão no estado fundamental). O termo p_i indica a ordem do processo, e é calculado

levando em conta a diferença de energia entre os níveis/bandas da relaxação (ΔE), satisfazendo a seguinte relação:

$$p_i \hbar \omega_i = \Delta E \quad (8)$$

Explicitamente, a taxa de decaimento por multifônon dependente da temperatura é dada por:

$$W_{mf}(T) = W_{mf}^0 \left(\frac{\exp(\hbar \omega_i / kT)}{\exp(\hbar \omega_i / kT) - 1} \right)^{p_i} \quad (9)$$

A função acima é crescente com a temperatura, isso implica dizer que a medida que a temperatura do material hospedeiro aumenta, maior é a probabilidade de acontecer decaimento por multifônons.

No caso de temperatura constante, Riseberg e Moos mostraram, através de algumas considerações fenomenológicas em seu modelo, que a taxa de transição por multifônon depende da diferença de energia entre os níveis de energia, conhecida também por lei do *gap* de energia [143]:

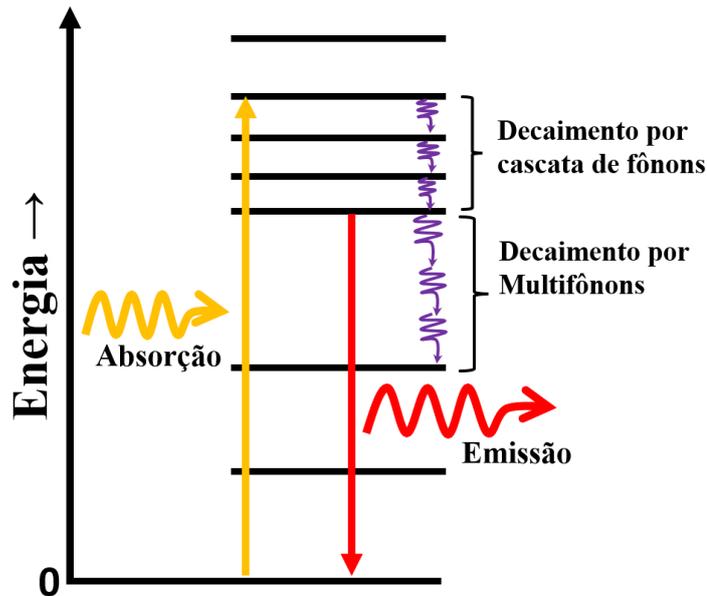
$$W_{mf}^0 = A e^{\alpha \Delta E} \quad (10)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre dois estados (em cm^{-1}) e A e α ($\alpha < 0$) são constantes derivadas empiricamente relacionados a matriz hospedeira.

Dessa forma, quanto maior for a separação entre os níveis envolvidos na transição, maior é a ordem da potência p , e assim, menor será a probabilidade de transição não radiativa, fazendo com que o decaimento radiativo se torne mais provável de acontecer. Portanto, emissão forte de luz é sempre observada entre dois níveis consecutivos que estão separados por uma grande diferença de energia (milhares de cm^{-1}) [52].

A figura 10 apresenta uma ilustração genérica de decaimentos não radiativos presentes em um íon TR dopado em uma matriz hospedeira. Inicial o sistema é levado para um nível excitado através da absorção de um fóton de excitação. Emissão de fônons de baixa energia relaxam rapidamente ($\ll 1\text{ns}$) entre uma série de níveis eletrônicos próximos (ou níveis Starks) [148], este é o processo de relaxação em cascata de fônons. Já o decaimento por multifônons acontece quando dois níveis são separados por uma energia maior, este caso requer emissão simultânea de vários fônons de alta energia.

Figura 10- Processos de decaimentos não radiativos.



Fonte: Layne, adaptado (1975) [148]

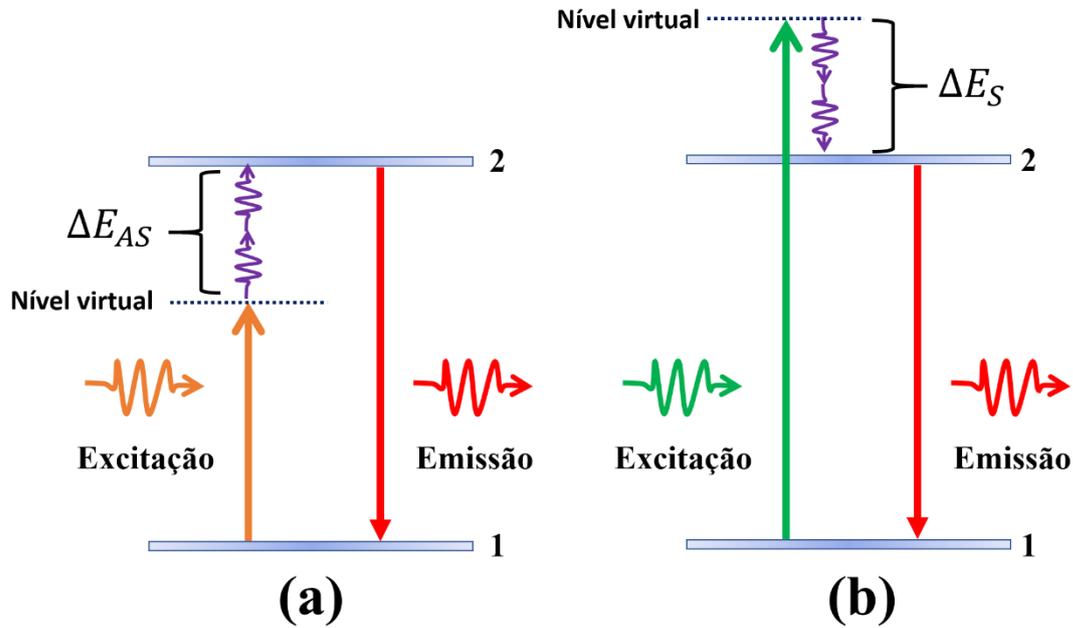
1.2.2.3. Excitação fora da ressonância e sua dependência com a temperatura.

F. Auzel [58] foi um dos pioneiros em estudar o fenômeno de fotoluminescência em matrizes hospedeiras dopadas com íons TRs cuja excitação não coincide, energeticamente, com o estado eletrônico do íon a ser excitado. Nessas condições, o processo de excitação é assistido por fônons devido a interação íon-matriz hospedeira.

Na figura 11 encontram-se dois processos de excitação não ressonantes, em ambos os casos há a participação de fônons da matriz hospedeira. A figura 11(a) mostra o processo de excitação anti-Stokes, que consiste na absorção de um fóton cuja energia é menor quando comparada com a diferença de energia da transição $1 \rightarrow 2$. Neste caso, a diferença de energia entre o fóton de excitação e a energia da transição é compensada pela aniquilação de fônons simultâneos da matriz hospedeira.

O processo de excitação Stokes é representado na figura 11 (b). Neste caso, o sistema absorve um fóton da fonte de bombeio (seta verde para cima) com energia maior comparada a transição ($1 \rightarrow 2$), porém, é um processo que envolve a criação de fônons simultâneos na matriz hospedeira cuja energia total é ΔE_S , sendo assim, o nível de energia 2 torna-se populado.

Figura 11- Processo de excitação (a) Anti-Stokes (b) Stokes.



Fonte: Adaptado de F. Auzel (1976). [58].

Auzel mostrou experimentalmente que a probabilidade de excitação de íons TRs fora da ressonância depende exponencialmente da diferença de energia entre a excitação e a transição eletrônica de interesse, igualmente como acontece nos casos de decaimento e TE por multifônons. A probabilidades de excitação Stokes (W_S) e anti-Stokes (W_{AS}) mostrados na figura 11 são dadas por:

$$W = W^0 e^{-\alpha \Delta E} \quad (11)$$

O parâmetro W^0 é a probabilidade de transição extrapolada quando $\Delta E = 0$ [149]. O parâmetro α foi calculado de forma semi-empírica para os casos de excitação Stokes (α_S) e Anti-Stokes (α_{AS}), dados por:

$$\alpha_S = (\hbar\omega_m)^{-1} \ln(\bar{n} + 1) \quad (12)$$

$$\alpha_{AS} = (K_b T)^{-1} - (\hbar\omega_m)^{-1} \ln(\bar{n} + 1) \quad (13)$$

sendo \bar{n} o número de ocupação de Bose-Einstein do modo de fônon efetivo com energia $\hbar\omega_m$,

Combinando as equações 2, 3, 4 e 5 e fazendo uma simples álgebra, obtemos as probabilidades de excitação Stokes (W_S) e Anti-Stokes (W_{AS}), dadas por:

$$W_S = W_S^0 \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_m}{K_b T}}} \right)^p \quad (14)$$

$$W_{AS} = W_{AS}^0 \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_m}{k_bT}} - 1} \right)^p \quad (15)$$

De um modo mais geral, se houver absorção não ressonante de estado excitado em um íon qualquer, a probabilidade de excitação do sistema é fortemente dependente da temperatura, originada pelo número de ocupação de Bose-Einstein para o modo de fônon efetivo da rede do material no qual o íon está incorporado.

O formalismo apresentado por Auzel possibilitou que muitos trabalhos experimentais com excitação de íons TRs dopados em diferentes tipos de matrizes hospedeiras fora da ressonância fossem realizados, e na maioria dos casos, o íon Yb^{3+} é utilizado como o absorvedor dos fótons de excitação para posteriormente transferir energia para os demais íons. Através das equações 10 e 11, percebe-se que a excitação não ressonante de um nível j dependente da temperatura, e em termos práticos, as equações de taxas são construídas levando-se em conta que a seção de choque de absorção da transição entre dois níveis (σ_{ij}) tem uma efetiva dependência crescente com a temperatura [35], [146], [150]–[155], ou seja, $\sigma_{ij}(T)$, para excitação Stokes e Anti-Stokes, respectivamente são dadas por:

$$\sigma_S^{ij}(T) = \sigma_0^{ij} \left(\frac{1}{1 - e^{\frac{-\hbar\omega_m}{k_bT}}} \right)^p \quad (16)$$

$$\sigma_{AS}^{ij}(T) = \sigma_0^{ij} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_m}{k_bT}} - 1} \right)^p \quad (17)$$

onde σ_0^{ij} é a seção de choque de absorção do íon TR com excitação ressonante (não depende da temperatura).

1.2.2.4. Níveis de energia termicamente acoplados.

Um sistema que consiste de um grande número de partículas, como átomos ou moléculas, está em um estado de equilíbrio térmico, a distribuição das partículas entre os níveis de energia disponíveis é dada pela distribuição de Boltzmann [136]. Para um sistema que tem dois níveis de energia distintos, rotulados i e j , onde $E_j > E_i$, a distribuição de Boltzmann assume a forma:

$$\frac{N_j}{N_i} = e^{-\frac{E_j - E_i}{k_bT}} \quad (18)$$

onde N_i e N_j são as populações dos níveis com energias E_i e E_j , respectivamente; k_b é a constante de Boltzmann ($0.695 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ ou $1.38041 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$) e T é temperatura absoluta.

Dessa forma, a distribuição de Boltzmann estabelece que com o aumento da temperatura do sistema, o número de átomos ou moléculas no nível de energia E_j aumenta com relação a E_i . Se dois níveis de energias satisfazem a distribuição de Boltzmann, os mesmos são chamados de termicamente acoplados [156]. Um cálculo simples é capaz de mostrar que a temperatura ambiente ($\sim 300\text{K}$) seria capaz de alterar a população relativa de dois níveis separados por uma energia de $K_b T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$.

Partindo do princípio que a intensidade de emissão de um nível eletrônico depende da população desse nível [136], as intensidades de fluorescência oriundas de níveis de energia termicamente acoplados em íons TRs devem seguir o formalismo da distribuição de Boltzmann. Baseado nisso, a razão de intensidade de fluorescência (RIF) de dois níveis termicamente acoplados é um parâmetro termométrico muito eficiente para construção de termômetros luminescentes [2], [61], [98], [100], [127], [157].

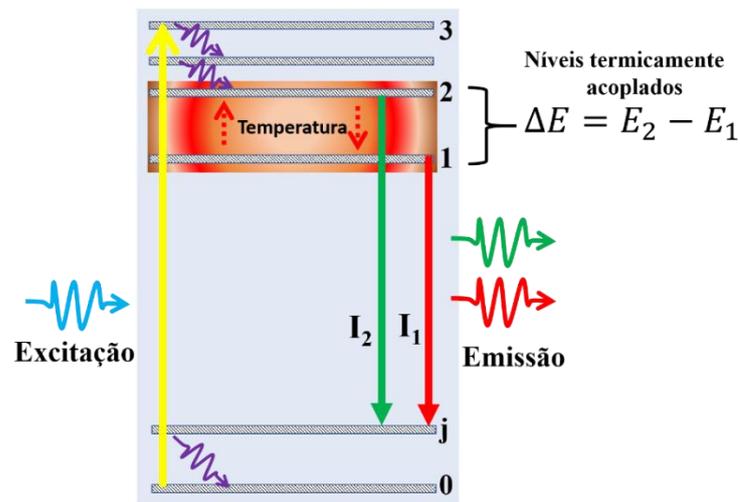
A figura 12 apresenta um diagrama simplificado de níveis de energia (genericamente para os íons TRs) mostrando dois níveis de energias termicamente acoplados, que emitem duas linhas de emissão de interesse, com intensidades I_1 e I_2 .

Como as intensidades I_1 e I_2 são proporcionais à população de cada nível de energia, a RIF entre os dois níveis de energia termicamente acoplados, é dada por:

$$RIF = \frac{I_2}{I_1} = \frac{N_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{N_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} e^{-\frac{\Delta E}{k_b T}} = B e^{-\frac{\Delta E}{k_b T}} \quad (19)$$

Sendo $B = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}}$ e $N_{1,2}$, $I_{1,2}$, $g_{1,2}$, $\sigma_{1,2}$, $\omega_{1,2}$, são, respectivamente, os números de íons excitados, as intensidades de emissões, as degenerescências dos níveis, as seções de choques de emissão, e as frequências angulares das emissões, dos níveis 1 e 2 termicamente acoplados. ΔE é a diferença de energia entre os dois níveis termicamente acoplados; k_b é a constante de Boltzmann; e T é a temperatura absoluta.

Figura 12- Diagrama simplificado dos níveis de energia termicamente acoplados.



Fonte: Adaptado de Wade (2003). [54].

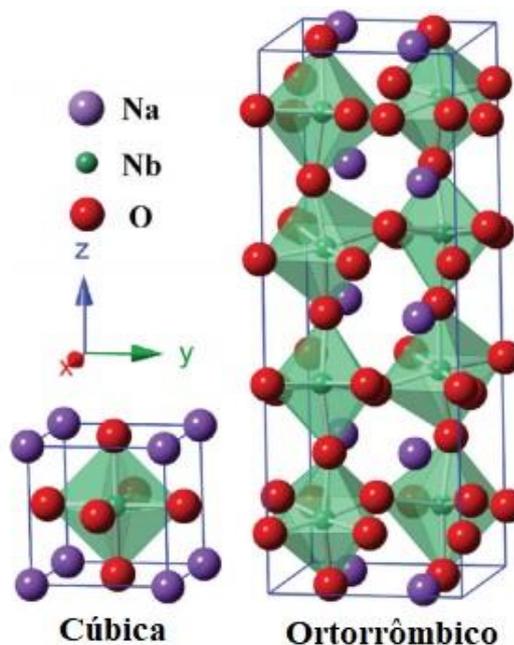
1.3. NaNbO₃ como matriz hospedeira de íons terras-raras.

Os nanocristais de Niobato de Sódio (NaNbO₃) têm atraído muito interesse pela comunidade científica, que além de não ser tóxico e altamente estável [158] apresenta excelentes propriedades, dentre elas, piezoelétricas [159]–[163], antiferroelétricas [164], [165], fotocatalíticas [166]–[169] e ópticas não lineares (geração de segundo harmônico) [170][36], [171], [172]. Uma outra aplicação que vem sendo estudada com os nanocristais de Niobato de Sódio é de utilizá-los como matrizes hospedeiras de íons terras raras para aplicações fotônicas [30], [31], [40].

A matriz niobato de sódio é formada pela estrutura perovskita, ou seja, apresenta a forma do composto químico ABO₃ [173] e normalmente pertence ao sistema ortorrômbico à temperatura ambiente [171] como mostrado na figura 13.

Estudos de citotoxicidade com nanocristais do tipo KNN (K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃) e LKNN (Li_{0,06}K_{0,47}Na_{0,47}NbO₃) foram realizados por Wen Yu Sheng e colaboradores (2012) [174]. Neste estudo, foram utilizadas células de fibroblastos de ratos em um meio propício de cultura contendo quantidades de KNN e LKNN. Os resultados mostraram baixíssima toxicidade e baixa degradação para KNN.

Figura 13- Esquema das estruturas cristalinas cúbica e ortorrômbica para NaNbO_3 .



Fonte: Peng Li, *et al* (2012).

A.F. Pereira et. Al. [32] mostraram que a matriz de Niobato de Sódio co-dopada com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ funcionam como nanosensor térmico com boa sensibilidade no regime térmico biológico quando excitada em 976 nm logo em seguida, o mesmo grupo de pesquisa mostrou que as nanopartículas NaNbO_3 quando dopadas com Tm^{3+} e excitadas fora da ressonância ($1.319 \mu\text{m}$) apresentam um forte emissão em $\sim 800 \text{ nm}$ (comprimento de onda de alta penetração em tecidos biológicos), obtendo bons resultados com nanotermometria e possível agente de imageamento de alto contraste [35].

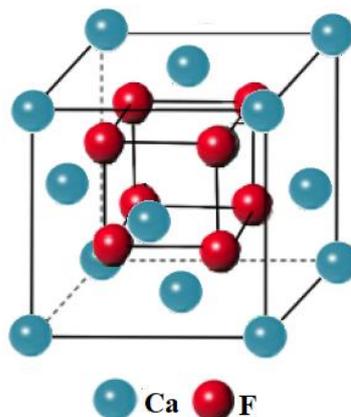
1.4. A matriz CaF_2 como hospedeira de íons terras-raras.

O fluoreto de cálcio (CaF_2) é um representante dos fluoretos de alcalinos terrosos que tem atraído muita atenção nos últimos anos, principalmente devido à sua alta transparência em uma ampla faixa espectral do ultravioleta até o infravermelho e baixa energia de fônon ($300\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) [175][176] o que reduz a ocorrência de relaxações não-radiativas.

Além disso, o raio iônico do íon de cálcio é bem próximo aos dos íons dopantes de TRs, o que reduz a formação de defeitos no cristal e estresse na rede. O cristal de CaF_2 faz parte

das fluoritas e possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e um parâmetro de rede de $a = 5,4355 \text{ \AA}$, no qual os íons Ca^{2+} ocupam os vértices da estrutura, enquanto os íons de F^- estão nos centros dos octantes (figura 14). A baixa toxicidade do CaF_2 com sistemas biológicos tem o tornado um candidato muito explorado para pesquisas em nanomedicina e nanobiologia [177]–[179].

Figura 14- Estrutura cristalina de CaF_2 com fase cúbica.



Fonte: Adaptada (2016) [180].

A dopagem de um íon TR trivalente no CaF_2 ou em um fluoreto de alcalinos-terrosos em geral, ocupar o lugar de um íon divalente, o que promove um desequilíbrio de cargas, como a vacância intersticial de íons e cátions de F^- na tentativa de compensar as cargas excessivas. Diante disso, a literatura reporta que esta matriz promove uma distribuição não uniforme e a formação de aglomerados (clusters) de íons TRs, porém, o cristal não perde suas propriedades estruturais[181]–[183].

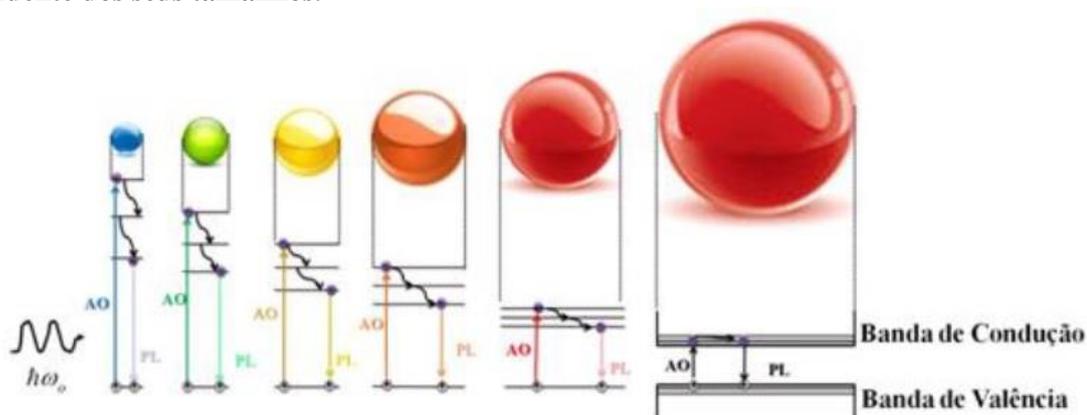
1.5. Pontos quânticos de tamanho mágico (*Magic sized Quantum dots*).

Pontos quânticos ou *Quantum dots* (QDs), em inglês, é o termo dado aos nanocristais inorgânicos semicondutores, cujos tamanhos são da ordem de unidades de nanômetros (1-10 nm) [184].

A característica principal destes materiais é o confinamento quântico, aprisionando os elétrons nas três dimensões do espaço. Esta dimensão deve ser da ordem ou menor que o raio de Bohr do par elétron-buraco (éxciton), implicando em níveis de energias limitados e discretos [185]. Uma consequência direta do confinamento quântico nos QDs é que sua luminescência depende do tamanho, da forma e da composição química [186]. A figura 15 mostra os esquemas dos níveis de energias dos QDs em função do seu diâmetro, evidenciando também os

nanocristais com tamanhos muito maiores que o raio de Bohr do éxciton (materiais do tipo *Bulk*).

Figura 15- Esquema representativo da absorção óptica (AO) e fotoluminescência (PL) de QDs dependente dos seus tamanhos.



Fonte: Silva, 2014 [185].

Na prática, os QDs apresentam defeitos intrínsecos ou de superfície, e estes criam níveis metaestáveis dentro da banda proibida, que diminuem a intensidade de emissão excitônica (figura 16). Dessa forma, medidas de fluorescências para diferentes temperaturas podem ser utilizadas para mostrar a presença destes defeitos, a saber, para baixas temperaturas, relaxações não radiativas diminuem, favorecendo a transição excitônica [185].

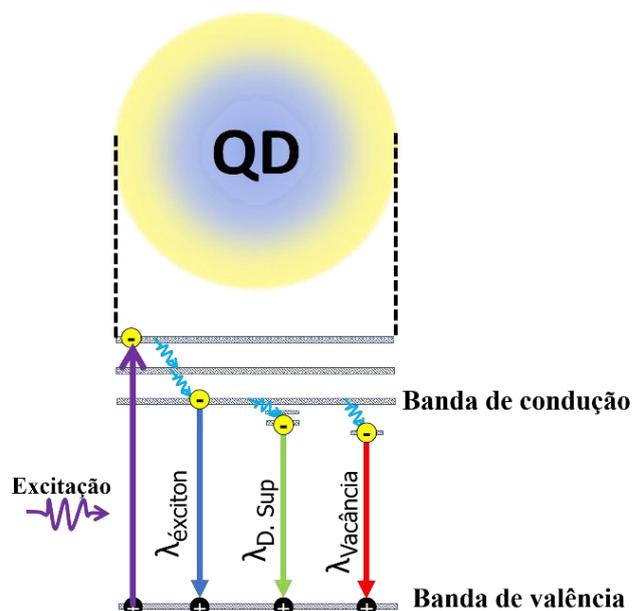
Devido as propriedades elétricas e ópticas apresentadas pelos QDs, estes apresentam grande potencial de aplicações em microeletrônica\optoeletrônica [6], [187], [188], bioimagem [1], [189]–[192] e dispositivos emissores de luz [193]–[196]. Em se tratando de bioimagem, os QDs vêm apresentando ser importantes agentes para o melhoramento de imagens biológicas, entretanto, um fator que impede seu uso para imagens *in vivo* ou como ferramentas terapêuticas é seu efeito de citotoxicidade.

Diversos métodos de sintetizar QDs [197]–[200] têm sido usados para controlar a biocompatibilidade e melhorar a faixa de emissão visando diversas aplicações, como por exemplo, imagens celulares [201], tratamento de câncer de próstata [202] e detecção precoce de câncer cervical [203]. No entanto, esses QDs exibem espectros de luminescência estreitos e não são suficientemente estáveis para estudos de migração de células tumorais *in vivo* [204].

Em estudos recentes, uma nova classe de pontos quânticos denominados *magic sized quantum dots* (MSQD) ilustrados na figura 17, ultrapequenos (< 2nm), apresentam estabilidade

muito alta e baixa toxicidade, que tem sido explorada com sucesso como ferramenta de diagnóstico [205].

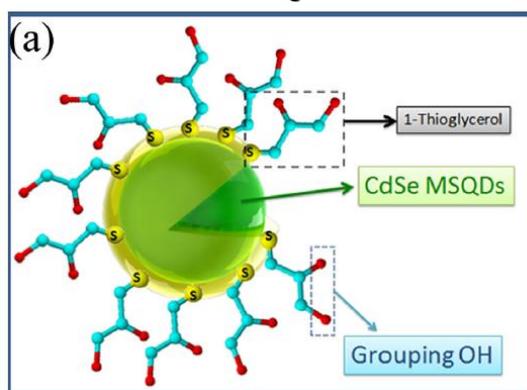
Figura 16- Níveis de energias de um QD evidenciando as perdas de emissão excitônica devido aos defeitos de superfície e de vacâncias.



Fonte: Adaptado de Silva, 2014. [185]

Silva e colaboradores [206] demonstraram que os MSQD CdSe/CdS (*core/shell*) são biocompatíveis e não imunogênicos e têm um amplo espectro de emissão, permitindo o monitoramento da fluorescência nas região espectral do azul-vermelho. Além disso, os MSQDs têm uma alta estabilidade de luminescência em células HeLa mesmo após 72h [207] e podem ser bioconjugados com biomoléculas específicas, como anticorpos e drogas [208], [209]. Assim, o CdSe/CdS MSQDS é uma nova ferramenta no rastreamento e monitoramento de ensaios biológicos.

Figura 17- Modelo simplificado da estrutura MSQDs com CdSe–OH.



Fonte: Silva, 2014 [204].

Para aplicações biológicas como, por exemplo, tratamentos, diagnósticos e monitoramento de células cancerosas, é importante que os QDs sejam dispersos em fluidos específicos para serem capazes de se conjugarem com moléculas biológicas. Para isso, se faz revestimento na superfície dos QDs com grupos químicos específicos [205]. Em resumo, se busca fazer uma engenharia de nanomateriais para aplicações específicas.

Recentemente, Silva et al. desenvolveram um estudo no qual cresceram CdSe/CdS e controlaram a espessura da casca de CdS em função da temperatura de síntese [210] e da concentração de estabilizante [211]. Além disso, demonstraram que a citotoxicidade está relacionada com a quantidade de íons de Cd^{2+} adsorvidos na superfície e pode ser controlada no procedimento de síntese [212]. Essas metodologias foram desenvolvidas para aumentar a luminescência e a biocompatibilidade destes QDs.

Estudos apontam que QDs de CdSe/CdS bioconjugados com os três principais rastreadores de câncer de mama triplo-negativo (Pepstatina A, BnSP-6 e BthTx-II) apresentaram sucesso como possíveis terapias e como ferramentas de teranóstico (capacidade de diagnosticar e realizar uma ação terapêutica) quando foram encubados com células cancerosas *in-vitro* [205]. Dessa forma, os MSQDs são bastante promissores para imageamentos térmico e fluorescente e necessitando de maiores estudos, principalmente no campo da nanotermometria.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção encontra-se a descrição de como as amostras de estudo foram preparadas, detalhando as rotas de síntese dos nanocristais sintetizados. Apresentamos a metodologia de execução experimental para as medidas de luminescência para diferentes temperaturas bem como a metodologia adotada para os experimentos reais com nanotermometria luminescente.

2.1. Procedimento de síntese dos nanocristais NaNbO_3 dopados com íons terras-raras.

O método usado para a fabricação das nanopartículas de NaNbO_3 desta Tese foi proposto por M. P. Pechini em julho de 1967 [213]. Pechini desenvolveu seu método para produção de titanatos, zirconatos e niobatos para quaisquer proporções e combinações através de uma resina intermediária. Segundo o relatório de sua patente, sua invenção está fundamentada na capacidade de certos ácidos hidroxicarboxílicos, como por exemplo, ácido cítrico, formarem quelatos de ácidos polibásicos com cátions metálicos, por exemplo, o Nióbio (Nb). Devido aos compostos usados faz-se necessário lançar mão de um álcool poli-hidroxílico (Etileno glycol) para formar a poliesterificação quando aquecido. Nesta fase, as nanopartículas não apresentam estrutura cristalina, uma vez que a cristalinidade vem através da calcinação. Com a calcinação os cristalitos ganham forma e cristalinidade.

Este método é também conhecido por método de precursor polimérico, ou simplesmente, método de Pechini Sol-Gel, é bastante usado pela comunidade científica uma vez que apresenta inúmeras vantagens, dentre elas, baixa temperatura de cristalização e homogeneidade dos íons usados na síntese [214].

A metodologia tomada consiste em reservar aproximadamente 10 ml de água deionizada (conhecida também como ultrapura ou Milli-Q) em um béquer com aquecimento e agitação até atingir a temperatura de aproximadamente 60°C. Em seguida foram dissolvidas quantidades estequiométricas de ácido cítrico, oxalato de nióbio e amônio e em seguida, o carbonato de sódio. A cada composto adicionado esperou-se cerca de 10 minutos até que a solução ficasse homogênea.

Após obter uma solução homogênea e transparente, foi adicionado os íons terras-raras na forma de nitrato (nitrato de Érbio, nitrato de Túlio e nitrato de Itérbio) de forma individual, esperando cerca de 5 min entre um e outro. Após este passo, esperou-se a solução ficar homogênea.

Para finalizar a solução, adiciona-se uma quantidade de etileno glicol e espera-se cerca de 30 minutos em agitação e aquecimento constantes. Após esta última etapa, temos uma solução homogênea e cristalina. A solução foi colocada em um cadinho de porcelana, como mostrado na figura 18. Os reagentes utilizados na síntese encontram-se na tabela 3.

