



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



***NANOPARTÍCULAS PARA NANOTERMOMETRIA: USANDO DUPLA
RAZÃO ENTRE PICOS PARA AUMENTAR A SENSIBILIDADE
TÉRMICA RELATIVA***

Alex Gomes da Silva

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obter o grau de Mestre em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva

Maceió
Março de 2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586n Silva, Alex Gomes da.

Nanopartículas para nanotermometria : usando dupla razão entre picos para aumentar a sensibilidade térmica relativa / Alex Gomes da Silva. – 2020.
69 f. : il. color.

Orientador: Wagner Ferreira da Silva.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 65-69.

1. Nanopartículas - Sensibilidade térmica relativa. 2. Terras-raras. 3. Nanotermometria. I. Título.

CDU:546.65



**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***“Nanopartículas para Nanotermometria: Usando Dupla
Razão entre Picos para aumentar a sensibilidade térmica
relativa”***

por

Alex Gomes da Silva

A Banca Examinadora composta pelos professores Wagner Ferreira da Silva (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Alessandra dos Santos Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; e Alex Emanuel Barros Costa, do Curso de Física do Instituto Federal de Alagoas, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 13 de março de 2020.

Wagner Ferreira da Silva
Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva

Alessandra dos Santos Silva
Prof. Dra. Alessandra dos Santos Silva

Alex Emanuel Barros Costa
Prof. Dr. Alex Emanuel Barros Costa

Dedico este trabalho a Deus, porque o fim supremo e principal do homem é glorificar a Deus e se alegrar Nele para sempre.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, O SENHOR, pela sua salvação gloriosa em meu ser.

À minha mãe, Simone Fagundes, que me ajudou muito, e sempre e me incentivou a continuar.

Aos amigos que fiz durante esse tempo, pois me ajudaram aprender melhor, discutindo questões e temas difíceis.

Ao professor Dr. Wagner Ferreira da Silva, que me ajudou, orientou e me aconselhou neste trabalho, e foi essencial para a conclusão desta etapa da minha vida.

Ao Tasso de Oliveira Sales, que mostrou todos os passos para a síntese das nanopartículas, e além disso, ajudou bastante na questão do uso do equipamento durante as medidas.

À minha namorada, Járede Barreto, que conheci na graduação, que foi um grande apoio em todo este momento de finalização deste trabalho.

À professora Profa. Dra. Alessandra dos Santos Silva e ao prof. Dr. Alex Emanuel Barros Costa, por terem aceitado participar da banca de defesa desta dissertação.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado para que eu pudesse realizar este trabalho.

RESUMO

NANOPARTÍCULAS PARA NANOTERMOMETRIA: USANDO DUPLA RAZÃO ENTRE PICOS PARA AUMENTAR A SENSIBILIDADE TÉRMICA RELATIVA

Alex Gomes da Silva

Orientador:

Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obter o grau de Mestre em Física.

O uso de nanopartículas luminescentes tem crescido excepcionalmente nos dias atuais, para várias aplicações: para bioimageamento por fluorescência, como eficientes biomarcadores em tecidos de pequenos animais, bem como de células individuais, incluindo células cancerígenas, e como nanotermômetros. Entre as nanopartículas que são usadas para nanotermometria, destacam-se as que são dopadas com íons terra raras como o Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} e Nd^{3+} . Mas, em geral, elas apresentam um baixo valor para a sensibilidade térmica relativa. Assim, para obter um aumento na sensibilidade térmica relativa das nanopartículas dopadas com íons terra raras, fizemos aqui a proposta de uma nova forma de se usar as emissões delas para medir a temperatura, no caso, propusemos que sejam feitas a razão de emissões associadas a quatro picos de emissão, tomando a razão entre pares de picos, usando uma razão de intensidade que cresça com a temperatura e outra que diminua, para ter assim uma razão entre pares de emissões. Com esta nova abordagem mostramos teoricamente, e experimentalmente, que o resultado será a soma das sensibilidades térmicas de cada par de pico. Para comprovar esta proposta, sintetizamos sete amostras (nanocristais) tipo núcleo-casca, sendo que em algumas amostras fizemos duas cascas e em outras apenas uma; elas foram dopadas com os íons Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} e Nd^{3+} . A nanopartícula $\text{LaF}_3:\text{YbTm}@\text{YbNd}$ foi a que apresentou o maior valor para a máxima sensibilidade térmica relativa, no caso, $4,0\%K^{-1}$ em $29\text{ }^\circ\text{C}$, quando comparado as outras amostras que sintetizamos. Este valor obtido é bem superior ao presente na literatura para um sistema codopado com Yb^{3+} e Tm^{3+} , chegando a ser praticamente o dobro do valor reportado em alguns casos pela literatura. Obtivemos também um bom valor para a sensibilidade térmica relativa para a amostra $\text{LaF}_3:\text{YbTm}@\text{YbEr}@\text{YbNd}$, cujo valor foi igual a $3,00\%K^{-1}$ em $30\text{ }^\circ\text{C}$. Por fim, esperamos que nosso trabalho possa contribuir para o uso das nanopartículas dopadas com íons terras raras para uso em nanotermometria.

Palavras-chave: Nanopartículas. Terras raras. Nanotermometria. Sensibilidade Térmica Relativa.

Março de 2020

ABSTRACT

NANOPARTICLES FOR NANOTHERMOMETRY: USING DOUBLE REASON BETWEEN PEAKS TO INCREASE RELATIVE THERMAL SENSITIVITY

Alex Gomes da Silva

Supervisor:

Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva

Master's dissertation submitted to the Physics Graduate Program, from the Physics Institute of the Federal University of Alagoas, as part of the necessary requirements to obtain the title of Master in Physics.

The use of luminescent nanoparticles has grown a lot today, for several applications: for fluorescence bioimaging, as efficient biomarkers in tissues of small animals, as well as individual cells, including cancer cells, and as nanothermometers. Among the nanoparticles that are used for nanothermometry, those that are doped with rare earth ions such as Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} and Nd^{3+} stand out. But, in general, they have a low value for relative thermal sensitivity. Thus, in order to obtain an increase in the relative thermal sensitivity of nanoparticles doped with rare earth ions, we proposed here a new way to use their emissions to measure the temperature, in this case, we proposed that the emissions ratio associated with four emission peaks, taking the ratio between pairs of peaks, using a ratio of intensity that increases with temperature and another that decreases, to have a ratio between pairs of emissions. With this new approach we show theoretically, and experimentally, that the result will be the sum of the thermal sensitivities of each peak pair. To prove this proposal, we synthesized seven core-shell samples (nanocrystals), in some samples we made two shells and in others only one; they were doped with Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} and Nd^{3+} ions. The $\text{LaF}_3:\text{YbTm}@\text{YbNd}$ nanoparticle showed the highest value for the maximum relative thermal sensitivity, in this case, $4.0\% \text{ K}^{-1}$ at $29 \text{ }^\circ\text{C}$, when compared to the other samples we synthesized. This value obtained is much higher than that found in the literature for a system coded with Yb^{3+} and Tm^{3+} , reaching almost double the value reported in some cases by the literature. We also obtained a good value for the relative thermal sensitivity for the sample $\text{LaF}_3:\text{YbTm}@\text{YbEr}@\text{YbNd}$, whose value was equal to $3.00\% \text{ K}^{-1}$ at $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Finally, we hope that our work can contribute to the use of ion-doped nanoparticles doped with rare-earth for use in nanothermometry.

Keywords: Nanoparticles. Rare-earth. Nanothermometry. Relative Thermal Sensitivity.

Maceió
March 2020

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. CONHECENDO OS ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	11
2.1. Sistemas Dopados com Yb^{3+}	13
2.2. Sistemas Dopados com Tm^{3+}	14
2.3. Sistemas Dopados com Er^{3+}	15
2.4. Sistemas Dopados com Nd^{3+}	16
2.5. Sistemas tri-dopados com Yb^{3+} , Tm^{3+} e Er^{3+}	17
3. SENSIBILIDADE TÉRMICA RELATIVA.....	19
3.1. Níveis Termicamente Acoplados.....	19
3.2. Definição de sensibilidade térmica relativa.....	20
3.3. Aumentando a sensibilidade térmica relativa.....	22
4. OUTROS TIPOS DE NANOTERMÔMETROS.....	26
4.1. Quantum Dots (QDs).....	26
4.2. Nanopartículas Metálicas.....	28
4.3. Nanopartículas tipo Núcleo-casca Dopadas com Íons Terras Raras.....	29
5. METODOLOGIA: SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS E CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS.....	33
5.1. Síntese de Nanocristais Dopados Com íons Lantanídeos.....	33
5.2. Rota usada na síntese das nanopartículas.....	34
5.3. Descrição das medidas de luminescência.....	35
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
6.1. Resultados da Amostra $\text{LaF}_3:\text{YbTm}@\text{YbEr}@\text{YbNd}$	37
6.2. Resultados da Amostra $\text{LaF}_3:\text{YbTm}@\text{YbNd}$	43
6.3. Resultados da Amostra $\text{LaF}_3:\text{Er}@\text{SD}@\text{Yb}$	47
6.4. Resultados das Amostras $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@\text{YbxEr}$	51
6.5. Resultado da Amostra $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm}@\text{Yb1Er}$	58
7. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

1. INTRODUÇÃO

O uso de nanopartículas luminescentes tem crescido imensamente nos dias atuais, para várias aplicações: para bioimageamento por fluorescência, que é muito importante no entendimento da dinâmica *in vitro* e *in vivo* de vários biosistemas [1,2]; como eficientes biomarcadores em tecidos de pequenos animais, bem como de células individuais, incluindo células cancerígenas [3–5]; e também como nanotermômetros (para a determinação da temperatura em escala submicrométrica) e como nanoaquecedores (para matar tumores por aquecimento local, por exemplo) [6]. O uso delas como nanotermômetros é o foco deste nosso trabalho. Em particular, nossa intenção é desenvolver nanopartículas que possam funcionar como nanotermômetros em sistemas biológicos [7,8].

A determinação precisa da temperatura a nível celular possibilita um entendimento mais detalhado da dinâmica celular, possibilitando um estudo mais profundo de processos celulares, como a divisão celular [9]. Uma outra grande importância de se determinar precisamente a temperatura da célula deve-se a possibilidade de aplica-lá para o diagnóstico precoce do câncer ou de inflamações localizadas [10]. Em particular, no caso do câncer, o rápido metabolismo da célula, se comparado com o metabolismo de células normais, produz singularidades pontuais no mapa de temperatura naqueles locais onde há um tumor [11]. A precoce detecção de cânceres possibilitará mais chances para obtenção de sucesso no tratamento.

Entre as nanopartículas que são usadas para nanotermometria, destacam-se as que são dopadas com íons terra raras como o Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} e Nd^{3+} [12,13], em parte pela possibilidade de emitirem luz desde o ultravioleta até o infravermelho próximo, e por possuírem algumas emissões que mudam com a temperatura. Em geral, usa-se níveis que são termicamente acoplados destes íons. Mas, isto limita a sensibilidade térmica deles a algo em torno de $2,0\%C^{-1}$.

Para obter um aumento na sensibilidade térmica relativa das nanopartículas dopadas com íons terra raras, fizemos aqui a proposta de uma nova forma de usar as emissões de nanopartículas luminescentes, no caso, propusemos que sejam feitas a razão de emissões associadas a quatro picos de emissão, fazendo a razão

entre pares de picos, tomando uma razão de intensidade que cresça com a temperatura e outra que diminua, para ter assim uma razão entre pares de emissões. Com esta nova abordagem mostramos teoricamente e experimentalmente que o resultado será a soma das sensibilidades térmicas de cada par de pico. Assim, considerando, por exemplo, duas razões que possuam a mesma sensibilidade térmica relativa, será obtido que a sensibilidade térmica resultante será o dobro das individuais.

Para apresentar esta proposta, falaremos no capítulo 2 um pouco sobre os íons terras raras, bem como falaremos sobre seu uso em nanopartículas para bioimageamento e para nanotermometria. Em seguida, no capítulo 3 iremos falar sobre a definição de sensibilidade térmica relativa, onde apresentaremos a proposta do nosso trabalho para aumentar o valor da sensibilidade térmica relativa de sistemas dopados com íons terra raras. Após isto, no capítulo 4 apresentaremos outros tipos de nanopartículas, no caso, as nanopartículas metálicas e os *quantum dots*, para entender um pouco sobre as principais diferenças entre eles e as nanopartículas dopadas com íons terra raras. No capítulo 5, iremos descrever o processo de síntese das nanopartículas que foram feitas para comprovar a possibilidade de se aumentar a sensibilidade térmica relativa de nanopartículas dopadas com íons terra raras. Em seguida, no capítulo 6, iremos apresentar os resultados obtidos com as devidas análises. Por fim, no capítulo 7 serão apresentadas as conclusões e considerações finais.

2. CONHECENDO OS ELEMENTOS TERRAS RARAS

Neste capítulo, iremos falar do que são os elementos terras raras e de sua importância como dopantes em nanopartículas. Particularmente, iremos tratar dos íons Itérbio (Yb^{3+}), Érbio (Er^{3+}), Túlio (Tm^{3+}) e Neodímio (Nd^{3+}), que foram os íons utilizados em nosso trabalho. Iremos também comparar as principais vantagens e desvantagens deste tipo de nanopartículas se comparadas com outras, como as nanopartículas metálicas e os *quantum dots*.

De acordo com a convenção da União Internacional de Química Pura e Aplicada¹, terras-raras são 17 elementos químicos da tabela periódica, isto é, quinze Lantanídeos ($Z = 57-71$) juntamente com o Escândio ($Z = 21$) e o Ítrio ($Z = 39$), mostrados em destaque na Figura 2.1. Eles são todos metais e podem ser chamados de metais terras raras, possuindo muitas propriedades físico-químicas semelhantes.

Figura 2.1 – Tabela periódica dos elementos. Em destaque podemos ver que os elementos Terras raras que possuem características físico-químicas semelhantes.

Legenda:

- Não metais
- Metais alcalinos
- Metais alcalinos terras raras
- Elementos de transição
- Outros metais
- Metalóides
- Halogênio
- Gases nobres
- Lantanídeos
- Actinídeos

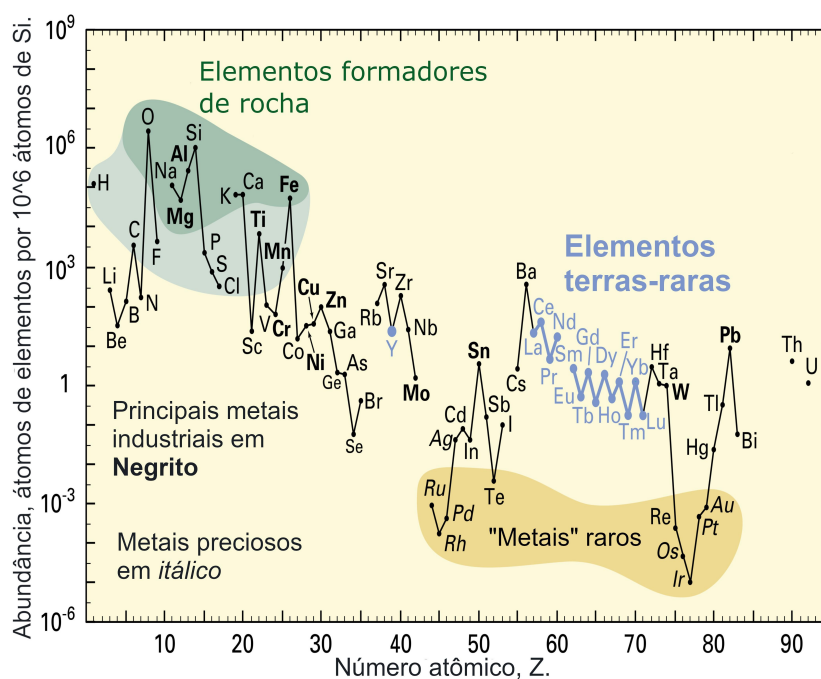
Período	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8	Grupo 9	Grupo 10	Grupo 11	Grupo 12	Grupo 13	Grupo 14	Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17	Grupo 18	
1	H 1.008																	He 4.003	
2	Li 6.941	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16	F 19	Ne 20.18	
3	Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95	
4	K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.47	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.39	Ga 69.72	Ge 72.59	As 74.92	Se 78.96	Br 79.9	Kr 83.8	
5	Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc (98)	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3	
6	Cs 132.9	Ba 137.3	La 138.9	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.9	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197	Hg 200.5	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209	Po (210)	At (210)	Rn (222)	
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Rf (257)	Db (260)	Sg (263)	Bh (262)	Hs (265)	Mt (266)	Ds (271)	Rg (272)	Uub (285)	Uut (284)	Uuq (289)	Uup (288)	Uuh (292)	Uus 0	Uuo 0	
6				58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173	71 Lu 175		
7				90 Th 232	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)		

Fonte: Disponível em: <http://www.rareelementresources.com>.

¹ IUPAC significa em inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry*, que é uma ONG não governamental criada no ano de 1919 em Genebra, dedicada a promover o avanço da química.

Apesar do que o nome “terras raras (TR)” possa sugerir, a maioria deles são de certa forma abundantes na natureza e receberam esse nome por conta da dificuldade de extração, bem como do fato que os óxidos eram chamados de terras na época do descobrimento desses elementos. Césio (Ce) e Itérbio (Yb) foram os dois primeiros elementos desse grupo isolados a partir dos minerais “*Cerite*” e “*Ytterbite*” (Gadolinite) respectivamente. Na Figura 2.2 pode-se observar a abundância dos elementos terras-raras em relação a abundância de Silício, por exemplo. A figura mostra que muitos elementos desse grupo (TR) são mais abundantes que alguns dos elementos mais conhecidos, tais como a platina (Pt), ouro (Au), titânio (Ti), mercúrio (Hg).

Figura 2.2 – Abundância (fração atômica) dos elementos químicos na crosta continental superior da Terra como uma função do número atômico. Os principais metais utilizados na indústria estão destacados em negrito, metais preciosos em itálico e os metais terras-raras em azul.



Fonte: Disponível em: <https://pubs.usgs.gov>.

Atualmente os elementos terra raras são tão importantes para o desenvolvimento da ciência e tecnologia que no Japão eles são chamados de “as sementes da tecnologia”, enquanto no departamento de energia dos U.S.A. eles são chamados de “metais da tecnologia” [43]. Graças às suas propriedades físicas e químicas não usuais como suas propriedades especiais ópticas e magnéticas, esses elementos têm diversas aplicações em tecnologias utilizadas na vida moderna.

Alguns TRs ou suas combinações são usados para fazer “*phosphors*”, substâncias que são luminescentes, e podem ser empregadas na fabricação de monitores de tela plana, telas de celulares e até placares de estádios. Do mesmo modo eles também são aplicados em lâmpadas fluorescentes e LEDs. Assim como são empregados pela indústria para polir vidro, adicionados aos vidros como aditivos e para fornecer novas cores, bem como conceder propriedades ópticas especiais [14].

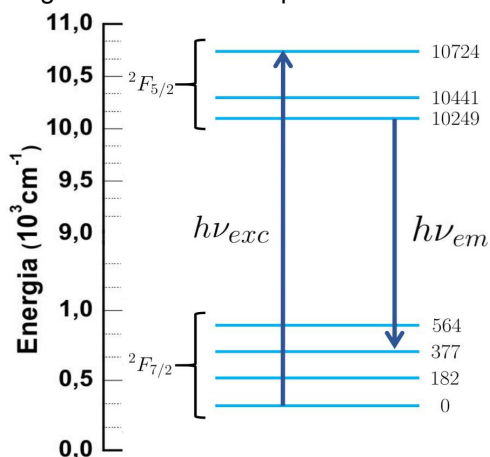
Os íons terras raras geralmente existem como íons trivalentes, que é seu estado mais estável de oxidação, além disso, são caracterizados por uma configuração eletrônica externa $4f^n$, onde $(0 < n < 14)$. Por causa das diversas combinações dos elétrons dentro da camada $4f^n$, os íons terras raras possuem muitos de níveis de energias, principalmente decorrentes da interação Colombiana e do acoplamento spin-órbita entre os elétrons da camada $4f$ (a camada $4f$ é encontrada no diagrama de Linus Pauling, ela comporta no máximo 14 elétrons). Essas combinações tornam esses íons muito adequados para serem usados como dopantes materiais, quando se deseja, por exemplo, obter conversão ascendente de energia.

Os processos de absorção e emissão em íons terras-raras são originados das transições eletrônicas entre os níveis da camada $4f$. Embora essas transições eletrônicas sejam proibidas por paridade, uma estrutura matricial assimétrica pode abrandar parcialmente essa regra de seleção. Como um resultado de transições eletrônicas parcialmente proibidas, íons terras raras podem ter seus tempos de vida de várias dezenas de mili e microssegundos. Esses tempos de vida longos permitem que os íons excitados por fótons sejam promovidos a estados de alta energia antes de retornar ao seu estado fundamental [19].

2.1. Sistemas Dopados com Yb^{3+}

Os íons de Itérbio (Yb^{3+}) são largamente utilizados como doadores (sensibilizadores) por apresentarem um sistema energético bastante simples, além de doarem energia de forma não radiativa de modo muito eficiente para outros íons terras raras. Pode-se notar na Figura 2.3 que seu diagrama é bem simples, apresenta apenas dois níveis de energia separados por aproximadamente 10.000 cm^{-1} , com suas respectivas degenerescências.

Figura 2.3 – Diagrama de níveis de energia do Yb^{3+} . A seta para cima indica a absorção de energia, enquanto que a seta para baixo indica a emissão de fótons, na qual, $h\nu_{exc}$ é a energia de excitação do fóton incidente e $h\nu_{em}$ é a energia do fóton emitido pelo íon.



Fonte: Autor, 2020.

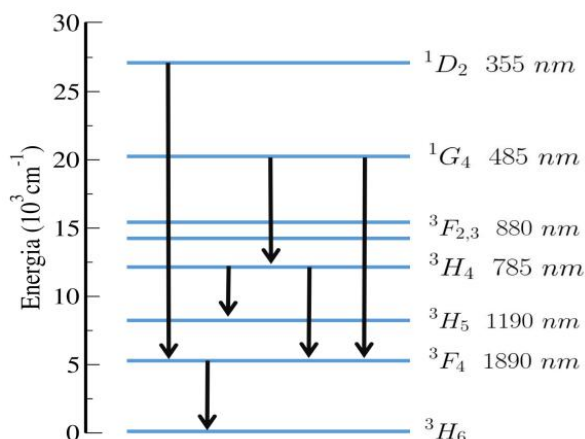
A existência das degenerescências nos níveis do Yb^{3+} mostradas na Figura 2.3, permitem que esse íon seja usado como um sistema de quase três níveis em lasers. A primeira ação laser desse íon foi mostrada pela primeira vez em 1965 em um vidro [15]. A eficiência de uma matriz dopada apenas com Yb^{3+} deve ser um valor próximo a 100%, ainda que a dopagem seja alta. Isso se deve à sua simples configuração eletrônica. A grande separação entre seus dois níveis de energia torna possível apenas dois processos não radiativos de energia, a saber, a migração de energia (ME) e o decaimento por multifônons, que possui uma probabilidade muito menor.

2.2. Sistemas Dopados com Tm^{3+}

Outro íon usado em nosso trabalho foi o Túlio (Tm^{3+}), cujas emissões características no visível são em 480, 650 nm, e no infravermelho próximo em 800 nm, assim como em 1800 nm, que é muito utilizada para a fabricação de lasers como o $\text{Tm}:\text{YAG}$, amplificadores ópticos, cintiladores, e também na medicina [16,17]. A configuração eletrônica do átomo de Túlio possui 13 elétrons na camada 4f, mas na natureza ele é encontrado em seu estado de oxidação trivalente (Tm^{3+}) que deixa

a camada 4f com apenas 12 elétrons. Na Figura 2.4 pode-se ver o diagrama de níveis simplificado do íon citado.

Figura 2.4 – Diagrama de níveis de energia simplificado do íon de Túlio (Tm^{3+}). Os números que aparecem do lado direito representam os comprimentos de onda em que o íon absorve energia a partir do estado fundamental para os seus respectivos níveis de energia. As setas que apontam para baixo representam as emissões do íon em matrizes cristalinas [18].



Fonte: Autor, 2020.

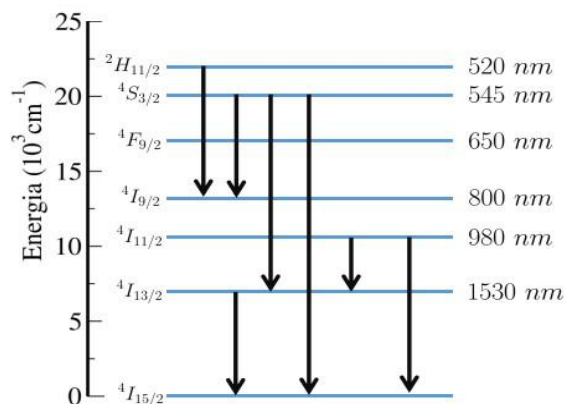
2.3. Sistemas Dopados com Er^{3+}

O Érbio é o terra-rara de número atômico 68 e configuração eletrônica $[Xe]4f^{12}6s^2$. Ele geralmente se apresenta na forma Er^{3+} com apenas 11 elétrons na camada 4f. Também é considerado o elemento terra-rara que possui a melhor eficiência quando se trata de *upconversion*² [19], por isso, suas características luminescentes são extensivamente estudadas. Seu diagrama de níveis de energia simplificado pode ser visto na Figura 2.5. Os níveis $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, são responsáveis pelas emissões nos seguintes comprimentos de onda, 530, 550 e 650 nm respectivamente. E as bandas de absorção típicas são: $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (980 nm) e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (800 nm).

O Érbio é muito usado também para termometria porque seus níveis de energia $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ são termicamente acoplados. Sobre isto falaremos mais nas seções a seguir.

² Iremos explicar este mecanismo na seção 2.7, quando formos falar de sistemas tri-dopados.

Figura 2.5 – Diagrama de níveis de energia simplificado do íon de Érbio. Os números que aparecem do lado direito representam os comprimentos de onda em que o íon absorve energia a partir do estado fundamental para os seus respectivos níveis de energia. As setas que apontam para baixo representam as emissões do íon.

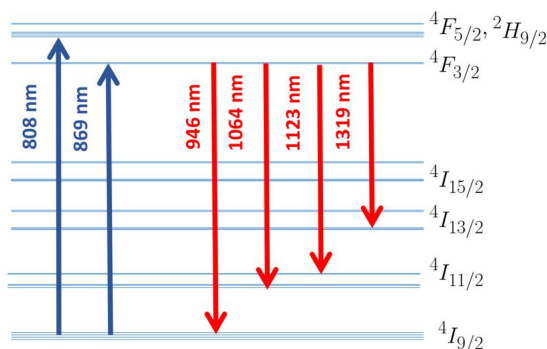


Fonte: Autor, 2020.

2.4. Sistemas Dopados com Nd^{3+}

Atualmente os íons de Neodímio em sua forma trivalente são bastante usados como dopantes em meios tanto cristalinos como vítreos, principalmente para a fabricação de lasers, um bom exemplo desse tipo de construção é o laser Nd:YAG. Esse tipo de sistema pode ser excitado por um laser (que pode ser adquirido por um preço baixo) de comprimento de onda de 808 nm (que corresponde a transição do neodímio: $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2}$) e emitir nos seguintes comprimentos de onda: 946 nm ($4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$), 1319 nm ($4F_{3/2} \rightarrow 4I_{13/2}$) e 1064 nm ($4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$), onde a intensidade de emissão desse último comprimento de onda é geralmente maior que as outras duas emissões. Pode-se ver o diagrama de níveis do neodímio na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Diagrama de níveis simplificado do Nd^{3+} . As setas para cima representam os comprimentos de onda em que o íon absorve energia, enquanto as setas para baixo representam as bandas de emissões do íon de Neodímio.

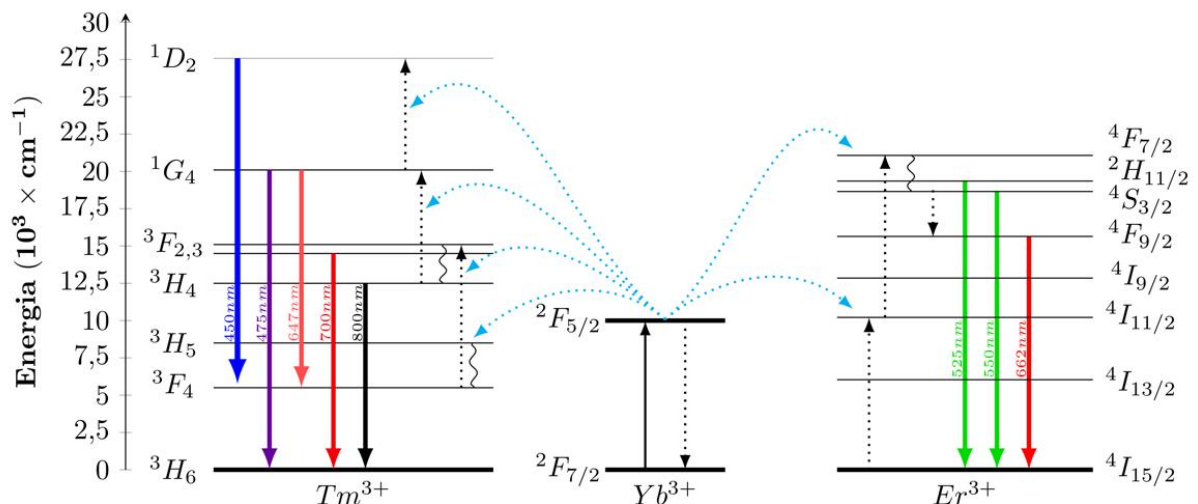


Fonte: Autor. 2020.

2.5. Sistemas tri-dopados com Yb^{3+} , Tm^{3+} e Er^{3+}

Nesta seção iremos descrever o mecanismo de conversão ascendente de energia (*upconversion*) que pode ocorrer entre os íons de Yb^{3+} e Tm^{3+} , e bem como entre o Yb^{3+} e o Er^{3+} , como mostrado na Figura 2.7, onde é mostrado também as principais emissões características de cada um destes íons (Tm^{3+} e Er^{3+}). Não colocamos uma seção com sistemas codopados porque as explicações dadas aqui também servem para estes casos.

Figura 2.7 – Diagrama de energia simplificado mostrando as transferências de energia do Yb^{3+} para o Tm^{3+} e o Er^{3+} . As setas cheias representam transições radiativas, as pontilhadas representam transições não radiativas e as linhas onduladas simbolizam as relaxações por multifônons.



Fonte: Autor, 2020.

O processo de transferência de energia mostrado na Figura 2.7 é um processo de conversão ascendente de energia, como falamos anteriormente, no caso, sob excitação em 980 nm os fótons do bombeio (do laser, por exemplo) são absorvidos pelo Yb^{3+} , que irá atuar como um doador para os íons de Tm^{3+} e Er^{3+} , e serão geradas emissões em menores comprimentos de onda, ou seja, com maiores energia, é por isto que este processo é chamado de conversão ascendente de energia.