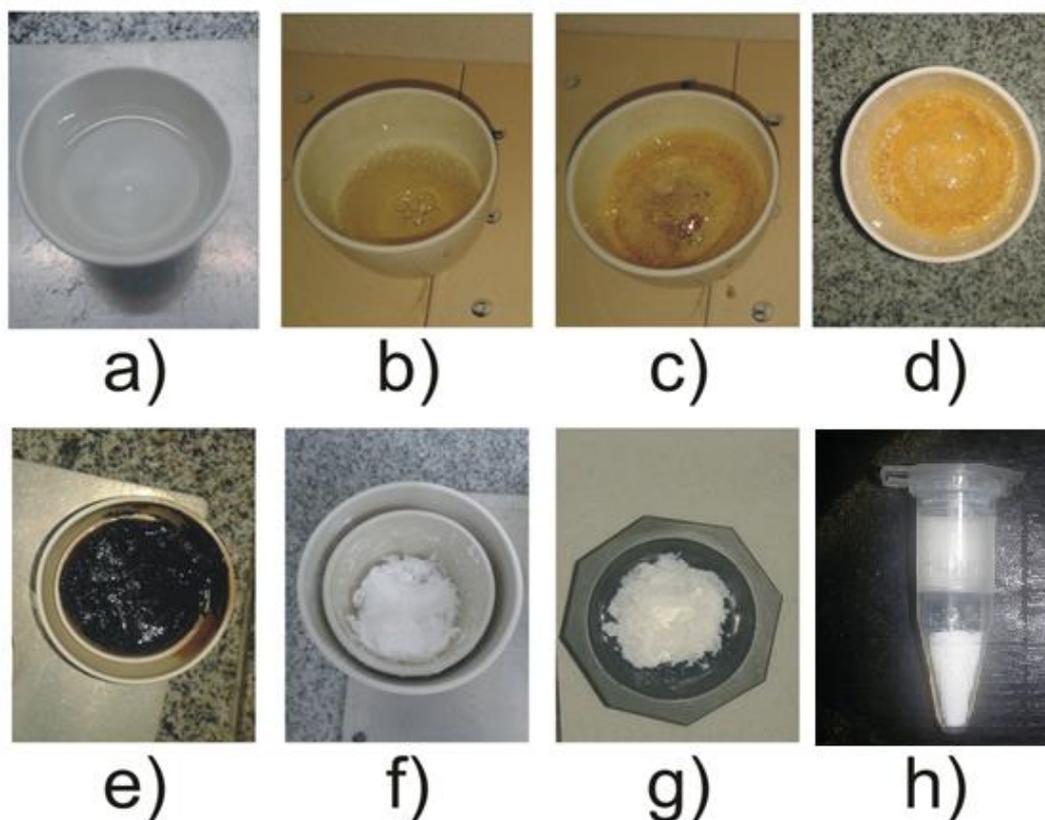
Tabela 3- Reagentes utilizados na síntese.

| Reagente | Fórmula | Fornecedor | Pureza |
|---|----------------------------|-------------------|---------------|
| Ácido Cítrico | $C_6H_8O_7$ | Sigma-Aldrich | 99,5% |
| Oxalato de Amônio e Nióbio | $C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O$ | Sigma-Aldrich | 99,99% |
| Carbonato de Sódio | Na_2CO_3 | Sigma-Aldrich | 99,999% |
| Nitrato penta-hidratado de Érbio (III) | $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ | Sigma-Aldrich | 99,9% |
| Nitrato penta-hidratado de Túlio (III) | $Tm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ | Sigma-Aldrich | 99,99% |
| Nitrato penta-hidratado de Itérbio (III) | $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ | Sigma-Aldrich | 99,999% |
| Etileno Glicol | $C_2H_6O_2$ | Sigma-Aldrich | +99% |

Fonte: Silva, 2015[117].

Após esta fase, começa-se o processo de formação do gel, e para isso os cadinhos com as soluções foram colocados em uma estufa à 120°C durante 72 horas. Nesta etapa, são eliminados uma parte da composição orgânica presente na solução de forma lenta. Após 72 horas, o composto apresenta aspecto resinoso, e amarelado. Nas figura 18 (b), (c) e (d) são mostrados os aspectos visuais da formação do gel monitorado a cada 24 horas. Com esta etapa concluída, foi dado início ao processo de evaporação de todos os compostos orgânicos, que consiste em pré-calcinar o gel à 400°C durante 2 horas. Devido a saída de gases tóxicos a partir do forno, esta etapa foi realizada no interior de uma capela de exaustão. Ao final do processo, forma-se um volume carbonizado de cor preta, como mostrado na figura 18 (e). A obtenção das nanopartículas de $NaNbO_3$ se dá mediante a calcinação na temperatura desejada durante 2 horas, por exemplo de 800°C. Esta fase é caracterizada pela transformação do composto carbonizado em um aglomerado de nanopartículas altamente branco, como mostrado na figura 18 (f). Logo em seguida o aglomerado é colocado em um almofariz de Ágata e moído com o auxílio de um pistilo, sendo estocado em um tubo de ensaio tipo eppendorf em temperatura ambiente (figura 18 (g) e (h)). As propriedades estruturais e ópticas destes nanocristais foram estudadas, com as seguintes características principais: alta cristalinidade, com fase cristalina ortorrômbica e tamanho médio de 70 nm por partícula [117].

Figura 18- Etapas da fabricação das nanopartículas de NaNbO_3 dopadas com íons TR^{3+} . a) solução após misturas dos reagentes à 60°C . b), c) e d), representam o estágio da formação do gel, durante 24, 48 e 72 horas, respectivamente, em um forno à 100°C . e) fase carbonizada, ao sair do forno à 400°C durante duas horas. f) formação dos nanocristais de NaNbO_3 devido à calcinação (800°C). g) mistura no almofariz de Ágata para formar o pó nanocristalino. h) estocagem das nanopartícula em um tubo de Eppendorf.



Fonte: Jefferson F. Silva. (2015).

A dopagem das nanopartículas NaNbO_3 com os íons terras-raras é permitida uma vez que o composto se torna estável com a incorporação de tais íons. Para esta tese, os íons terras-raras são incorporados à matriz em porcentagem de mol com relação ao sódio (Na). O procedimento é simples, por exemplo, se quisermos adicionar 1% molar de Er^{3+} à matriz, devemos subtrair 1% (0,01) dos 100% do sódio presente, com isso vamos obter 99% de sódio (0,99) e 1% de Érbio (0,01). A equação que rege a dopagem ou co-dopagem é então:



onde x e y representam valores percentuais de mol dos íons terras-raras com relação ao Na.

Abaixo apresentamos as amostras utilizadas nos experimentos sobre sintonização de cor com a temperatura (tabela 4 *Tabela 4*) e nanotermometria óptica.

Tabela 4- Amostras sintetizadas de Niobato de sódio dopadas com íons terras-raras.

| Nº | Composição Química | |
|----|---|---|
| 1 | NaNbO ₃ : 0,25% Er ³⁺ -0,5% Tm ³⁺ -5% Yb ³⁺ | Na _{0,9425} Er _{0,0025} Tm _{0,005} Yb _{0,05} NbO ₃ |
| 2 | NaNbO ₃ : 0,5% Er ³⁺ -0,5% Tm ³⁺ -5% Yb ³⁺ | Na _{0,94} Er _{0,0050} Tm _{0,005} Yb _{0,05} NbO ₃ |
| 3 | NaNbO ₃ : 1% Tm ³⁺ | Na _{0,99} Tm _{0,01} NbO ₃ |
| 4 | NaNbO ₃ : 1% Yb ³⁺ -1% Tm ³⁺ | Na _{0,98} Tm _{0,01} Yb _{0,01} NbO ₃ |
| 5 | NaNbO ₃ : 5% Yb ³⁺ -0,5% Tm ³⁺ | Na _{0,98} Tm _{0,01} Yb _{0,01} NbO ₃ |

Fonte: autor (2019).

2.2. Procedimento de síntese dos nanocristais CaF₂ dopados com íons terras-raras.

A preparação dos nanocristais foi realizada através da rota de síntese de coprecipitação reportada por Dang [215], van Veggel [216] e adaptada por Kumar [217]. O procedimento foi realizado utilizando 0,89 mmol de CaCl₂, 0,1 mmol de YbCl₃ e 0,01 mmol de ErCl₃ foram adicionados em um balão redondo de único bico de 100 ml contendo 20 ml de água ultra pura sob aquecimento a ~ 90°C. Para finalizar, foi adicionado 2 mmol de uma solução de NH₄F gota a gota, e esta, foi mantida a ~90°C por 1 h sob vigorosa agitação. O passo seguinte consiste em arrefecer a mistura à temperatura ambiente, para que as NPs se formem no fundo do balão. O material precipitado foi coletado por centrifugação, com três lavagens com álcool etílico a 8000 rpm por 8 min, 9000 rpm por 9 min, 10 rpm por 10 min, e uma com água Milli-Q a 12000 rpm por 15 min. O produto resultante foi seco a 60°C em atmosfera ambiente por 48 h. Nesse estudo as NPs passaram por tratamento térmicos a 500°C por apresentarem melhores emissões e fase cristalina bem definida [181]. As amostras sintetizadas para esta tese tiveram as seguintes concentrações: CaF₂: 10Yb³⁺/xEr³⁺, sendo x = 0.5, 1, 2 e 4% com relação a Ca. T. O. Sales (2019) realizou a caracterização estrutural e óptica, concluindo que a fase estes nanocristais apresentam a fase cristalina cúbica e diâmetro médio de 20 nm [181].

2.3. Preparação dos Quantum Dots.

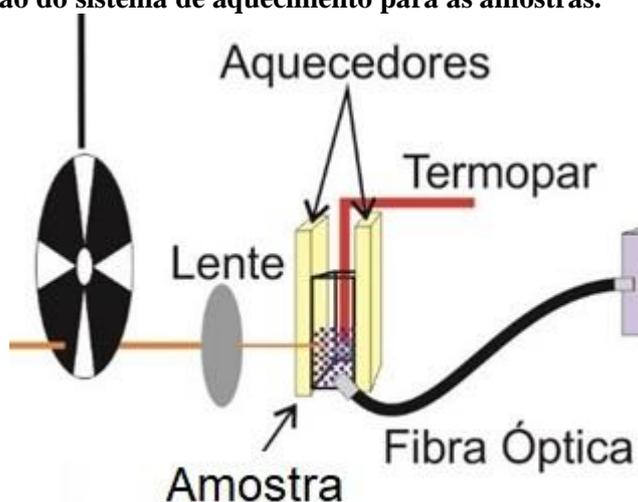
Os QDs sintetizados são do tipo *core/Shell/Shell*, de CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS com diâmetro total de 2nm, também chamados de *Magic Size Quantum Dots (MSQD)*. Maiores detalhes da estrutura, caracterizações e reagentes utilizados podem ser encontrados na Tese de

Doutorado da prof. Dra. Anielle Christine Almeida Silva [185] e nas referências [204], [206], [210], [212].

2.4. Aparato experimental

Para obter os espectros de fluorescência das amostras de NaNbO_3 e CaF_2 , foi utilizado como fonte de excitação o laser Coherent Vector Nd:YAG, modelo 1064-3000-30, bombeado com laser de diodo, sua potência máxima é de 3W. O laser foi utilizado em modo CW, sendo focalizado na superfície da amostra, que foi disposta na face polida de uma cubeta de quartzo, através de uma lente delgada de distância focal de 5,5 cm. Para a excitação no ultravioleta, usamos o laser da COHERENT modelo OBIS 375, operando em 376 nm com potência sintonizável de 16-30mW. A figura 19 mostra em detalhes como a amostra era disposta na face da cubeta, bem como o sistema de aquecimento, composto por duas placas aquecedoras (resistências elétricas de 15 watts de potência) ligadas em uma fonte de tensão elétrica sintonizável. A tensão elétrica foi ajustada manualmente na fonte para se obter os aquecimentos (monitorados com o termopar).

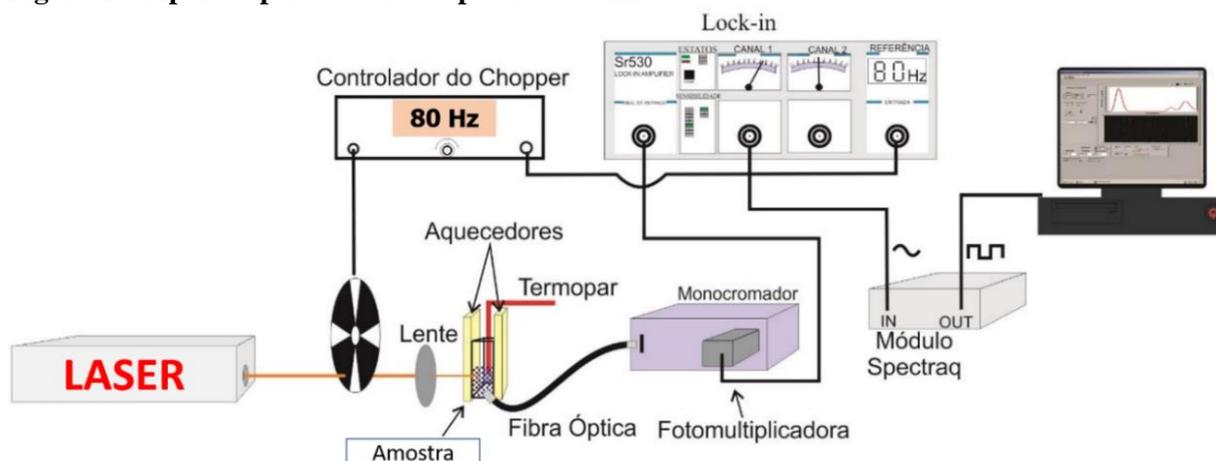
Figura 19- Ilustração do sistema de aquecimento para as amostras.



Fonte: autor (2018)

Os espectros de emissão foram coletados quando a temperatura se encontrava em equilíbrio térmico. A coleta do sinal óptico aconteceu através de uma fibra óptica e enviada a um espectrômetro equipado com um detector fotomultiplicador (modelo S-20), cuja curva de resposta está compreendida entre 300 e 800 nm.

Figura 20- Aparato para obter os espectros de emissão.



Fonte: autor (2019).

O espectrômetro utilizado foi fabricado pela Horiba®, modelo iHR320, a grade de difração utilizada nestas medidas opera eficientemente no regime de aquisição dos espectros. Os espectros de emissão foram realizados em um desktop através do software HORIBA Scientific SynerJY™. Foi utilizado um chopper SR540 (Stanford Research System) para modular o sinal do laser com frequência fixada em 45 Hz como referência para um amplificador “Lock-in” (Stanford modelo SR530). A ilustração do aparato experimental montado está mostrada na figura 20.

2.5. Metodologia para execução da nanotermometria aplicada.

Para verificar a potencialidade da nanotermometria luminescente desenvolvida nesta tese, mediu-se variações de temperatura utilizando as nanopartículas de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ como NTL. A excitação utilizada foi o laser operando em 1064nm. Os experimentos de aplicações aqui desenvolvidos consistiram na obtenção do transiente térmico (variação da temperatura durante um processo de aquecimento e resfriamento) de um fio metálico resistivo (0,2 mm de diâmetro) de material desconhecido.

Realizou-se também experimentos de nanotermometria em tecidos biológicos. A literatura aponta que a potencialidade dos NTLs pode ser avaliada em sistemas biológicos *ex vivo*. Este protocolo é usado como ferramenta preliminar para posteriormente serem aplicados em sistemas *in vivo*. O tecido de peito de frango vem sendo o mais explorado na literatura uma vez que se apresenta muito semelhante ao tecido muscular esquelético humano [217]–[220]. Dessa forma, foram realizadas medidas de relaxações térmicas em peito de frango para avaliar

a nanotermometria luminescente com a amostra de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$, em adicional, optou-se também por usar a gordura suína como um sistema biológico alternativo para fins de testes.

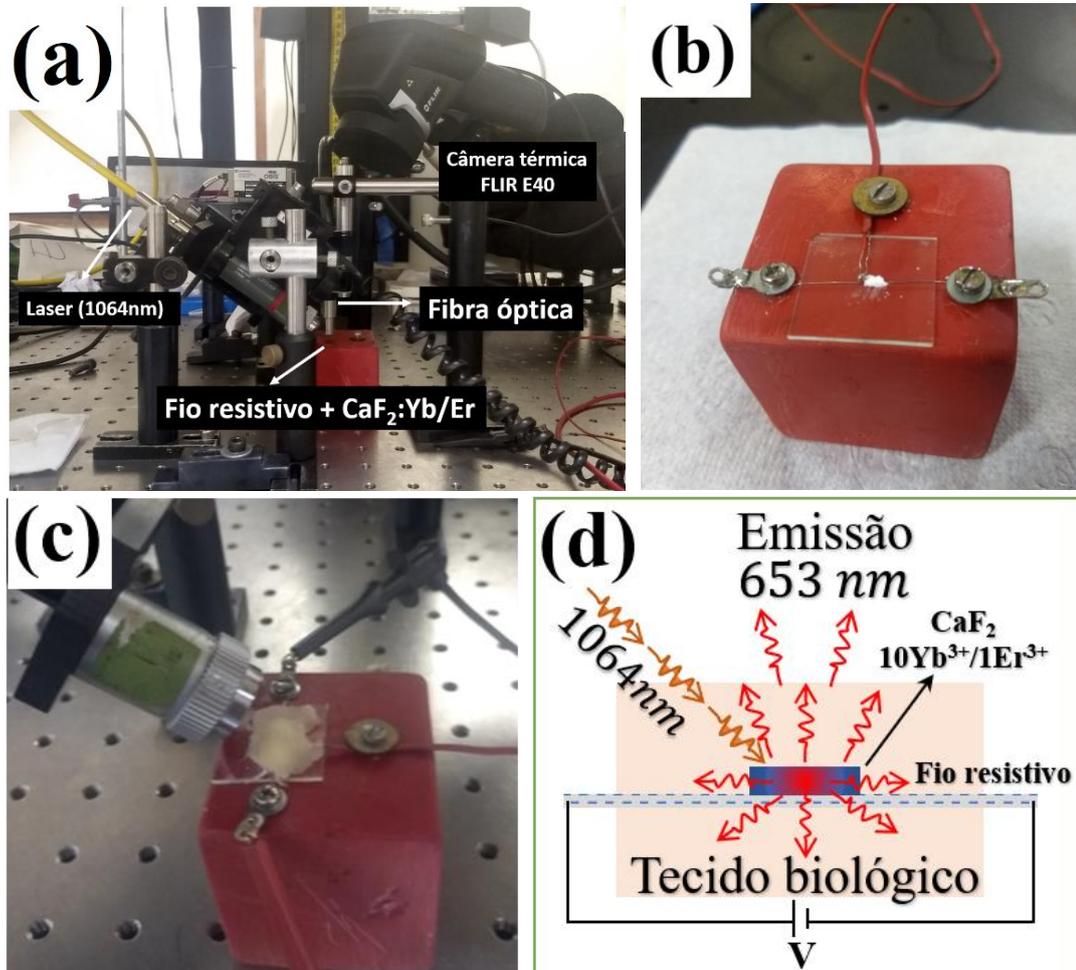
O aquecimento/resfriamento do fio resistivo para obtenção do transiente térmico se deu ao ligar uma corrente elétrica contínua em suas extremidades, e por efeito joule tem sua temperatura elevada, após esse passo, a corrente é desligada, e então, o fio retorna para a temperatura inicial. O fio foi instalado sobre uma base (isolante térmico e elétrico) e uma pequena quantidade de amostra foi depositada sobre o fio (figura 18b). Na figura 18a encontra-se o arranjo experimental para excitação e coleta do sinal (emissão em 653 nm) das nanopartículas durante o processo. Para aquecer o fio, foi ajustado um valor de corrente contínua de modo que sua temperatura, verificada com a câmera térmica, se elevasse de 23°C (corrente desligada) para $47,8^\circ\text{C}$ (fonte de tensão ligada). Após montagem experimental (figura 20 a-b), inicia-se a coleta da intensidade de emissão das nanopartículas em temperatura ambiente, e após 30 segundos, ligou-se a fonte de tensão elétrica. Esperou-se 2 minutos para que a temperatura se estabilize em seu valor máximo, e em seguida, realizou-se o desligamento da corrente elétrica.

Para as medidas das relaxações térmicas em tecidos biológicos, os tecidos foram preparados como mostrado na figura 21(d). Utilizou-se o fio como descrito anteriormente para promover um incremento de temperatura no interior do tecido. Na figura 21(c) encontra-se a fotografia da montagem real do sistema composto pelo peito de frango.

A emissão da amostra por sua vez, atravessa todo o tecido biológico (uma profundidade de $\sim 2\text{mm}$), sendo detectada externamente com a fibra óptica. O experimento consistiu em gerar um pulso de calor no interior do tecido biológico, após gerar esse aumento, desliga-se a corrente do fio e monitora-se a queda da intensidade de emissão ao longo do tempo. Este procedimento foi realizado para a carne de peito de frango e com a gordura suína.

Foram usados como meios alternativos de detecção de temperatura uma câmera térmica (FLIR, modelo E40) e um sistema de detecção de temperatura por contato (termopar) como visualizado na figura 21b.

Figura 21- (a) e (b) arranjo experimental composto da fonte de excitação laser operando em 1064nm (fibra óptica amarela) e dos detalhes da disposição das NPs sobre o fio. (c) montagem experimental real para medidas de dinâmica de relaxação térmica de tecidos biológicos com os nanocristais de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}1\text{Er}^{3+}$. (d) ilustração esquemática da disposição das NPs e do sistema de aquecimento no interior do tecido biológico.



Fonte: autor (2019).

3. SINTONIZAÇÃO DE COR COM A TEMPERATURA E NANOTERMOMETRIA ÓPTICA EM NANOCRISTAIS DE $\text{NaNbO}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

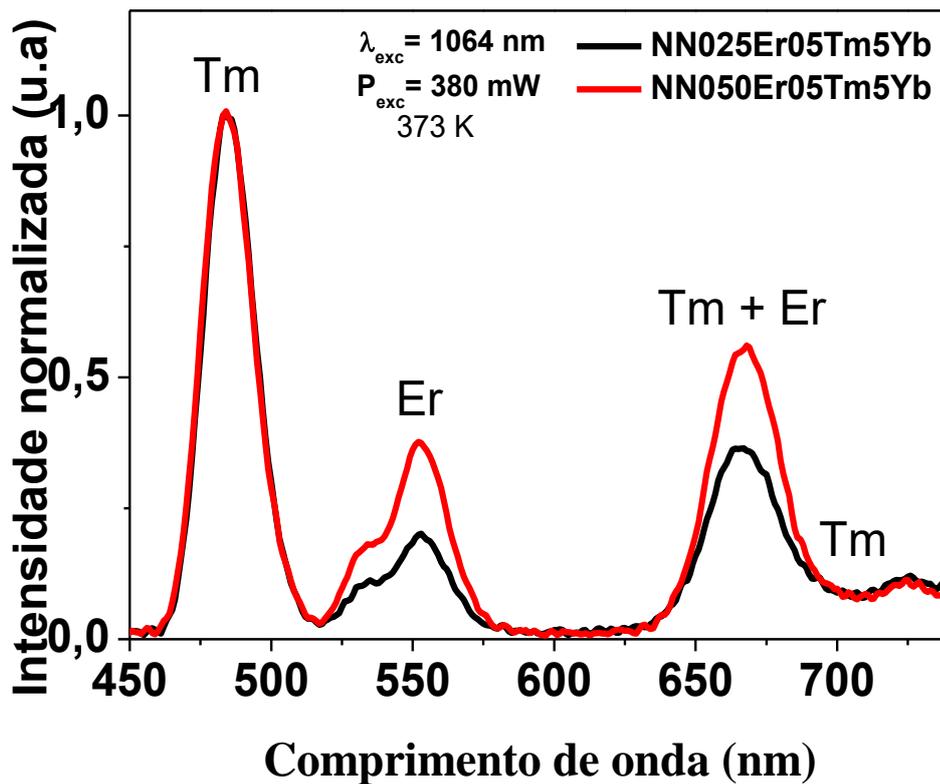
Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos e suas análises com as amostras de NaNbO_3 . A organização se deu em dividir o trabalho em 4 seções: na primeira parte discutimos as propriedades ópticas a partir dos espectros de fluorescência das amostras tri-dopadas $\text{NaNbO}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, apresentando um diagrama simplificado de níveis de energia e os processos envolvidos na geração da fluorescência; a seção 3.2 trata da influência da temperatura no tocante a sintonização da cor emitida pelas amostras; na seção 3.3 encontra-se uma discussão sistemática levantando a possibilidade das amostras atuarem em nanotermometria óptica. Por fim, as considerações finais deste capítulo são apresentadas na seção 3.4.

3.1. Propriedades ópticas de nanocristais de NaNbO_3 tri-dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

A figura 22 mostra os espectros de emissão por conversão ascendente de energia (CAE), obtidos na temperatura de $\sim 40^\circ\text{C}$ (373 K) dos nanocristais de Niobato de Sódio tri-dopados com $0,25\%\text{Er}^{3+}-0,5\%\text{Tm}^{3+}-5\%\text{Yb}^{3+}$ (espectro em preto) e $0,5\%\text{Er}^{3+}-0,5\%\text{Tm}^{3+}-5\%\text{Yb}^{3+}$ (espectro em vermelho) as quais chamaremos apenas de NN025Er050Tm5Yb e NN050Er050Tm5Yb, respectivamente. As amostras foram excitadas em 1064 nm com potência de 380 mW, apresentando emissões no azul, verde e vermelho. As bandas de emissão identificadas estão centradas em 482 nm, 530 nm, 550 nm, 655 nm e 700 nm, que são atribuídas as transições eletrônicas $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}), $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (Tm^{3+}) + $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}), respectivamente.

Como a diferença de uma amostra para outra é apenas a inserção de mais Érbio, esta característica gera um padrão no espectro distinguível de uma para outra, que no nosso caso é evidenciado na figura 22, por causa da maior proporção das bandas de emissão verde e vermelha proveniente do íon de Er^{3+} (curva em vermelho). Esse aumento na concentração de Er^{3+} faz a amostra emitir uma cor diferente para as mesmas condições de excitação pois há uma combinação diferente das cores vermelho, verde e azul.

Figura 22- Espectro de emissão na região do visível e infravermelho próximo das amostras NNxEr050Tm5Yb, com x= 0,25 e 0,5 % mol, sob excitação em 1064 nm, com potência de 380 mW.

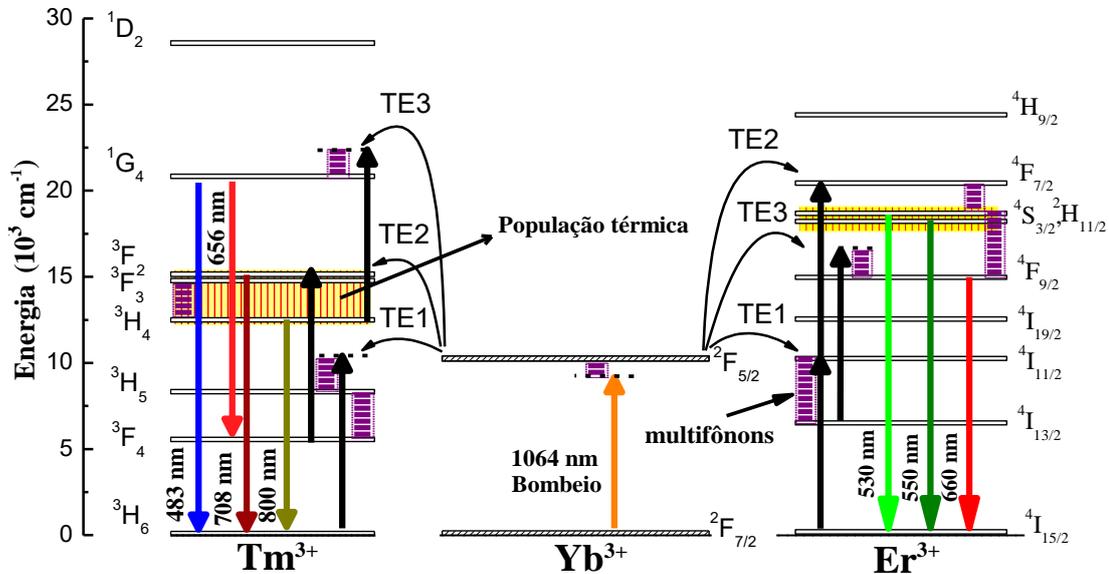


Fonte: autor (2018).

O espectro de emissão obtido é originado principalmente pelas TEs $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Por se tratar de um processo fora de ressonância (excitação anti-Stokes), a excitação do Yb^{3+} depende da capacidade da matriz hospedeira em fornecer fônons para completar a excitação.

Para dar origem as emissões, um fóton de excitação do laser é absorvido por um íon de Yb^{3+} , através da excitação anti-Stokes, ou seja, a energia de excitação é inferior à da transição ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$, conseqüentemente há a participação de fônons da matriz para que a transição seja realizada. O íon de Yb^{3+} relaxa para seu estado fundamental transferindo energia não-radiativa via um processo não ressonante para o Tm^{3+} , o que faz com que este íon vá para o estado excitado ${}^3\text{H}_5$. O íon de túlio no nível ${}^3\text{H}_5$ relaxa não radiativamente para o estado metaestável ${}^3\text{F}_4$ [111]. Sequencialmente, uma segunda TE não ressonante do $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ é realizada, sendo então o íon Tm^{3+} promovido do nível ${}^3\text{F}_4$ para os níveis ${}^3\text{F}_{2,3}$. Neste nível, o Tm^{3+} relaxa para o nível metaestável ${}^3\text{H}_4$, de onde ao decair para o estado fundamental emite fortemente em torno de 800 nm. Estes processos estão ilustrados no diagrama simplificado de níveis de energia mostrado na figura 23.

Figura 23- Diagrama simplificado dos níveis de energia do sistema $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. As setas cheias que apontam para cima indicam excitação, as setas cheias e para baixo indicam as emissões, as ilustrações tracejadas na cor roxa entre um nível e outro se referem às transições por multifônons, e por fim, as regiões retangulares em amarelo indicam que entre os níveis envolvidos acontece redistribuição térmica de elétrons (população térmica).



Fonte: autor (2019).

As fluorescências no azul e no vermelho são oriundas de uma terceira TE $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ também não ressonante. Neste caso, o íon emissor é promovido do nível ${}^3\text{H}_4$ para o ${}^1\text{G}_4$, e então, decaindo para os níveis ${}^3\text{F}_4$ e ${}^3\text{H}_6$, emite em torno de 655 nm e 480 nm, respectivamente [153].

Por fim, vale ressaltar que para altas temperaturas há o favorecimento da banda centrada em 700 nm, e isto está provavelmente relacionado com o decaimento do nível ${}^3\text{F}_{2,3}$ para o estado fundamental (${}^3\text{H}_6$). A justificativa da dependência forte dessa banda com a temperatura está relacionada com a população térmica do nível ${}^3\text{H}_4$ para o nível ${}^3\text{F}_{2,3}$, uma vez que podem ser considerados termicamente acoplados [2-5].