As transferências de energia, mostradas na Figura 2.7, entre os íons terra raras ocorrem da seguinte forma: Após os íons de Yb^{3+} absorverem os fótons do bombeio, uma certa quantidade de elétrons que estavam em seu nível fundamental

(no nível $^2F_{7/2}$) irão para o estado excitado (nível $^2F_{5/2}$). Em seguida, a energia é transferida de forma não radiativa dos íons de Yb^{3+} para os íons de Tm^{3+} , representado pelas linhas azuis curvadas na Figura 2.7, fazendo com que ele vá para o estado excitado correspondente ao nível 3H_5 , a partir do qual haverá uma relaxação por multifônons, que o levará para o nível 3F_4 . A próxima transferência de energia não radiativa dos íons de Yb^{3+} para os íons de Tm^{3+} irão excitá-los para o nível 3F_2 , no qual via relaxação por multifônons irão decair para o nível 3H_4 , a partir do qual será gerada a emissão em 800 nm (transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$). Seguindo este mesmo raciocínio, uma terceira transferência de energia do doador (Yb^{3+}) para o Tm^{3+} leva a população dele para o nível 1G_4 , a partir do qual será gerada a emissão em 475 nm (transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$). Pode ocorrer ainda uma quarta transferência de energia do Yb^{3+} para o Tm^{3+} , levando-o para o nível 1D_2 , correspondente a emissão em 450 nm, contudo, em nossas amostras não detectamos uma emissão neste comprimento de onda. Além das emissões que falamos aqui, em 475 e 800 nm referente aos íons de Tm^{3+} , outras emissões também podem ocorrer, e estão mostradas na Figura 2.7, no caso, em 647 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$) e 700 nm ($^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$).

O processo de conversão ascendente de energia também ocorre dos íons de Yb^{3+} para os íons de Er^{3+} , como também é mostrado na Figura 2.7. Neste caso, a primeira transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} leva ele para o nível $^4I_{11/2}$, e após isto, uma segunda transferência de energia excita ele até o nível $^4F_{7/2}$, e deste nível ocorrem decaimentos por multifônons, populando então os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$, cujas transições para o nível fundamental geram as emissões em 525 e 550 nm, respectivamente. Estas duas emissões são particularmente interessantes para nanotermometria, como veremos no capítulo dos resultados, pois estes dois níveis são termicamente acoplados (falaremos no próximo capítulo sobre isto). A partir do nível $^4S_{3/2}$ podem ocorrer decaimentos por multifônons, populando então o nível $^4F_{9/2}$, na qual a transição para o estado fundamental gera a emissão em 662 nm.

O processo de conversão ascendente de energia nessas nanopartículas não necessita de um laser pulsado, porque ele acontece em etapas sequenciais de absorção e transferência de energia contando com a presença de vários estados excitados metaestáveis de longa duração, ou seja, tempo de vida relativamente duradouro, assim evitando a necessidade de excitações a laser pulsadas.

3. SENSIBILIDADE TÉRMICA RELATIVA

No capítulo anterior falamos muito sobre sensibilidade térmica relativa bem como sobre níveis termicamente acoplados, sem nos aprofundar no assunto. Contudo, iremos agora explorar um pouco mais disto, pois, estes dois conceitos são muito importantes em nosso trabalho. Inicialmente iremos falar de níveis termicamente acoplados, depois sobre a definição de sensibilidade térmica relativa, e por fim, na última seção desta capítulo, iremos apresentar a proposta principal de nosso trabalho, que foi, pela primeira vez, até onde sabemos, propor o uso de dupla razão de intensidade para aumentar a sensibilidade térmica que pode ser obtida usando sistemas dopados com íons terra raras.

3.1. Níveis Termicamente Acoplados

Kusama e colaboradores foram os primeiros a propor, em 1976, que a razão de intensidade de fluorescência (RIF) produzida pela transição de dois níveis energéticos para o mesmo nível poderia ser usada para medir temperaturas [20]. Algum tempo depois, Shinn e colaboradores descobriram a expressão teórica da razão de intensidade de fluorescência, e não somente isso, eles mostraram também que os níveis do Érbio (Er^{3+}), $^2H_{11;2}$ e $^4S_{3/2}$ são níveis termicamente acoplados, como já tínhamos comentando anteriormente, sendo assim podem ser empregados para aferir temperaturas [20]. Sete anos mais tarde, Berthou e colaboradores usaram os níveis termicamente acoplados do Érbio (Er^{3+}), $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ para medir a temperatura dentro do intervalo de 293 a 493 K, com desvio máximo de 2 K [21]. Alguns anos depois, em 2010, pesquisadores conseguiram usar a RIF para medir a temperatura de uma única célula com sucesso, e após isso, em 2015, Sangeetha Balabhadra e colaboradores usaram os níveis $^4F_{5/2}$ e $^4F_{3/2}$ do Na^{3+} para aumentar a sensibilidade em uma ordem de magnitude, a sensibilidade nesse caso chegou a $1,75\% K^{-1}$ [22].

Acoplamento térmico é o nome que se atribui ao fenômeno que ocorre quando dopamos um cristal ou vidro com um determinado íon que possui dois ou

mais níveis energéticos relativamente próximos, tal que possa ocorrer a mudança de população entre os níveis de energia via fônons da rede. Neste caso, para que ocorra o acoplamento a energia de fônons da matriz hospedeira deve ser da ordem da energia de separação desses níveis, ou múltiplos, para que a probabilidade da matriz doar fônons para o íon seja alta [23]. Quando isso acontece diz-se que os níveis estão termicamente acoplados, apresentando um tipo de distribuição de Boltzmann [23], ou seja, quando os níveis estão termicamente acoplados a razão I_i/I_j entre as intensidades é dada por:

$$R = \frac{I_i}{I_j} = C e^{-\Delta E/k_B T}. \quad (3.1)$$

Na qual, I_i e I_j são as intensidade de emissão dos níveis que estão termicamente acoplados, ΔE é a diferença de energia entre os níveis correspondentes, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. A constante C está associada a degenerescência, seção transversal de emissão e a frequência angular das transições fluorescentes.

3.2. Definição de sensibilidade térmica relativa

A sensibilidade térmica relativa S_r é definida da seguinte maneira,

$$S_r = \frac{1}{R} \left| \frac{dR}{dT} \right|. \quad (3.2)$$

Em que R é a relação de intensidade de fluorescência (RIF) entre dois níveis emissores. Ou seja, ela é derivada, em módulo, da relação de intensidade de fluorescência pela temperatura, dividida pela relação de intensidade de fluorescência.

No caso de níveis termicamente acoplados, vimos que a razão entre as intensidades dos níveis emissores é dada pela equação (3.1), assim, para este caso temos que a sensibilidade térmica relativa é dada por

$$S_r = \frac{1}{C e^{-\Delta E/k_B T}} \left| \frac{d(C e^{-\Delta E/k_B T})}{dT} \right|. \quad (3.3)$$

Que após algumas simplificações fornece que,

$$S_r = \frac{\Delta E}{k_B T^2}. \quad (3.4)$$

Assim, a partir da última equação, vemos que para o caso de níveis termicamente acoplados a sensibilidade térmica relativa depende apenas da diferença de energia entre os níveis emissores ΔE e da temperatura absoluta T . Com isto, neste tipo de sistema, estaremos limitados aos valores de ΔE para podermos obter uma boa sensibilidade térmica relativa, o que no caso dos íons terras raras dará algo em torno de 2,0% K⁻¹, nas melhores situações, já que neste tipo de sistema o valor de ΔE fica entre 200 - 2000 cm⁻¹.

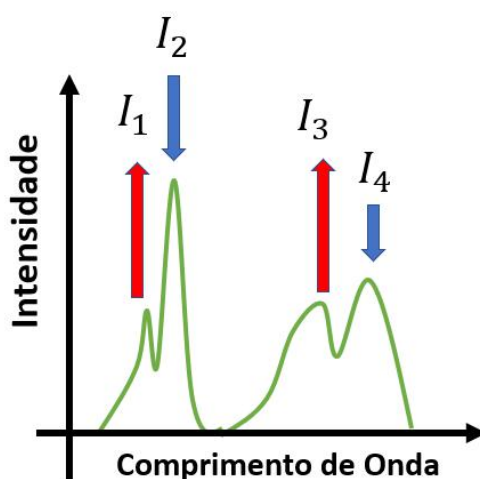
Uma sensibilidade térmica relativa que seja baixa afetará a precisão da medição da temperatura, o que pode ser crucial no caso de aplicações biológicas, em que pequenas variações devido ao metabolismo celular, por exemplo, não poderão ser detectadas.

Outra limitação no uso dos níveis termicamente acoplados é que, para obter uma alta sensibilidade térmica absoluta ($S_a = |dR/dT|$) devemos tomar ΔE pequeno, mas, isto irá fazer com que haja uma sobreposição das bandas de emissões, já que os níveis emissores serão muito próximos, o que irá gerar um problema de reconhecimento do sinal. Em outras palavras, o sensor baseado em níveis termicamente acoplados não pode melhorar simultaneamente S_a e S_r [24]. Assim, outras propostas devem ser buscadas para aumentar a sensibilidade térmica relativa de sistemas dopados com íons terra raras, e uma delas, proposta de forma inédita neste trabalho, será apresentada na próxima seção.

3.3. Aumentando a sensibilidade térmica relativa

Como falamos anteriormente, usar sistemas dopados com íons terra raras, em geral, irá limitar a sensibilidade térmica relativa do sistema a algo em torno de 2,0% K⁻¹. É raro encontrar na literatura valores maiores do que este. Assim, propomos aqui um método relativamente simples para, praticamente, dobrar este valor. Para isto, propomos que **sejam tomadas quatro picos de emissões, pertencentes ao mesmo íon ou não, sendo que dois picos de emissão forneçam uma relação de intensidade de fluorescência que cresça com a temperatura, e que os outros dois picos resultem numa diminuição do valor da relação de fluorescência com a temperatura**, como esquematizado na Figura 3.1. Fazendo isto, a **sensibilidade térmica relativa resultante será a soma das sensibilidades individuais**. Assim, se ambas corresponderem a um valor de 2,0% K⁻¹, por exemplo, a sensibilidade térmica relativa resultante dará o dobro, no caso, 4,0% K⁻¹.

Figura 3.1 – Esquema mostrando um espectro arbitrário, em que duas intensidades aumentam com a temperatura, no caso I_1 e I_3 , indicadas pelas setas vermelhas para cima; e duas intensidades diminuem com a temperatura, no caso, I_2 e I_4 , indicadas pelas setas azuis para baixo.



Fonte: Autor, 2020.

Para provar a afirmação feita no parágrafo anterior, de que podemos obter uma sensibilidade térmica relativa resultante que seja a soma de duas individuais, consideremos o esquema mostrado na Figura 3.1, na qual, é visto um espectro de

fluorescência arbitrário, em que duas intensidades aumentam com a temperatura, no caso I_1 e I_3 , indicadas pelas setas vermelhas para cima, e duas intensidades diminuem com a temperatura, no caso, I_2 e I_4 , indicadas pelas setas azuis para baixo. Assim, se tomarmos a relação de intensidade de fluorescência entre I_1 e I_3 , que chamaremos de R_1 , como resultado obteremos um valor de razão que cresce com a temperatura. E se tomarmos agora a relação de intensidade entre I_4 e I_2 , que denotaremos por R_2 , então, este valor obtido irá diminuir à medida em que a temperatura aumenta. Vamos definir agora a razão entre R_1 e R_2 como,

$$R = \frac{R_1}{R_2}. \quad (3.5)$$

Assim, a sensibilidade térmica relativa dada pela equação (3.2) fornecerá que,

$$S_r = \frac{1}{R} \left| \frac{dR}{dT} \right| = \frac{1}{R_1/R_2} \left| \frac{d(R_1/R_2)}{dT} \right|. \quad (3.6)$$

Ou ainda,

$$S_r = \frac{1}{R_1/R_2} \left| \frac{d(R_1/R_2)}{dT} \right| = \frac{1}{R_1/R_2} \left| \frac{1}{R_2} \frac{d(R_1)}{dT} + R_1 \frac{d(1/R_2)}{dT} \right|. \quad (3.7)$$

Calculado a derivada $d(1/R_2)/dT$ obtemos,

$$\frac{d(1/R_2)}{dT} = -\frac{1}{R_2^2} \frac{d(R_2)}{dT}.$$

Substituindo agora este resultado na equação (3.7) teremos que,

$$S_r = \frac{1}{R_1/R_2} \left| \frac{d(R_1/R_2)}{dT} \right| = \frac{1}{R_1/R_2} \left| \frac{1}{R_2} \frac{d(R_1)}{dT} - \frac{R_1}{R_2^2} \frac{d(R_2)}{dT} \right|. \quad (3.8)$$

Observemos agora que como foi escolhido que R_2 diminuísse à medida em que a temperatura aumenta, ou seja, que $d(R_2)/dT$ seja negativo, podemos escrever que

$$-\frac{d(R_2)}{dT} = + \left| \frac{d(R_2)}{dT} \right|.$$

Assim, usando este resultado na equação (3.8), podemos escrever que

$$S_r = \frac{R_2}{R_1} \left| \frac{1}{R_2} \frac{d(R_1)}{dT} + \frac{R_1}{R_2^2} \left| \frac{d(R_2)}{dT} \right| \right|. \quad (3.9)$$

Temos agora que todos os termos dentro do módulo da equação (3.9) são positivos, e no caso, sabemos que se tivermos dois números reais positivos a e b , então $|a + b| = |a| + |b|$. Logo, podemos escrever a equação (3.9) como,

$$S_r = \frac{R_2}{R_1} \frac{1}{R_2} \left| \frac{d(R_1)}{dT} \right| + \frac{R_2}{R_1} \frac{R_1}{R_2^2} \left| \frac{d(R_2)}{dT} \right|. \quad (3.10)$$

Simplificando agora a expressão acima, obtemos que,

$$S_r = \frac{1}{R_1} \left| \frac{d(R_1)}{dT} \right| + \frac{1}{R_2} \left| \frac{d(R_2)}{dT} \right|. \quad (3.11)$$

Ou seja, temos que,

$$\mathbf{S_r = S_{r1} + S_{r2}.} \quad (3.12)$$

Como queríamos mostrar! Na qual,

$$S_{r1} = \frac{1}{R_1} \left| \frac{d(R_1)}{dT} \right|,$$

e,

$$S_{r2} = \frac{1}{R_2} \left| \frac{d(R_2)}{dT} \right|.$$

É importante destacar aqui que para aplicar esta proposta feita em nosso trabalho, não precisamos necessariamente que as quatro emissões tomadas mudem com a temperatura, uma delas pode ter um valor constante, por exemplo. O importante é só que R_1 cresça e R_2 decresça com a temperatura. A vantagem de termos as quatro intensidades variando com a temperatura, é que iremos obter um valor final maior para a sensibilidade térmica relativa resultante, dada pela equação (3.12), do que quando tomado picos que não variam com a temperatura, já que teremos um dR_i/dT maior.

O próximo passo foi sintetizar nanopartículas dopadas com íons terra raras para comprovar então a validade da equação (3.12). No caso, escolhemos duas matrizes, a LaF_3 e a CaF_2 , e os íons terra raras Yb^{3+} (para atuar como doador) e os íons Er^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+} (para atuarem como aceitadores). Testamos também vários designs de nanopartículas: tipo núcleo-casca, núcleo-casca-casca dopadas com os íons terra raras, e uma última tipo núcleo-casca-casca só que sem dopante na primeira camada - a importância das nanopartículas com casca foi discutida no capítulo anterior. Os resultados referente as sensibilidades térmicas relativas obtidas serão apresentados no capítulo 6, e antes disto, iremos falar um pouco, no próximo capítulo, sobre outros tipos de nanotermômetros (*quantum dots* e nanopartículas metálicas) para compará-los então com os nanotermômetros à base de íons terra raras.

4. OUTROS TIPOS DE NANOTERMÔMETROS

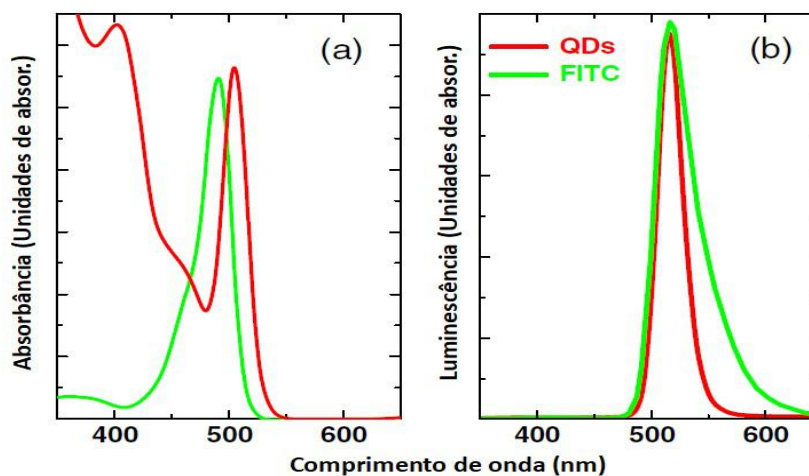
Iremos tratar aqui de alguns nanotermômetros feitos a partir de nanopartículas luminescentes (NPLs), que geralmente são definidas como qualquer partícula coloidal sólida com tamanho variando de 1 a 100 *nm*, e exibindo um alto rendimento quântico de luminescência [19]. As pesquisas usando NPLs iniciaram nos anos 90, mas foi a partir do ano 2000 que essas pesquisas cresceram consideravelmente. Nas seções apresentadas a seguir, falaremos sobre alguns tipos mais conhecidos de nanopartículas luminescentes: Os *quantum dots*, as nanopartículas metálicas e mais um pouco sobre as nanopartículas dopadas com íons terra raras (já apresentadas no capítulo anterior).

4.1. Quantum Dots (QDs)

Os *quantum dots* (QDs) foram as primeiras nanosondas a aparecer no cenário científico. Quem descobriu essas nanopartículas luminescentes foi um cientista russo chamado Ekimov [25,26], elas são formadas de material semiconductor de tamanho nanométrico, pontos cristalinos (*dots*), feitos a partir de elementos das famílias II–VI, III–V e IV–VI da tabela periódica. Existem algumas vantagens no uso dos QDs para bioimagens em relação ao que chamados de fluoróforos orgânicos ou corantes (sondas orgânicas fluorescentes).

Em primeiro lugar, os *Quantum Dots* são capazes de absorver a radiação em qualquer comprimento de onda, menor que um determinado comprimento de onda de corte, dessa forma os QDs possuem um amplo intervalo de absorção em relação as sondas orgânicas fluorescentes, isso é o que mostramos em vermelho na Figura 4.1(a), onde também podemos ver a curva (em verde) da absorção do corante FITC (Isotiocianato de Fluoresceína). Outra vantagem dos QDs em relação aos corantes é mostrada na Figura 4.1(b), onde vemos que a banda de emissão do QD é mais estreita em relação ao FITC, isso permite um contraste óptico muito melhor.

Figura 4.1 – (a) Comparação entre os espectros de absorção óptica e o (b) espectro de emissão fluorescente do quantum dots (QDs) CdSe e o corante orgânico FITC. Os picos de emissão têm comprimentos de onda quase idênticos, mas o pico do QD é mais estreito e mais simétrico.

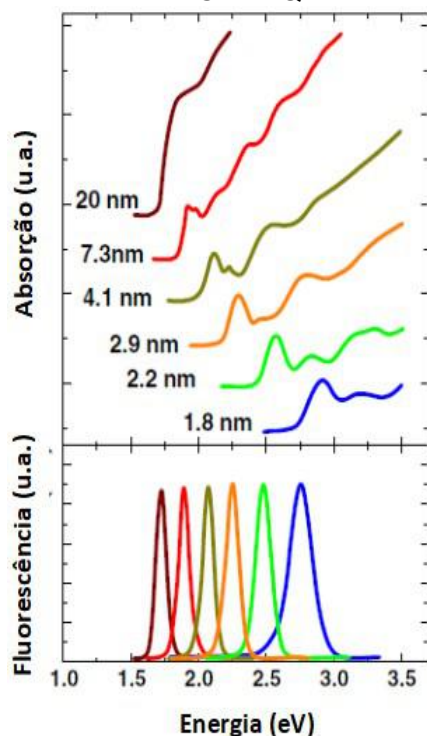


Fonte: referências [27,28].

Talvez a propriedade mais importante dos *Quantum Dots* seja a possibilidade de controlar suas propriedades ópticas, suas bandas de absorção e emissão, através da mudança de seu tamanho. Isso é mostrado na Figura 4.2, onde podemos ver claramente que há uma dependência dos espectros de emissão e absorção com o tamanho dos *Quantum Dots* (CdSe-QDs).

Os principais exemplos de pontos quânticos do tipo II-VI são o sulfeto de cádmio (CdS), seleneto de cádmio (CdSe), telureto de cádmio (CdTe), sulfeto de zinco (ZnS) e seleneto de zinco (ZnSe). Pontos quânticos desse grupo apresentam excelentes propriedades ópticas, tanto para absorção quanto para emissão de luz, porém a toxicidade do cádmio é uma forte desvantagem [29]. Já no caso de nanopartículas dopadas com íons terra raras, pode-se facilmente optar por matrizes hospedeiras que sejam biocompatíveis, como ocorreu no caso de vários trabalhos citados no capítulo anterior.

Figura 4.2 – Na parte de cima vemos espectros de absorção obtidos em temperatura ambiente, e em baixo vemos a emissão do CdSe-QDs de diferentes diâmetros.

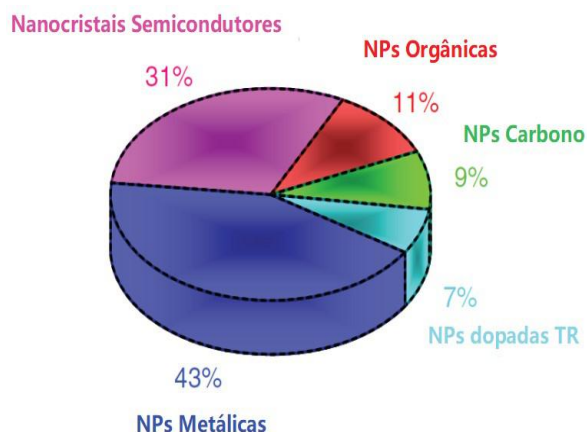


Fonte: referência [30].

4.2. Nanopartículas Metálicas

Outro tipo muito conhecido na literatura de nanopartículas luminescentes são as nanopartículas metálicas, talvez sejam os tipos de nanopartículas mais usados para bioimagem, conforme mostra a estatística bibliográfica que vemos na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Contribuições relativas das diferentes famílias de nanopartículas luminescentes para a produção científica em relação ao uso das nanopartículas luminescentes para bioimagem.



Fonte: Referência [19].

Dentro dessa classe de nanopartícula destacam-se as nanopartículas de ouro. Essas nanopartículas são menores que 100 *nm* e são muito usadas por causa da simplicidade do processo de síntese, além disso, da possibilidade de sintonia fina do comprimento de onda de emissão que é alcançada através da escolha adequada de seu tamanho e de sua forma [31].

As nanopartículas de ouro são os únicos tipos de nanopartículas capazes de gerar contraste óptico em uma grande variedade de configurações experimentais. Além disso, elas podem transportar medicamentos para o interior de células, ajudar no tratamento de câncer através da distribuição de medicamentos em partes específicas do corpo humano em intervalos de tempo muito bem controlados [32].

4.3. Nanopartículas tipo Núcleo-casca Dopadas com Íons Terras Raras

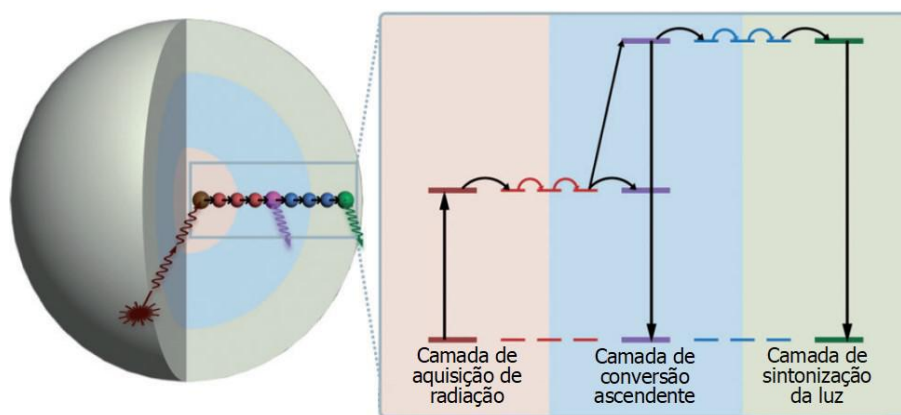
Inicialmente é importante destacar que a escolha do tipo de nanopartícula que será usada depende da aplicação a que se deseja. Como vimos nas seções anteriores, outros tipos de nanopartículas luminescentes possuem ótimas características para bioimageamento, bem como podem ser usadas também em nanotermometria. Nesta seção, explanaremos um pouco mais acerca das nanopartículas dopadas com íons terras raras, mais especificamente, das vantagens das estruturas tipo núcleo-casca, que foi o tipo utilizado em nosso trabalho.

As nanopartículas dopadas com íons terras raras surgiram como promissores conversores ascendentes de energia, por causa da sua capacidade de converter luz com longo comprimento de onda, como por exemplo a luz de infravermelho próximo, em radiação com curto comprimento de onda através do processo upconversion [33], mencionado no capítulo 2. Essas nanopartículas possuem excelentes propriedades ópticas, isso têm estimulado o desenvolvimento de métodos que permitem aplicações em microscopia de fluorescência excitada por multifótons. Elas também são muito usadas para bioimagem de tecidos profundos, visto que a autofluorescência dos tecidos é minimizada com os comprimento de ondas que são usados para excitá-las [34].

Um dos grandes benefícios de estruturas tipo núcleo-casca é proporcionar a separação dos íons dopantes para evitar trocas de energias indesejadas entre eles. Assim, pode-se dopar as camadas com diferentes tipos de íons terra raras e assim

obter diferentes emissões, a depender da escolha adequada de cada um deles para cada camada, a depender do que se deseja. Um exemplo é mostrado na Figura 4.4, onde vemos uma nanopartícula com um núcleo e duas cascas, no desenho o íon colocado no núcleo é excitado, e transfere a energia para a primeira camada, onde ocorre um processo de conversão ascendente de energia, e na camada seguinte, há um outro íon terra rara que pode ser escolhido previamente para que, a depender da excitação escolhida, possa-se obter uma sintonização de cor, maiores detalhes podem ser encontrados na referência [35]. Outra vantagem das nanopartículas com casca é para evitar efeitos de perda de energia (*quenching*) que podem ocorrer na superfície das nanopartículas [36].

Figura 4.4 – Desenho esquemático de uma nanopartícula com estrutura tipo núcleo-casca-casca. A imagem do lado direito do desenho mostra que cada camada foi preenchida com um tipo de íon terra-rara. O íon colocado no centro é para ser excitado pelo bombeio, um laser por exemplo, após isto, na primeira camada ocorrerá uma conversão ascendente de energia, e por fim, na terceira camada é colocado um íon terra rara para emitir nas cores em que deseja.



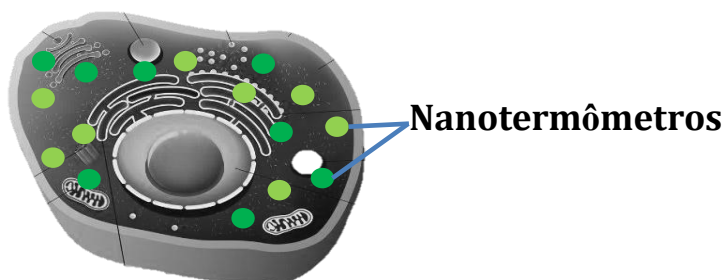
Fonte: Referência [35].

É importante destacar que as nanopartículas são utilizadas para diversas aplicações como o bioimagem por fluorescência, que é muito importante no entendimento da dinâmica *in vitro* e *in vivo* de vários biosistemas. Como eficientes biomarcadores em tecidos de pequenos animais, bem como de células individuais, incluindo células cancerígenas, eles também são usados como nanotermômetros que é o foco principal deste trabalho, e como nanoaquecedores.

Em relação aos nanotermômetros ressaltamos que cada vez mais a medicina moderna procura a prevenção e detecção precoce de enfermidades no corpo humano, usando para isto, por exemplo, nanosensores. Como o que apresentamos na figura 4.5, eles foram inseridos numa célula para a realização de um mapeamento

térmico no interior do sistema. Com isso, é possível saber se há alguma anormalia térmica no interior da célula que é o prenúncio de doenças graves como o câncer, por exemplo.

Figura 4.5 – Nanopartículas para nanotermometria dispersas em uma célula animal.



Fonte: Internet.

Na figura 4.6, vemos o funcionamento básico de um nano sensor que recebe radiação, isto é, luz laser, absorve essa radiação e emite. E é através da análise da “luz” emitida pelo nanotermômetro que sabemos a temperatura do sistema.

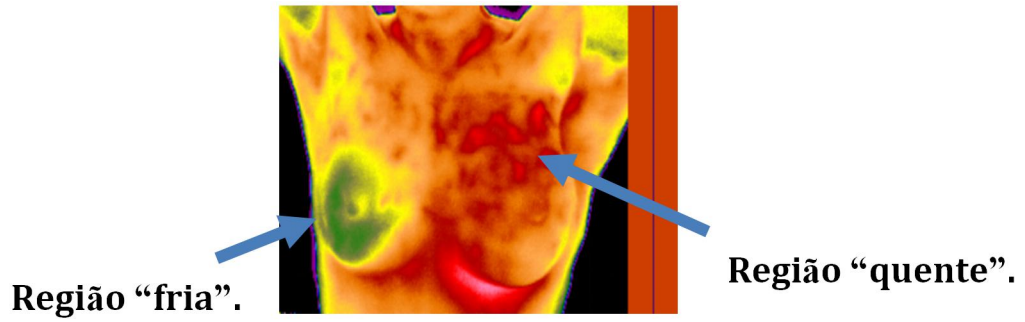
Figura 4.6 – Esquema de simplificado do funcionamento de uma nanopartícula dopada com íons terra-rara.



Fonte: Orientador do autor.

Já a figura 4.7 nos mostra uma imagem obtida por meio de uma câmera térmica, a coloração verde informa que a temperatura é mais “fria”, e a coloração avermelhada informa que numa determinada região a temperatura é mais “quente”. O problema na utilização de uma câmera térmica para a detecção de enfermidades é que ela nos informa apenas acerca da temperatura superficial da pele, porém os nanotermômetros podem fornecer informações muito pontuais (na escala micrométrica) e em camadas mais profundas da pele.

Figura 4.7 – Câncer de mama em estágio terminal.



Temperatura de células
com câncer.



Temperatura de
células saudáveis.

Fonte: Internet.

5. METODOLOGIA: SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS E CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

Neste capítulo, falaremos um pouco sobre as amostras, no caso, sobre o processo de síntese. Logo após, será abordado como foram realizadas as medidas de luminescência.

5.1. Síntese de Nanocristais Dopados Com íons Lantanídeos

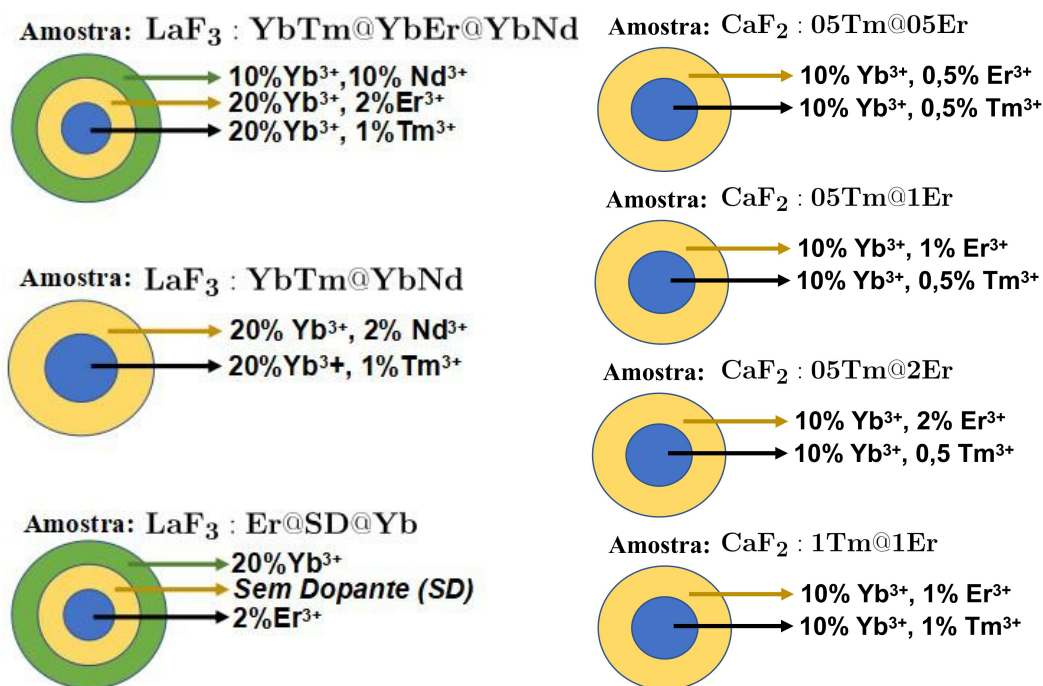
Com o objetivo de melhorar a sensibilidade térmica relativa de nanopartículas dopados com íons de terras raras, no caso, para comprovar a proposta apresentada no capítulo anterior, de usar uma relação de intensidade de fluorescência que cresce e outra que decresce com a temperatura, é que sintetizamos sete amostras (nanocristais) dopados com íons TR^{3+} (Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} e Nd^{3+}), descritas na Tabela 5.1. Como se vê na tabela, foram amostras do tipo núcleo-casca, sendo que em algumas amostras fizemos duas cascas e em outras apenas uma.