Para a TE do Yb^{3+} para o Er^{3+} , vamos explicá-la seguindo 3 passos. Primeiramente, íons de Yb^{3+} são promovidos ao nível ${}^2\text{F}_{5/2}$ com assistência de fônons (excitação anti-Stokes). O Segundo passo é a TE dos íons de Yb^{3+} (TE1) para íons de Er^{3+} (aceitador) que estão inicialmente no estado fundamental, promovendo-os para o nível ${}^4\text{I}_{11/2}$, pois os níveis ${}^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) e ${}^4\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}) são aproximadamente ressonantes com seus respectivos estados fundamentais. Do nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ íons de Er^{3+} recebem outra TE do Yb^{3+} (TE2), promovidos para o estado excitado ${}^4\text{F}_{7/2}$, ocorrendo decaimento por multifônons para os níveis ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2}$, de onde são geradas as emissões radiativas em 530, 550 e 670 nm, respectivamente [150]. Do

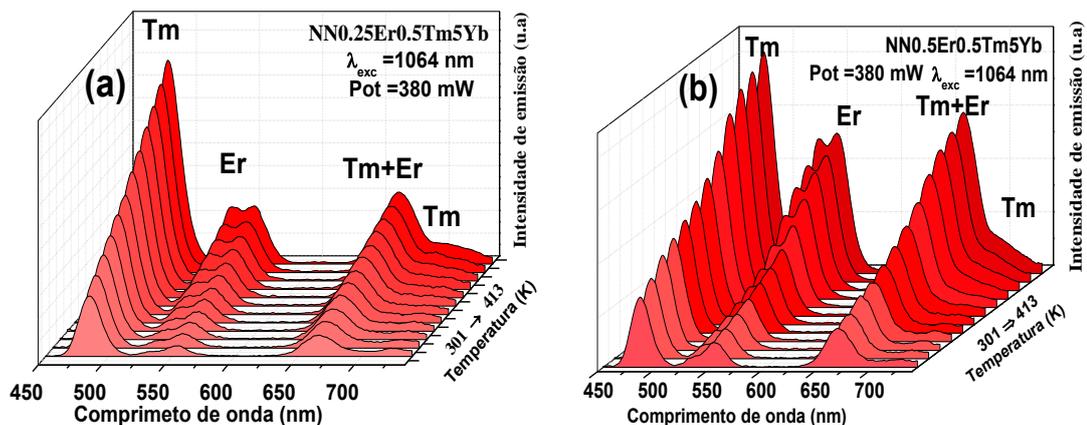
nível $^4I_{11/2}$ ocorrem também decaimentos por multifônons para o estado $^4I_{13/2}$, e a partir deste nível é possível que os íons de Er^{3+} recebam transferência de energia (TE3) populando o nível $^4F_{9/2}$.

A excitação eficiente do Yb^{3+} requer uma energia de $\sim 10.200 \text{ cm}^{-1}$, porém o fóton de excitação (1064 nm) apresenta uma energia de $\sim 9.400 \text{ cm}^{-1}$, uma diferença de $\Delta E = \sim 800 \text{ cm}^{-1}$, sendo esta a energia que deverá ser fornecida pela matriz hospedeira para completar a transição. No caso aqui sob estudo, a matriz hospedeira $NaNbO_3$ apresenta energia máxima de fônon de $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$ [214][221] de modo que com apenas 1 fônon de energia máxima fornecido pela matriz hospedeira a excitação do Yb^{3+} é satisfeita. Portanto, nossos NCs de $NaNbO_3$ parece ser um hospedeiro para os íons Yb/Tm para excitação em 1064 nm em comparação com outras matrizes como, por exemplo, LaF_3 (energia máxima de fônon em torno de 350 cm^{-1} [7]).

3.2. Sintonização de cor com a temperatura em nanocristais de $NaNbO_3$ tri-dopados com $Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$.

Os espectros de emissão para diferentes temperaturas no intervalo de 301 K ($\sim 24^\circ\text{C}$) a 417 K ($\sim 140^\circ\text{C}$) podem ser visualizados na figura 24 **Figura 24(a)** e **(b)** com uma perspectiva tridimensional (Intensidade/comprimento de onda/temperatura), para as amostras NN025Er050Tm5Yb e NN050Er050Tm5Yb, respectivamente. Verifica-se que para ambas amostras houve a otimização da emissão para todas as bandas de emissão ao longo de todo o intervalo de temperatura analisado.

Figura 24- Espectros de emissão no intervalo de temperatura 300-413K para a amostra **(a)** NN025Er050Tm5Yb e **(b)** NN050Er050Tm5Yb.

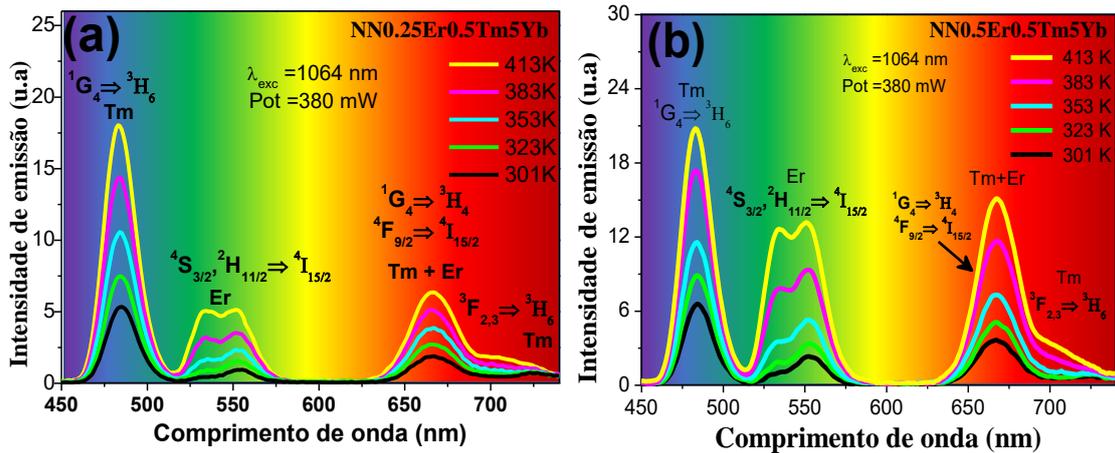


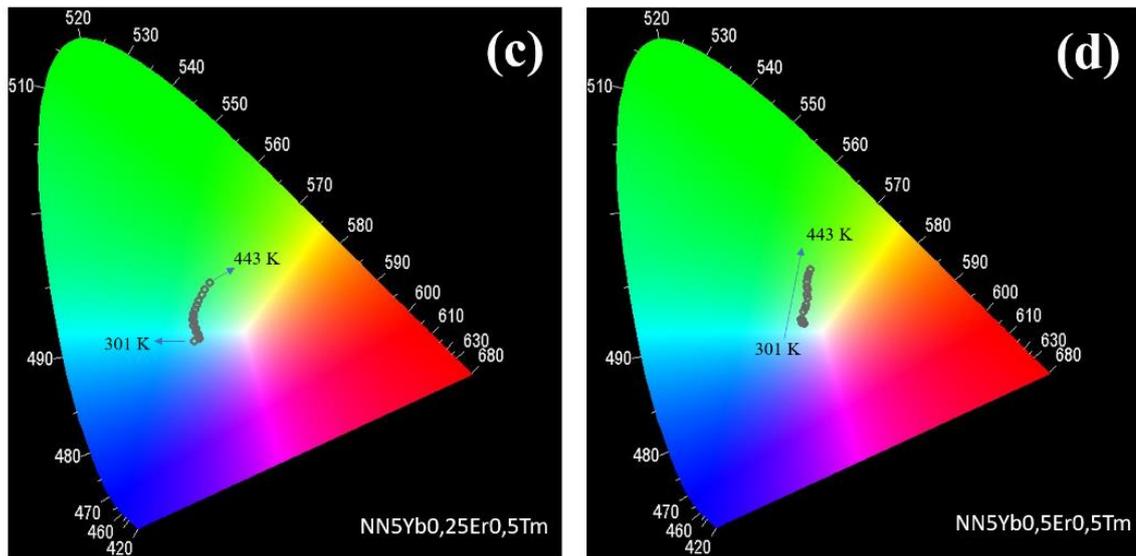
Fonte: autor (2018).

Como vimos, na condição de excitação anti-Stokes a excitação eficiente do Yb^{3+} faz uso da energia de fônon da matriz hospedeira, e que é fortemente dependente da temperatura. Dessa forma, ao submeter as amostras a diferentes temperaturas (aquecimento) mais fônons são criados na matriz fazendo com que o mecanismo de excitação seja cada vez mais eficiente ao longo de todo o intervalo de temperatura analisado.

Na figura 25(a) e (b) são apresentados os espectros de luminescência com excitação em 1064 nm e potência de 380 mW para as amostras NN025Er050Tm5Yb e NN050Er050Tm5Yb, respectivamente, para diferentes temperaturas. Como pode ser observado, todas as bandas de emissão aumentam com o aquecimento. No entanto, a emissão no verde cresce mais. Isto está evidenciado com os cálculos das razões das intensidades em 540 e 670 nm, $R_{540nm/670nm}$, mostradas graficamente na figura 26. Para obter as cores emitidas de cada amostra, calculamos as coordenadas cromáticas do padrão CIE-1931(Commission Internationale de l'Eclairage) como mostrado nas figuras 23(b) e (c). Este padrão cromático leva em consideração a combinação das bandas de emissão no azul, verde e vermelho para associar uma coordenada em um diagrama bidimensional para cada [222].

Figura 25- Espectros de fluorescência para alguns valores de temperatura das amostras (a) NN0.25Er0.5Tm5Yb e (b) NN0.5Er0.5Tm5Yb. Em (c) e (d) são apresentados os diagramas de cromaticidade CIE 1931 referentes aos espectros das amostras em (a) e (b), respectivamente.





Fonte: autor (2018).

Observa-se que o aumento da intensidade da cor verde faz com que a combinação final de cor RGB saia de uma região mais azulada para uma região mais esverdeada no diagrama de cromaticidade (figura 25 (c)). Em nossas observações, a amostra NN050Er050Tm5Yb em temperatura ambiente é a configuração que mais se aproximou de emissão da luz branca ao ser excitada com laser em 1064 nm em modo CW e com potência de até 380 mW. À medida que a temperatura aumenta a cor gerada no diagrama é modificada, sendo deslocada para uma região mais esverdeada.

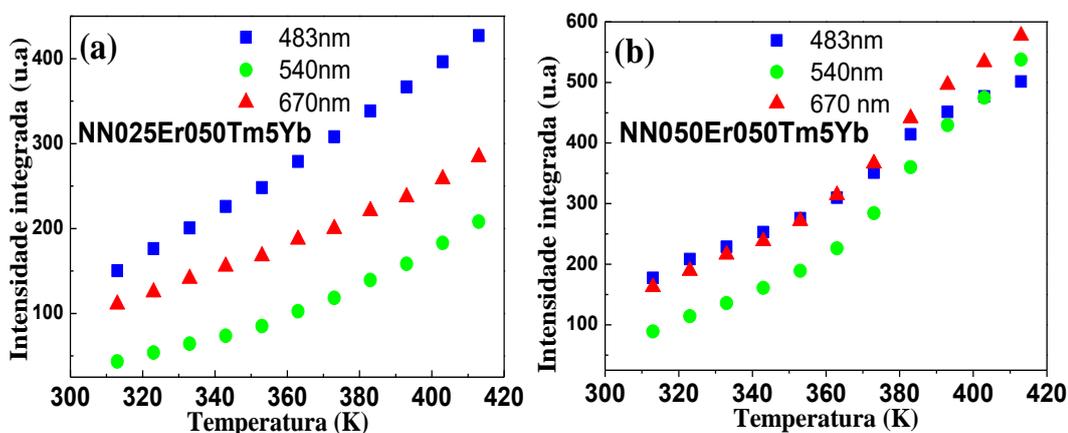
Neste trabalho exploramos a influência da temperatura no mecanismo de excitação anti-Stokes e como resultado foi conseguido a sintonização da luz emitida por cada amostra controladamente. Uma observação muito importante é que todas as bandas de emissão observadas aumentam com a elevação da temperatura. Cui et al. [223] observaram um aumento de emissões (conversão ascendente e descendente de energia) em NPs dopados com vários diferentes íons terras-raras e atribuíram à uma expansão térmica da rede cristalina levando à supressão dos quenching de superfície induzidos pela migração de energia mediada pelo sensibilizador e subsequentemente favorecendo a transferência de energia do sensibilizador para os ativadores.. Também demonstraram que *quenching* térmico é ativado para NPs com tamanhos a partir de 50 nm. Zhou e colaboradores [224] também observaram aumento das emissões por conversão ascendente com a temperatura e atribuíram à porção de oxigênio quelante dos íons Yb^{3+} ($\text{Yb}\dots\text{O}$) na superfície das nanopartículas, ou seja, o efeito dos fônons gerados na superfície de nanomateriais dopados com lantanídeos, facilitando a TE. Ao aumentar a temperatura, mais fônons de superfície se tornam ativos para serem acoplados localmente aos

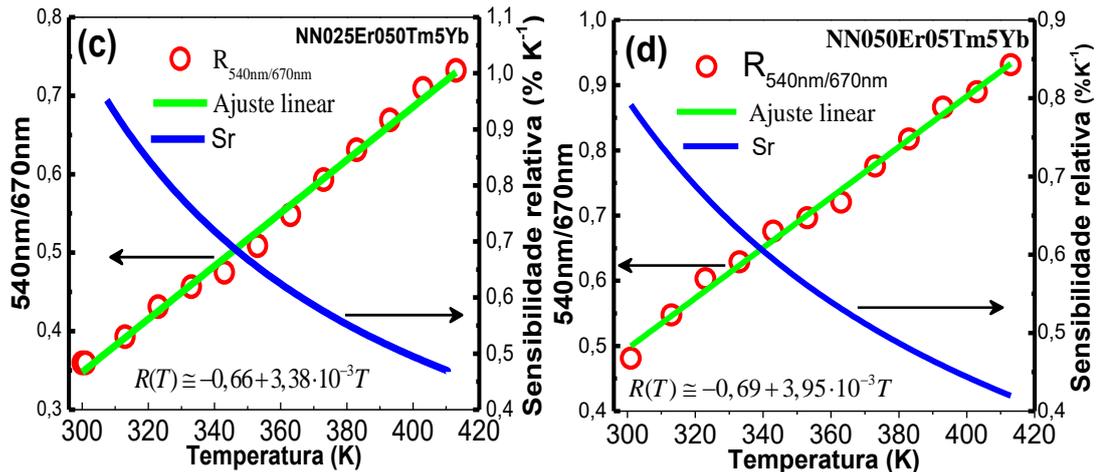
íons de Yb^{3+} , ou seja, os complexos $[\text{Yb}\dots\text{O}]$ auxiliam em cada passo da TE armazenada nos diversos níveis de energia do ativador, produzindo emissões por conversão ascendente muito mais brilhantes. Em seus trabalhos os autor es também chamam a atenção e observaram uma dependência com o tamanho do NC, mostrando que o efeito é mais efetivo para NPs pequenas (<30 nm). O aumento observado em nossos estudos é atribuído a dependência com a temperatura dos modos de fônons matriz e a dependência crescente com a temperatura da seção de choque de absorção quando sob excitação anti-Stokes. Tal observação foi previamente observada em vários materiais, tanto bulk quando NPs [225]–[227].

3.3. Nanotermometria óptica em nanocristais de NaNbO_3 : $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Para explorar ainda mais os resultados obtidos, foram gerados os gráficos das intensidades integradas das bandas de emissão centradas em 483, 540 e 670 nm em função da temperatura para as amostras analisadas (figura 26(a) e (b)). Diante destes dados, calculamos a razão entre as intensidades integradas das bandas centradas em 540 nm e 670 nm ($R_{540\text{nm}/670\text{nm}}$) em função da temperatura, para as duas amostras estudadas e os resultados são mostrados na figura 26 (c) e (d).

Figura 26- Intensidades das emissões integradas em função da temperatura para as bandas centradas em 483 nm, 540 nm e 670 nm das amostras (a) NN025Er050Tm5Yb e (b) NN050Er050Tm5Yb. Razão das intensidades de emissão integradas $R_{540\text{nm}/670\text{nm}}$ e sensibilidade térmica relativa em função da temperatura das amostras (c) NN025Er050Tm5Yb e (d) NN025Er050Tm5Yb.





Fonte: autor (2019).

A amostra NN050Er050Tm5Yb apresentou a razão $R_{540nm/670nm}$ com um comportamento típico linear, cuja curva de calibração obtida foi $R(T) \cong -0,69 + 3,95 \times 10^{-3}T$. A sensibilidade térmica relativa, dada por $Sr = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \times 100\%$, é apresentada pela curva roxa, com valor máximo de $0,79 \% K^{-1}$ (em 301K) decaindo até atingir um valor mínimo de $0,42 \% K^{-1}$ em 413K, como mostra a figura 26(d). Como mostrado na figura 26 (c), a razão $R_{540nm/670nm}$ para a amostra NN025Er050Tm5Yb apresentou também um comportamento linear, cuja curva obtida foi $R(T) \cong -0,66 + 3,38 \times 10^{-3}T$, apresentando uma sensibilidade térmica relativa máxima de $\sim 0,95 \% K^{-1}$ em $\sim 313K$ decaindo seu valor para $\sim 0,47 \% K^{-1}$ para 413 K (curva roxa). Esses resultados sugerem que a sensibilidade térmica relativa dessas duas amostras, ou seja, para essas concentrações de íons usadas, são praticamente iguais.

3.4. Conclusões do capítulo

Os resultados obtidos com os nanocristais de Niobato de Sódio tri-dopado, 0,25%Er³⁺-0,5%Tm³⁺-5%Yb³⁺ e 0,5%Er³⁺-0,5%Tm³⁺-5%Yb³⁺ sob excitação não ressonante (1064 nm) apresentaram bandas de emissões identificadas em 482 nm, 530 nm, 550 nm, 655 nm e 700 nm, que são atribuídas as transições eletrônicas $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (Tm³⁺), $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er³⁺), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er³⁺), $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ (Tm³⁺) + $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er³⁺), $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ (Tm³⁺), respectivamente. Todas as bandas detectadas aumentam com o aquecimento, embora com taxas diferentes, o que resultou em uma sintonização de com a temperatura. Uma possível explicação para isso são os diferentes processos que cada nível está submetido, tais como, transferência de energia, decaimento por multifônons, etc., que são particulares de cada transição. Esse aumento das emissões por conversão ascendente de energia (CAE) com a temperatura foi atribuído ao processo de

excitação anti-Stokes que depende fortemente da temperatura por meio da assistência dos fônons da rede hospedeira. Devido à essa diferença do comportamento de cada banda emissora com a temperatura, foi desenvolvido um nanotermômetro óptico por meio do uso da razão das intensidades de fluorescência em 540 e 670 nm, $R_{540nm/670nm}$, e este apresentou uma sensibilidade térmica relativa decrescente com a temperatura, com valor típico em torno de 0,8 %K⁻¹ em temperatura ambiente, reduzindo a metade desse valor quando a temperatura foi elevada por ~100K.

4. NANOCRISTAIS DE NaNbO_3 DOPADOS COM Tm^{3+} E CO-DOPADOS COM $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ PARA APLICAÇÕES EM NANOTERMOMETRIA DENTRO DAS JANELAS BIOLÓGICAS.

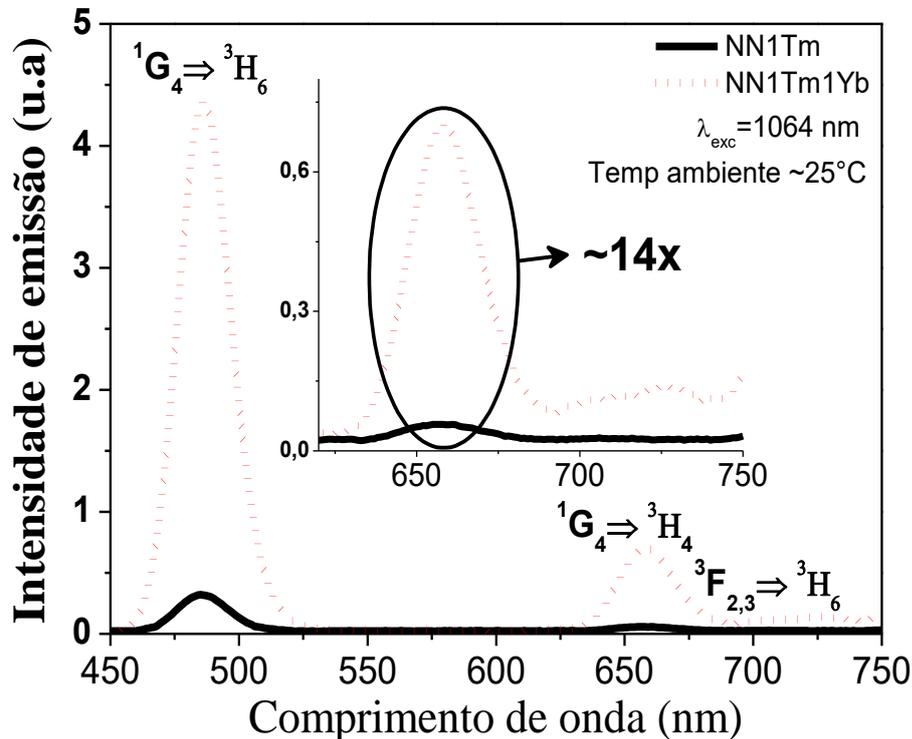
Neste capítulo encontram-se os resultados e uma discussão sistemática de duas amostras de Niobato de sódio, uma dopada com Tm^{3+} e outra co-dopada com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ almejando aplicações em nanotermometria óptica. A organização se deu em dividir o trabalho em 3 seções: A primeira parte discutimos as propriedades ópticas a partir dos espectros de fluorescência das amostras de NaNbO_3 dopadas e co-dopadas com Tm^{3+} e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e apresentamos um diagrama simplificado de níveis de energias levando-se em conta os efeitos térmicos observados; na sequência tratamos dos resultados levantados com um formalismo voltado ao sensoriamento térmico, discutindo a relevância dos resultados com relação às janelas biológicas e a eficiência do sensor; e por fim, apresentamos as considerações finais deste capítulo.

4.1. Propriedades ópticas de nanocristais de NaNbO_3 dopados e co-dopados com Tm^{3+} e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dependentes da temperatura.

Para esta etapa foram sintetizadas 2 amostras de Niobato de Sódio, uma dopada com 1% Tm^{3+} ($\text{Na}_{0,99}\text{Tm}_{0,01}\text{NbO}_3$) e a outra co-dopada com 1% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} ($\text{Na}_{0,98}\text{Tm}_{0,01}\text{Yb}_{0,01}\text{NbO}_3$), que chamaremos ao longo do texto de NN1Tm e NN1Yb1Tm. A figura 27 mostra os espectros de emissão de fluorescência obtidos em temperatura ambiente (273 K) das duas amostras sob estudo. O espectro de emissão para NN1Yb1Tm é por volta de 14 vezes mais intenso quando comparado ao espectro da amostra NN1Tm. A excitação usada foi um laser de comprimento de onda de 1064 nm com potência fixada em 380 mW, e as emissões foram detectadas na região de 450-750 nm.

As bandas de emissão estão centradas em 482 nm, 656 nm e 708 nm, que são atribuídas às transições eletrônicas do Tm^{3+} $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$, respectivamente. Os mecanismos envolvidos para geração de cada emissão já foram discutidos no capítulo anterior. Claramente, o efeito da incorporação do Yb^{3+} junto ao Tm^{3+} promove a TE entre os mesmo, “propriedade” muito estudada na literatura, concluindo-se que o Yb^{3+} apresenta um processo de TE muito eficiente [12].

Figura 27- Espectros de emissão na região do visível das amostras NN1Tm (curva contínua em preto) e NN1Tm1Yb (curva pontilhada em vermelho) para excitação em 1064 nm com potência de 380 mW e em temperatura ambiente. O *insert* evidencia as bandas centradas em 656 nm e 708 nm, apontando que a amostra co-dopada apresenta ser aproximadamente 14 vezes mais eficiente que a amostra mono-dopada.

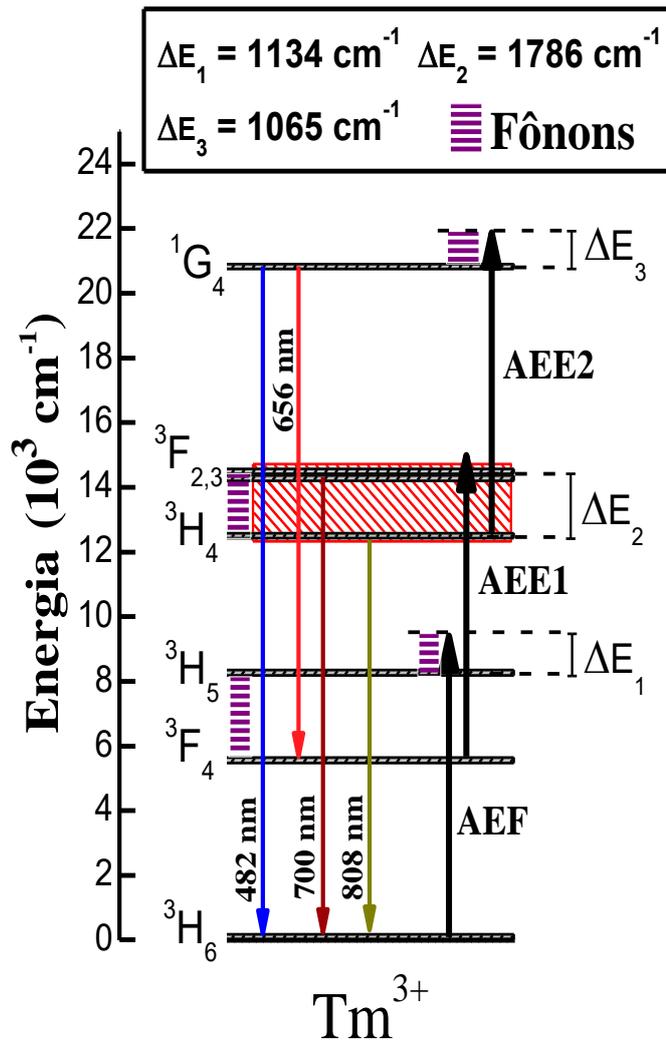


Fonte: autor (2019).

A figura 28 apresenta o diagrama simplificado dos níveis de energia para o sistema dopado com Tm^{3+} e excitação em 1064 nm. O processo de excitação não ressonante acontece de forma Stokes com a absorção do estado fundamental (AEF), $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$, representado por uma seta preta para cima com subsequentes relaxações por multifônons para o nível $^3\text{F}_4$. A diferença de energia entre a fonte de bombeio e o nível $^3\text{H}_5$ é de aproximadamente 1.134 cm^{-1} (ΔE_1). O segundo passo é uma excitação quase ressonante do nível $^3\text{F}_4$ para $^3\text{F}_{2,3}$, chamado de absorção de estado excitado (AEE1 na figura 28), seguido por uma rápida relaxação por multifônons para o estado $^3\text{H}_4$. No diagrama, ilustramos com uma seta direcionada para baixo, representando a emissão em torno de 808 nm fortemente detectada, porém foi omitida nos resultados por estar fora do intervalo espectral do propósito do trabalho.

Além disso, há uma terceira etapa de excitação não ressonante, envolvendo a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$, no diagrama indicada por AEE2. A diferença de energia (em cm^{-1}) entre a excitação e o nível $^1\text{G}_4$ é de aproximadamente 1.065 cm^{-1} (ΔE_3). A partir do nível $^1\text{G}_4$ surgem as emissões centradas em 656 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) e 482 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$).

Figura 28-Diagrama simplificado de níveis de energia para os processos de emissão e absorção em sistemas dopados com Tm^{3+} com excitação em 1064 nm.



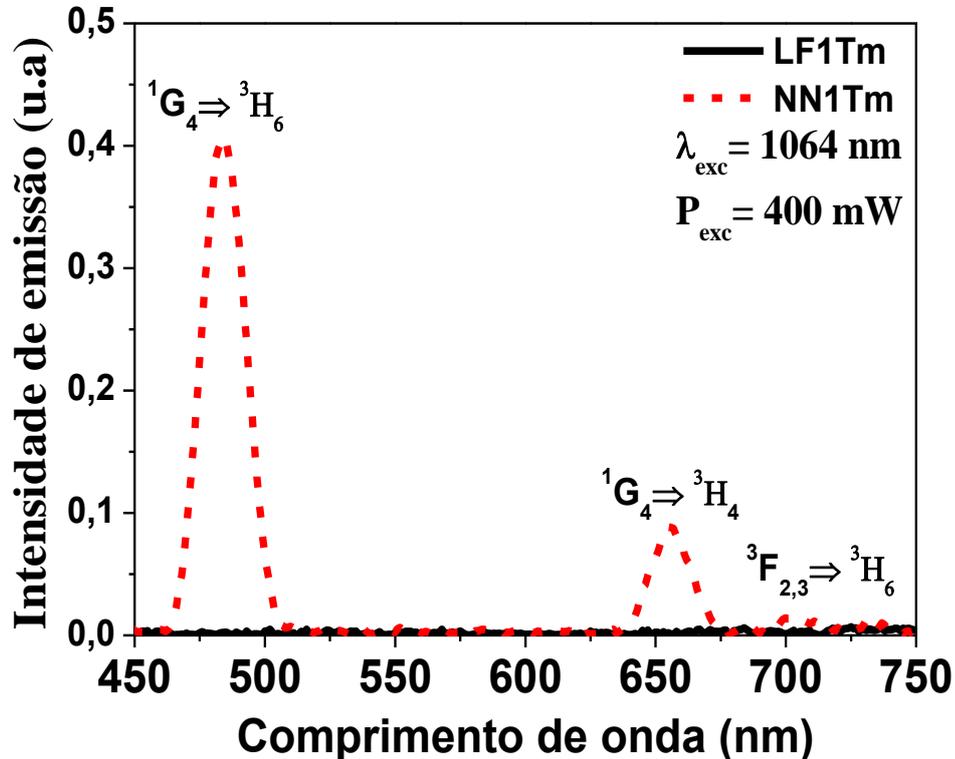
Fonte: autor (2019).

A figura 29 mostra uma análise comparativa dos espectros de emissão de fluorescência na região do visível das matrizes LaF_3 e $NaNbO_3$ com a mesma concentração em % mol de Tm^{3+} e excitação em 1064 nm. Como podemos observar, somente a matriz $NaNbO_3$ apresentou as emissões na região espectral do azul e vermelho.

É conhecido da literatura que o composto químico LaF_3 apresenta-se como uma matriz hospedeira de íons terras-raras para luminescência, e um dos motivos é que a mesma apresenta uma baixa energia máxima de fônon ($< 400 \text{ cm}^{-1}$) [228]. Em relação a matriz $NaNbO_3$, a frequência máxima de vibração de fônon é mais que o dobro da apresentada pelo composto LaF_3 , em torno de $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$ [221]. Dessa forma, acredita-se que o fator mais convincente para a supressão total das emissões na região do visível na amostra LaF_3 deva ser a baixa energia de

fônon máxima apresentada por esta matriz, inviabilizando o processo de excitação fora da ressonância.

Figura 29- Comparação da emissão de fluorescência por *upconversion* entre as amostras $\text{LaF}_3: 1\% \text{Tm}^{3+}$ e $\text{NaNbO}_3: 1\% \text{Tm}^{3+}$ sob excitação anti-stokes em 1064 nm com potência média de 400 mW.



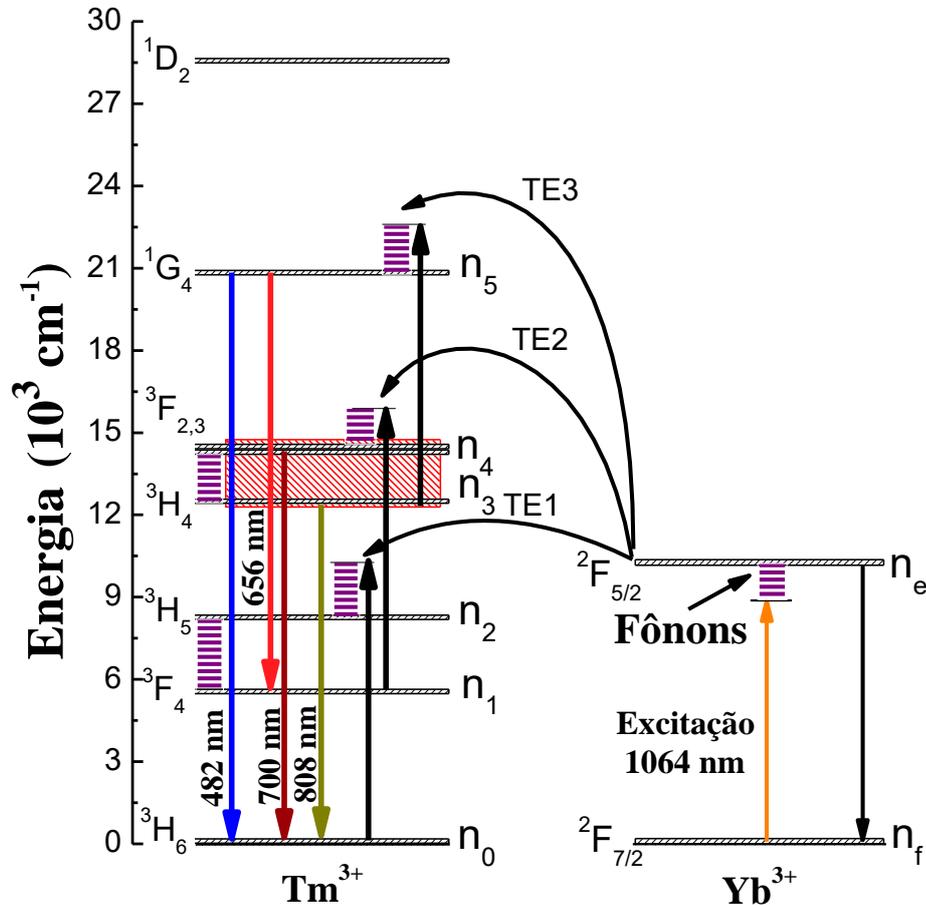
Fonte: autor (2019).

Os processos envolvidos na geração da fluorescência para o sistema co-dopado Yb-Tm estão indicados no diagrama apresentando na figura 30. O processo é dominado, principalmente, pela TE do Yb^{3+} para Tm^{3+} . Inicialmente, os íons de Yb^{3+} são excitados de forma anti-Stokes, cuja diferença de energia é de $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$. Esta diferença é praticamente igual à energia de fônon máxima da matriz hospedeira NaNbO_3 . Isto implica que apenas 1 fônon da matriz hospedeira é necessário para completar a excitação do Yb^{3+} para cada fóton de excitação em 1064 nm.

Com a excitação do Yb^{3+} assistida por fônons, uma primeira transferência de energia (TE1) para os íons de Tm^{3+} os promove para o nível $^3\text{H}_5$, de onde ocorre relaxação por multifônons para o estado metaestável $^3\text{F}_4$ [111]. Sequencialmente, uma segunda TE não ressonante do íon $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ é realizada e, com isso, o Tm^{3+} é promovido do nível $^3\text{F}_4$ para os níveis $^3\text{F}_{2,3}$, de onde acontece o decaimento radiativo em torno de 708nm ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$) e

também relaxação por multifônons para o nível 3H_4 , do qual se tem a emissão em torno de 800 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$). As emissões azul e vermelha são oriundas da TE3. Neste caso, o íon emissor é promovido do nível 3H_4 para 1G_4 , e a partir deste pode decair para os níveis 3F_4 e 3H_6 , emitindo em torno de 655 nm e 480 nm, respectivamente [153].

Figura 30-Diagrama simplificado de níveis de energia para os processos de emissão e absorção em sistemas co-dopados com Yb^{3+}/Tm^{3+} com excitação em 1064 nm.



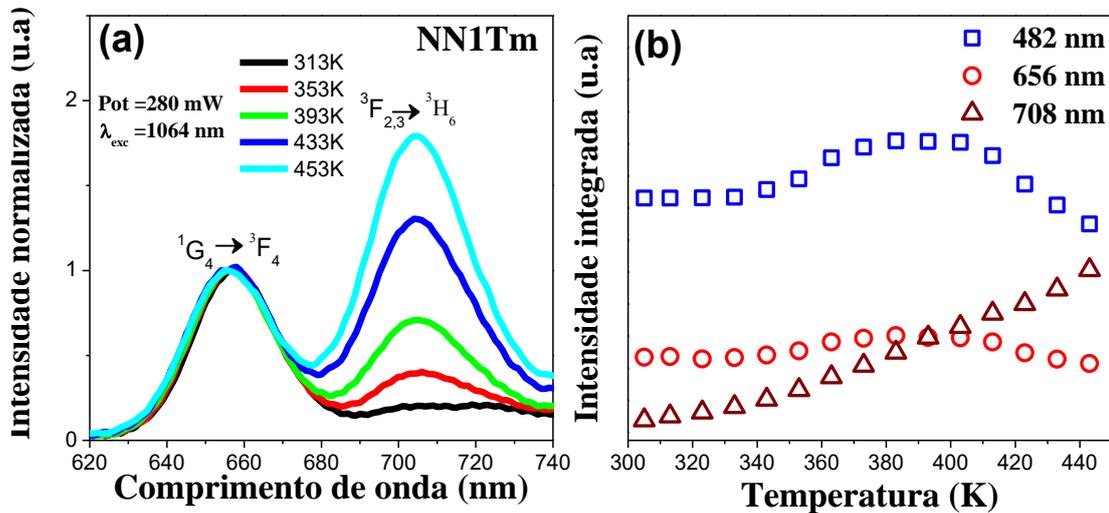
Fonte: autor (2019).

As figuras 29 (a), 30 (a) e (c) mostram os espectros de emissão na região visível (620 a 740 nm) das amostras NN1Tm, NN1Yb1Tm e NN5Yb0,5Tm em algumas temperaturas, no intervalo de 300-493K. Como a emissão no azul não é objeto direto de estudo neste capítulo, tal banda foi omitida para uma melhor visualização do efeito da temperatura. Porém, nas figura 31(b) e figura 32(b) conseguimos ver a evolução da intensidade integrada da banda centrada em 482 nm com a temperatura induzida na amostra, apresentando um comportamento muito parecido com a banda centrada em 656 nm.

Em se tratando da amostra NN1Tm, as bandas de emissão no azul (482 nm) e vermelho (656 nm) apresentam intensidades integradas praticamente constantes para as temperaturas

iniciais (temperatura ambiente até ~330 K). Acima dessa região de temperatura a intensidade começa a aumentar, atingindo um valor máximo (em ~390 K). Por outro lado, para o regime de maiores temperaturas, a intensidade dessas emissões decresce.

Figura 31-a) Espectros de fluorescência na região de 620 a 740 nm obtidos para várias temperaturas de 313 a 453 K, para a amostra NN1Tm, com excitação em 1064 nm. Os espectros de emissão foram normalizados em torno de 656 nm. **b)** Intensidade de fluorescência integrada das bandas centradas em 482 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_4$), 656 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_4$) e 708 nm ($^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$) em função da temperatura no intervalo de 313 a 493 K, para a amostra NN1Tm.

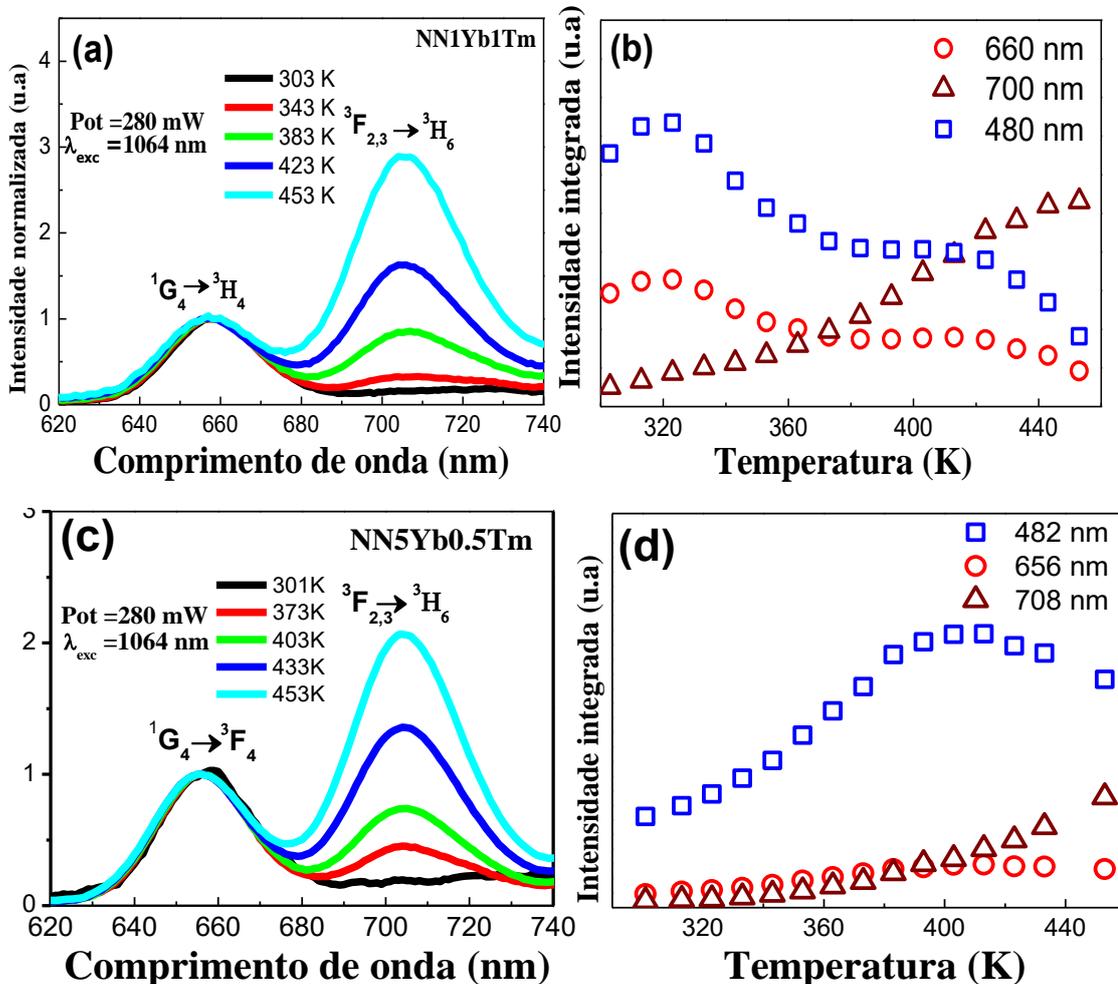


Fonte: autor (2019).

Para a amostra co-dopada NN1Yb1Tm, as bandas de emissão no azul (482 nm) e vermelho (656 nm) apresentam intensidades integradas favorecidas desde temperatura ambiente ~325 K, e acima desse regime de temperatura a intensidade apresenta um comportamento decrescente (figura 32b). Entretanto, para a amostra NN5Yb0,5Tm, as mesmas bandas de emissão apresentam intensidade de emissão crescente num intervalo de temperatura maior, compreendido de 313K até 453K. Acima desse regime a intensidade de emissão começa a diminuir, apresentando leves flutuações, mas no geral é um comportamento decrescente (figura 32d).

Nos sistemas excitados de forma anti-stokes acontece a otimização da excitação com a participação dos fônons da matriz, que é dependente da temperatura. No entanto, vários processos dependem da temperatura, tais como, decaimento por multifônons, TE, etc, e são aditivos ou competitivos para o comportamento das emissões com a temperatura [57]. Esses processos apresentam contribuições diferentes com regimes diferentes de temperaturas, e, portanto, fazem as intensidades das emissões apresentarem tais comportamentos.

Figura 32- Espectros de fluorescência na região de 620 a 740 nm obtidos em várias temperaturas de 313 a 493 K, para a amostra (a) NN1Yb1Tm e (b) NN5Yb0.5Tm, com excitação em 1064 nm. Os espectros de emissão foram normalizados em torno de 656 nm. Intensidade de emissão integrada das bandas centradas em 480 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_4$), 656 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_4$) e 700 nm ($^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$) em função da temperatura, no intervalo entre 313 e 493 K da amostra (b) NN1Yb1Tm e (d) NN5Yb0.5Tm.



Fonte: autor (2019).

Como já comentado, o efeito na seção de choque de absorção do Yb^{3+} em aumentar com a temperatura implica na otimização da excitação e, conseqüentemente, a TE para o Tm^{3+} passa a ser mais presente ou provável com o aumento da temperatura e, portanto, toda a fluorescência se torna cada vez mais eficiente. A amostra com maior concentração de Yb^{3+} (5% mol) apresentou intensidade de emissão crescente durante um intervalo maior de temperatura comparada com a amostra NN1Yb1Tm. Apesar do comportamento de cada banda de emissão com a temperatura se portar diferente para cada amostra, a razão entre as bandas não apresenta influência na sensibilidade térmica relativa dessas amostras, como veremos mais adiante.

A banda centrada em 708 nm, tanto para o sistema dopado quanto para o co-dopado apresentam intensidade integrada sempre crescente com o aumento da temperatura induzida sobre a amostra. A causa mais provável desse fenômeno pode ter origem com a redistribuição dos elétrons do íon por efeitos térmicos, considerando que os níveis 3H_4 e $^3F_{2,3}$ são termicamente acoplados [93][94][127][229], pois a diferença de energia entre os mesmos é de $\sim 2.000 \text{ cm}^{-1}$ e, portanto, satisfazem a distribuição de Maxwell-Boltzmann que é fortemente dependente da temperatura [156]. Portanto, à medida que a temperatura da amostra aumenta, os íons de Tm^{3+} no estado 3H_4 são excitados para os níveis $^3F_{2,3}$ apenas por aquecimento, e com isso, aumentando a probabilidade da emissão em 708 nm acontecer.

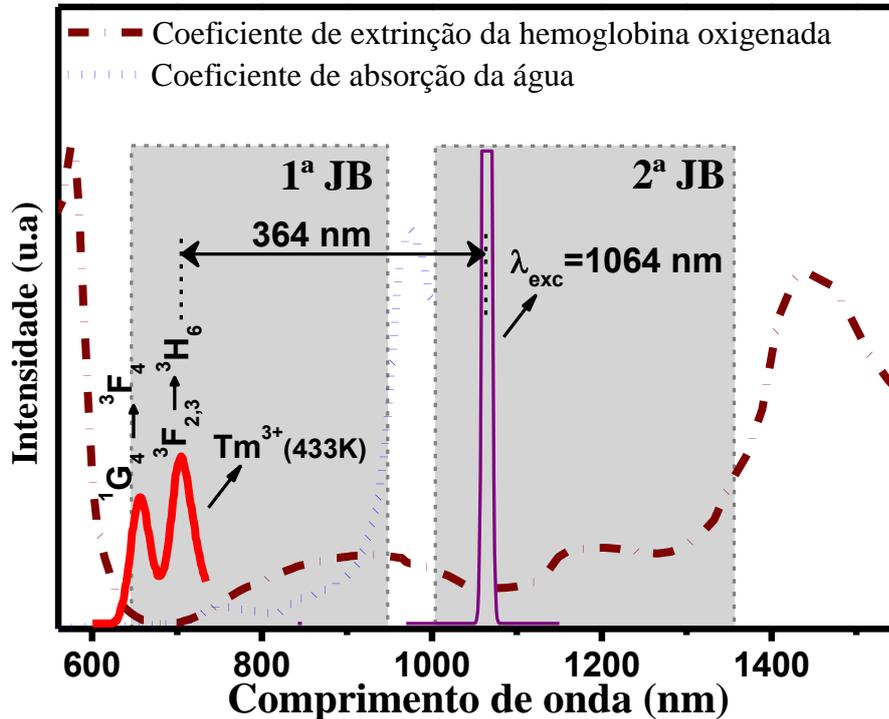
Este modelo é corroborado com nossas observações experimentais, uma vez que as emissões azul (482 nm) e vermelha (656 nm) apresentam uma redução muito significativa a medida que a temperatura aumenta, e decaem muito rapidamente para temperaturas mais elevadas. O motivo dessa supressão é que as mesmas surgem do nível 1G_4 , e este é populado através da AEE2 para o caso dopado e TE2 para o caso co-dopado, entretanto, o mecanismo para se popular o nível 1G_4 é altamente dependente da população do nível 3H_4 , e como a população desse nível 3H_4 passa a ter uma taxa de perda com a temperatura para os níveis $^3F_{2,3}$ e, portanto, suprimindo cada vez mais as emissões citadas e de interesse.

4.2. Nanotermometria óptica com nanocristais de $NaNbO_3$ dopados e co-dopados com Tm^{3+} e Tm^{3+}/Yb^{3+} .

A figura 33 ilustra os intervalos que definem duas janelas biológicas. Como podemos ver, o pico em 656 nm e a faixa centrada em 700 nm está completamente dentro da região de menor coeficiente de extinção da hemoglobina oxigenada e coincide com a região de menor absorção óptica da água (I-JB).

O comprimento de onda do laser, 1064 nm, está exatamente na segunda janela biológica (II-JB) separado por $\sim 364 \text{ nm}$ das bandas de emissão do Tm^{3+} ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$). É importante também observar que o pico de excitação do laser está fora de um intenso pico de absorção da água ($\sim 980 \text{ nm}$), e também dentro de uma faixa espectral de mínimo de absorção da hemoglobina oxigenada. Isso mostra que os nanocristais de Niobato de Sódio dopado com Tm^{3+} e Yb^{3+}/Tm^{3+} com excitação em 1064 nm podem ser adequados para aplicações biológicas e, nesse sentido, buscamos testá-los como potenciais nanotermômetros ópticos para operar eficientemente nas janelas biológicas.

Figura 33- Ilustração da primeira (I-JB) e segunda (II-JB) janelas biológicas. Nesta figura encontra-se uma parte do espectro de emissão da amostra $\text{NaNbO}_3:1\text{Tm}$ (curva contínua em vermelho); o espectro óptico da fonte laser (1064 nm) empregada ao longo desse trabalho (em roxo); o coeficiente de atenuação do sangue humano (oxigenado) na faixa espectral de 550-1470 nm (curva tracejada na cor vinho) bem como o coeficiente de absorção da água no intervalo de 560 – 1000 nm [230][231].

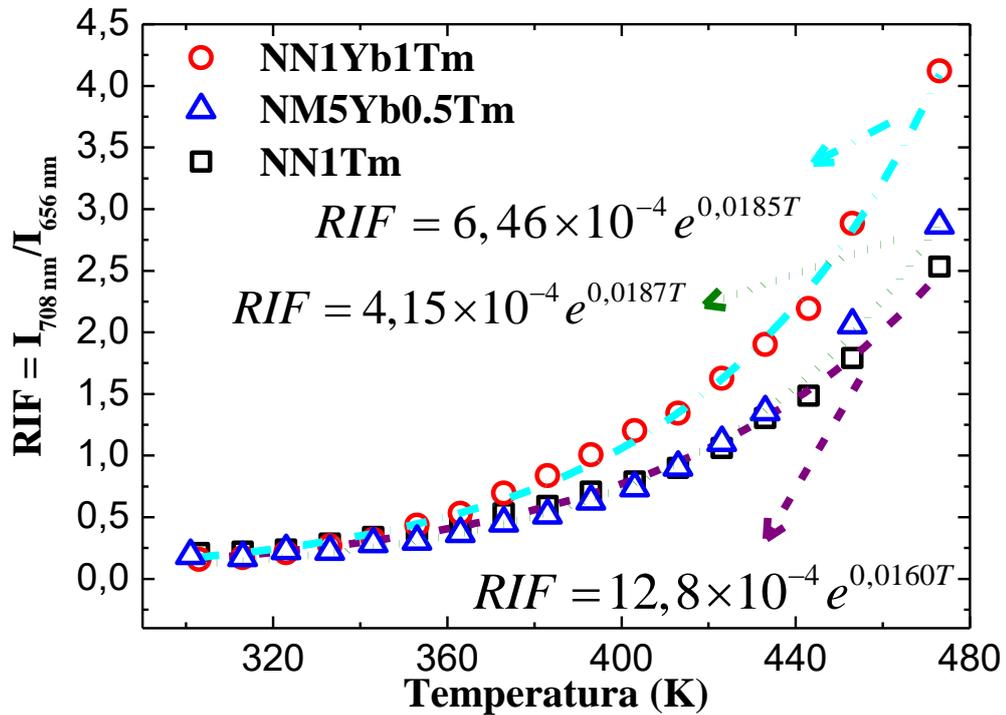


Fonte: autor (2019).

As intensidades de emissão em torno de 660 e 700 nm, originadas das transições $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$, respectivamente, exibem comportamentos notavelmente dependentes da temperatura. Dessa forma, fizemos a razão das intensidades dos picos de fluorescência localizados em 708 e 656 nm ($RIF = I_{708\text{nm}}/I_{656\text{nm}}$) em função da temperatura (313-493K) como mostrado na figura 34. Os pontos em azul e vermelho são referentes as amostras NN1Tm e NN1Yb1Tm , respectivamente, as linhas sólidas representam os ajustes não lineares.

Os resultados da RIF se ajustaram muito bem a uma mono-exponencial (coeficiente de determinação $R^2 \approx 0,99$), com equações $RIF(T) = 12,8 \times 10^{-4} \exp(0,0160T)$, $RIF(T) = 4,15 \times 10^{-4} \exp(0,0187T)$ e $RIF(T) = 6,46 \times 10^{-4} \exp(0,0185T)$ para as amostras NN1Tm , NN5Yb0.5Tm e NN1Yb1Tm , respectivamente. Para estudar a eficiência do nanotermômetro, deve-se calcular a sensibilidade térmica relativa (S_r), dada por $S_r = \frac{1}{RIF} \frac{d}{dT} (RIF) \cdot 100\%$.

Figura 34- Razão de intensidade de fluorescência (R) das emissões em 708 nm e 656 nm em função da temperatura (313-493K) para as amostras NN1Yb1Tm (círculos), NN5Yb0.5Tm (triângulos) e NN1Tm (quadrados). As linhas sólidas representam as curvas dos justes exponenciais como as equações apresentadas.



Fonte: autor (2019).

Para os dados e curvas de ajuste, Sr é constante para a faixa de temperatura em estudo e são $1,60\% \text{ K}^{-1}$, $1,85\% \text{ K}^{-1}$ e $1,87\% \text{ K}^{-1}$ para as amostras de NN1Tm, NN1Yb1Tm e NN5Yb0,5Tm, respectivamente. Este comportamento constante com relação a temperatura é muito importante e bom para o nanotermômetro, pois é mais um parâmetro, nas amostras investigadas, que não se reduz com o aumento da temperatura.

Na literatura, inclusive para materiais dopados com Tm^{3+} , é comum o uso de equação de ajuste do tipo $FIR = a + b \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$, onde a e b são constantes e ΔE a diferença de energia dos dois níveis termicamente acoplados [93][232]. Ao usar esta equação, nossos dados não se ajustaram bem para as temperaturas mais baixas, bem como a sensibilidade varia com a temperatura, tendo um valor máximo em diferentes temperaturas para as duas amostras. Outros trabalhos utilizaram o ajuste polinomial sem qualquer justificativa [14]. De qualquer forma, o importante é usar uma equação de ajuste simples e que reproduza fielmente os dados experimentais. Na tabela 5 apresentamos os resultados da literatura referente a sensores térmicos luminescentes usando nanocristais dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$.

Tabela 5- Sensibilidade térmica máxima de nanotermômetros co-dopados Yb³⁺/Tm³⁺.

| Yb ³⁺ /Tm ³⁺ (Matriz) | Razão | Excitação | S _{Rmáx} | intervalo | Ref. |
|---|--|-----------|-------------------------------|-----------|-------|
| Yb ³⁺ /Tm ³⁺ (NaNbO ₃) | I _{708nm} /I _{665nm} | 1064 nm | 1,87% K ⁻¹ | 303-473K | autor |
| Yb ³⁺ /Tm ³⁺ (NaYF ₄) | I _{696nm} /I _{646nm} | 980 nm | 1,53 % K ⁻¹ (417K) | 300-510K | [93] |
| Yb ³⁺ /Tm ³⁺ (LiNbO ₃) | I _{700nm} /I _{800nm} | 980 nm | 0,67% K ⁻¹ (551K) | 323-773K | [232] |
| Yb ³⁺ /Tm ³⁺ (NaYF ₄) | I _{697nm} /I _{798nm} | 980 nm | 0,54% K ⁻¹ (430K) | 100-700k | [96] |

Como mostrado no gráfico da absorção da água na figura 33, verificamos um intenso pico de absorção em torno de 980 nm, praticamente coincidente com a seção de choque de absorção do terra-rara Itérbio. Dessa forma, o uso de nanopartículas co-dopadas com Yb³⁺/Tm³⁺ com excitação em 980 nm como forma de obter fluorescência em meios biológicos geralmente leva a geração de calor não controlada induzida pela excitação, podendo causar dentre outros efeitos morte celular/dano tecidual [233].

Trabalhos com nanocristais dopados com Yb³⁺/Tm³⁺ para aplicações em nanotermometria em geral usam excitação na ressonância (980nm) (tabela 5). Os efeitos danosos da excitação em 980nm em tecidos biológicos podem ser diversos, e são fortemente dependentes da potência de excitação e do tempo de exposição, sendo então, um ponto desfavorável. As nanopartículas NaNbO₃:Yb³⁺/Tm³⁺ foram excitadas eficientemente fora da ressonância em 1064 nm, e apresentaram sensibilidade térmica relativa maior quando comparada com aquelas com excitação ressonante.

4.3. Conclusões do capítulo.

Neste capítulo, investigamos o efeito da temperatura nas emissões da matriz Niobato de Sódio (NaNbO₃) mono-dopada com Tm³⁺ e co-dopada com Yb³⁺ com excitação anti-Stokes em 1064 nm, localizada na segunda janela biológica, assim como seu potencial como nanotermômetros ópticos com emissões eficientes na primeira janela biológica. De fato, o espectros de luminescência na região de 450-750 nm com excitação em 1064 nm em temperatura ambiente de ambas as amostras foram obtidos, apresentando as emissões do Tm³⁺

centradas em 482 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), 656 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_4$) e, em temperatura ambiente uma fraca emissão em 708 nm ($^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$). Verificou-se que a amostra LaF_3 dopada com 1% Tm^{3+} não apresentou as emissões acima citadas. A explicação mais plausível foi atribuída à energia de fônon efetiva da matriz LaF_3 ser baixa, inviabilizando os estudos com excitação fora da ressonância adotada neste trabalho e, portanto, qualificando a matriz sob estudo.

As bandas centradas em 656 nm e 708 nm estão dentro da região de menor coeficiente de extinção da hemoglobina oxigenada e coincide com a região de menor absorção óptica da água (I-JB). O comprimento de onda do laser (1064 nm) está exatamente na segunda janela biológica (II-JB) separados por ~ 364 nm das bandas de emissão do Tm^{3+} ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$), favorecendo a obtenção de imagens fluorescentes com melhores contrastes. Essas duas bandas são fortemente dependentes da temperatura, pois, a emissão em 708 nm tem uma variação com a temperatura por ser termicamente acoplada, possibilitando o uso desse sistema como um nanotermômetro fluorescente com sensibilidade térmica relativa constante e relativamente maior que as obtidas na literatura para outras matrizes hospedeiras com excitação em 980 nm.

5. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E NANOTERMOMETRIA DE NANOCRISTAIS DE FLUORETO DE CÁLCIO CO-DOPADOS COM $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ DENTRO DAS JANELAS BIOLÓGICAS.

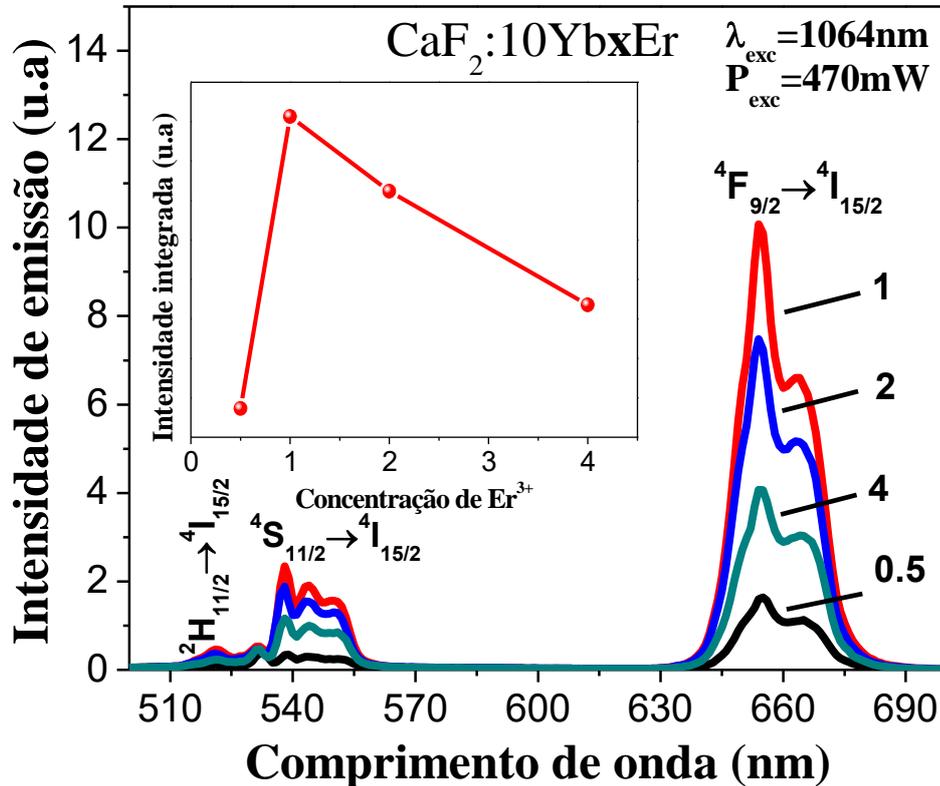
Neste capítulo discutimos os resultados obtidos com as amostras de CaF_2 co-dopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e para melhor organizar, os resultados foram divididos em 3 partes. Na seção 5.1 iremos discutir as propriedades ópticas a partir dos espectros de fluorescência, apresentaremos os mecanismos envolvidos nas emissões por de um diagrama simplificado e níveis de energia, bem como os efeitos térmicos envolvidos. Na seção 5.2 mostramos as potencialidades dessas amostras para a nanotermometria óptica operando dentro das janelas biológicas. E por fim, as considerações finais deste capítulo (seção 5.3).