Tabela 5.1 – Amostras que sintetizamos e seus respectivos nomes. As concentrações dos íons estão em peso%.

Nome da mostra abreviado	Nome longo da amostra (Matriz:dopante@dopante@dopante)
LaF₃:YbTm@YbEr@YbNd	LaF ₃ : 20% Yb ³⁺ /1% Tm ³⁺ @20% Yb ³⁺ /2% Er ³⁺ @10% Yb ³⁺ /10% Nd ³⁺
LaF₃:YbTm@YbNd	LaF ₃ : 20% Yb ³⁺ /1% Tm ³⁺ @20% Yb ³⁺ /2% Nd ³⁺
LaF₃:Er@SD@Yb	LaF ₃ :2% Er ³⁺ @LaF ₃ @20% Yb ³⁺
CaF₂:Yb05Tm@Yb1Er	CaF ₂ :10% Yb ³⁺ /0,5% Tm ³⁺ @10% Yb ³⁺ /1,0% 2Er ³⁺
CaF₂:Yb1Tm@Yb1Er	CaF ₂ :10% Yb ³⁺ /1,0% Tm ³⁺ @10% Yb ³⁺ /1,0% 2Er ³⁺
CaF₂:Yb05Tm@Yb05Er	CaF ₂ :10% Yb ³⁺ /0,5% Tm ³⁺ @10% Yb ³⁺ /0,5% 2Er ³⁺
CaF₂:Yb05Tm@Yb05Er	CaF ₂ :10% Yb ³⁺ /0,5% Tm ³⁺ @10% Yb ³⁺ /2,0% 2Er ³⁺

Uma forma mais clara de apresentar as nanopartículas que foram sintetizadas é mostrada na Figura 5.1, onde fica mais evidente quais tinham apenas uma casca e quais tinham duas.

Figura 5.1 – Ilustração das amostras sintetizadas. Em algumas delas usamos como matriz hospedeira o fluoreto de cálcio (CaF_2), enquanto em outras usamos como matriz hospedeira o fluoreto de lantânio (LaF_3).



Fonte: Autor, 2020.

5.2. Rota usada na síntese das nanopartículas

Para a síntese das amostras seguimos os seguintes passos: realizamos todos os cálculos estequiométricos necessários para a síntese das sete amostras ilustradas acima. Lavamos um balão, um béquer e uma espátula para cada reagente que seria utilizado na síntese para evitar contaminações. Após lavar passamos água mili-q e álcool nesses materiais e secamos. Medimos a quantidade de água mili-q (40 mL) necessária para iniciar a síntese de uma (01) das amostras. Ligamos a manta aquecedora com um balão contendo 40 mL de água mili-q e um agitador magnético em seu interior, e também um termômetro. Começamos a colocar os reagentes no balão quando a temperatura da água estava entre 60 e 80

°C. Pesamos e inserimos os reagentes no balão na seguinte ordem: 1º Matriz hospedeira, 2º Sensibilizador, 3º Ativador. Anotando sempre o valor do “peso” mostrado na balança.

Após adicionar o primeiro reagente, inserimos com a pipeta 5 mL de água no balão, isso para lavar suas paredes de qualquer resíduo de reagente. Para finalizar a síntese do núcleo, somamos a massa de Fluoreto de amônia (NH_4F) do núcleo com a massa de NH_4F da primeira camada (*casca*). Em seguida, dissolvemos isso num béquer não aquecido (com um agitador magnético, na manta aquecedora). Após 5 a 10 min, gotejamos o resultado da dissolução no balão com a pipeta. Esperamos então 1 (uma) hora para começar a gotejar no balão os reagentes que formam a casca. Caso a amostra não precisasse de casca, apenas gotejávamos a quantidade do NH_4F do núcleo, e esperávamos 2 horas para centrifugar. Todas as amostras seguiram este procedimento de síntese.

5.3. Descrição das medidas de luminescência

As amostras foram excitadas por um Laser *Lumics* de diodo com comprimento de onda de 980 nm. Assim como também foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até aproximadamente a 100°C, ou alguns graus acima disso. Para isso usamos um controlador de temperatura da *Thorlabs TC200* e um forno aquecedor construído no laboratório do grupo GNFI-UFAL.

Dentro do intervalo de temperatura mencionado anteriormente, subimos a temperatura de 5 em 5 graus, e esperávamos aproximadamente de 10 a 15 minutos para que o sistema alcançasse o equilíbrio térmico, e só em então, coletávamos o espectro de luminescência.

Para a detecção do sinal utilizamos o espectrofluorímetro NanoLog da empresa Horiba, mostrado na Figura 5.2, e um detector *Hamamatsu R928-P*, que operou em temperatura ambiente, que possui uma banda de detecção no intervalo entre 185 a 900 nm (Figura 5.3).

Figura 5.2 – Ilustração do equipamento Nanolog da Horiba utilizado para a aquisição dos espectros de luminescência. (b) Foto do equipamento em nosso laboratório.

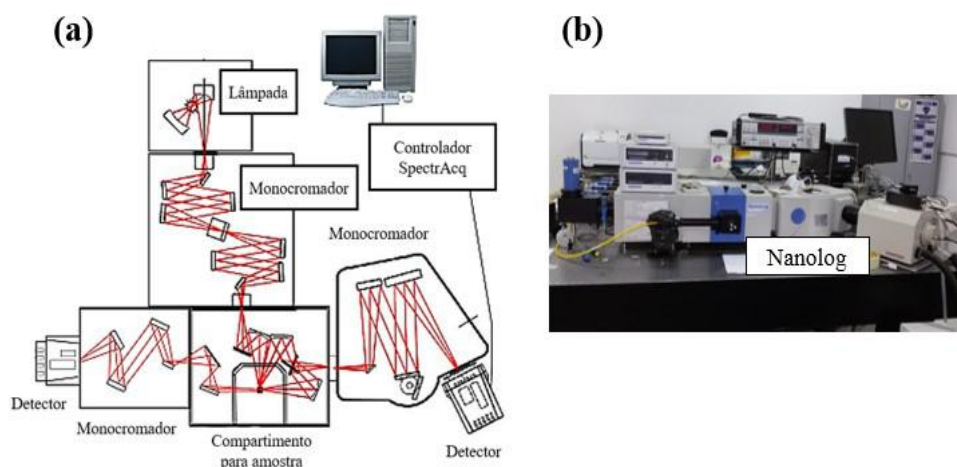
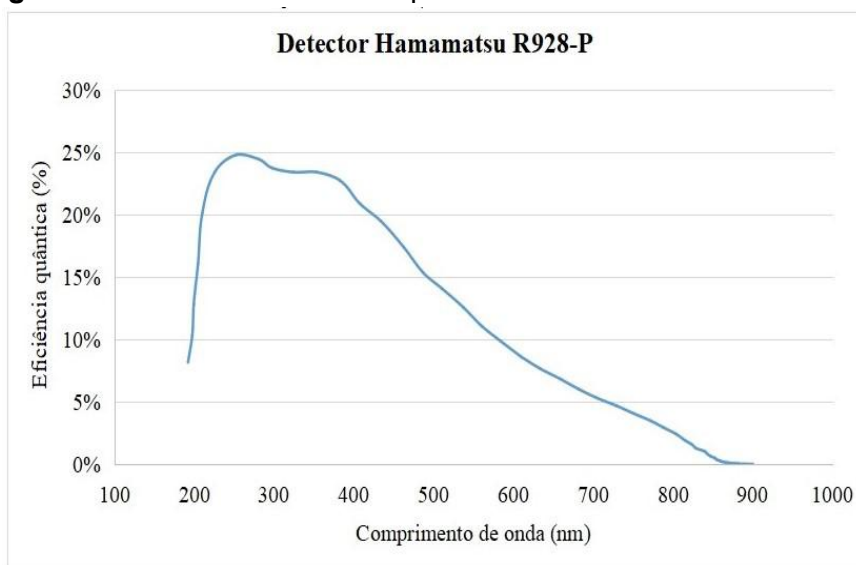


Figura 5.3 – Curva de eficiência para o detector *Hamamatsu R928-P*.



No próximo capítulo iremos expor e discutir os resultados experimentais das amostras sintetizadas.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentaremos os principais resultados das medidas de luminescência em função da temperatura. Inicialmente, iremos apresentar os resultados das amostras: LaF₃:YbTm@YbEr@YbNd, LaF₃:YbTm@YbNd e LaF₃:Er@SD@Yb. O objetivo foi verificar qual tipo de estrutura (tipo núcleo-casca ou núcleo-casca-casca), e combinação de dopantes, possuía a maior sensibilidade térmica relativa.

Investigamos também a influência da concentração dos íons de Tm³⁺ e Er³⁺ sobre o valor da sensibilidade térmica relativa nas amostras LaF₃:Yb05Tm@Yb05Er, LaF₃:Yb05Tm@Yb1Er, LaF₃:Yb05Tm@Yb2Er e LaF₃:Yb1Tm@Yb1Er.

Maiores detalhes sobre as amostras descritas neste capítulo podem ser encontradas no capítulo 5.

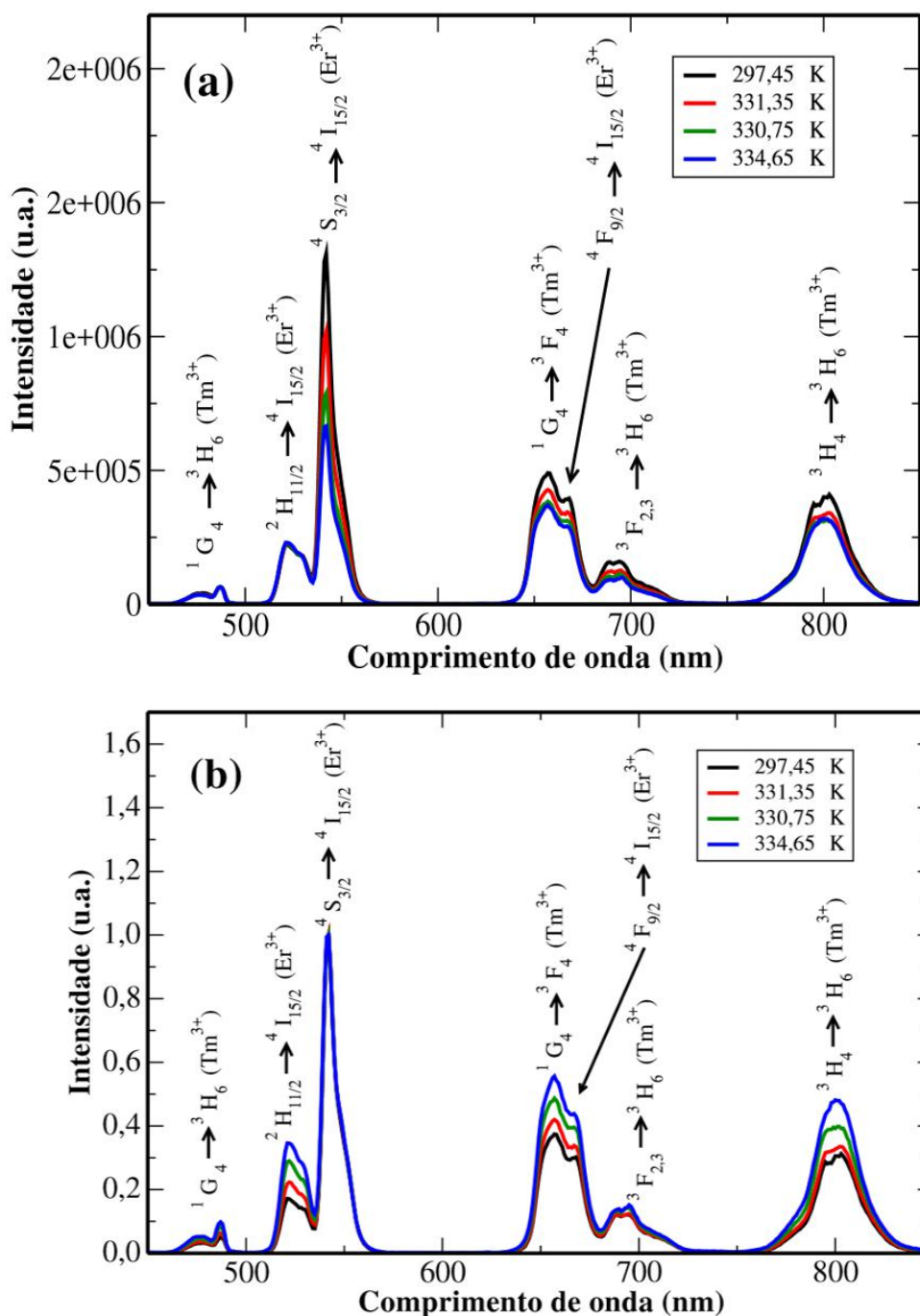
6.1. Resultados da Amostra LaF₃:YbTm@YbEr@YbNd

Essa amostra é do tipo núcleo-casca-casca, cuja proposta é manter os íons separados espacialmente para evitar trocas de energia desnecessárias entre os íons Tm³⁺, Er³⁺ e Nd³⁺. Assim, no núcleo desta nanopartícula há apenas os íons de Yb³⁺ e Tm³⁺, na primeira casca os íons Yb³⁺ e Er³⁺, e por fim, na última casca, os íons Yb³⁺ e Nd³⁺. A presença do Yb³⁺ no núcleo e nas duas cascas é porque ele é o íon que atua como doador, ele absorve a energia do bombeio e transfere a energia de forma não radiativa para os íons aceitadores, no caso aqui, para os íons Tm³⁺, Er³⁺ e Nd³⁺, via *upconversion*, como falamos no capítulo 2.

O espectro de emissão da amostra LaF₃:YbTm@YbEr@YbNd sob excitação em 980 nm, no intervalo de aproximadamente 24 a 71 ° C, é apresentado na Figura 6.1, ele é consistente não só com as bandas de emissões do Tm³⁺ (450 nm - ¹G₄ → ³H₆, 475 nm - ¹D₂ → ³F₄, 650 nm - ¹G₄ → ³F₄, 700 nm - ³F₃ → ³H₆ e 800 nm - ³H₄ → ³H₆) [37,38], mas também com as bandas de emissão do Er³⁺ (525 nm - ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}, 550 nm - ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} e 662 nm ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}). Na amostra estudada não é vista nenhuma emissão do Nd³⁺ porque nesta região, de 450 a 850 nm, não é esperada

nenhuma emissão dele. A ideia de termos incorporado o Nd^{3+} nestas nanopartículas foi para explorar as emissões dele na região do infravermelho próximo [39], bem como, para usá-lo como um nanoaquecedor [40], mas, isto será tema de trabalhos futuros.