5.1. Efeito da temperatura nas propriedades ópticas de nanocristais de CaF_2 co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

A figura 35 apresenta espectros de emissão por conversão ascendente de energia (CAE) das nanopartículas $\text{CaF}_2: 10\% \text{Yb}^{3+}-x\% \text{Er}^{3+}$, com $x = 0,5, 1, 2$ e 4% em relação a Ca^{2+} , com excitação em 1064 nm . Dentro do intervalo espectral analisado, foram identificadas duas principais bandas de emissão do íon Érbio, sendo uma na região do verde (~ 525 e 540 nm) e do vermelho (653 nm), correspondentes às seguintes transições eletrônicas $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente. Observa-se um ganho máximo em intensidade de emissão para amostra de 1% , apresentando supressão da luminescência (*concentration quenching*) para as concentrações de 2 e 4% , como mostrado no *insert* da figura 35.

Como vimos no parágrafo anterior, as bandas de emissão analisadas na figura 35 é puramente do Er^{3+} , porém, é predominantemente gerado por meio de transferências de energias do Yb^{3+} para o Er^{3+} , pois sistemas co-dopados com Yb^{3+} , na maioria dos casos, são mais eficientes em comparação aos mono-dopados, principalmente para o caso de excitação em 1064 nm [18], [146], [150].

Figura 35- Espectros de emissão por CAE da matriz nanocristalina CaF_2 co-dopada com $10\% \text{Yb}^{3+} - x\% \text{Er}^{3+}$, sendo $x=0,5, 1, 2$ e 4% com relação a Ca^{2+} . Excitação laser em 1064 nm e potência na amostra de 470 mW . Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente. O insert da figura representa a intensidade de emissão total integrada em função da concentração do Er^{3+} .

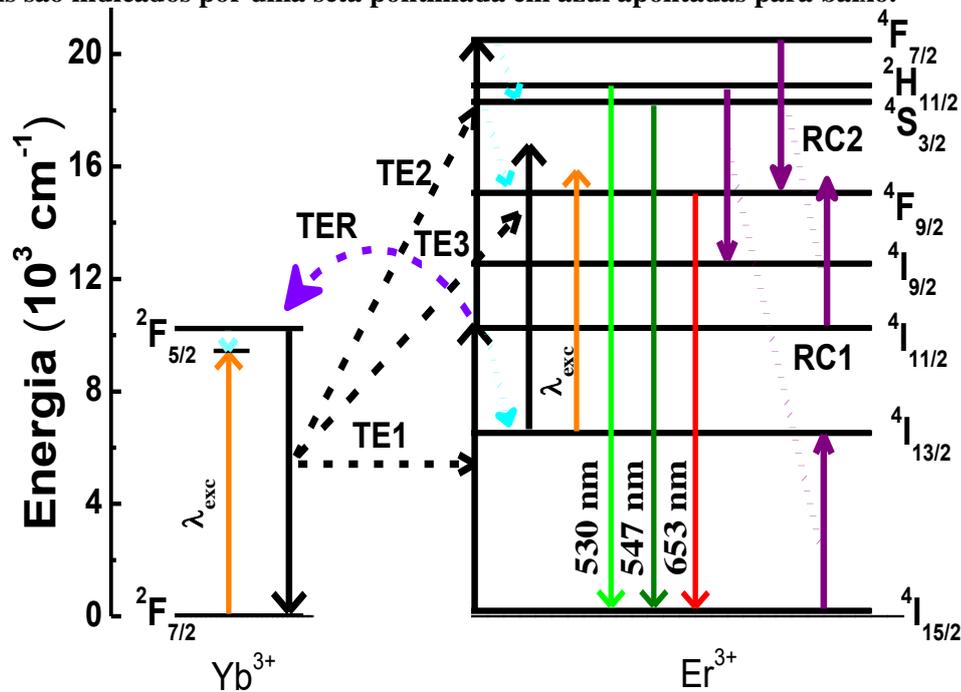


Fonte: autor (2019).

Na figura 36 apresentam-se os níveis de energias simplificados para o sistema Yb/Er, bem como os fenômenos físicos envolvidos no processo de fotoluminescência das amostras analisadas. Ao incidir o laser em 1064 nm na amostra, os íons de Yb^{3+} são promovidos ao nível $^2\text{F}_{5/2}$ com assistência de fônons da rede hospedeira. A energia do estado excitado do Yb^{3+} é transferida (TE1) eficientemente para um íon de Er^{3+} (aceitador) que está no estado fundamental, promovendo-o para o nível $^4\text{I}_{11/2}$, pois os níveis $^2\text{F}_{5/2}$ (Yb) e $^4\text{I}_{11/2}$ (Er) são aproximadamente ressonantes com seus respectivos estados fundamentais. Este mesmo íon de Yb^{3+} ou outro próximo, pode absorver um outro fóton da excitação externa e transferir (TE2) sua energia para o íon de Er^{3+} que foi excitado para o nível $^4\text{I}_{11/2}$ no passo 2, sendo promovido para o estado $^4\text{F}_{7/2}$. Do nível $^4\text{F}_{7/2}$ ocorre decaimento por multifônons para os níveis $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$, de onde são geradas as emissões radiativas em 530 , 557 e 653 nm , respectivamente. Na literatura é bem conhecido que para sistemas co-dopados Yb/Er pode acontecer a relaxação por

multifônons do estado $^4I_{11/2}$ para o estado $^4I_{13/2}$, fazendo com que uma terceira TE (TE3) possa ser realizada (dessa vez, não ressonante), bem como, uma absorção direta da excitação laser ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$) [234].

Figura 36- Diagrama simplificado de níveis de energia do sistema co-dopado Yb³⁺/Er³⁺ sob excitação em 1064 nm. São mostrados os mecanismos envolvidos para as emissões por CAE tais como, TE (TE1, TE2 e TE3) do Yb³⁺ para o Er³⁺, TE reversa (TER) do Er³⁺ para Yb³⁺ e a interação entre íons de Er³⁺ por relaxações cruzadas (RC1 e RC2). Os fenômenos de absorção/emissão de radiação são indicados por setas coloridas apontadas para cima/baixo. Os fenômenos assistidos por fônons são indicados por uma seta pontilhada em azul apontadas para baixo.

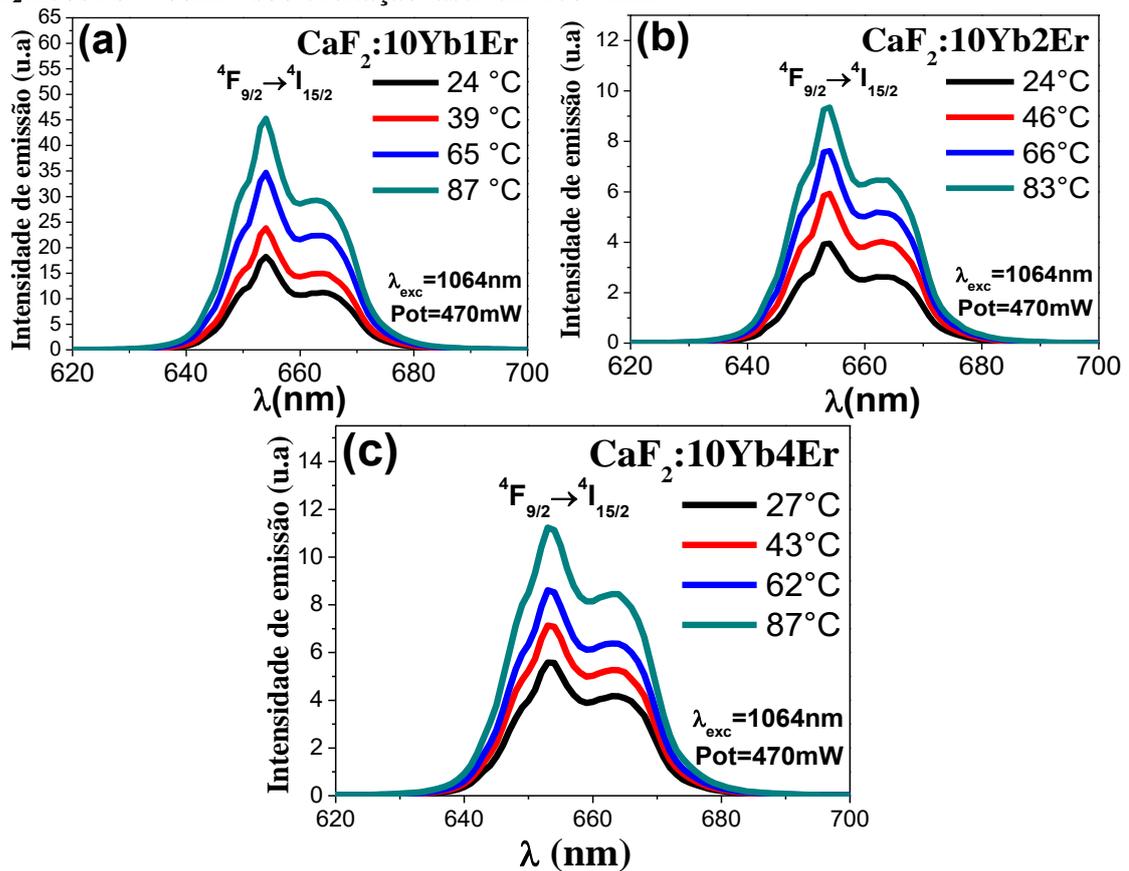


Fonte: autor (2019).

A matriz CaF₂ vem sendo bastante explorada como hospedeira de íons terras raras. Dentre estes estudos, alguns vem destacando o efeito da incorporação dos íons TR³⁺ nas propriedades estruturais e luminescentes. O que se observa é uma aglomeração de íons (clusters) e isso ocorre porque os cátions divalentes de Ca²⁺ são substituídos por íons trivalentes de TR³⁺ e a diferença de carga é compensada pela formação de sítios intersticiais de flúor (F⁻) [176], [182], [235], [236]. Como os íons passam a ficar mais próximos uns dos outros, proporcionam probabilidades maiores de acontecer as relaxações cruzadas (RC1 e RC2) e TE reversa (TER) Er³⁺ → Yb³⁺, favorecendo a emissão no vermelho, pois já é bem conhecido que esta aumenta com a interação entre os íons de Er [237]–[241].

Na figura 37 (a), (b) e (c) encontram-se os espectros de emissão de 620-700 nm das amostras de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}\text{-xEr}^{3+}$ ($x=1, 2$ e 4) para algumas temperaturas no intervalo de 24-87°C). Observa-se que a banda de emissão (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) cresce com o aumento da temperatura. Como antes, a interpretação do aumento das emissões por CAE com a temperatura é o mesmo: assistência de fônons no processo de excitação anti-Stokes fazendo o bombeamento do aceitador ser uma função crescente com a temperatura, como apresentado na es. (17). Em outras palavras, a potência efetiva de excitação do aceitador cresce com a temperatura.

Figura 37- Espectros de fluorescência na região de 620 a 700 nm obtidos para alguns valores de temperaturas para as amostras (a) $\text{CaF}_2:10\% \text{Yb}^{3+}1\% \text{Er}^{3+}$ e (b) $\text{CaF}_2:10\% \text{Yb}^{3+}2\% \text{Er}^{3+}$, (c) $\text{CaF}_2:10\% \text{Yb}^{3+}4\% \text{Er}^{3+}$ sob excitação laser em 1064 nm.



Fonte: autor (2019).

5.2. Nanocristais de CaF_2 co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: Nanotermometria óptica e aplicações.

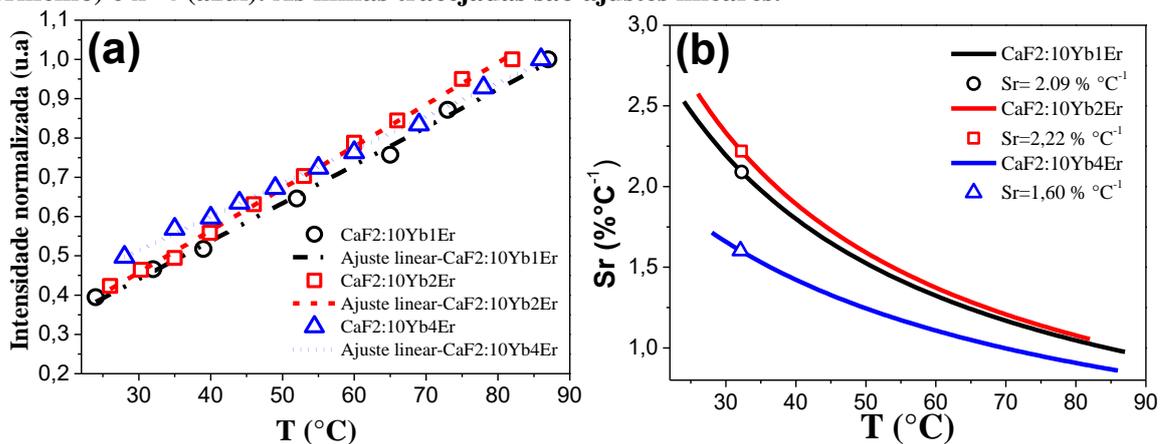
Na figura 38(a) mostramos os picos de intensidades de fluorescência em 653 nm em função da temperatura (24-87°C) para as amostras de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}\text{xEr}^{3+}$ com $x=1$ (preto), $x=2$ (vermelho) e $x=4$ (azul). Como pode-se observar, a intensidade do pico em 653 nm apresenta uma dependência linear com a temperatura, que é algo muito positivo pois facilita e muito a

otimização de análise dos dados. A figura 38(b) apresenta as sensibilidades térmicas relativas para cada amostra, e foram calculadas mediante a equação:

$$Sr = \frac{1}{I_{653nm}(T)} \frac{d}{dT} (I_{653nm}(T)) \cdot 100\% \quad (21)$$

sendo $I_{653nm}(T)$ a função (ajuste linear) da intensidade de emissão no pico 653 nm com relação a temperatura. Observa-se que as amostras de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}1\text{Er}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}2\text{Er}^{3+}$ apresentaram sensibilidades térmicas relativas muito próximas enquanto para a amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}4\text{Er}^{3+}$ ela é menor.

Figura 38- a) Intensidades de fluorescência no pico de 653 nm e b) sensibilidades térmicas relativas em função da temperatura (27-87°C) para as amostras de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}x\text{Er}^{3+}$ com $x=1$ (preto), $x=2$ (vermelho) e $x=4$ (azul). As linhas tracejadas são ajustes lineares.



Fonte: autor (2019).

Nesse ponto cabe mencionar que embora a emissão no vermelho seja favorecida pela TE entre íons de Er^{3+} e, portanto, com o aumento de sua concentração, para valores altos dela efeitos competitivos levam à supressão de luminescência. Os comportamentos para as sensibilidades são funções decrescentes com a temperatura. A região de maior sensibilidade dos nanotermômetros estudados neste capítulo engloba o regime de temperatura biológica (35 a 44°C) [242]. A sensibilidade térmica máxima obtida foi de 2,57 % C^{-1} em 26°C. As equações dos ajustes lineares (curvas de calibração dos nanotermômetros) que foram utilizadas na equação 21 para dar origem as curvas de sensibilidades térmicas relativas são mostradas na tabela 6.

Tabela 6- Equações dos ajustes lineares das intensidades de luminescência do pico 653 nm em função da temperatura.

| Amostras | Ajustes lineares |
|--|-----------------------------------|
| $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}1\text{Er}^{3+}$ | $I_{653}(T) = 0,00967T + 0,15058$ |
| $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}2\text{Er}^{3+}$ | $I_{653}(T) = 0,01069T + 0,13712$ |

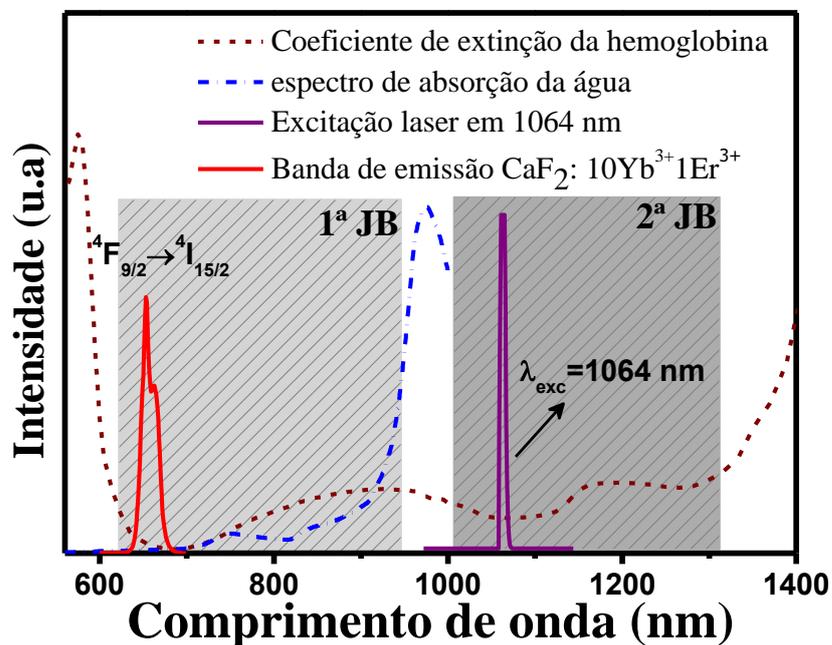


$$I_{653}(T) = 0,00852T + 0,25826$$

Fonte: Autor (2019).

Na figura 39 encontram-se os dados relevantes quando o assunto é interação da radiação com materiais biológicos. Como mostrado, a banda de emissão (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) está completamente dentro da região de menor coeficiente de extinção da hemoglobina oxigenada e coincide com a região de menor absorção óptica da água (I-JB). O comprimento de onda do laser, 1064 nm, está exatamente na II-JB, como comentado anteriormente, separado por ~411 nm das bandas de emissão do Er^{3+} (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) sob estudo. É importante observar que o pico de excitação do laser está fora de um pico intenso de absorção de água (~980 nm), e também dentro de uma faixa espectral de mínimo de absorção da hemoglobina oxigenada.

Figura 39- A curva contínua em vermelho é a banda de emissão da amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}1\text{Er}^{3+}$; o espectro óptico da fonte laser (1064 nm) usada (em roxo); o coeficiente de atenuação do sangue humano (oxigenado) na faixa espectral de 550-1470 nm (curva tracejada na cor vinho); e o coeficiente de absorção da água no intervalo de 560 – 1000 nm.

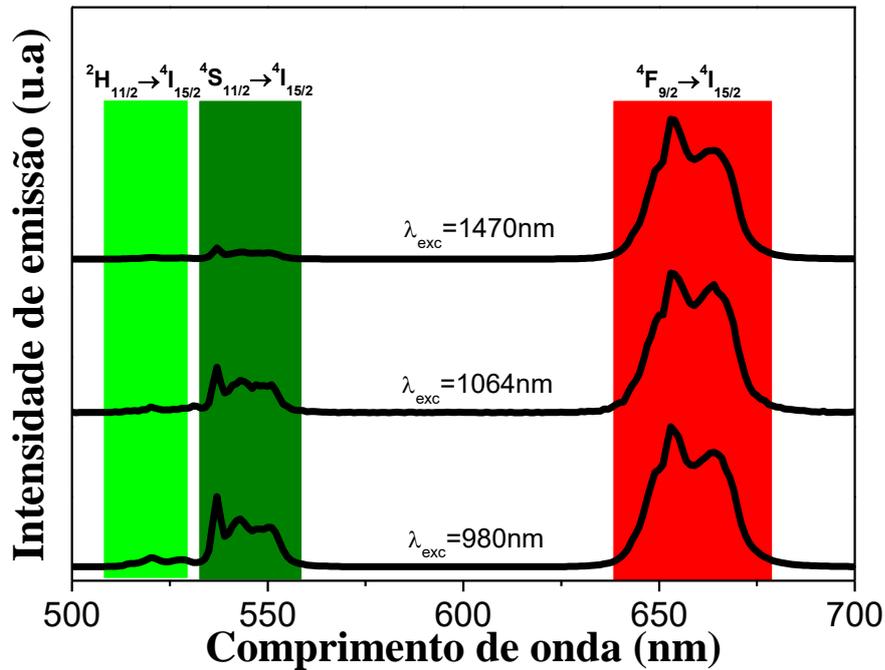


Fonte: autor (2019).

Na figura 40 são apresentados os espectros de emissão (500-700nm) da amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ para excitações em 980nm, 1064nm e 1470nm. Para todas estas excitações foi possível obter uma emissão dentro da faixa de interesse. No entanto, 980 nm e 1470nm coincidem com os maiores picos de absorção da água, que para o propósito desta tese, foram descartados para os estudos em nanotermometria visando as janelas biológicas.

Os resultados até aqui encontrados comprovam que as amostras de $\text{CaF}_2:\text{Yb}/\text{Er}$ funcionam bem como nanotermômetros luminescentes de alta sensibilidade operando dentro das janelas biológicas. Para conferir ainda mais as potencialidades destas amostras em nanotermometria, fizemos algumas aplicações práticas (simples), que serão discutidas em detalhes na próxima seção.

Figura 40- Espectros de emissão de 500-700nm da amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ com excitações em 980nm, 1064nm e 1470nm.



Fonte: autor (2019).

5.3. Nanotermometria aplicada.

Os resultados seguintes seguirão a metodologia apresentada no capítulo 2 para os experimentos de aplicação em nanotermometria. Primeiramente se discute os resultados do transiente térmico de um fio aquecido e em seguida investiga-se os experimentos referente as relaxações térmicas em tecidos biológicos.

5.3.1. Transiente térmico de um fio condutor resistivo.

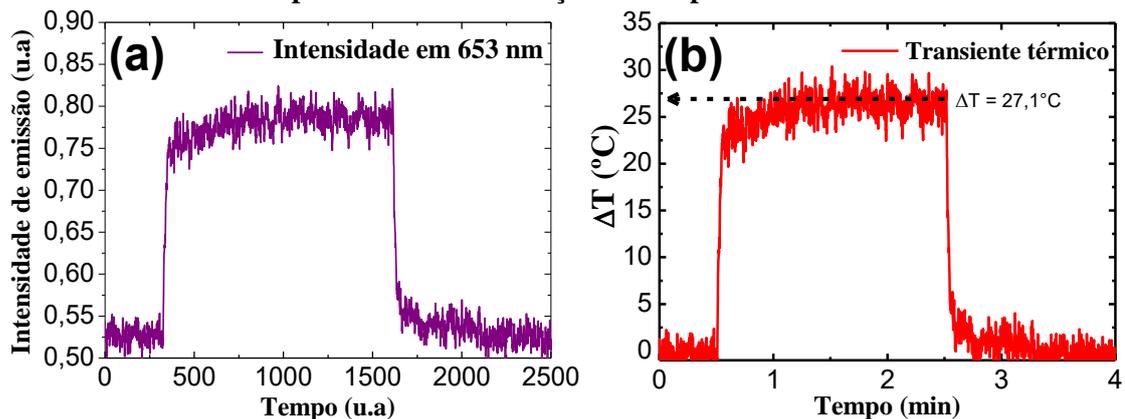
A figura 40 (a) mostra a intensidade de emissão das NPs de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}-1\text{Er}^{3+}$ em função do tempo quando depositadas sobre o fio resistivo durante o processo de aquecimento e arrefecimento deste. Verifica-se que ao ligar a corrente elétrica do fio, a intensidade de emissão

das NPs cresce bruscamente. Esse comportamento já foi explicado na seção anterior, na qual foi discutido o efeito da temperatura na fotoluminescência dessas NPLs.

Como a tensão elétrica aplicada nas extremidades do fio é constante no tempo, sua temperatura tende a estabilizar em torno de um valor. O gráfico mostrado na figura 40 (a) revela esta característica, uma vez que a intensidade de emissão atinge um valor máximo aproximadamente constante. Após isso (2 min de aquecimento), desligou-se a fonte de tensão (corrente elétrica igual a zero), fazendo com que o fio apresente uma redução brusca da temperatura, até entrar em equilíbrio térmico com o ambiente. Neste caso, verifica-se que a intensidade de emissão das NPLs retorna para o valor inicial (média).

Convertendo os valores da variação de intensidade de emissão com a curva de calibração termométrica apresentada na tabela 6, foi possível obter o gráfico apresentado na figura 40 (b). Esta figura representa o transiente térmico durante o processo de aquecimento e arrefecimento do fio mediante a alternância entre ligar e desligar uma diferença de potencial elétrico nas extremidades do mesmo. Verifica-se que a máxima variação de temperatura (média) obtida através dos NPLs apresentou valor de $\sim 27,1^\circ\text{C}$.

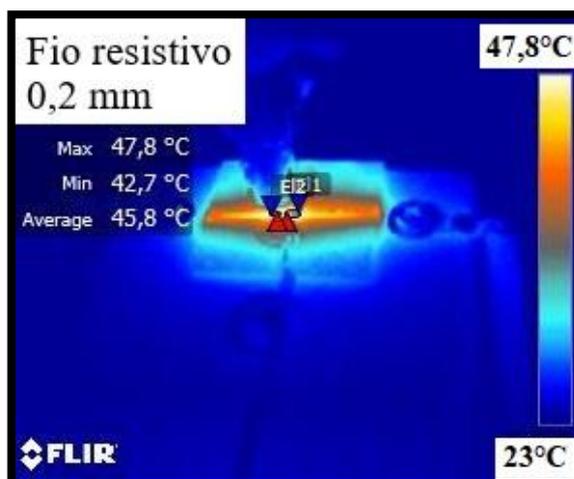
Figura 41- (a) intensidade de emissão do pico 653nm em função do tempo (unid. arbitrárias) ao ligar e desligar a fonte de tensão. (b) transiente térmico obtido pela conversão da variação da intensidade de emissão do pico 653nm em variação da temperatura.



Fonte: autor (2019)

A temperatura do sistema também foi monitorada pela câmera térmica, apresentando as leituras de 23°C para temperatura em equilíbrio com o ambiente, e máxima (fonte de tensão ligada) de aproximadamente $47,8^\circ\text{C}$, de modo que a variação de temperatura no fio, pela câmera térmica foi de $\sim 25^\circ\text{C}$ (figura 42).

Figura 42- Imagem térmica do fio aquecido obtida com a câmera térmica FLIR E40.



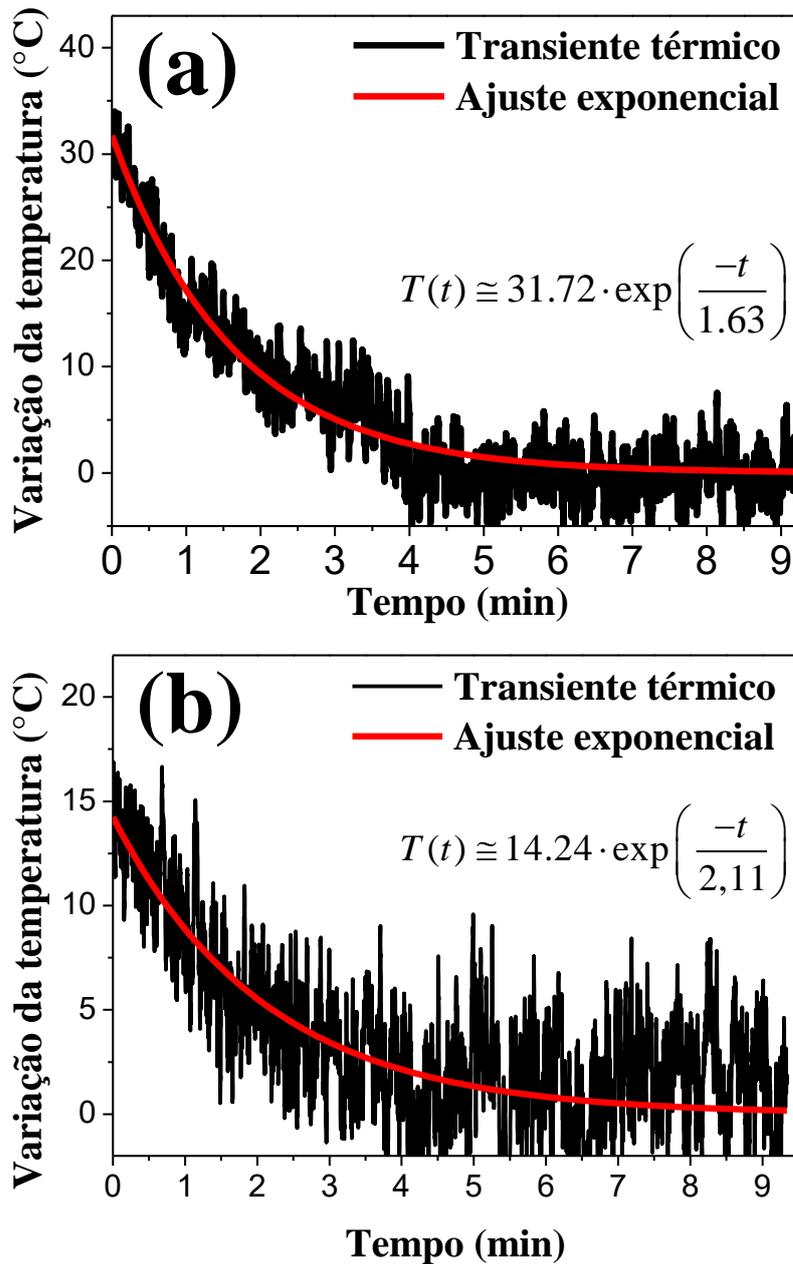
Fonte: autor (2019)

Dessa forma, as leituras térmicas obtidas com as NPLs e com a câmera térmica apresentam-se muito próximas, mesmo sendo obtidas de forma bem distinta uma da outra, indicando o sucesso do NTL apresentado nesta tese.

5.3.2. Nanotermometria subcutânea em tecidos biológicos.

Através do monitoramento da intensidade em função do tempo e usando a curva de calibração dada na tabela 6, foi possível gerar as curvas de relaxações térmicas para o tecido de frango (figura 43a) e gordura suína (figura 43b). Os ajustes dos dados experimentais foram feitos usando exponenciais decrescentes do tipo $T(t) = A \exp(-t/\tau)$. O parâmetro τ representa o tempo necessário para que a temperatura sofra um decaimento de ~63% de seu valor inicial. Este parâmetro está intimamente ligado as características intrínsecas do material, como, por exemplo, sua difusividade térmica [103] e é encontrado experimentalmente através dos dados do transiente térmico. Como mostrado nas figuras 42(a) e (b), o parâmetro τ encontrado pelo ajuste exponencial foi maior para a gordura suína em comparação com o tecido de frango. Isso se deve ao fato de que a gordura é um material com característica de isolante térmico, comparada com um tecido muscular, já que a difusividade térmica é maior para o tecido muscular [243], [244].

Figura 43- Dinâmica de relaxação térmica de (a) tecido de frango e (b) gordura suína. O eixo vertical referente a temperatura tem origem na conversão dos valores de intensidade para temperatura, mediante a curva de calibração da intensidade versus temperatura (tabela 6).



Fonte: autor (2019).

5.4. Conclusões do capítulo.

Neste capítulo, estudamos as propriedades luminescentes de nanopartículas de CaF_2 : $10\% \text{Yb}^{3+} - x\% \text{Er}^{3+}$, com $x = 0,5, 1, 2$ e 4% com relação a Ca^{2+} . Com excitação não ressonante (em 1064nm), as amostras apresentaram emissão na região do verde (~ 525 e 540nm) e no vermelho (653nm), as quais correspondem às transições eletrônicas do íon de Er^{3+} , ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{9/2}$

→ $^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2}$ → $^4I_{15/2}$, respectivamente. A intensidade de emissão para o conjunto de amostras estudadas cresceu com o aumento da temperatura. Esta observação foi atribuída ao mecanismo de excitação fora da ressonância (1064 nm) assistida por fônons, o fator determinante para que a excitação dos íons de Yb acontecesse.

Diante disso, foi explorada a banda de emissão vermelha em função da temperatura, mais especificamente a intensidade de emissão de pico (653 nm). Os resultados mostraram que esta intensidade apresenta uma dependência linear e crescente com a temperatura. A partir desta propriedade termométrica, encontramos as curvas de sensibilidades térmicas relativas de cada amostra, e para a amostra $\text{CaF}_2: 10\% \text{Yb}^{3+} - 1\% \text{Er}^{3+}$ o valor de $\sim 2,5\% \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (26°C) foi obtido como máximo. Com os experimentos de aplicações, constata-se que as nanopartículas de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ atuam eficientemente como nanotermômetros de alta sensibilidade térmica operando em tempo real indicando as mudanças na temperatura local onde estão inseridas. Com os experimentos ex-vivo, verificou-se o sucesso em monitorar variações de temperatura no interior de tecidos biológicos.

6. *Quantum dots* de CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS para nanotermometria óptica supersensível.

6.1. Nanotermômetros ópticos a base de *quantum dots*.

Atualmente, o sensor térmico intracelular é um dos mais difíceis desafios abordados na nanotecnologia [245]. A medição da temperatura de células é necessária, por exemplo, para o controle e compreensão de processos hipotérmicos aplicados no tratamento seletivo de células malignas [246][247][248]. Estudos fundamentais relacionados à natureza e velocidade da dinâmica celular também requer conhecimentos exatos da temperatura intracelular, pois ela desenvolve um papel relevante nas taxas em que a divisão celular e reações de enzimas ocorrem. Além disso, medidas térmicas intracelular podem ser também usadas como uma ferramenta de diagnóstico baseado no fato de que as células patológicas são “mais quentes” que as células saudáveis devido à sua atividade metabólica mais elevada [249]. Para qualquer dessas aplicações, sensoriamento térmico deve ser obtido com perturbação mínima das células vivas, de tal forma que a informação térmica não altere o desenvolvimento normal da atividade celular.

Recentemente sensores térmicos intracelular têm despertado muito interesse consistindo basicamente de incorporação intracelular de nanotermômetros fluorescentes (NTF) [72], [250]–[257]. NTF são tipicamente NPs emissoras de luz cujas propriedades luminescentes são fortemente determinadas pela temperatura local do ambiente em que elas são incorporadas. No entanto, as aplicações no mundo real de NTF como sensor térmico intracelular requer várias características adicionais. Para aplicações biológicas, é importante que as NPs luminescentes devam ser facilmente dispersadas em meio aquoso tal que permita uma fácil incorporação na célula. A eficiência quântica de fluorescência destas deve ser relativamente alta, de forma que contrastes de imagens com alta qualidade devam ser obtidos. Além disso, devem mostrar uma longa estabilidade térmica sem degradação durante excitação óptica e ter mínima interação com o meio investigado. Objetivando o menor dano possível, é importante que as NPs sejam excitadas por fótons no infravermelho-próximo (*NIR*) (no intervalo espectral de 700 a 1100 nm). O uso de radiação no NIR casa com a “janela biológica” e então permite uma penetração maior e, portanto, a possibilidade de imagens térmicas tridimensionais reais [258].

Muitos estudos estão sendo feitos, tanto na parte de sínteses como na caracterização óptica na esperança de encontrar NPs fluorescentes que satisfaçam as exigências colocadas acima. Resultados bons foram obtidos no passado usando termômetros molecular e nanogel com resolução térmica baixa, da ordem de 0,5 °C [254], [255]. Além disso, sua aplicação real em imagens tridimensionais é restringida já que a excitação óptica é no visível, então, levando a curta penetração em tecidos biológicos.

Como já observado, uma família de NCs capazes de sensoriamento térmico sob excitação óptica por multifótons no NIR têm sido descobertas: os nanocristais dielétricos codopados com íons terras-raras e, como já falado anteriormente, são baseadas em CAE [251]. Uma segunda família de novas NPFs capazes de sensoriamento térmico são os semicondutores de pontos quânticos (*Quantum dots* – (QDs)). A partir dos trabalhos pioneiros reportando QDs fluorescentes e eficientes [77], [78], [259]–[261] foi observada uma forte dependência da luminescência com a temperatura e um deslocamento para o vermelho (*red-shift*) do comprimento de onda de emissão, indicando ser um promissor sensor térmico [24]. Além disso, QDs apresentam uma alta seção de choque de absorção de dois fótons, favorecendo a excitação no NIR [246], [262]. O grupo de pesquisa de nano-fotônica e imagens (GNFI) do IF-UFAL tem investigado alguns desses materiais como sensor intracelular e para imageamento de células malignas.

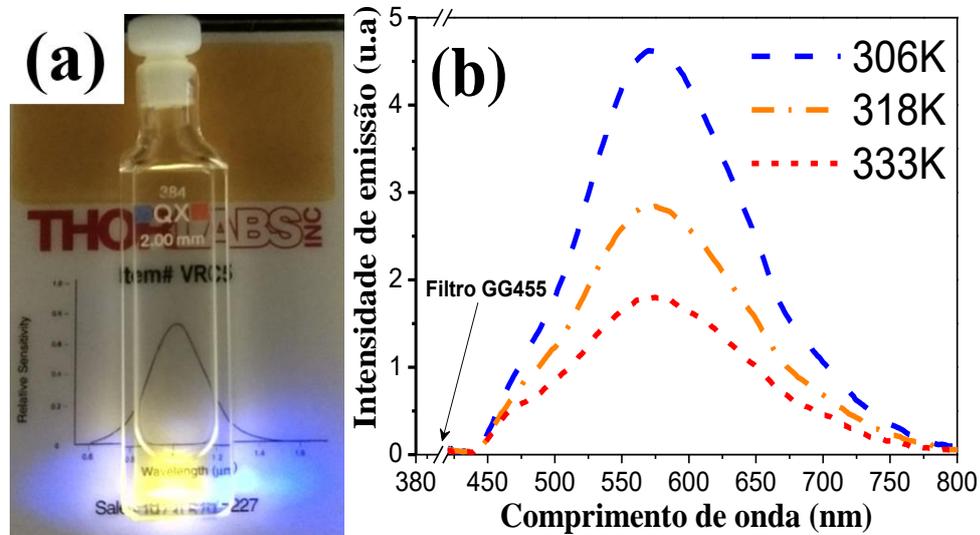
Recentemente QDs de CdSe foram empregados com sucesso como NTF intracelular monitorando o “shift” espectral da emissão induzido pela temperatura, quando excitado por dois fótons [263]. De fato, QDs de CdSe são considerados os primeiros NTF baseados em QDs úteis para imageamento fluorescente sob excitação de multifótons. Esta descoberta forneceu a possibilidade de medir mudanças de temperatura de células cancerosas individuais. No entanto, apesar do avanço e sucesso conseguidos, a sensibilidade foi ainda relativamente baixa (~1 °C) e novos e mais sensíveis NTF compatíveis biologicamente devem ser explorados. Foram realizados estudos sistemáticos da dependência com a temperatura da emissão por dois fótons de QDs de CdTe de tamanhos diferentes (de 1 a 8 nm) com o propósito de explorar sua utilidade como bio-NTF altamente sensível [264].

6.2. Quantum dots de CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS como nanotermômetros com base na intensidade de pico de emissão.

A figura 44(a) apresenta a fotografia real da emissão da amostra de MSQDs de CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS condicionada em uma cubeta de quartzo de 2 mm de caminho óptico, submetida à uma excitação laser UV em 376 nm e potência de 10 mW. A figura 44 (b) apresenta os espectros de emissão de 400-800nm nas temperaturas de 306K, 318K e 333K. Foi utilizado um filtro *longpass* (GG455) para eliminar o pico laser (ordem de difração gerada em ~750nm).

Os espectro de emissão dos QDs mostrados na figura 44 (b) são fortemente dependentes da temperatura, uma vez que a intensidade de emissão diminui e a largura da banda (em inglês: *full width at half maximum- FWHM*) aumenta à medida que a temperatura aumenta no intervalo de 306K (33°C)-333K (60°C).

Figura 44- a) fotografia real da amostra MSQDs de CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS com excitação em 376 nm; b) espectros de emissão de 450-800nm para diferentes valores de temperatura (33-70°C) com excitação em 376 nm.



Fonte: autor (2019).

O efeito da intensidade de emissão diminuir com o aumento da temperatura é bem conhecido na literatura, e é justificado pela ativação térmica de relaxações não-radiativas [265], tais como, TE entre QDs de tamanhos diferentes [266], recombinação Auger [267]–[269], perdas por defeitos de superfície [270], fazendo com que as emissões por éxcitons diminuam com o aumento da temperatura [271].

O alargamento da largura de banda de emissão dos QDs em função da temperatura é bastante explorado na literatura, e seu comportamento é modelado com ótima precisão através de uma relação empírica, dada por [272]–[275]:

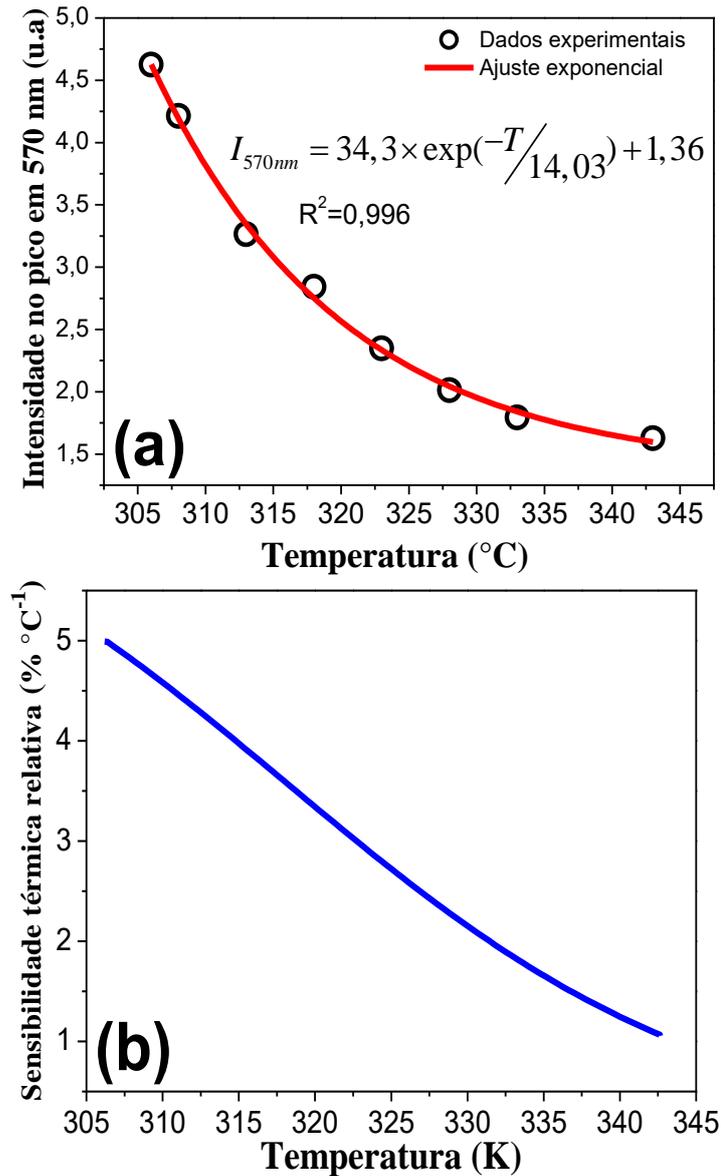
$$\Gamma(T) = \Gamma_{inh} + \sigma T + \Gamma_{PO} \left(e^{\frac{E_{LO}}{K_b T}} - 1 \right)^{-1} \quad (22)$$

sendo Γ_{inh} a largura de linha não homogênea, que é independente da temperatura, resultado das flutuações dos tamanhos, forma e composição dos QDs, σ é o coeficiente de acoplamento éxciton@fônon-acústico, Γ_{PO} é o coeficiente de acoplamento éxciton@fônon-óptico, E_{LO} é a energia do fônon-óptico envolvido (depende do tipo do QD), K_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Na figura 44(a) exibimos a análises do pico de intensidade com a temperatura da amostra. Como notado, um comportamento exponencial foi observado e ajustado com a equação constante no inset dessa figura com $R^2 = 0,99689$. Usando a equação obtido, foi possível fazer o gráfico da figura 44(b) que apresenta a sensibilidade térmica relativa. Um comportamento decrescente com a temperatura foi obtido, mas variando somente de $\sim 5\% \text{ K}^{-1}$ em temperatura ambiente para $3\% \text{ K}^{-1}$ em 50°C . Importante enfatizar que o valor obtido em temperatura ambiente é um dos maiores já conseguidos. No entanto, a ideia de fazer um nanosensor com base no pico de emissão se limita em calcular variações de temperatura, já que a calibração se torna muito dependendo das configurações experimentais. Nesse sentido, fomos analisar a largura a meia altura.

Na figura 46 (a) apresentamos dois espectros de emissão normalizados em 570nm. Observamos facilmente que a largura da banda cresceu consideravelmente no intervalo de 306-333K. Com a largura de banda aumentando e a intensidade de emissão diminuindo com o aumento da temperatura, fomos motivados a realizada um estudo da razão entre o valor da largura a meia altura ($\Delta\lambda$) e a intensidade máxima ($I_{m\acute{a}x}$) da banda de emissão centrada em 570 nm, $R = \Delta\lambda/I_{m\acute{a}x}$ para cada valor de temperatura em Kelvin. Na figura 45 (b) apresentamos essa razão R versus a temperatura. O comportamento observado é uma reta, que é a melhor expressão para um sensor, a qual foi exatamente $R(T) = 2,015T - 587,19$ ($R^2 = 0,99506$). Uma variação muito expressiva de R foi obtida no intervalo de temperatura de 305 a 335 K (32 a 62°C).

Figura 45- (a) Pico de intensidade e (b) sensibilidade térmica relativa versus a temperatura para QDs de CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS.

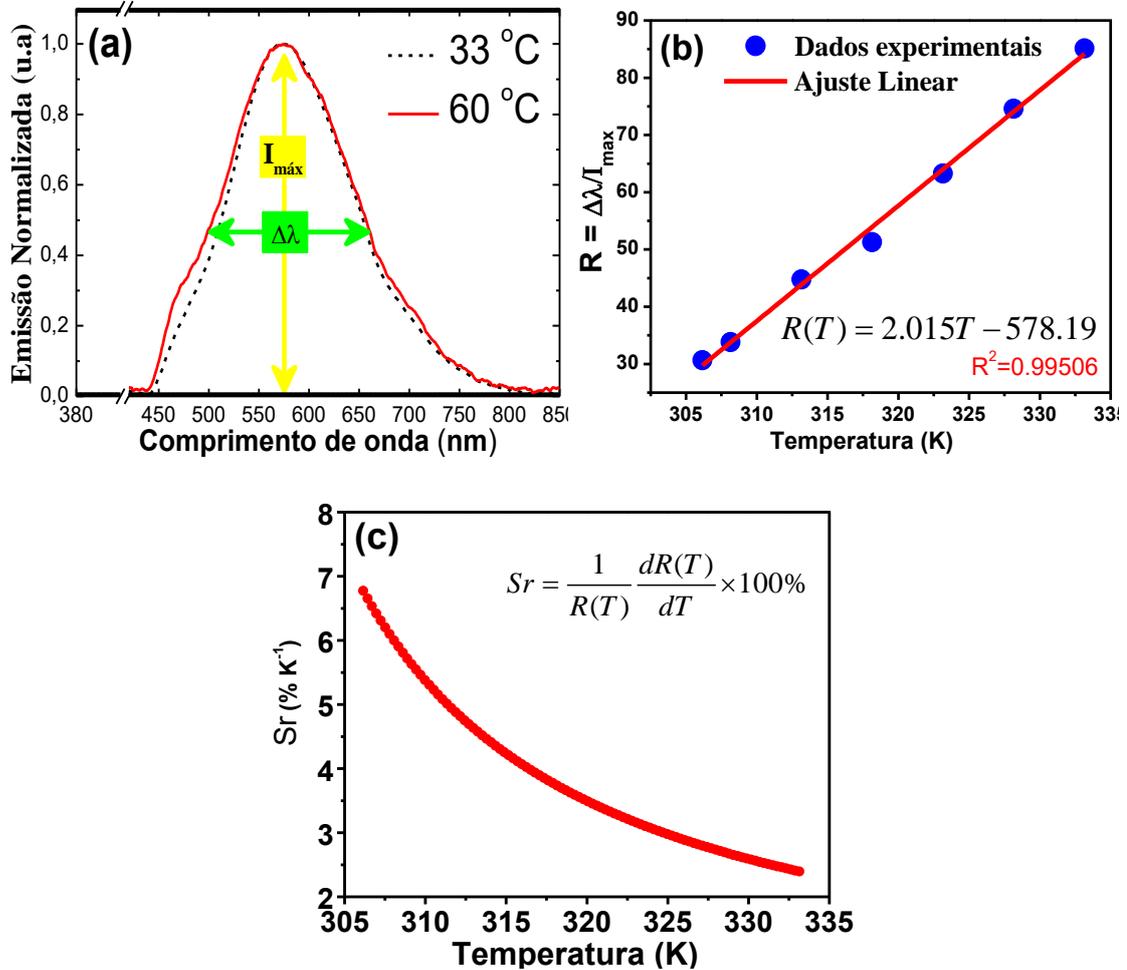


Fonte: autor (2019).

Na figura 46 (c) apresentamos a curva de sensibilidade térmica relativa ($Sr = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \times 100\%$), calculada a partir dos dados apresentados na figura 46 (b). Observa-se uma Sr máxima de $\sim 6,7 \text{ \% } ^\circ\text{C}^{-1}$ em 33°C e mínimo de $\sim 2,39 \text{ \% } ^\circ\text{C}^{-1}$ em 60°C . Esta sensibilidade é altíssima, comparada as obtidas para QDs luminescentes [61], [276], [277]. Esses resultados mostram que os MSQDs de CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS são excelentes nanotermômetros luminescentes *rationométrico*, portanto, auto-calibrado, para detectar variações de temperatura com altíssima precisão no regime de temperatura biológica. A depender do sistema de detecção, medidas de temperaturas com precisão de $<0,5^\circ\text{C}$ é possível de ser realizada.

Não será mostrado aqui, mais emissões eficientes foram detectadas desses QDs sob excitação com um laser pulsado de 140 fs, 80 MHz de taxa de repetição quando operando na região espectral de 720 a 970 nm.

Figura 46- (a) espectros de emissão normalizados das amostras MSQDs com excitação em 376 nm em 33°C (curva tracejada em preto) e 60°C (curva contínua em vermelho); (b) razão da largura a meia altura com a intensidade máxima da banda de emissão em função da temperatura.



Fonte: autor (2019).

6.3. Conclusões do capítulo

Neste capítulo foi apresentado um novo ponto quântico semiconductor, o $CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS$, com emissão altamente eficiente localizada na primeira janela biológica (I-JB) para excitação tanto no ultravioleta (376 nm) quanto no infravermelho (720-980 nm), essa segunda no regime pulsado e localizada na I-JB.

Quando aquecidos, tais QDs apresentam uma diminuição muito intensa da banda de emissão, possibilitando seu uso como nanotermômetro luminescente e, de facto, uma sensibilidade térmica relativa muito alta foi obtida. Importante mencionar que nenhum shift espectral foi observado como no QD de CdTe recentemente investigado [264]. No entanto, um alargamento da banda de emissão foi notado e explorado juntamente com a variação de pico de intensidade. Analisando a razão da largura a meia altura com o pico de intensidade versus a temperatura, foi obtido uma sensibilidade térmica relativa em temperatura ambiente de $6,7\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, que é a maior já obtida para um QD, e uma redução para $4,5\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ em 315 K, que é ainda considerada muito alta. Na tabela 7 mostramos as sensibilidades térmicas relativas de nanotermômetros com QDs encontrados na literatura. Verifica-se também que os QDs estudados nesta tese apresentam uma sensibilidade térmica relativa superior ao NTL mais eficiente já obtido na literatura, no qual os autor es usaram engenharia do tipo *core-shell* com LaF_3 : Yb, Er, Tm [80].

Tabela 7- Sensibilidades térmicas de diferentes NTLs baseado em QDs e suas faixas de operação espectral.

| QD (material) | S. relativa Max | Temperatura | Referência |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------|------------|
| CdTe | $1,47\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ | 296 – 253 K | [277] |
| CdSe/ZnS | $1,3\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ | 278-313 K | [278] |
| CdSe | $0,1 \text{ nm } ^\circ\text{C}^{-1}$ | 287,5-316,7 K | [279][280] |
| CdS/ZnS dopado com Mn | $0,5\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ | 77 – 380 K | [276] |
| Core/shell LaF_3 :Yb,Er,Tm | $5\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ | 293-323 K | [80] |
| MSQD de CdSe/CdS | $6,7\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ | 306K-333K | Nesta tese |

Fonte: autor (2019).

7. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Nesta tese foram estudadas as propriedades ópticas de matrizes nanocristalinas dopadas com TRs e QDs para aplicações em nanotermometria e sintonização de cor em função da temperatura. As amostras estudadas foram: Niobato de Sódio (NaNbO_3) tri-dopado, co-dopado e dopado com os íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e Tm^{3+} , respectivamente, e Fluoreto de Cálcio (CaF_2) co-dopado com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, bem como, QDs de CdSe/CdS .

Para as amostras de NaNbO_3 foram abordados dois estudos independentes: o primeiro referente a sintonização de cor com a temperatura para possíveis aplicações em dispositivos fotônicos e o segundo relacionado a nanotermometria operando nas janelas biológicas, ambos com excitação em 1064 nm.

Os resultados obtidos com os nanocristais de Niobato de Sódio tri-dopado, 0,25% Er^{3+} -0,5% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} e 0,5% Er^{3+} -0,5% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} , apresentaram CAE na região visível do espectro eletromagnético, mais especificamente no azul, verde e vermelho sob excitação em 1064 nm. O principal mecanismo para geração de tais bandas de emissão foi atribuído à TE do Yb^{3+} para os íons de $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, com a matriz hospedeira promovendo a assistência de fônons permitindo que o processo de luminescência acontecesse. Ao submeter tais amostras em diferentes temperaturas de aquecimento a partir da temperatura ambiente (301 K (~24°C) até 417 K (~140°C)), verificou-se uma forte dependência e todas as bandas nesta região espectral sofreram aumento neste intervalo de temperatura. Além disso, verificou-se que para amostras estudadas a banda de emissão verde é favorecida à medida que a temperatura aumenta.

A amostra NN025Er050Tm5Yb, em temperatura ambiente, apresentou uma cor mais localizada na região azul do diagrama de cromaticidade e com o aumento da temperatura este ponto se deslocou para uma região mais esverdeada do diagrama de cromaticidade CIE-1931. Em nossas observações, a amostra NN050Er050Tm5Yb em temperatura ambiente é a configuração que mais se aproximou da luz branca. Com a temperatura aumentando a cor gerada no diagrama é modificada, sendo deslocada seguindo um caminho linear para uma região mais esverdeada. Estes nanocristais além de apresentarem sintonização de cor com a temperatura mostraram ser capazes de operarem como nanosensores térmicos.

Para os estudos de nanotermometria operando dentro das janelas biológicas, foram estudadas duas matrizes hospedeiras: NaNbO_3 e CaF_2 . Para os Niobato de Sódio, foram sintetizadas três amostras: NN1Tm, NN1Yb1Tm e NN5Yb0,5Tm. Os espectros de luminescência na região de 450-750 nm com excitação em 1064 nm, apresentaram as emissões do Tm^{3+} centradas em 482 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), 656 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$) e 708 nm ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$). Estudos preliminares mostraram que a amostra co-dopada com 1% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} apresentou intensidade de emissão de aproximadamente 14 vezes mais intensa em relação a amostra mono-dopada com 1% Tm^{3+} . Os mecanismos de excitação e TE foram discutidos em detalhes com o auxílio de diagramas simplificados de níveis de energias para o sistema dopado e co-dopado.

Com foco na nanotermometria óptica, foi calculada a razão entre as intensidades 708 nm e 656 nm ($R = I_{708}/I_{656}$) para as duas amostras investigadas. Os resultados mostraram que foi possível ajustar os dados experimentais com uma única exponencial crescente (curva de calibração). As sensibilidades térmicas relativas apresentaram valor constante para todo o intervalo de temperatura, e para a amostra NN5Yb0,5Tm seu valor foi de 1,87 % $^\circ\text{C}^{-1}$.

Foi feito um levantamento sistemático na literatura de outros nanocristais co-dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com foco em nanotermometria luminescente. Todos os trabalhos encontrados tinham como fonte de excitação o comprimento de onda em 980 nm (na ressonância). Além disso, os resultados obtidos mostraram que os nanocristais NaNbO_3 , co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e excitação anti-stokes (1064 nm) apresentaram uma sensibilidade térmica relativa maior que dos resultados da literatura com excitação em 980 nm.

As amostras $\text{CaF}_2:10\% \text{Yb}^{3+}-x\% \text{Er}^{3+}$, com $x= 0,5, 1, 2$ e 4% com relação a Ca^{2+} , apresentaram emissão na região do verde (~525 e 540 nm) e no vermelho (653 nm) com excitação em 1064nm, as quais correspondem às transições eletrônicas do íon de Er^{3+} , $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente. As amostras foram submetidas a diferentes temperaturas e foram capturados seus espectros de emissão correspondente a cada temperatura. Um aumento da emissão radiativa para o conjunto de amostras estudadas foi observado e atribuído ao mecanismo de excitação fora da ressonância (1064 nm), com assistência de fônons (excitação anti-stokes).

Exploramos a banda de emissão vermelha em função da temperatura, mais especificamente a intensidade de emissão de pico (653 nm). Os resultados mostraram que esta intensidade apresenta uma dependência linear e crescente com a temperatura. A partir desta propriedade termométrica, encontramos as curvas de sensibilidades térmicas relativas de cada

amostra, e para a $\text{CaF}_2:10\% \text{Yb}^{3+}/1\% \text{Er}^{3+}$ a sensibilidade térmica relativa máxima foi de $\sim 2,5\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (em 26°C), de modo que estes resultados indicam que estas nanopartículas são muito indicadas como nanosensores térmicos. Mostramos com experimentos reais que estas nanopartículas operam eficientemente como nanotermômetros, com as quais medimos o transiente térmico de um fio resistivo (quando submetido a uma diferença de potencial elétrico), bem como, as relaxações térmicas de tecidos biológicos. Em sínteses, os resultados mostraram que as nanopartículas estudadas nesta tese com excitação em 1064 nm apresentam ser potenciais nanotermômetros de alta sensibilidade térmica relativa operando dentro das janelas biológicas.

Os resultados visando nanotermometria com *quantum dots* de tamanho mágicos apresentaram ser muito promissores, uma vez que a intensidade e largura a meia altura da banda são fortemente dependentes da temperatura. A propriedade termométrica otimizada para obter uma maior sensibilidade foi a razão entre a largura a meia altura com a intensidade máxima para cada valor de temperatura. Os QDs apresentaram uma sensibilidade térmica relativa máxima de $\sim 6,7\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ em 33°C e mínima de $\sim 2,4\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ em 60°C . Esses resultados apontam que os MSQDs de $\text{CdSe}/\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{CdS}$ são excelentes nanotermômetros luminescentes para detectar variações de temperatura com altíssima sensibilidade no regime de temperatura biológica.

Durante a realização dos experimentos desta tese, algumas ideias foram surgindo, principalmente no campo da nanotermometria e que podem ser facilmente implementadas posteriormente. Constatamos que as nanopartículas de $\text{NaNbO}_3:\text{Yb}/\text{Tm}$ apresentam uma intensa banda de emissão centrada em 800 nm (primeira janela biológica), que tem uma dependência decrescente com a temperatura, quando excitadas em 1064 nm, porém, não foi explorada para nanotermometria nesta tese. Vimos também que a amostra de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ quando excitada em 1064 nm apresenta uma banda de emissão centrada em 653 nm crescente com a temperatura. Estes comportamentos são de grande importância para nanotermometria fluorescente, pois se forem combinados, podem gerar sensores de altíssima sensibilidade térmica. Dessa forma, estes resultados sugerem como perspectivas futuras o desenvolvimento de amostras (engenharia *core/shell*) para que as razões de intensidades 708nm/800nm (Tm/Tm) e 653nm/800nm (Er/Tm) apresentem variações mais acentuadas com a temperatura, e, portanto, maiores sensibilidades térmicas.

Já iniciamos estudos com o desenvolvimento de sistemas híbridos (encapsulamento biocompatível de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}/1\text{Er}$ + nanobastão de ouro), capazes de aquecer e monitorar a temperatura em tempo real. Neste caso, a principal aplicação é em hipertermia controlada de sistemas biológicos, além de ser uma alternativa para obtenção de relaxação térmica *in vivo*.

No capítulo 4, verificamos que a excitação assistida por fônons acarretou em um ganho da intensidade de emissão do túlio, e isto foi justificado principalmente pela seção de choque de absorção do Yb^{3+} depender fortemente da temperatura. Aconteceu que a concentração do íon Yb^{3+} influenciou diretamente no comportamento das bandas de emissão por CAE do Tm^{3+} em função da temperatura. Para uma maior concentração de Yb^{3+} , a fluorescência do Tm^{3+} apresentou ganho de intensidade em um intervalo maior de temperatura. De fato, a literatura reporta que matrizes vítreas dopadas com Yb/Er e Yb/Tm, com concentração de Yb^{3+} alta (acima de 10% em mol) apresentaram intensidades de emissão crescente durante um intervalo grande de temperatura (intensidade crescendo acima de 150°C) [146][150]. Dessa forma, recomenda-se o estudo mais detalhado do processo de TE entre Yb-Tm com excitação anti-Stokes em função da temperatura influenciado pela concentração de Yb^{3+} .