Figura 6.1 – Espectro de emissão da amostra $\text{LaF}_3:\text{YbTm}@\text{YbEr}@\text{YbNd}$ sob excitação em 980 nm , em função da temperatura, no intervalo de aproximadamente 24°C ($297,45 \text{ K}$) a 70°C ($334,65 \text{ K}$) (a) não normalizado e (b) normalizado pelo pico em 541 nm .

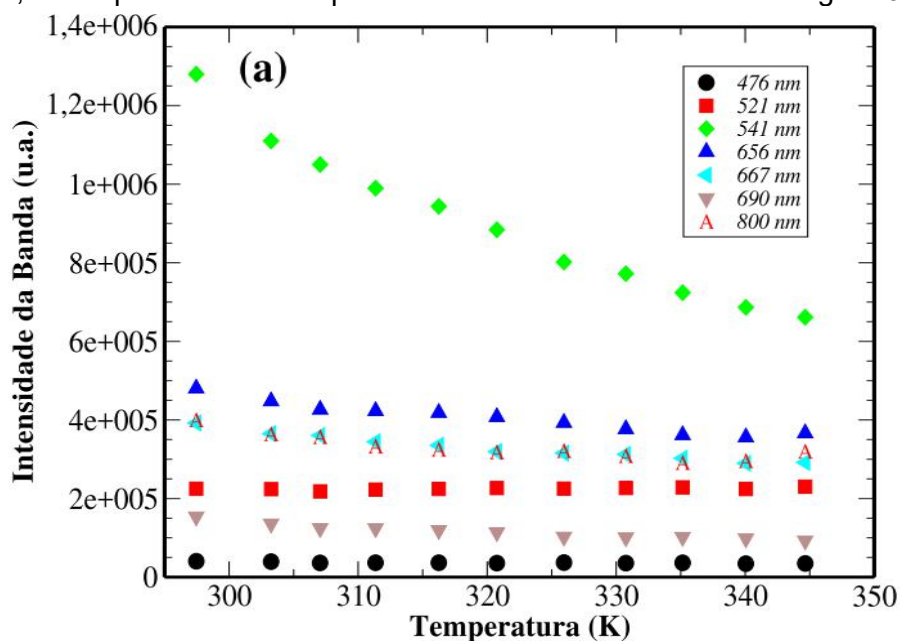


Fonte: Autor, 2020.

Para garantir que o sistema chegasse ao equilíbrio térmico, após cada aquecimento, esperávamos um tempo relativamente longo, em torno de 10 minutos, para coletar o espectro. Na Figura 6.1, vemos que praticamente todos os picos de emissão possuem mudanças em suas intensidades em função da temperatura, no caso, diminuem. Contudo, alguns variam mais do que outros, a depender do quão são influenciados pelos fônons da rede. Como explicado no capítulo 2, isto ocorre devido a mudança de temperatura da rede, que causa uma absorção ou emissão de fônons, a depender do nível considerado, que faz com que haja mudança na população de um determinado nível emissor, consequentemente, fazendo com que a emissão deste nível mude em função da temperatura.

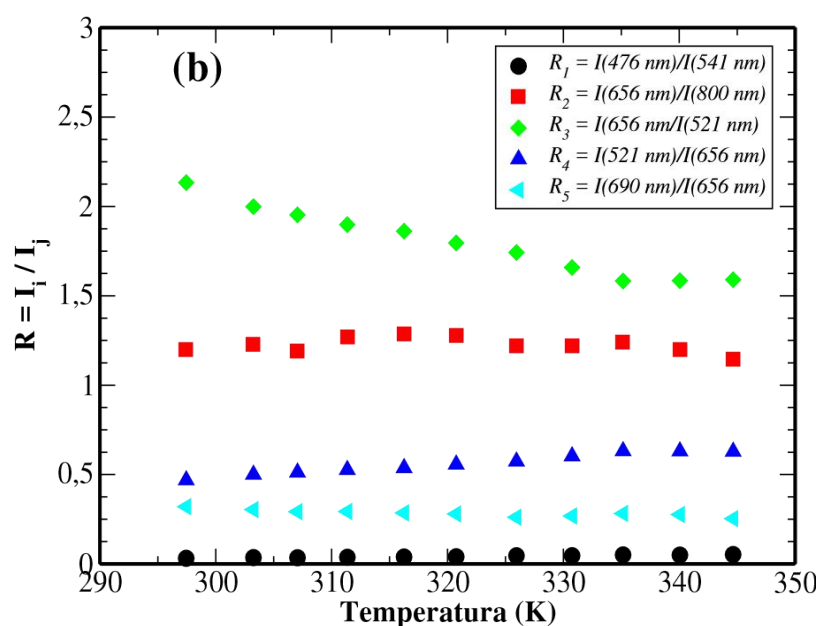
A melhor forma de analisar quais emissões estão mudando mais com relação à temperatura é fazer um gráfico da intensidade em função da temperatura, como pode ser visto na Figura 6.2, onde vemos que o pico que apresentou maior variação foi o pico com emissão em 541 nm, correspondente a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} . Era esperado uma grande variação desta emissão porque o nível $^4S_{3/2}$ é termicamente acoplado com o nível $^2H_{11/2}$ do Er^{3+} , como falamos no capítulo 2. Os demais picos tiveram uma variação relativamente similar, como vemos na Figura 6.2.

Figura 6.2 – Intensidade de emissão da amostra $LaF_3:YbTm@YbEr@YbNd$ como função da temperatura, correspondente aos espectros de emissões mostrados na Figura 6.1.



Após analisar como a intensidade de cada pico variou com a temperatura, fizemos uma análise da razão de intensidade entre os picos de emissões que foram mostrados na Figura 6.2, o resultado disto é visto na Figura 6.3. Isto foi feito porque como o foco do nosso trabalho era tomar a razão entre pares de emissões, era necessário saber quais razões apresentavam a maior variação com a temperatura, para então, usá-las para calcular a sensibilidade térmica. A partir desta figura, vemos que a razão que apresentou a maior variação com a temperatura foi a razão R_3 , que corresponde a razão entre as emissões em 656 nm (transição ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ do Tm^{3+}) e em 521 nm (transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+}).

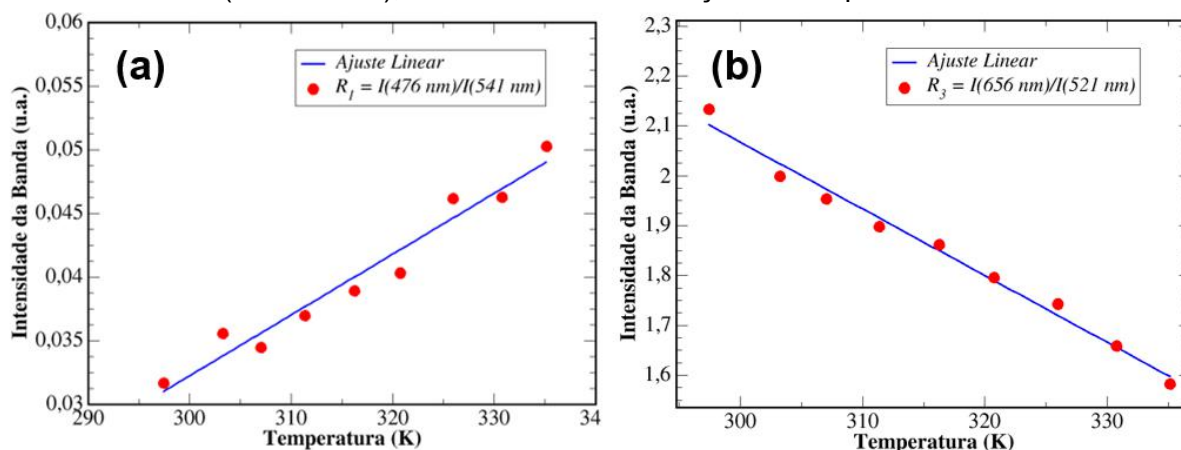
Figura 6.3 – Razão de intensidade de fluorescência ($R = I_i/I_j$) entre as bandas de emissões que foram apresentadas na Figura 6.1, em função da temperatura.



É importante destacar que a razão R_1 ($I_{476\text{ nm}}/I_{541\text{ nm}}$) corresponde a razão da emissão do Tm^{3+} (476 nm) pela emissão do Er^{3+} (541 nm), e a razão R_3 ($I_{656\text{ nm}}/I_{521\text{ nm}}$) corresponde a razão da emissão do Tm^{3+} (656 nm) pela emissão do Er^{3+} (521 nm), assim, como em ambos os casos, os níveis usados nas razões de emissão não são termicamente acoplados, pois são de íons diferentes, a relação entre eles não segue um tipo de distribuição de Boltzmann (Equação (3.1)). Logo, as curvas R_1 e R_3 foram ajustadas com a função que melhor descreveu o comportamento dos dados experimentais, que no caso aqui foi uma reta, como mostrado na Figura 6.4. Como se vê nesta figura, a razão R_1 cresce com a temperatura, e a razão R_3 descreve à

medida que a temperatura aumenta. Na Figura 6.4 é mostrada apenas as razões R_1 e R_3 porque foram as que apresentaram a maior variação dentre as combinações de razão de emissões testadas.

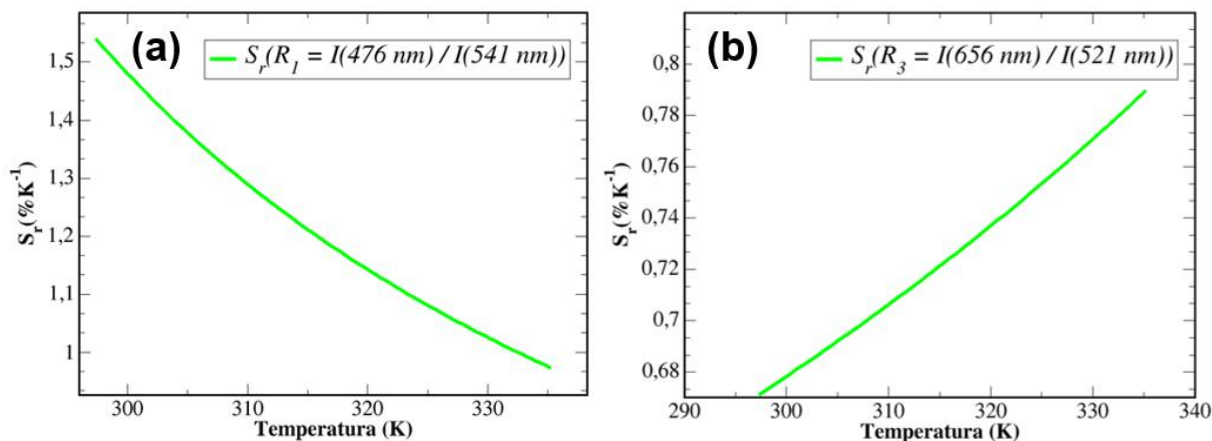
Figura 6.4 – (a) Razão entre as emissões em 476 nm (Tm^{3+}) e em 541 nm (Er^{3+}), descrita como R_1 ($I_{476\text{ nm}}/I_{541\text{ nm}}$); e (b) razão entre as emissões em 656 nm (Tm^{3+}) e em 521 nm (Er^{3+}), descrita como R_3 ($I_{656\text{ nm}}/I_{521\text{ nm}}$); e ambas estão em função da temperatura.



Fonte: Autor, 2020.

Após isto, calculamos as sensibilidades térmicas relativas referentes às razões R_1 e R_3 em função da temperatura, o resultado é mostrado na Figura 6.5, cujos valores máximos obtidos foram aproximadamente de $1,53\%K^{-1}$ e $0,65\%K^{-1}$ correspondente a R_1 e R_3 , respectivamente, em temperatura ambiente.

Figura 6.5 – Sensibilidade térmica relativa da amostra $LaF_3:YbTm@YbEr@YbNd$, referente a razão das emissões em (a) 476 nm (Tm^{3+}) e 541 nm (Er^{3+}), e (b) entre as emissões 656 nm (Tm^{3+}) e 521 nm (Er^{3+}), um função da temperatura.

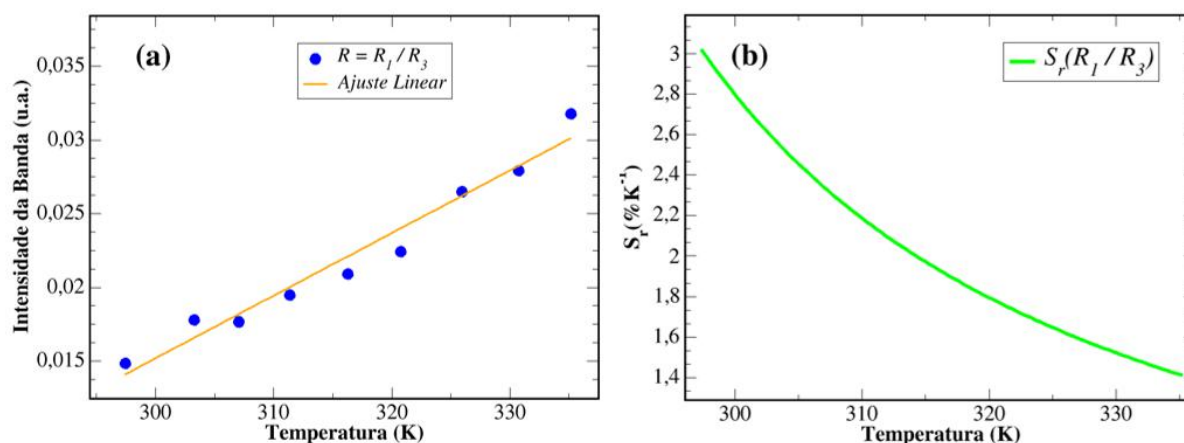


Fonte: Autor, 2020.

Em seguida, fizemos a razão de R_1 por R_3 , o resultado é visto na Figura 6.6. Como pode ser visto na figura, obtivemos agora um valor para a sensibilidade térmica relativa de aproximadamente $3,00\%K^{-1}$, que é bem maior do que as sensibilidades individuais anteriormente obtidas na Figura 6.5. E este valor está de acordo com a proposta apresentada aqui em nosso trabalho, de que quando tomada uma razão que cresce com uma que decresce com a temperatura, o resultado é que a sensibilidade térmica resultante será maior do que as sensibilidades individuais.

A soma das sensibilidades individuais, no caso, S_{r1} ($1,53\%K^{-1}$) com S_{r2} ($0,65\%K^{-1}$) fornece $2,18\%K^{-1}$, o que é um valor abaixo do valor obtido experimentalmente ($3,00\%K^{-1}$) na Figura 6.6. Esta divergência vista aqui, e que ocorre em outros locais deste capítulo, está relacionada com as flutuações dos dados experimentais, que afetam a curva usada no ajuste. Mas, independentemente da diferença entre os valores obtidos na teoria e no experimento, o importante é que a proposta de fato se mostrou viável, ou seja, de que tomar razões que crescem com razões que decrescem com a temperatura, aumenta de forma considerável a sensibilidade térmica do sistema, no caso, aqui, o valor final foi praticamente o dobro do que aquele obtido referente para R_1 .

Figura 6.6 – (a) Razão entre R_1 ($I(476\text{ nm})/I(541\text{ nm})$) e R_3 ($I(656\text{ nm})/I(521\text{ nm})$), e (b) sensibilidade térmica relativa correspondente a $R = R_1/R_3$, em função da temperatura.

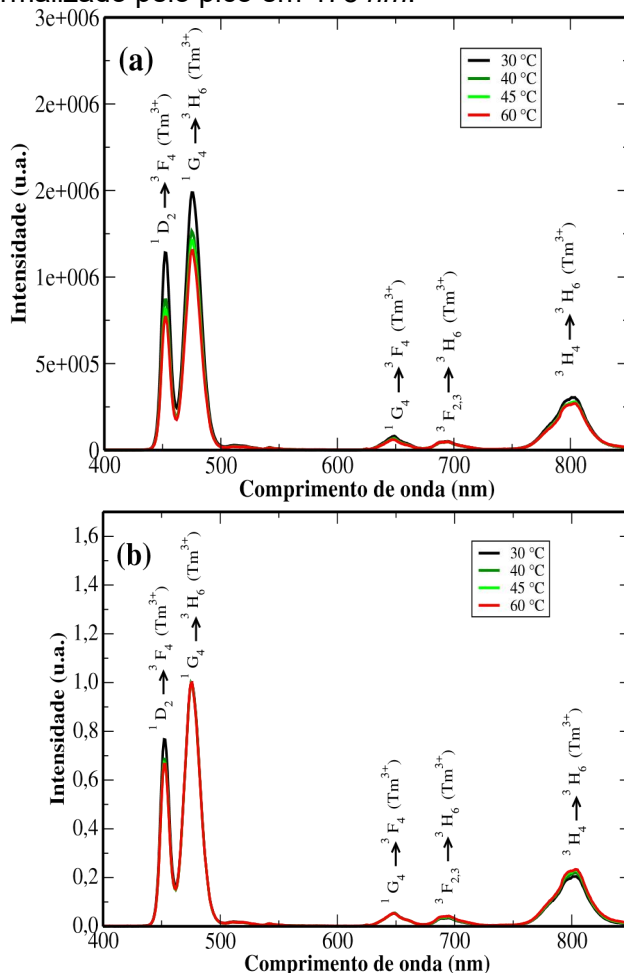


Fonte: Autor, 2020.

6.2. Resultados da Amostra LaF₃:YbTm@YbNd

Um outro tipo de estrutura que fizemos foi uma nanopartícula do tipo núcleo-casca, com o núcleo codopado com os íons de Yb³⁺ e Tm³⁺ e a casca codopada com Yb³⁺ e Nd³⁺, que nomeamos de LaF₃:YbTm@YbNd. O espectro de emissão desta amostra, sob excitação em 980 nm em função da temperatura, normalizado pelo pico de 475 nm, é apresentado na Figura 6.7, onde não encontramos nenhuma banda de emissão referente às emissões do Nd³⁺ no intervalo espectral estudado, como era esperado pelo que falamos na seção anterior, porém, as emissões observadas são consistentes com as bandas de emissões do Tm³⁺ (450 nm - ¹D₂ → ³F₄, 475 nm - ¹G₄ → ³H₆, 650 nm - ¹G₄ → ³F₄, 700 nm - ³F_{2,3} → ³H₆, 800 nm - ³H₄ → ³H₆), como visto na Figura 2.7.

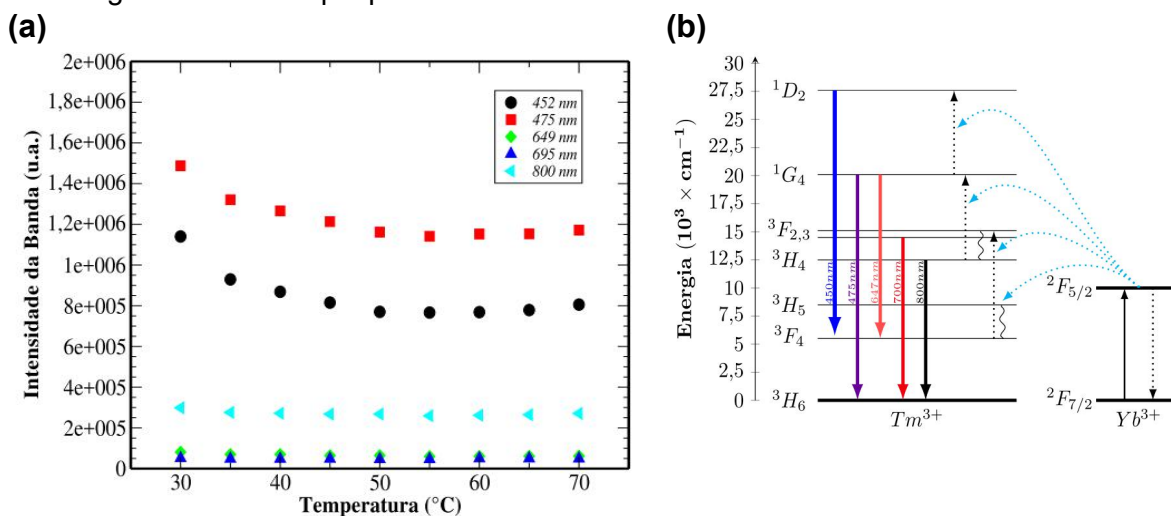
Figura 6.7 – (a) - Espectro de emissão da amostra LaF₃:YbTm@YbNd, sob excitação em 980 nm, em função da temperatura, que variou no intervalo de 30 a 70 °C, (a) não normalizado e (b) normalizado pelo pico em 475 nm.



Fonte: Autor, 2020.

Como se pôde ver na Figura 6.7, algumas emissões do Tm^{3+} diminuiram com a temperatura, no caso, as emissões em 450 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), 475 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$) e 800 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$). Isto fica mais evidente na Figura 6.8(a), onde é mostrado os valores dos picos de emissão em função da temperatura. Como se pode notar na figura, as emissões em 450 e 475 nm foram as que apresentaram as maiores variações, isto provavelmente é devido ao fato de quando a temperatura aumenta, há uma redução na população do nível 3H_4 , visto que com o aumento da temperatura, haverá uma excitação via fônons, que irá retirar população dele para o nível $^3F_{2,3}$. De fato, se olharmos na Figura 6.7(a), veremos que a emissão em 800 nm (proveniente do nível 3H_4) se reduz, enquanto que a emissão em 700 nm (proveniente do nível $^3F_{2,3}$) praticamente não muda. E com menos população do nível 3H_4 , teremos uma redução também na população dos níveis 1G_4 e 1D_2 , responsáveis pelas emissões em 475 e 450 nm, respectivamente, já que a transferência de energia do Yb^{3+} para o Tm^{3+} , para popular os níveis 1G_4 e 1D_2 , depende da população do nível 3H_4 , como se vê na Figura 6.8(b). O diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} não foi colocado na Figura 6.8(b), porque, como ressaltamos anteriormente, não detectamos nenhuma emissão do Neodímio na região espectral analisada.

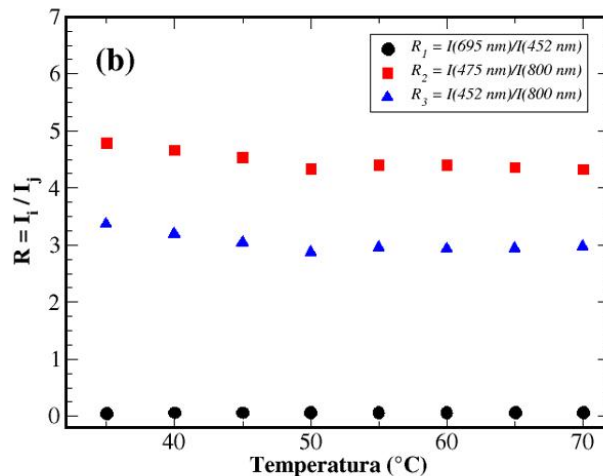
Figura 6.8 – (a) Intensidade de emissão da amostra $LaF_3:YbTm@YbNd$ como função da temperatura, correspondente aos espectros de emissões mostrados na Figura 6.7. (b) Diagrama simplificado de energia do Yb^{3+} e do Tm^{3+} , mostrando as principais transferências de energia e emissões que podem ocorrer neste sistema.



Fonte: Autor, 2020.

Em seguida, foram tomadas as intensidades que mais variaram com a temperatura, e foram calculadas as razões de emissões, cujo resultado é mostrado na Figura 6.9. A razão R_1 ($I_{695 \text{ nm}}/I_{452 \text{ nm}}$) aumenta com a temperatura, já a razão R_2 ($I_{475 \text{ nm}}/I_{800 \text{ nm}}$) e R_3 ($I_{452 \text{ nm}}/I_{800 \text{ nm}}$) diminuem à medida em que a temperatura cresce.

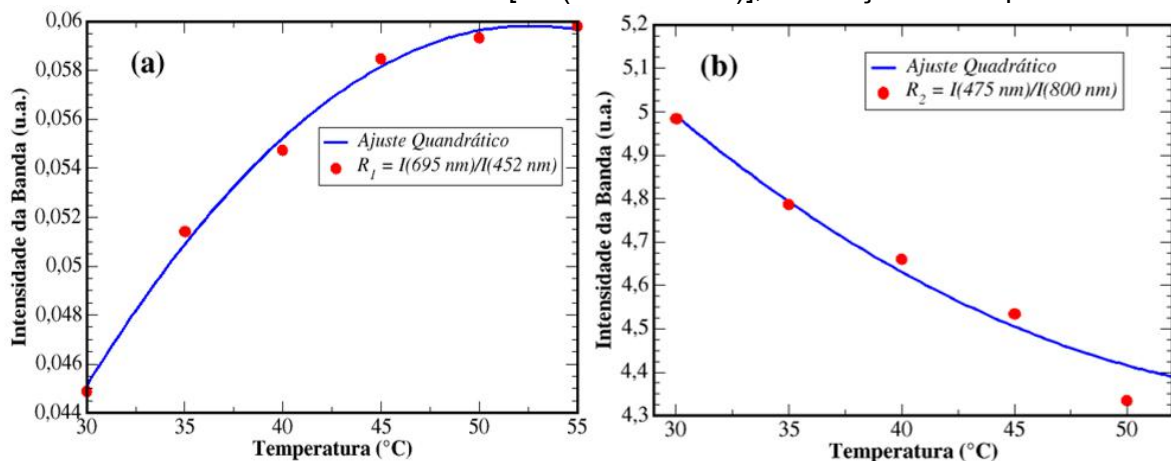
Figura 6.9 – Razão de intensidade de fluorescência ($R = I_i/I_j$) entre as intensidades de emissões que foram apresentadas na Figura 6.8(a), em função da temperatura.



Fonte: Autor, 2020.

Após isto, foi escolhida uma razão que crescesse e outra que decrescesse com a temperatura, sendo escolhida as que apresentaram a maior variação, que foram as razões, R_1 e R_2 , mostradas na Figura 6.10. Como se pode ver na figura, os ajustes para ambas as razões foram ajustes quadráticos.

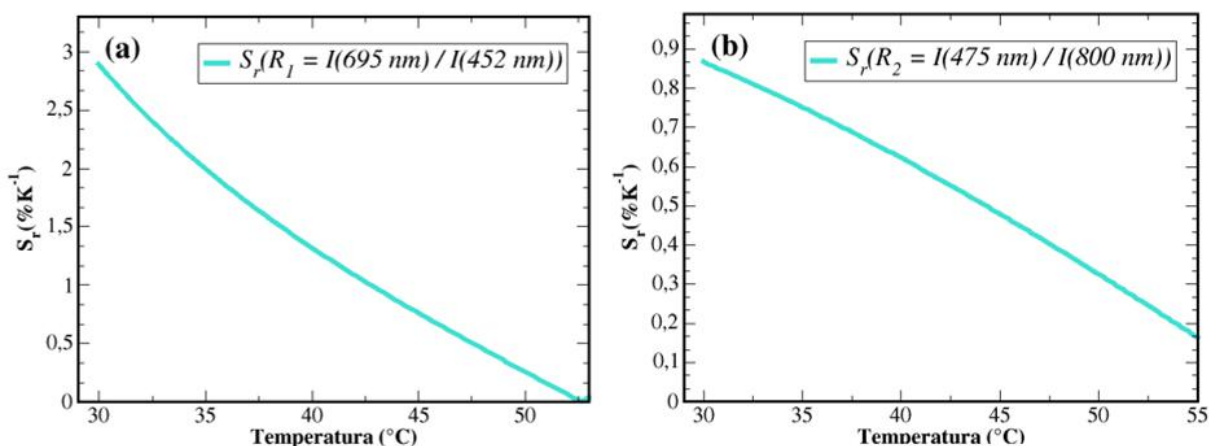
Figura 6.10 – (a) Razão entre as emissões em 695 e 452 [R_1 ($I_{695 \text{ nm}}/I_{452 \text{ nm}}$)]; e (b) razão entre as emissões em 475 nm e 800 nm [R_2 ($I_{475 \text{ nm}}/I_{800 \text{ nm}}$)], em função da temperatura.



Fonte: Autor, 2020.

Posteriormente, foram calculadas as sensibilidades térmicas relativas associadas as razões R_1 e R_2 , o resultado está na Figura 6.11. Na qual vemos que, as máximas sensibilidades térmicas relativas foram $2,8\%K^{-1}$ e $0,8\%K^{-1}$ correspondente às razões R_1 e R_2 , respectivamente.

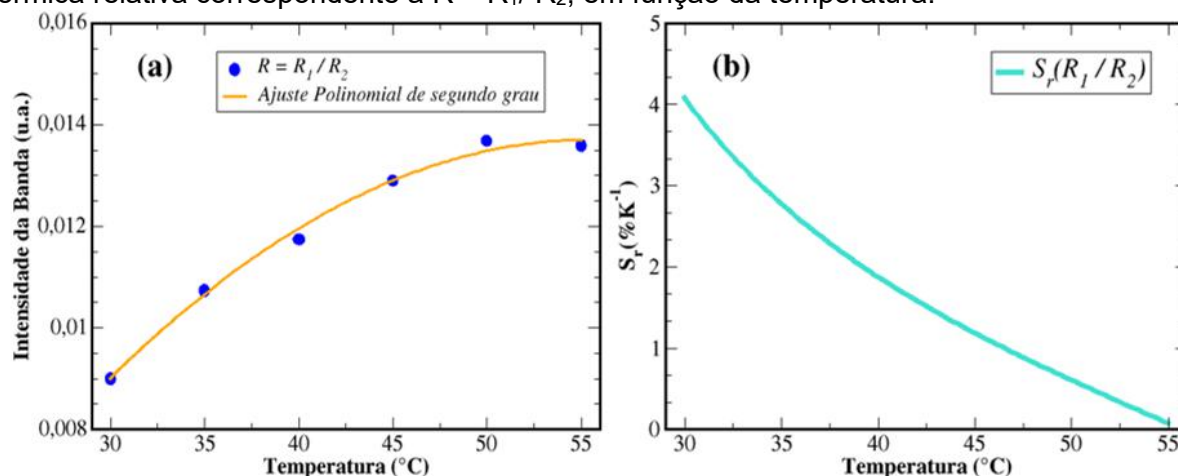
Figura 6.11 – Sensibilidade térmica relativa da amostra $LaF_3:YbTm@YbNd$, referente a razão das emissões em (a) 695 nm e 452 nm (R_1), e entre as emissões 475 nm e 800 nm (R_2), em função da temperatura.



Fonte: Autor, 2020.

O passo seguinte foi calcular a razão entre R_1 e R_2 para obter a sensibilidade térmica relativa correspondente, o resultado é mostrado na Figura 6.12, cujo valor máximo para a sensibilidade térmica relativa foi de aproximadamente $4,0\%K^{-1}$, que novamente é bem maior do que as sensibilidades individuais anteriormente obtidas na Figura 6.11. A soma das sensibilidades individuais, no caso, S_{r1} ($2,8\%K^{-1}$) com S_{r2} ($0,8\%K^{-1}$) fornece $3,6\%K^{-1}$, o que é um valor próximo do valor obtido experimentalmente ($4,0\%K^{-1}$) na Figura 6.12(b). Assim, vemos novamente que a combinação de duas razões aumenta consideravelmente a sensibilidade térmica do sistema.

Figura 6.12 – (a) Razão entre R_1 ($I_{695\text{ nm}}/I_{452\text{ nm}}$) e R_2 ($I_{475\text{ nm}}/I_{800\text{ nm}}$), e (b) sensibilidade térmica relativa correspondente a $R = R_1/R_2$, em função da temperatura.



Fonte: Autor, 2020.

O nosso valor obtido também é superior aos valores encontrados na literatura em sistemas co-dopados com Yb/Tm, por exemplo, Jefferson F. Silva e colaboradores [41] sintetizaram nanopartículas dopadas com Yb³⁺ e Tm³⁺, no caso, sintetizaram a nanopartícula NaNbO₃:Yb/Tm, e obtiveram o valor máximo de aproximadamente 1,86% K⁻¹ para a sensibilidade térmica relativa, referente as razões de emissões em 700 e 665 nm, sob excitação em 1064 nm. Assim, vemos que o valor que obtivemos em nosso trabalho foi um pouco mais que o dobro do que eles haviam obtido.