Através da constatação da altíssima sensibilidade térmica do nanotermômetro a base de QDs de CdSe/CdS, pretendemos desenvolver bioconjugados para aplicações biológicas diversas, com foco principal em imageamentos fluorescente e térmico de sistemas biológicos. A proposta inicial é desenvolver bioconjugações de QDs em moléculas específicas e realizar modificações da superfície para bio-aplicações para posteriormente aliar com a nanotermometria.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Pinaud et al., Advances in fluorescence imaging with quantum dot bio-probes, *Biomaterials*, vol. **27**, no. 9, pp. 1679–1687, 2006.
- [2] Z. A. I. Mazrad, E. B. Kang, I. In, and S. Y. Park, Preparation of carbon dot-based ratiometric fluorescent probes for cellular imaging from *Curcuma longa*, *Luminescence*, vol. 33, no. 1, 2018.
- [3] K. Hoshino, A. Gopal, M. S. Glaz, D. A. Vanden Bout, and X. Zhang, Nanoscale fluorescence imaging with quantum dot near-field electroluminescence, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 4, 2012.
- [4] P. Zrazhevskiy, L. D. True, and X. Gao, Multicolor multicycle molecular profiling with quantum dots for single-cell analysis, *Nat. Protoc.*, vol. 8, no. 10, pp. 1852–1869, 2013.
- [5] T. Gebauer and G. Schmid, Inorganic-organic hybrid structured LED's, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie*, vol. 625, no. 7, pp. 1124–1128, 1999.
- [6] M. J. Shin, D. O. Gwon, G. S. Lee, H. S. Ahn, S. N. Yi, and D. H. Ha, Fabrication of n-GaN/MDMO-PPV hybrid structures for optoelectronic devices, *J. Lumin.*, vol. 147, pp. 1–4, 2014.
- [7] F. Pellé, P. Aschehoug, S. Surblé, F. Millange, C. Serre, and G. Férey, Interactions between Eu^{3+} ions in inorganic-organic hybrid materials, *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 4, pp. 795–802, 2010.
- [8] M. Forsberg, E. A. Serban, C. L. Hsiao, M. Junaid, J. Birch, and G. Pozina, Near band gap luminescence in hybrid organic-inorganic structures based on sputtered GaN nanorods, *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, 2017.
- [9] C. Li and J. Lin, Rare earth fluoride nano-/microcrystals: Synthesis, surface modification and application, *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 33, pp. 6831–6847, 2010.
- [10] M. Deng, Y. Ma, S. Huang, G. Hu, and L. Wang, Monodisperse upconversion NaYF₄ nanocrystals: Syntheses and bioapplications, *Nano Res.*, vol. 4, no. 7, pp. 685–694, 2011.
- [11] S. Setua, D. Menon, A. Asok, S. Nair, and M. Koyakutty, Folate receptor targeted, rare-earth oxide nanocrystals for bi-modal fluorescence and magnetic imaging of cancer cells, *Biomaterials*, vol. 31, no. 4, pp. 714–729, 2010.
- [12] H. Dong, L.-D. Sun, and C.-H. Yan, Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 6, pp. 1608–1634, 2015.
- [13] Y. Gao et al., Large-scale synthesis of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, and $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$) microspheres and their photoluminescence properties, *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 12, pp. 4137–4145, 2012.
- [14] R. Li, S. Gai, L. Wang, J. Wang, and P. Yang, Facile synthesis and multicolor luminescent properties of uniform $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, and $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$) nanospheres, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 368, no. 1, pp. 165–171, 2012.
- [15] S. Yang et al., Tm^{3+} doped a-NaYF₄ single crystal for 2 lm laser application, *J. Alloys Compd.*, no. 643, pp. 1–6, 2015.
- [16] M. Nyk, R. Kumar, T. Y. Ohulchanskyy, E. J. Bergey, and P. N. Prasad, High Contrast in Vitro and in Vivo Photoluminescence Bioimaging Using Near Infrared to Near Infrared Up-Conversion in Tm^{3+} and Yb^{3+} Doped Fluoride Nanophosphors, *Nano Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 3834–3838, 2008.
- [17] L. Li et al., Multiphoton upconversion emission switching in Tm, Yb co-doped nanocrystalline yttria, in *Optoelectronic Devices and Integration III*, 2010, vol. 7847.
- [18] H. W. Song, H. P. Xia, B. J. Sun, S. Z. Lu, Z. X. Liu, and L. X. Yu, Upconversion

- luminescence dynamics in Er³⁺/Yb³⁺ codoped nanocrystalline yttria, **Chinese Phys. Lett.**, vol. 23, no. 2, pp. 474–477, 2006.
- [19] J. X. Meng, M. F. Zhang, Y. L. Liu, and S. Q. Man, Hydrothermal preparation and luminescence of LaF₃:Eu³⁺ nanoparticles, **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.**, vol. 66, no. 1, pp. 81–85, 2007.
- [20] H. Shen, F. Wang, X. Fan, and M. Wang, Synthesis of LaF₃: Yb³⁺,Ln³⁺ nanoparticles with improved upconversion luminescence, **J. Exp. Nanosci.**, vol. 2, no. 4, pp. 303–311, 2007.
- [21] J. Shao et al., Investigation on the preparation and luminescence emission of LaF₃:Eu³⁺@LaF₃/SiO₂core-shell nanostructure, **J. Solid State Chem.**, vol. 249, pp. 199–203, 2017.
- [22] D. Pi, F. Wang, X. Fan, M. Wang, and Y. Zhang, Luminescence behavior of Eu³⁺ doped LaF₃ nanoparticles, **Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.**, vol. 61, no. 11–12, pp. 2455–2459, 2005.
- [23] F. Dutto, C. Raillon, K. Schenk, and A. Radenovic, Nonlinear optical response in single alkaline niobate nanowires, **Nano Lett.**, vol. 11, no. 6, pp. 2517–2521, 2011.
- [24] K. Kakimoto, Material Design of Alkaline Niobate Piezoelectric Ceramics, **Key Eng. Mater.**, vol. 368–372, pp. 1879–1882, 2008.
- [25] M. Kosec, B. Malič, A. Benčan, T. Rojac, And J. Tellier, Alkaline niobate-based piezoceramics: crystal structure, synthesis, sintering and microstructure, **Funct. Mater. Lett.**, vol. 03, no. 01, pp. 15–18, 2010.
- [26] E. A. Wood, Polymorphism in Potassium Niobate , Sodium Niobate , and other AB₃ Compounds, **Acta Crystallogr.**, vol. 4, pp. 353–362, 1951.
- [27] I. P. Raevskii, M. A. Malitskaya, O. I. Prokopalo, V. G. Smotrakov, E. G. Fesenko, and E. S. Tsikhotskii, PHOTOFERROELECTRIC EFFECTS IN SODIUM NIOBATE., **Sov Phys Solid State**, vol. 19, no. 7, 1977.
- [28] E. S. Baeissa, Photocatalytic degradation of malachite green dye using Au/NaNbO₃ nanoparticles, **J. Alloys Compd.**, vol. 672, pp. 564–570, 2016.
- [29] B. JAFFE, W. R. COOK, and H. JAFFE, Chapter 8 – Perovskite Niobates and Tantalates and Other Ferroelectric and Antiferroelectric Perovskites, **Piezoelectric Ceram.**, pp. 185–212, 1971.
- [30] K. U. Kumar, W. F. Silva, K. Venkata Krishnaiah, C. K. Jayasankar, and C. Jacinto, Three- and two-photon upconversion luminescence switching in Tm³⁺/Yb³⁺-codoped sodium niobate nanophosphor, **J. Nanophotonics**, vol. 8, no. 1, p. 083093, 2014.
- [31] E. Almeida, L. De, C. B. De Araújo, and A. A. Lipovskii, Luminescence properties and optical dephasing in a glass-ceramic containing sodium-niobate nanocrystals, **J. Appl. Phys.**, vol. 109, no. 11, 2011.
- [32] A. F. Pereira, K. U. Kumar, W. F. Silva, W. Q. Santos, D. Jaque, and C. Jacinto, Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped NaNbO₃ nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers, **Sensors Actuators, B Chem.**, vol. 213, pp. 65–71, 2015.
- [33] G. F. Teixeira, T. R. Wright, D. C. Manfro, E. Longo, J. A. Varela, and M. A. Zaghete, Photoluminescence in NaNbO₃ particles and films, **Mater. Lett.**, vol. 139, pp. 443–446, 2015.
- [34] P. Boutinaud, L. Sarakha, and R. Mahiou, NaNbO₃:Pr³⁺: A new red phosphor showing persistent luminescence, **J. Phys. Condens. Matter**, vol. 21, no. 2, 2009.
- [35] A. F. Pereira, J. F. Silva, A. S. Gouveia-Neto, and C. Jacinto, 1.319 Mm Excited Thulium Doped Nanoparticles for Subtissue Thermal Sensing With Deep Penetration and High Contrast Imaging, **Sensors Actuators, B Chem.**, vol. 238, pp. 525–531, 2017.
- [36] E. M. Rodríguez et al., Non-linear niobate nanocrystals for two-photon imaging, **Opt.**

- Mater. (Amst)**., vol. 33, no. 3, pp. 258–266, 2011.
- [37] Q. Liu, Y. Chai, L. Zhang, J. Ren, and W. L. Dai, Highly efficient Pt/NaNbO₃ nanowire photocatalyst: Its morphology effect and application in water purification and H₂ production, **Appl. Catal. B Environ.**, vol. 205, pp. 505–513, 2017.
- [38] R. Calderón-Villajos, C. Zaldo, and C. Cascales, Enhanced upconversion multicolor and white light luminescence in SiO₂-coated lanthanide-doped GdVO₄ hydrothermal nanocrystals, **Nanotechnology**, vol. 23, no. 50, 2012.
- [39] H. T. Amorim, M. V.D. Vermelho, A. S. Gouveia-Neto, F. C. Cassanjes, S. J. L. Ribeiro, and Y. Messaddeq, Red-green-blue upconversion emission and energy-transfer between Tm³⁺ and Er³⁺ ions in tellurite glasses excited at 1.064 μm, **J. Solid State Chem.**, vol. 171, no. 1–2, pp. 278–281, 2003.
- [40] K. U. Kumar, N. Vijaya, J. Oliva, C. Jacinto, E. de La Rosa, and C. K. Jayasankar, Multicolor Upconversion Emission and Color Tunability in Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ Tri-Doped NaNbO₃ Nanocrystals, **Mater. Express**, vol. 2, no. 4, pp. 294–302, 2012.
- [41] S. K. Hussain and J. S. Yu, Broad red-emission of Sr₃Y₂Ge₃O₁₂:Eu²⁺ garnet phosphors under blue excitation for warm WLED applications, **RSC Adv.**, 2017.
- [42] C. Ruan et al., White Light-Emitting Diodes Based on AgInS₂/ZnS Quantum Dots with Improved Bandwidth in Visible Light Communication, **Nanomaterials**, 2016.
- [43] W. Zhuang, X. Huang, S. Zhang, Y. Fang, Y. Hu, and H. He, Rare earth phosphors for white LEDs, in Institute of Physics Conference Series, 2004, vol. 182.
- [44] K. Suresh, K. V. R. Murthy, C. Atchyutha Rao, and N. V. Poornachandra Rao, Rare Earth Doped Alkali Earth Sulfide Phosphors for White-Light LEDs, **ISRN Condens. Matter Phys.**, vol. 2011, pp. 1–3, 2011.
- [45] iNEMI Rare Earth Metals Project Team, Rare Earth Metals Current Status & Future Outlook, **iNEMI**, pp. 1–21, 2014.
- [46] Z. Wang et al., 53% Efficient Red Emissive Carbon Quantum Dots for High Color Rendering and Stable Warm White-Light-Emitting Diodes, **Adv. Mater.**, 2017.
- [47] T. Wang, P. Li, and H. Li, Color-tunable luminescence of organoclay-based hybrid materials showing potential applications in white LED and thermosensors, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 2014.
- [48] J. R. Dimaio, B. Kokuoz, and J. Ballato, White light emissions through down-conversion of rare-earth doped LaF₃ nanoparticles., **Opt. Express**, vol. 14, no. 23, pp. 11412–7, 2006.
- [49] G. Cheng, Y. Zhao, J. Hou, Y. Duan, Y. Ma, and S. Liu, White organic light-emitting devices, **Opt. Quantum Electron.**, vol. 36, no. 14, pp. 1193–1203, 2004.
- [50] M. D. Smith and H. I. Karunadasa, White-Light Emission from Layered Halide Perovskites, **Acc. Chem. Res.**, vol. 51, no. 3, pp. 619–627, 2018.
- [51] J. S. Kim et al., White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 85, no. 17, pp. 3696–3698, 2004.
- [52] C. J. da Silva. **Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers Usando a Técnica de lente Térmica**. Universidade Federal de Alagoas, 2006.
- [53] L. Xing, Y. Xu, R. Wang, and W. Xu, Influence of temperature on upconversion multicolor luminescence in Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺-doped LiNbO₃ single crystal, **Opt. Lett.**, vol. 38, no. 14, pp. 2535–2537, 2013.
- [54] S. A. Wade, S. F. Collins, and G. W. Baxter, Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing, **J. Appl. Phys.**, vol. 94, no. 8, pp. 4743–4756, 2003.
- [55] V. A. Vlaskin, N. Janssen, J. Van Rijssel, R. Beaulac, and D. R. Gamelin, Tunable dual emission in doped semiconductor nanocrystals, **Nano Lett.**, vol. 10, no. 9, pp. 3670–

- 3674, 2010.
- [56] H. J. Eisler, V. C. Sundar, M. G. Bawendi, M. Walsh, H. I. Smith, and V. Klimov, Color-selective semiconductor nanocrystal laser, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 80, no. 24, pp. 4614–4616, 2002.
- [57] A. S. Gouveia-Neto, L. A. Bueno, R. F. Nascimento, E. A. Silva, and E. B. da Costa, Rare-earth doped solid-state phosphor with temperature induced variable chromaticity, **Mater. Lett.**, vol. 63, no. 23, pp. 1999–2002, 2009.
- [58] F. Auzel, Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions, **Phys. Rev. B**, vol. 13, no. 7, pp. 2809–2817, 1976.
- [59] N. J. Serkova, Nanoparticle-Based Magnetic Resonance Imaging on Tumor-Associated Macrophages and Inflammation, **Front. Immunol.**, vol. 8, no. May, pp. 1–7, 2017.
- [60] S. Feng et al., A noninvasive cancer detection strategy based on gold nanoparticle surface-enhanced raman spectroscopy of urinary modified nucleosides isolated by affinity chromatography, **Biosens. Bioelectron.**, vol. 91, no. October 2016, pp. 616–622, 2017.
- [61] H. Liu et al., Intracellular Temperature Sensing: An Ultra-bright Luminescent Nanothermometer with Non-sensitivity to pH and Ionic Strength, **Sci. Rep.**, vol. 5, no. October, p. 14879, 2015.
- [62] S. Y. Choi et al., Activatable near infrared dye conjugated hyaluronic acid based nanoparticles as a targeted theranostic agent for enhanced fluorescence/CT/photoacoustic imaging guided photothermal therapy, **Biomaterials**, vol. 133, pp. 267–273, 2017.
- [63] J. Xia, L. Zhang, M. Qian, Y. Bao, J. Wang, and Y. Li, Specific light-up pullulan-based nanoparticles with reduction-triggered emission and activatable photoactivity for the imaging and photodynamic killing of cancer cells, **J. Colloid Interface Sci.**, vol. 498, pp. 170–181, 2017.
- [64] O. Penon, M. J. Marin, D. A. Russell, and L. P??rez-Garc??a, Water soluble, multifunctional antibody-porphyrin gold nanoparticles for targeted photodynamic therapy, **J. Colloid Interface Sci.**, vol. 496, pp. 100–110, 2017.
- [65] X. Liang, L. Fang, X. Li, X. Zhang, and F. Wang, Activatable near infrared dye conjugated hyaluronic acid based nanoparticles as a targeted theranostic agent for enhanced fluorescence/CT/photoacoustic imaging guided photothermal therapy, **Biomaterials**, vol. 132, pp. 72–84, 2017.
- [66] M. Gao et al., Tumor acidity-activatable TAT targeted nanomedicine for enlarged fluorescence/magnetic resonance imaging-guided photodynamic therapy, **Biomaterials**, vol. 133, pp. 165–175, 2017.
- [67] N. J. Kramer, K. S. Schramke, and U. R. Kortshagen, Plasmonic Properties of Silicon Nanocrystals Doped with Boron and Phosphorus, **Nano Lett.**, vol. 15, no. 8, pp. 5597–5603, 2015.
- [68] E. C. Ximendes et al., Unveiling in vivo subcutaneous thermal dynamics by infrared Section S1 Luminescence brightness of single-core and core / shell nanoparticles.
- [69] B. del Rosal, E. Ximendes, U. Rocha, and D. Jaque, In Vivo Luminescence Nanothermometry: from Materials to Applications, **Adv. Opt. Mater.**, vol. 5, no. 1, 2017.
- [70] E. C. Ximendes et al., In Vivo Ischemia Detection by Luminescent Nanothermometers, **Adv. Healthc. Mater.**, vol. 6, no. 4, pp. 1–8, 2017.
- [71] J. Miquel, P. R. Lundgren, K. G. Bensch, and H. Atlan, Effects of temperature on the life span, vitality and fine structure of *Drosophila melanogaster*, **Mech. Ageing Dev.**, 1976.
- [72] D. Jaque et al., Nanoparticles for photothermal therapies, **Nanoscale**, 2014.

- [73] H. Minamisawa, M. -L Smith, and B. K. Siesjö, The effect of mild hyperthermia and hypothermia on brain damage following 5, 10, and 15 minutes of forebrain ischemia, **Ann. Neurol.**, 1990.
- [74] L. C. Kennedy et al., A new era for cancer treatment: Gold-nanoparticle-mediated thermal therapies, *Small*. 2011.
- [75] D. Jaque and F. Vetrone, Luminescence nanothermometry, **Nanoscale**, vol. 4, no. 15, p. 4301, 2012.
- [76] A. Benayas et al., Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers, **Adv. Opt. Mater.**, 2015.
- [77] L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier, and B. Charlot, Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe, **Appl. Phys. Lett.**, 2005.
- [78] B. Samson et al., Scanning thermal imaging of an electrically excited aluminum microstripe, **J. Appl. Phys.**, 2007.
- [79] E. Saïdi et al., Scanning thermal imaging by near-field fluorescence spectroscopy, **Nanotechnology**, 2009.
- [80] E. C. Ximendes et al., In Vivo Subcutaneous Thermal Video Recording by Supersensitive Infrared Nanothermometers, **Adv. Funct. Mater.**, 2017.
- [81] H. D. A. Santos et al., In Vivo Early Tumor Detection and Diagnosis by Infrared Luminescence Transient Nanothermometry, **Adv. Funct. Mater.**, 2018.
- [82] B. del Rosal et al., In Vivo Contactless Brain Nanothermometry, **Adv. Funct. Mater.**, 2018.
- [83] K. Okabe, N. Inada, C. Gota, Y. Harada, T. Funatsu, and S. Uchiyama, Intracellular temperature mapping with a fluorescent polymeric thermometer and fluorescence lifetime imaging microscopy, **Nat. Commun.**, 2012.
- [84] U. Rocha et al., Nd³⁺ doped LaF₃ nanoparticles as self-monitored photo-thermal agents, **Appl. Phys. Lett.**, 2014.
- [85] S. Kalytchuk et al., Carbon Dot Nanothermometry: Intracellular Photoluminescence Lifetime Thermal Sensing, **ACS Nano**, 2017.
- [86] U. Rocha et al., Real-time deep-tissue thermal sensing with sub-degree resolution by thermally improved Nd³⁺:LaF₃ multifunctional nanoparticles, **J. Lumin.**, vol. 175, pp. 149–157, 2016.
- [87] O. V Salata, Applications of nanoparticles in biology and medicine, **J. Nanobiotechnology**, vol. 6, no. 3, pp. 1–6, 2004.
- [88] Ł. Marciniak, A. Bednarkiewicz, M. Stefanski, R. Tomala, D. Hreniak, and W. Strek, Near infrared absorbing near infrared emitting highly-sensitive luminescent nanothermometer based on Nd³⁺ to Yb³⁺ energy transfer, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, vol. 17, no. 37, pp. 24315–24321, 2015.
- [89] Q. Ju et al., An upconversion nanoprobe operating in the first biological window, **J. Mater. Chem. B**, vol. 3, no. 17, pp. 3548–3555, 2015.
- [90] A. M. Smith, M. C. Mancini, and S. Nie, Bioimaging: Second window for in vivo imaging, **Nat. Nanotechnol.**, vol. 4, no. 11, pp. 710–711, 2009.
- [91] G. Hong, A. L. Antaris, and H. Dai, Near-infrared fluorophores for biomedical imaging, **Nat. Biomed. Eng.**, vol. 1, no. 1, p. 0010, 2017.
- [92] A. Skripka, A. Benayas, R. Marin, P. Canton, E. Hemmer, and F. Vetrone, Double rare-earth nanothermometer in aqueous media: opening the third optical transparency window to temperature sensing, **Nanoscale**, vol. 9, no. 9, pp. 3079–3085, 2017.
- [93] S. Zhou, G. Jiang, X. Li, S. Jiang, and X. Wei, Strategy for thermometry via Tm³⁺ doped NaYF₄ core-shell nanoparticles, **Opt. Lett.**, vol. 39, no. 23, pp. 6687–6690, 2014.
- [94] L. Xing, Y. Xu, R. Wang, W. Xu, and Z. Zhang, Highly sensitive optical thermometry

- based on upconversion emissions in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped LiNbO_3 single crystal, **Opt. Lett.**, vol. 39, no. 3, pp. 454–457, 2014.
- [95] J. Xu, D. Murata, J. Ueda, and S. Tanabe, Near-infrared long persistent luminescence of Er^{3+} in garnet for the third bio-imaging window, **J. Mater. Chem. C**, vol. 4, pp. 11096–11103, 2016.
- [96] X. Wang, J. Zheng, Y. Xuan, and X. Yan, Optical temperature sensing of $\text{NaYbF}_4: \text{Tm}^{3+}$ @ SiO_2 core-shell micro-particles induced by infrared excitation, **Opt. Express**, vol. 21, no. 18, pp. 21596–21606, 2013.
- [97] A. S. Gouveia-Neto, J. F. Silva, M. V.D. Vermelho, A. S. L. Gomes, and C. Jacinto, Generation of multiwavelength light in the region of the biological windows in Tm^{3+} -doped fiber excited at 1.064 μm , **Appl. Phys. Lett.**, vol. 109, no. 26, pp. 3–7, 2016.
- [98] I. E. Kolesnikov, E. V. Golyeva, M. A. Kurochkin, E. Lahderanta, and M. D. Mikhailov, Nd^{3+} -doped YVO_4 nanoparticles for luminescence nanothermometry in the first and second biological windows, **Sensors Actuators, B Chem.**, vol. 235, pp. 287–293, 2016.
- [99] G. Jiang et al., 794 nm Excited Core-Shell Upconversion Nanoparticles for Optical Temperature Sensing, **RSC Adv.**, vol. 6, no. 14, pp. 11795–11801, 2016.
- [100] L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, D. Kowalska, and W. Strek, A new generation of highly sensitive luminescent thermometers operating in the optical window of biological tissues, **J. Mater. Chem. C**, vol. 4, no. 24, pp. 5559–5563, 2016.
- [101] L. de S. Menezes, G. S. Maciel, C. B. De Araújo, and Y. Messaddeq, Thermally enhanced frequency upconversion in Nd^{3+} -doped fluorindate glass, **J. Appl. Phys.**, vol. 90, no. 9, pp. 4498–4501, 2001.
- [102] L. Marciniak, K. Prorok, L. Francés-Soriano, J. Pérez-Prieto, and A. Bednarkiewicz, A broadening temperature sensitivity range with a core-shell YbEr@YbNd double ratiometric optical nanothermometer, **Nanoscale**, vol. 8, no. 9, pp. 5037–5042, 2016.
- [103] E. C. Ximendes et al., Unveiling in Vivo Subcutaneous Thermal Dynamics by Infrared Luminescent Nanothermometers, **Nano Lett.**, vol. 16, no. 3, pp. 1695–1703, 2016.
- [104] I. U. of P. and A. Chemistry, **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005**. 2005.
- [105] R. D. Cowan, The theory of rare earth energy levels and spectra, **Nucl. Instruments Methods**, vol. 110, no. C, pp. 173–182, 1973.
- [106] G. Charalampides, K. I. Vatalis, B. Apostoplos, and B. Ploutarch-Nikolas, Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe, **Procedia Econ. Financ.**, vol. 24, no. 15, pp. 126–135, 2015.
- [107] J. C. G. Bünzli, S. Comby, A. S. Chauvin, and C. D. B. Vandevyver, New Opportunities for Lanthanide Luminescence, **J. Rare Earths**, vol. 25, no. 3, pp. 257–274, 2007.
- [108] Joseph Gambogi, Mineral Commodity Summaries, **USGS**, 2018.
- [109] P. V. dos Santos, Efeitos térmicos sobre conversão ascendente de energia em vidros especiais dopados com íons terras-raras, Universidade Federal de Alagoas, 2003.
- [110] S. V. Eliseeva and J. C. G. Bünzli, Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences, **Chemical Society Reviews**. 2010.
- [111] U. F. D. E. Alagoas, Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos por Wagner Ferreira da Silva Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos, **Tese Doutorado**, vol. Unico, 2011.
- [112] J. . and J. N. Sakurai, **Mecânica Quântica Moderna**, 2nd ed. 2013.
- [113] B. R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, **Phys. Rev.**, 1962.
- [114] G. S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, **J. Chem. Phys.**, 2005.
- [115] D. W. Goodwin, Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds, **Phys. Bull.**,

- 1979.
- [116] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 4th Edition, **J. Chem. Educ.**, 2005.
- [117] J. F. da Silva, Sínteses e caracterizações de NaNbO₃ dopados e co-dopados com Er³⁺ e Yb³⁺, 2015.
- [118] S. Cotton, **Lanthanides and actinides**. 1991.
- [119] M. Halka and B. Nordstrom, **Lanthanides and actinides**, 1st ed., vol. 318, no. 1–3. 2011.
- [120] R. C. Powell, **Physics of Solid-State Laser Materials**. 1998.
- [121] A. Lucca et al., High-power diode-pumped Yb³⁺:CaF₂ femtosecond laser, **Opt. Lett.**, vol. 29, no. 23, p. 2767, 2004.
- [122] N. Coluccelli, G. Galzerano, P. Laporta, F. Cornacchia, D. Parisi, and M. Tonelli, Tm-doped LiLuF₄ crystal for efficient laser action in the wavelength range from 1.82 to 2.06 microm., **Opt. Lett.**, vol. 32, no. 14, pp. 2040–2, 2007.
- [123] H. Yu, Z. Pan, H. Zhang, Z. Wang, J. Wang, and M. Jiang, Efficient Tm:LuVO₄ laser at 1:9 μm, **Opt. Lett.**, vol. 36, no. 13, pp. 2402–2403, 2011.
- [124] H. Yu, V. Petrov, U. Griebner, D. Parisi, S. Veronesi, and M. Tonelli, Compact passively Q-switched diode-pumped Tm:LiLuF₄ laser with 126 mJ output energy, **Opt. Lett.**, vol. 37, no. 13, p. 2544, 2012.
- [125] N. N. Dong et al., NIR-to-NIR two-photon excited CaF₂:Tm³⁺,Yb³⁺ nanoparticles: Multifunctional nanoprobe for highly penetrating fluorescence bio-imaging, **ACS Nano**, vol. 5, no. 11, pp. 8665–8671, 2011.
- [126] Z. Yang, L. Luo, and W. Chen, The 1.23 and 1.47 μm emissions from Tm³⁺ in chalcogenide glasses, **J. Appl. Phys.**, vol. 99, no. 7, 2006.
- [127] D. Chen, S. Liu, Z. Wan, and Y. Chen, A highly sensitive upconverting nano-glass-ceramic-based optical thermometer, **J. Alloys Compd.**, vol. 672, pp. 380–385, 2016.
- [128] L. W. R. and W. L. F. Ruan Yong Feng, Li Bao Ling, Spectra. energy levels and up-conversion effect of erbium ions in LiNbO₃ crystals SPECTRA , ENERGY LEVELS AND UP-CONVERSION EFFECT OF ERBIUM IONS IN LiNbO , CRYSTALS, **Sci. Press**, vol. 24, 1994.
- [129] H. Qiu, M. Tan, T. Y. Ohulchanskyy, and G. Chen, Recent Progress in Upconversion Photodynamic Therapy, pp. 1–18.
- [130] P. V. Dos Santos, M. T. De Araujo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto, and A. S. B. Sombra, Optical temperature sensing using upconversion fluorescence emission in Er³⁺/Yb³⁺-codoped chalcogenide glass, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 73, no. 5, pp. 578–580, 1998.
- [131] G. Liu, Z. Sun, Z. Fu, L. Ma, and X. Wang, Temperature Sensing and Bio-imaging Applications Based on Polyethylenimine CaF₂ Nanoparticles with Upconversion Fluorescence, **Talanta**, vol. 169, pp. 181–188, 2017.
- [132] P. Babu, H. J. Seo, K. H. Jang, K. Upendra Kumar, and C. K. Jayasankar, 1.55 μm emission and upconversion properties of Er³⁺-doped oxyfluorotellurite glasses, **Chem. Phys. Lett.**, vol. 445, no. 4–6, pp. 162–166, 2007.
- [133] D. Manzani, J. L. Ferrari, F. C. Polachini, Y. Messaddeq, and S. J. L. Ribeiro, 1.5 μm and visible up-conversion emissions in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glasses and optical fibers for photonic applications, **J. Mater. Chem.**, vol. 22, no. 32, p. 16540, 2012.
- [134] J. G. Solé, L. E. Bausá, and D. Jaque, **An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**. 2005.
- [135] J. R. Lakowicz, **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, 3rd ed. 2006.
- [136] D. C. Svelto, Orazio and Hanna, **Principles of Lasers**, FIFTH EDIT. 2010.
- [137] C. Pfau, U. Skrzypczak, B. Ahrens, and S. Schweizer, Multiphonon relaxation in rare-

- earth doped fluorozirconate-based glasses containing BaCl₂ nanocrystals, **J. Phys. Condens. Matter**, vol. 26, no. 2, 2014.
- [138] T. Förster, Z. Energiewanderung, and F. Von, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, **Ann. Phys.**, vol. 248, no. 1938, pp. 55–75, 1939.
- [139] D. L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solids, **J. Chem. Phys.**, vol. 21, no. 5, pp. 836–850, 1953.
- [140] Z. Meng et al., Energy transfer mechanism in Yb³⁺:Er³⁺-ZBLAN: Macro- and micro-parameters, **J. Lumin.**, vol. 106, no. 3–4, pp. 187–194, 2004.
- [141] C. Kittel, **Introduction to Solid State Physics**, 1st ed. 1978.
- [142] K. K. Pukhov and V. P. Sakun, Theory of Nonradiative Multiphonon Transitions in Impurity Centers with Extremely Weak Electron-Phonon Coupling, **phys. stat. sol.**, vol. 391, no. 95, pp. 391–402, 1979.
- [143] L. A. Riseberg and H. W. Moos, Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals, **Phys. Rev.**, vol. 174, no. 2, pp. 429–438, 1968.
- [144] W. J. Miniscalco, Erbium-Doped Glasses for Fiber Amplifiers at 1500-Nm, **IEEE J. Light. Technol.**, vol. 9, no. 2, pp. 234–250, 1991.
- [145] Y. V Orlovskii, T. T. Basiev, I. N. Vorob'ev, E. O. Orlovskaya, N. P. Barnes, and S. B. Mirov, Temperature dependencies of excited states lifetimes and relaxation rates of 3 ± 5 phonon (4-6 μm) transitions in the YAG, LuAG and YLF crystals doped with trivalent holmium, thulium, and erbium, **Opt. Mater. (Amst.)**, vol. 18, pp. 355–365, 2002.
- [146] E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, and A. S. Gouveia-Neto, Thermal effects on light emission in Yb³⁺-sensitized rare-earth doped optical glasses, **Brazilian J. Phys.**, vol. 31, no. 1, pp. 89–101, 2001.
- [147] S. A. Egorov and J. L. Skinner, On the theory of multiphonon relaxation rates in solids, **J. Chem. Phys.**, vol. 1533, 1998.
- [148] C. B. Layne, Multiphonon relaxation and excitation transfer in rare-earth doped glasses, 1975.
- [149] R. Reisfeld, Radiative and Non-Radiative Transitions of Rare-Earth Ions in, in *Structure and Bonding*, 1975.
- [150] C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, and A. S. Gouveia-Neto, Thermal effect on multiphonon-assisted anti-Stokes excited upconversion fluorescence emission in Yb³⁺-sensitized Er³⁺-doped optical fiber, **Appl. Phys. B Lasers Opt.**, vol. 70, no. 2, pp. 185–188, 2000.
- [151] J. Li, S. Li, H. Hu, and F. Gan, Glasses for Broadband Optical Amplifiers, vol. 20, no. 2, pp. 139–142, 2004.
- [152] A. S. Oliveira, E. A. Gouveia, M. T. De Araujo, and Y. Messaddeq, Twentyfold blue upconversion emission enhancement through thermal effects in Pr³⁺/Yb³⁺-codoped fluorindate glasses excited at 1.064 μm Twentyfold blue upconversion emission enhancement through thermal effects in Pr³⁺/Yb³⁺-codoped fluorin, vol. 4274, no. 2000, 2007.
- [153] M. V.D. Vermelho, M. T. De Araujo, E. A. Gouveia, A. S. Gouveia-Neto, and J. S. Aitchison, Efficient and thermally enhanced frequency upconversion in Yb³⁺-sensitized Tm³⁺-doped silica-on-silicon buried waveguides excited at 1.064 μm , **Opt. Mater. (Amst.)**, vol. 17, no. 3, pp. 419–423, 2001.
- [154] M. S. Marques, L. de S. Menezes, W. L. B., L. R. P. Kassab, and C. B. de Araújo, Giant enhancement of phonon-assisted one-photon excited frequency upconversion in a Nd³⁺-doped tellurite glass, **J. Appl. Phys.**, vol. 113, 2013.
- [155] Anti-Stokes excited Er³⁺/Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramic for luminescence thermometry, pp. 1–8, 2019.

- [156] F. Qin, H. Zhao, W. Cai, Z. Zhang, and W. Cao, A precise Boltzmann distribution law for the fluorescence intensity ratio of two thermally coupled levels, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 108, no. 24, pp. 3–6, 2016.
- [157] T. Xia and Y. Cui, A luminescent ratiometric thermometer based on thermally coupled levels of a Dy-MOF, **J. Mater. Chem. C**, no. 3, pp. 4–7, 2017.
- [158] P. Li, S. Ouyang, G. Xi, T. Kako, and J. Ye, The Effects of Crystal Structure and Electronic Structure on Photocatalytic H₂ Evolution and CO₂ Reduction over Two Phases of Perovskite-Structured NaNbO₃, **J. Phys. Chem. C**, vol. 116, no. 14, pp. 7621–7628, 2012.
- [159] L. a Reznitchenko, a V Turik, E. M. Kuznetsova, and V. P. Sakhnenko, Piezoelectricity in NaNbO₃ ceramics, **J. Phys. Condens. Matter**, vol. 13, pp. 3875–3881, 2001.
- [160] K. Kusumoto, Dielectric and Piezoelectric Properties of NaNbO₃ - LiNbO₃ - SrTiO₃ Ceramics, **2007 Sixt. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.**, pp. 688–689, 2007.
- [161] J. H. Jung et al., Lead-Free NaNbO₃ Nanowires for a High Output Piezoelectric Nanogenerator, **ACS Nano**, vol. 5, no. 12, pp. 10041–10046, 2011.
- [162] J. H. Jung et al., Lead-Free NaNbO₃ Nanowires for a High Output Piezoelectric Nanogenerator, **ACS Nano**, vol. 5, no. 12, pp. 10041–10046, 2011.
- [163] S. Ji, H. Liu, Y. Sang, W. Liu, G. Yu, and Y. Leng, Synthesis, structure, and piezoelectric properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNbO₃ nanostructures, **CrystEngComm**, vol. 16, no. 32, pp. 7598–7604, 2014.
- [164] M. Tyunina et al., Ferroelectricity in antiferroelectric NaNbO₃ crystal, **J. Phys. Condens. Matter**, vol. 26, no. 12, 2014.
- [165] J. Koruza, P. Groszewicz, H. Breitzke, G. Buntkowsky, T. Rojac, and B. Malič, Grain-size-induced ferroelectricity in NaNbO₃, **Acta Mater.**, vol. 126, pp. 77–85, 2017.
- [166] T. Zhang, Y. Qi, G. Liu, and M. Liu, Growth mechanism and photocatalytic activity of NaNbO₃ with controllable morphology., **Jinshu Xuebao**, vol. 53, no. 3, pp. 376–384, 2017.
- [167] W. Chen, Y. Hu, and M. Ba, Surface interaction between cubic phase NaNbO₃nanoflowers and Ru nanoparticles for enhancing visible-light driven photosensitized photocatalysis, **Appl. Surf. Sci.**, vol. 435, pp. 483–493, 2018.
- [168] G. Z. Wang, H. Chen, G. Wu, A. L. Kuang, and H. K. Yuan, Hybrid Density Functional Study on Mono- and Codoped NaNbO₃ for Visible-Light Photocatalysis, **ChemPhysChem**, vol. 17, pp. 489–499, 2016.
- [169] S. Kumar, S. Khanchandani, M. Thirumal, and A. K. Ganguli, Achieving enhanced visible-light-driven photocatalysis using type-II NaNbO₃/CdS core/shell heterostructures, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 6, no. 15, pp. 13221–13233, 2014.
- [170] R. Barbosa-Silva, J. F. Silva, U. Rocha, C. Jacinto, and C. B. de Araújo, Second-order nonlinearity of NaNbO₃ nanocrystals with orthorhombic crystalline structure, **J. Lumin.**, 2019.
- [171] G. Chen et al., Tip-enhanced second harmonic generation from a single NaNbO₃ nanocrystal, **IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.**, vol. 21, no. 4, 2015.
- [172] A. Malakho et al., Enhancement of second harmonic generation signal in thermally poled glass ceramic with NaNbO₃nanocrystals, **J. Appl. Phys.**, vol. 100, no. 6, 2006.
- [173] Geovana Dresch Webler, Influência de Impurezas Sobre a Luminescência de Nanofósforos de Titanato de Bário Dopados com Érbio, UFAL, 2011.
- [174] S.-W. Yu, S.-T. Kuo, W.-H. Tuan, Y.-Y. Tsai, and S.-F. Wang, Cytotoxicity and degradation behavior of potassium sodium niobate piezoelectric ceramics, **Ceram. Int.**, vol. 38, no. 4, pp. 2845–2850, 2012.
- [175] G. Lakshminarayana, R. Yang, M. Mao, J. Qiu, and I. V Kityk, Photoluminescence of

- Sm³⁺, Dy³⁺, and Tm³⁺-doped transparent glass ceramics containing CaF₂ nanocrystals, **J. Non. Cryst. Solids**, vol. 355, no. 52–54, pp. 2668–2673, 2009.
- [176] J. Ding et al., Optical Spectra Properties and Continuous-Wave Laser Performance of Tm,Y:CaF₂ Single Crystals, **Int. J. Opt.**, vol. 2018, 2018.
- [177] C. Y. and Shuwei Hao, Liming Yang, Hailong Qiu, Rongwei Fan and G. Chen, Heterogeneous core/shell fluoride nanocrystals with enhanced upconversion photoluminescence for in vivo bioimaging, **Nanoscale**, vol. 7, pp. 10775–10780, 2015.
- [178] et al. Ritter, B., Nanoscale CaF₂ doped with Eu³⁺ and Tb³⁺ through fluorolytic sol–gel synthesis, **J. Mater. Chem. C2**, vol. 2, no. 40, pp. 8607–8613, 2014.
- [179] Z. Li et al., Nanoscale “fluorescent stone”: Luminescent calcium fluoride nanoparticles as theranostic platforms, **Theranostics**, vol. 6, no. 13, pp. 2380–2393, 2016.
- [180] C. S. S. Peter A Schultz, Mechanical properties of metal dihydrides, **Model. Simul. Mater. Sci. Eng.**, vol. 26, pp. 1–23, 2016.
- [181] T. de oliveira Sales, Otimização das propriedades estruturais e ópticas de nanofluoretos (CaF₂, SrF₂, LaF₃, NaYF₄ e SrYF₅) e aplicações em naotermometria óptica, 2019.
- [182] G. Dražić, S. Kobe, A. C. Cefalas, E. Sarantopoulou, and Z. Kollia, Observation of nanostructured cluster formation of Tm ions in CaF₂ crystals, **Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.**, vol. 152, no. 1–3, pp. 119–124, 2008.
- [183] and M. R. Kanchana, V., G. Vaitheeswaran, Structural phase stability of CaF₂ and SrF₂ under pressure, **Phys. B Condens. Matter**, vol. 328, no. 3, pp. 283–290, 2003.
- [184] Catherine J. Murphy, Optical sensing with quantum dots, **Anal. Chem.**, vol. 74, no. 19, pp. 520–526, 2002.
- [185] A. C. A. Silva, Pontos Quânticos Semicondutores Sintetizados via Soluções Coloidais Aquosas: Estudos e aplicações Nanobiotecnológicas, Universidade Federal de Uberlândia, 2014.
- [186] L. A. Bentolila, Photoluminescent quantum dots in imaging, diagnostics and therapy, in *Applications of Nanoscience in Photomedicine*, Elsevier, 2015, pp. 77–104.
- [187] A. A. Chistyakov, M. A. Zvaigzne, V. R. Nikitenko, A. R. Tameev, I. L. Martynov, and O. V. Prezhdo, *Optoelectronic Properties of Semiconductor Quantum Dot Solids for Photovoltaic Applications*, 2017.
- [188] Y. Arakawa, *Progress in GaN-Based Quantum Dots for Optoelectronics Applications*, vol. 8, no. 4, pp. 823–832, 2002.
- [189] H. Arya, Z. Kaul, R. Wadhwa, K. Taira, T. Hirano, and S. C. Kaul, *Quantum dots in bio-imaging: Revolution by the small*, vol. 329, pp. 1173–1177, 2005.
- [190] O. V. Salata, *Applications of nanoparticles in biology and medicine*, *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 2, 2004.
- [191] Y. Xing and J. Rao, *diagnostics & in vivo imaging*, vol. 4, pp. 307–319, 2008.
- [192] X. Gao, L. Yang, J. A. Petros, F. F. Marshall, J. W. Simons, and S. Nie, *In vivo molecular and cellular imaging with quantum dots*, 2005.
- [193] B. S. Mashford et al., High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection, vol. 7, no. April, pp. 407–412, 2013.
- [194] P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulovic, *Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum*, 2009.
- [195] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, and V. Bulović, *Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies*, vol. 7, no. January, 2013.
- [196] G. Zaiats, S. Ikeda, S. Kinge, and P. V. Kamat, *Quantum Dot Light-Emitting Devices: Beyond Alignment of Energy Levels*, 2017.
- [197] P. Liu, Q. Wang, and X. Li, *Studies on CdSe/L-cysteine quantum dots synthesized in*

- aqueous solution for biological labeling, **J. Phys. Chem. C**, 2009.
- [198] H. you Han, Z. hai Sheng, and J. gong Liang, A novel method for the preparation of water-soluble and small-size CdSe quantum dots, **Mater. Lett.**, 2006.
- [199] L. Qu, Z. A. Peng, and X. Peng, Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals, **Nano Lett.**, 2001.
- [200] H. Yang, W. Luan, S. T. Tu, and Z. M. Wang, High-temperature synthesis of CdSe nanocrystals in a serpentine microchannel: Wide size tunability achieved under a short residence time, **Cryst. Growth Des.**, 2009.
- [201] Z. Jin and N. Hildebrandt, Semiconductor quantum dots for in vitro diagnostics and cellular imaging, *Trends in Biotechnology*. 2012.
- [202] V. Sanna and M. Sechi, Nanoparticle therapeutics for prostate cancer treatment, *Maturitas*. 2012.
- [203] D. L. Nida, M. S. Rahman, K. D. Carlson, R. Richards-Kortum, and M. Follen, Fluorescent nanocrystals for use in early cervical cancer detection, in *Gynecologic Oncology*, 2005.
- [204] A. C. A. Silva, S. L. V. De Deus, M. J. B. Silva, and N. O. Dantas, Highly stable luminescence of CdSe magic-sized quantum dots in HeLa cells, **Sensors Actuators, B Chem.**, 2014.
- [205] L. R. G. Anielle Christine Almeida Silva, Fernanda Van Petten Vasconcelos Azevedo, Mariana Alves Pereira Zóia, Jéssica Peixoto Rodrigues. Noelio Oliveira Dantas, eridiana Rodrigues de Melo Ávila, Magic Sized Quantum Dots as a Theranostic Tool for Breast Cancer, in *Recent Studies & Advances in Breast Cancer*, 1st ed., Wilmington: Open Access eBooks, Ed. 2017, pp. 1–10.
- [206] N. O. Silva, Anielle Christine Almeida; Correia, Lucas Ian Veloso ; SILVA, MARCELO JOSÉ BARBOSA ; Zóia, Mariana Alves Pereira ; Azevedo, Fernanda Van Petten Vasconcelos ; Rodrigues, Jéssica Peixoto ; GOULART, LUIZ RICARDO ; Ávila, Veridiana de Melo ; Dantas, Biocompatible Magic Sized Quantum Dots: Luminescent Markers and Probes, in *State of the Art in Nano-bioimaging*, 2018, pp. 96–104.
- [207] A. Christine et al., Sensors and Actuators B : Chemical Highly stable luminescence of CdSe magic-sized quantum dots in HeLa cells, **Sensors Actuators B. Chem.**, vol. 191, pp. 108–114, 2014.
- [208] A. Christine et al., Biological analysis and imaging applications of CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS core-shell magic-sized quantum dot, **Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.**, 2016.
- [209] M. S. Matias, M. R. De Queiroz, F. M. Santiago, A. C. A. Silva, N. O. Dantas, and N. A. Santos-filho, In vitro tracking of phospholipase A2 from snake venom conjugated with magic-sized quantum dots, **Int. J. Biol. Macromol.**, p. #pagerange#, 2018.
- [210] A. C. A. Silva, E. S. F. Neto, W. Silva, P. C. Morais, and N. O. Dantas, Modified Phonon Confinement Model and Its Application to CdSe/CdS Core-Shell Magic-Sized Quantum Dots Synthesized in Aqueous Solution by a New Route, 2013.
- [211] A. C. A. Silva, S. W. Da Silva, P. C. Morais, and N. O. Dantas, Shell thickness modulation in ultrasmall CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS core/shell quantum dots via 1-thioglycerol, **ACS Nano**, 2014.
- [212] A. Christine et al., Controlling the Cytotoxicity of CdSe Magic-Sized Quantum Dots as a Function of Surface Defect Density, 2014.
- [213] M. P. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, 1967.
- [214] K. U. Kumar et al., Synthesis, Structural Properties and Upconversion Emission of Er³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺ Doped Nanocrystalline NaNbO₃, **Sci. Adv. Mater.**, vol. 4, no. 5–6, pp.

- 584–590, 2012.
- [215] D. Gao, D. Tian, B. Chong, X. Zhang, and W. Gao, Rare-earth doped LaF₃ hollow hexagonal nanoplates: Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties, **CrystEngComm**, 2014.
- [216] J. W. Stouwdam and F. C. J. M. Van Veggel, Near-infrared Emission of Redispersible Er³⁺, Nd³⁺, and Ho³⁺ Doped LaF₃ Nanoparticles, **Nano Lett.**, 2002.
- [217] U. Rocha et al., Subtissue thermal sensing based on neodymium-doped LaF₃ nanoparticles, **ACS Nano**, 2013.
- [218] H. Suo, X. Zhao, Z. Zhang, T. Li, E. M. Goldys, and C. Guo, Constructing multiform morphologies of YF: Er³⁺/Yb³⁺ up-conversion nano/micro-crystals towards sub-tissue thermometry, **Chem. Eng. J.**, 2017.
- [219] E. N. Cerón et al., Hybrid Nanostructures for High-Sensitivity Luminescence Nanothermometry in the Second Biological Window, **Adv. Mater.**, 2015.
- [220] U. Rocha et al., Neodymium-doped LaF₃ nanoparticles for fluorescence bioimaging in the second biological window, **Small**, 2014.
- [221] S. Ji, H. Liu, Y. Sang, W. Liu, G. Yu, and Y. Leng, Synthesis, structure, and piezoelectric properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNbO₃ nanostructures, **CrystEngComm**, vol. 16, no. 32, pp. 7598–7604, 2014.
- [222] H. Gong, D. Yang, X. Zhao, E. Yun Bun Pun, and H. Lin, Upconversion color tunability and white light generation in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ doped aluminum germanate glasses, **Opt. Mater. (Amst.)**, vol. 32, no. 4, pp. 554–559, 2010.
- [223] X. Cui, Y. Cheng, H. Lin, F. Huang, Q. Wu, and Y. Wang, Size-dependent abnormal thermo-enhanced luminescence of ytterbium-doped nanoparticles, **Nanoscale**, 2017.
- [224] J. Zhou et al., Activation of the surface dark-layer to enhance upconversion in a thermal field, **Nat. Photonics**, 2018.
- [225] W. F. Silva et al., Color tunability with temperature and pump intensity in Yb³⁺/Tm³⁺ codoped aluminosilicate glass under anti-Stokes excitation, **J. Chem. Phys.**, 2010.
- [226] C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, and A. S. Gouveia-Neto, Fourfold output power enhancement and threshold reduction through thermal effects in an Er³⁺/Yb³⁺-codoped optical fiber laser excited at 1064 μm, **Opt. Lett.**, 2008.
- [227] C. J. Da Silva, M. T. De Araujo, E. A. Gouveia, and A. S. Gouveia-Neto, Thermal effect on multiphonon-assisted anti-Stokes excited upconversion fluorescence emission in Yb³⁺-sensitized Er³⁺-doped optical fiber, **Appl. Phys. B Lasers Opt.**, 2000.
- [228] A. K. Singh, K. Kumar, A. C. Pandey, O. Parkash, S. B. Rai, and D. Kumar, Photon avalanche upconversion and pump power studies in LaF₃:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor, **Appl. Phys. B Lasers Opt.**, vol. 104, no. 4, pp. 1035–1041, 2011.
- [229] W. Xu, X. Gao, L. Zheng, Z. Zhang, and W. Cao, An optical temperature sensor based on the upconversion luminescence from Tm³⁺/Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramic, **Sensors Actuators, B Chem.**, vol. 173, pp. 250–253, 2012.
- [230] K. F. Palmer and D. Williams, Optical properties of water in the near infrared*, **J. Opt. Soc. Am.**, 2008.
- [231] E. Hemmer, A. Benayas, F. Légaré, and F. Vetrone, Exploiting the biological windows: Current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm, **Nanoscale Horizons**. 2016.
- [232] L. Xing, Y. Xu, R. Wang, W. Xu, and Z. Zhang, Highly sensitive optical thermometry based on upconversion emissions in Tm³⁺/Yb³⁺ codoped LiNbO₃ single crystal, **Opt. Lett.**, vol. 39, no. 3, p. 454, 2014.
- [233] Y. F. Wang, G. Y. Liu, L. D. Sun, J. W. Xiao, J. C. Zhou, and C. H. Yan, Nd³⁺-sensitized upconversion nanophosphors: Efficient in vivo bioimaging probes with minimized

- heating effect, **ACS Nano**, vol. 7, no. 8, pp. 7200–7206, 2013.
- [234] R. Dey and V. K. Rai. Yb³⁺ sensitized Er³⁺ doped La₂O₃ phosphor in temperature sensors and display devices, **Dalt. Trans.**, vol. 43, no. 1, pp. 111–118, 2014.
- [235] L. ZHENGYI. Synthesis and characterization of caf₂:yb,er (core) /caf₂ (shell) up-conversion nanoparticles, NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE, 2010.
- [236] J. Boudeile et al., Thermal behaviour of ytterbium-doped fluorite crystals under high power pumping, **Opt. Express**, vol. 16, no. 14, p. 10098, 2008.
- [237] D. Xu, C. Liu, J. Yan, S. Yang, and Y. Zhang, Understanding energy transfer mechanisms for tunable emission of Yb³⁺-Er³⁺Codoped GdF₃ nanoparticles: Concentration-dependent luminescence by near-infrared and violet excitation, **J. Phys. Chem. C**, vol. 119, no. 12, pp. 6852–6860, 2015.
- [238] H. X. Mai, Y. W. Zhang, L. D. Sun, and C. H. Yan, Highly efficient multicolor up-conversion emissions and their mechanisms of monodisperse NaYF₄:Yb,Er core and core/shell-structured nanocrystals, **J. Phys. Chem. C**, vol. 111, no. 37, pp. 13721–13729, 2007.
- [239] S. LI, S. YE, X. CHEN, T. LIU, Z. GUO, and D. WANG, OH⁻ions-controlled synthesis and upconversion luminescence properties of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanocrystals via oleic acid-assisted hydrothermal process, **J. Rare Earths**, vol. 35, no. 8, pp. 753–760, 2017.
- [240] L. Lei, S. Xu, J. Yang, and H. W. H. Lee, Power-Dependent Optical Property of Yb/Er: NaGdF₄@Yb: NaGdF₄@Yb:NaNdF₄ Nanocrystals, **Nano**, vol. 12, no. 07, p. 1750086, 2017.
- [241] D. Chen et al., Influences of Er³⁺ content on structure and upconversion emission of oxyfluoride glass ceramics containing CaF₂nanocrystals, **Mater. Chem. Phys.**, vol. 95, no. 2–3, pp. 264–269, 2006.
- [242] P. C. Hébert et al., Hypothermia Therapy after Traumatic Brain Injury in Children, pp. 2447–2456, 2008.
- [243] M. L. Cohen, Measurement of the thermal properties of human skin. A review, **J. Invest. Dermatol.**, 1977.
- [244] M. A. El-Brawany, D. K. Nassiri, G. Terhaar, A. Shaw, I. Rivens, and K. Lozhken, Measurement of thermal and ultrasonic properties of some biological tissues, **J. Med. Eng. Technol.**, 2009.
- [245] J. Lee and N. A. Kotov, Thermometer design at the nanoscale, **Nano Today**, 2007.
- [246] S. E. Skrabalak, J. Chen, L. Au, X. Lu, X. Li, and Y. Xia, Gold nanocages for biomedical applications, **Adv. Mater.**, 2007.
- [247] H. Dong et al., Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications, **Chem. Soc. Rev.**, vol. 44, no. 6, pp. 1608–1634, 2015.
- [248] B. Bariogic, P. M. Corry, and B. Drewinko, In vitro thermochemotherapy of human colon cancer cells with cis-dichlorodiammineplatinum(II) and Mitomycin C, **Cancer Res.**, 1980.
- [249] M. Monti, L. Brandt, J. Ikomi-Kumm, and H. Olsson, Microcalorimetric investigation of cell metabolism in tumour cells from patients with non-Hodgkin lymphoma (NHL), **Scand. J. Haematol.**, 1986.
- [250] C. Blüthner-Hässler et al., Influence of malignancy and cytostatic treatment on microcalorimetric behaviour of urological tissue samples and cell cultures, **Thermochim. Acta**, 1995.
- [251] F. Vetrone et al., Temperature sensing using fluorescent nanothermometers, **ACS Nano**, 2010.
- [252] N. N. Dong et al., NIR-to-NIR two-photon excited CaF₂:Tm³⁺,Yb³⁺ nanoparticles: Multifunctional nanoprobes for highly penetrating fluorescence bio-imaging, **ACS**

- Nano**, vol. 5, no. 11, pp. 8665–8671, 2011.
- [253] M. Engeser, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, and D. Sacchi, A fluorescent molecular thermometer based on the nickel(II) high-spin/low-spin interconversion, **Chem. Commun.**, 1999.
- [254] C. Gota, K. Okabe, T. Funatsu, Y. Harada, and S. Uchiyama, Hydrophilic fluorescent nanogel thermometer for intracellular thermometry, **J. Am. Chem. Soc.**, 2009.
- [255] S. Uchiyama, Y. Matsumura, A. P. De Silva, and K. Iwai, Fluorescent Molecular Thermometers Based on Polymers Showing Temperature-Induced Phase Transitions and Labeled with Polarity-Responsive Benzofurazans, **Anal. Chem.**, 2003.
- [256] C. F. Chapman, Y. Liu, G. J. Sonek, and B. J. Tromberg. The use of exogenous fluorescent probes for temperature measurements in single living cells, **Photochem. Photobiol.**, 1995.
- [257] C. D. S. Brites, A. Millán, and L. D. Carlos, Lanthanides in Luminescent Thermometry, **Handb. Phys. Chem. Rare Earths**, vol. 49, pp. 339–427, 2016.
- [258] C. T. Xu, H. Liu, P. Svenmarker, and S. Andersson-Engels, Fluorescence diffuse optical tomography using nonlinear upconverting nanoparticles, in 2010 Asia Communications and Photonics Conference and Exhibition, ACP 2010, 2010.
- [259] C. Xu, W. Zipfel, J. B. Shear, R. M. Williams, and W. W. Webb, Multiphoton fluorescence excitation: new spectral windows for biological nonlinear microscopy., **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.**, 1996.
- [260] W. C. W. Chan and S. Nie, Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection, **Science (80-.)**, 1998.
- [261] D. R. Larson et al., Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo, **Science (80-.)**, 2003.
- [262] G. S. He et al., Multi-photon excitation properties of CdSe quantum dots solutions and optical limiting behavior in infrared range, **Opt. Express**, 2007.
- [263] L. M. Maestro et al., CdSe quantum dots for two-photon fluorescence thermal imaging, **Nano Lett.**, 2010.
- [264] L. M. Maestro et al., CdTe quantum dots as nanothermometers: Towards highly sensitive thermal imaging, **Small**, 2011.
- [265] D. Kushavah et al., Photoluminescence characteristics of CdSe quantum dots: Role of exciton-phonon coupling and defect/trap states, **Mater. Res. Express**, 2017.
- [266] S. F. Wuister, R. Koole, C. M. De Donegá, and A. Meijerink, Temperature-dependent energy transfer in cadmium telluride quantum dot, **J. Phys. Chem. B**, 2005.
- [267] I. Krivorotov, T. Chang, G. Gilliland, L. Fu, K. Bajaj, and D. Wolford, Exciton transport and nonradiative decay in semiconductor nanostructures, **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.**, 1998.
- [268] C. Javaux et al., Thermal activation of non-radiative Auger recombination in charged colloidal nanocrystals, **Nat. Nanotechnol.**, 2013.
- [269] M. Marceddu et al., Charged excitons, Auger recombination and optical gain in CdSe/CdS nanocrystals, **Nanotechnology**, 2012.
- [270] V. Klimov, P. H. Bolivar, and H. Kurz, Ultrafast carrier dynamics in semiconductor quantum dots, **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.**, 1996.
- [271] H. Xu and Z. Gan, Modulation of nonradiative processes of single colloidal quantum dots by glycerol passivation, **J. Phys. D. Appl. Phys.**, 2017.
- [272] D. Valerini, A. Cretí, M. Lomascolo, L. Manna, R. Cingolani, and M. Anni, Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSeZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix, **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.**, 2005.

- [273] G. Morello, M. De Giorgi, S. Kudera, L. Manna, R. Cingolani, and M. Anni, Temperature and size dependence of nonradiative relaxation and exciton-phonon coupling in colloidal CdTe quantum dots, **J. Phys. Chem. C**, 2007.
- [274] A. Al Salman, A. Tortschanoff, M. B. Mohamed, D. Tonti, F. Van Mourik, and M. Chergui, Temperature effects on the spectral properties of colloidal CdSe nanodots, nanorods, and tetrapods, **Appl. Phys. Lett.**, 2007.
- [275] P. Jing et al., Temperature-dependent photoluminescence of CdSe-Core CdS/CdZnS/ZnS- Multishell quantum dots, **J. Phys. Chem. C**, 2009.
- [276] Y. Park, C. Koo, H. Y. Chen, A. Han, and D. H. Son, Ratiometric temperature imaging using environment-insensitive luminescence of Mn-doped core-shell nanocrystals, **Nanoscale**, 2013.
- [277] R. Liang et al., A temperature sensor based on CdTe quantum dots-layered double hydroxide ultrathin films via layer-by-layer assembly, **Chem. Commun.**, 2013.
- [278] G. W. Walker, V. C. Sundar, C. M. Rudzinski, A. W. Wun, M. G. Bawendi, and D. G. Nocera, Quantum-dot optical temperature probes, **Appl. Phys. Lett.**, 2003.
- [279] S. Li, K. Zhang, J. M. Yang, L. Lin, and H. Yang, Single quantum dots as local temperature markers, **Nano Lett.**, 2007.
- [280] J. M. Yang, H. Yang, and L. Lin, Quantum dot nano thermometers reveal heterogeneous local thermogenesis in living cells, **ACS Nano**, 2011.

APÊNDICE

Lista de trabalhos

Lista de trabalhos publicados e em fase de escrita desenvolvidos durante o período da tese:

J. F. Silva, U. Rocha, W. F. Silva, and C. Jacinto. “Optical nanothermometry with $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ under multiphonon assisted anti-Stokes excitation operating within the biological Windows”. **Em fase de escrita**

J. F. Silva, W. F. Silva, U. Rocha, M. S. A. Moreira, L. Anhezini, N. O. Dantas, A. C. A. Silva, and C. Jacinto. “Supersensible Nanothermometer based on $\text{CdSe}/\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{CdS}$ core-shell quantum dots with tuning excitation from the UV to NIR”. **Em fase de escrita**

J. F. Silva, W. F. Silva, and C. Jacinto, Optical nanothermometry under multiphonon assisted anti-Stokes excitation operating in the biological Windows, *Sensors and Actuators A: Physics* (**aceito para publicação**)

R. Barbosa-Silva, J. F. Silva, U. Rocha, C. Jacinto, C. B. de Araujo. “Second-order nonlinearity of NaNbO_3 nanocrystals with orthorhombic crystalline structure”. *Journal of Luminescence* 211 (2019) 121-126.

A. F. Pereira, J. F. Silva, A. S. Gouveia-Neto, C. Jacinto. “1.319 μm excited thulium doped nanoparticles for subtissue thermal sensing with deep penetration and high contrast imaging”. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238 (2017) 525-531.

A. S. Gouveia-Neto, J. F. Silva, M. V. D. Vermelho, A. S. L. Gomes, C. Jacinto. “Generation of multiwavelength light in the region of the biological windows in Tm^{3+} -doped fiber excited at 1.064- μm ”. *Applied Physics Letters* 109 (2016) 261108.