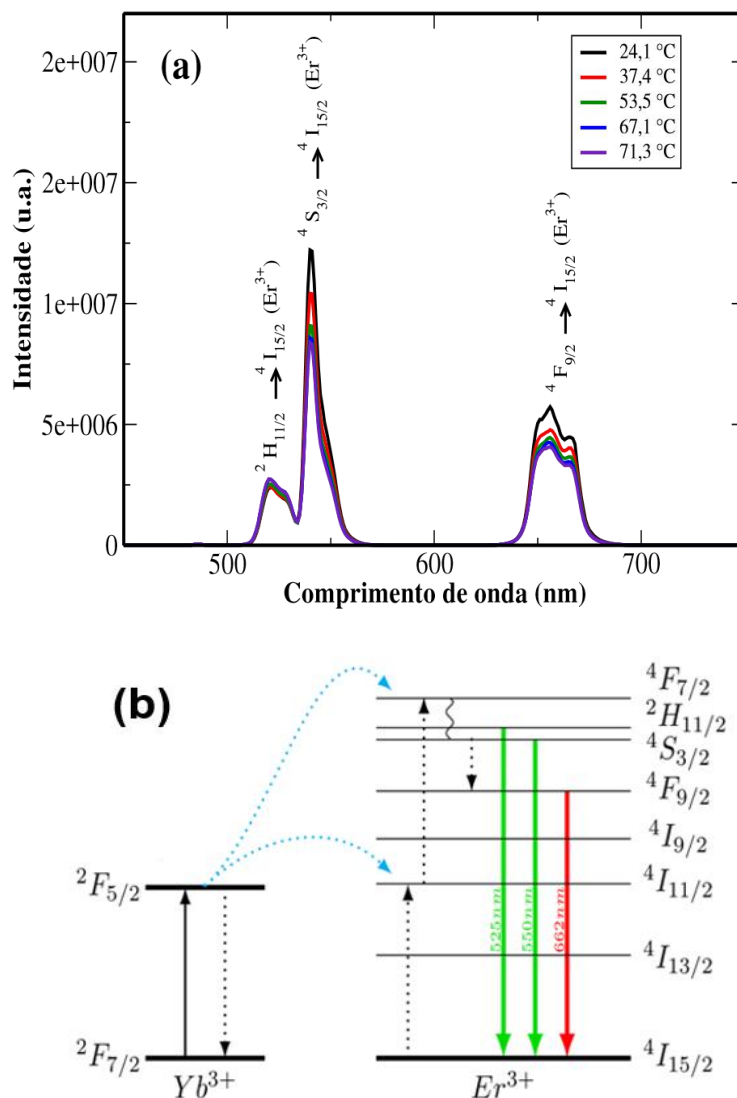
6.3. Resultados da Amostra LaF₃:Er@SD@Yb

Outra nanopartícula que sintetizamos foi uma tipo núcleo-casca-casca, só que a primeira casca não tinha dopante, servia apenas para separar os íons de Er³⁺, que estavam apenas no núcleo, dos íons de Yb³⁺ que estavam na última camada. A primeira camada, que não continha dopante, é designada em nossa notação da amostra por “SD” (Sem Dopante). A proposta era observar se à medida que a amostra fosse aquecida, com o aumento de seu tamanho, ocorresse um maior distanciamento dos íons de Er³⁺ dos íons de Yb³⁺, já que um estava no núcleo (o Er³⁺) e o outro na casca externa (o Yb³⁺). Com isto, a transferência de energia não

radiativa entre os íons de Yb^{3+} e Er^{3+} seria menor, e esperávamos então ver mudanças na luminescência com relação a isto.

O espectro de emissão da amostra $\text{LaF}_3:\text{Er}@\text{SD}@\text{Yb}$ sob excitação em 980 nm , é apresentado na Figura 6.13(a), ele é consistente com as bandas de emissão do Er^{3+} ($525 \text{ nm} - {}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, $550 \text{ nm} - {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, $662 \text{ nm} - {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) discutidas no capítulo 2. Vemos na figura que as intensidades de algumas bandas de emissão diminuiriam em função do aumento da temperatura (Figura 6.13(a)), no caso, isto ocorreu para as bandas localizadas em 540 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e 655 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$).

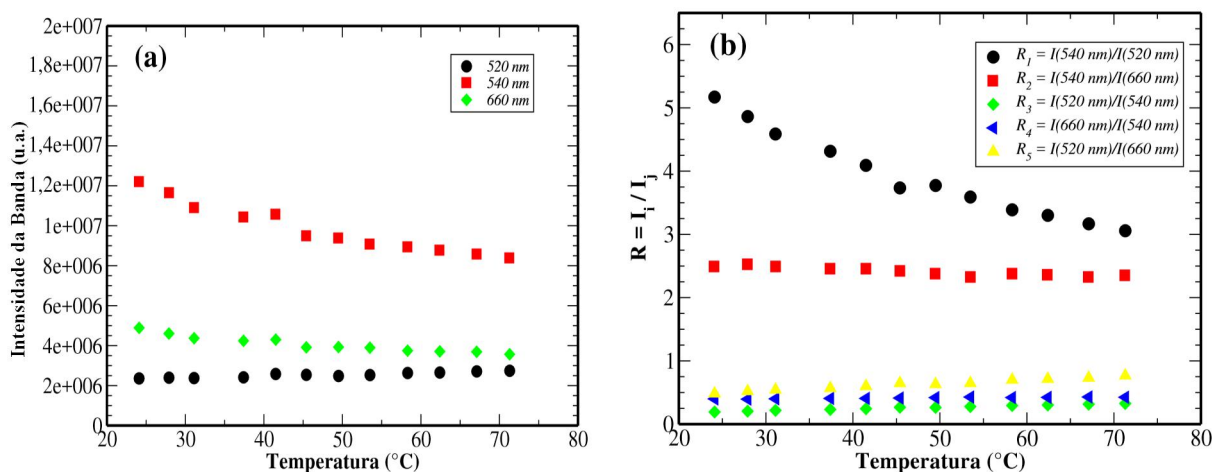
Figura 6.13 – (a) - Espectro de emissão da amostra $\text{LaF}_3:\text{Er}@\text{SD}@\text{Yb}$, sob excitação em 980 nm , em função da temperatura. (b) Diagrama simplificado de energia do Yb^{3+} e Er^{3+} , mostrando as principais transferências de energias e emissões que podem ocorrer neste sistema.



Fonte: Autor, 2020.

A diminuição da intensidade dos picos em 540 e 655 nm, mencionados no parágrafo anterior, é entendida a partir da Figura 6.13(b). Nela, vemos que estas emissões estão associados aos níveis $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$, respectivamente, cujas populações diminuem a medida que a temperatura aumenta, visto que, com o aumento da temperatura a população do nível $^2H_{11/2}$ aumenta, via excitação por fônons da rede. Isto é comprovado pelo fato de que na Figura 6.13(a) vemos um aumento da emissão em 525 nm ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) quando a temperatura cresce. A variação das emissões com a temperatura ficam mais evidentes na Figura 6.14(a), em que é mostrado o valor das intensidades das emissões em função da temperatura; e na Figura 6.14(b) são mostradas as razões das emissões.

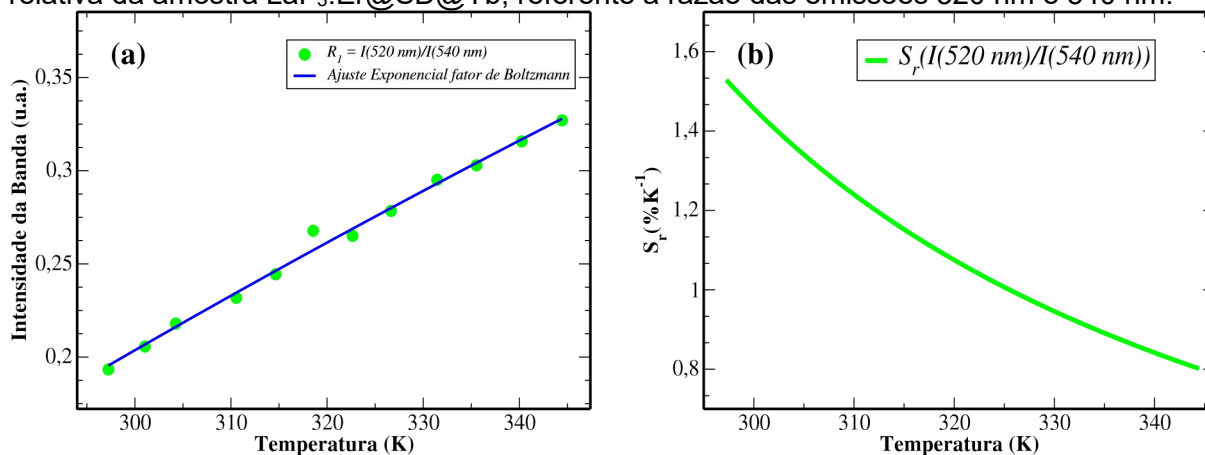
Figura 6.14 – (a) Intensidade das bandas de emissão da amostra $\text{LaF}_3:\text{Er}@\text{SD}@\text{Yb}$ em função da temperatura. (b) Razão de intensidade de fluorescência ($R = I_i/I_j$) entre as bandas de emissões.



Fonte: Autor, 2020.

Em seguida, tomamos a razão que mais variou com a temperatura, no caso, a razão R_1 ($I_{540 \text{ nm}}/I_{520 \text{ nm}}$), e fizemos um ajuste linear, o resultado é mostrado na Figura 6.15(a). Estes dois níveis são termicamente acoplados, assim, a razão entre as intensidades das emissões em 540 e 520 nm segue um tipo de distribuição de Boltzmann (Equação (3.1)). O fato de que o ajuste foi do tipo linear, é porque em baixas temperaturas a função exponencial pode ser expandida, e em primeira ordem, pode ser aproximada por uma reta ($e^x \approx 1 + x$, para $x \ll 0$).

Figura 6.15 – (a) - Razão de intensidade de fluorescência ($R = I_i/I_j$) entre as emissões 540 nm e 520 nm. O ajuste linear também é mostrado em azul. (b) - Sensibilidade térmica relativa da amostra LaF₃:Er@SD@Yb, referente a razão das emissões 520 nm e 540 nm.



Fonte: Autor, 2020.

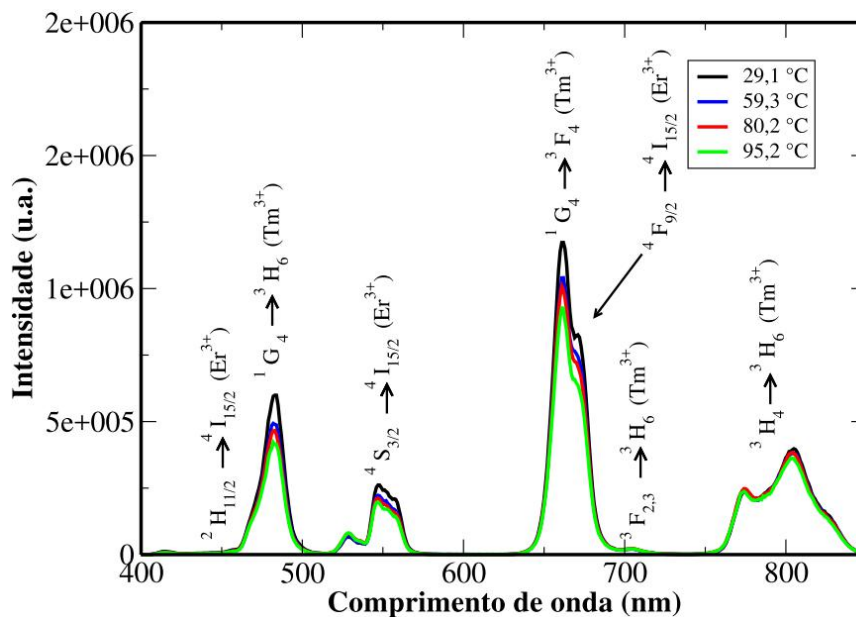
A partir da razão de intensidades R_1 ($I_{540 \text{ nm}}/I_{520 \text{ nm}}$) calculamos a sensibilidade térmica relativa, o resultado é mostrado na Figura 6.15(b). O valor obtido para a máxima sensibilidade térmica foi de 1,24% K⁻¹ em 300 K (27 °C), que é comparável aos valores presentes na literatura neste tipo de sistema codopado com Yb³⁺ e Er³⁺ [14]. Não foi possível, nesta amostra, obter uma razão que crescesse com a temperatura e outra que descesse, para assim fazer a razão entre elas. Em decorrência disto, o fato de termos criado uma camada sem dopante entre os íons de Er³⁺ e Yb³⁺ não teve nenhuma influência no valor da sensibilidade térmica relativa, visto que os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ são termicamente acoplados, cuja razão depende apenas da diferença de energia entre eles (ΔE) como visto Equação (3.1), não tendo nenhuma dependência com a separação ente o íon doador (Yb³⁺) e o aceitador (Er³⁺).

6.4. Resultados das Amostras $\text{CaF}_2:\text{YbTm@YbxEr}$

Outro tipo de nanopartícula sintetizada foi a amostra $\text{CaF}_2:\text{YbTm@YbxEr}$ ($x = 0,5; 1,0$ e $2,0$ peso%). No caso, este é uma amostra tipo núcleo-casca, com Yb^{3+} e Tm^{3+} no núcleo e Yb^{3+} e Er^{3+} na casca, só que, foram três concentrações de Er^{3+} utilizadas $0,5; 1,0$ e $2,0$ peso%, designadas aqui por $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb05Er}$, $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb1Er}$ e $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb2Er}$, respectivamente, cujos espectros de luminescência, para várias temperaturas, são mostrados na Figura 6.16, Figura 6.17 e Figura 6.18. O objetivo apresentado nesta seção é verificar a influência da concentração do Er^{3+} na sensibilidade térmica relativa das amostras.

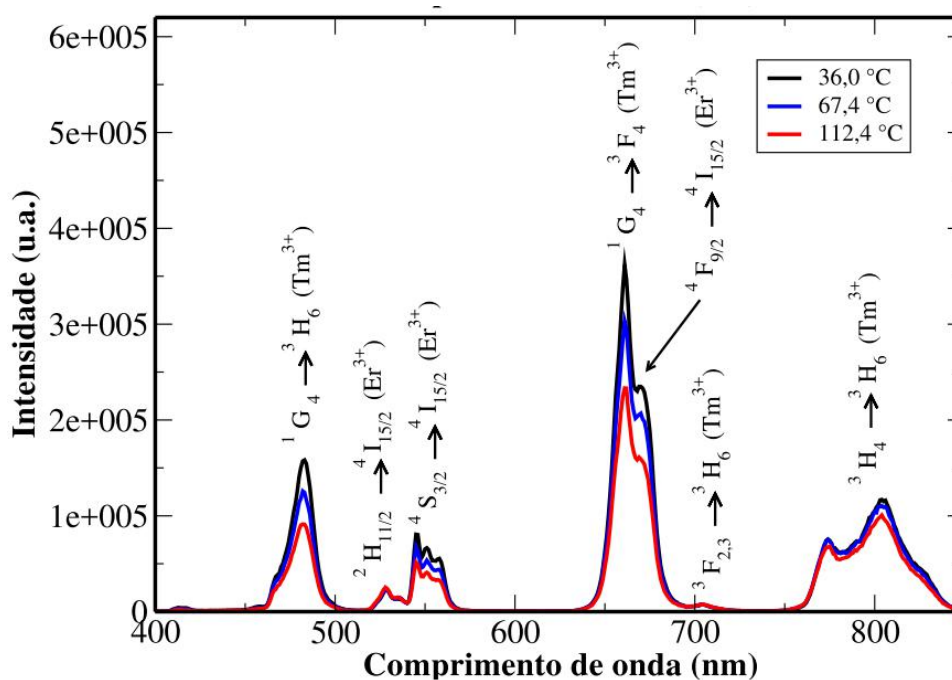
Os espectros exibidos na Figura 6.16, Figura 6.17 e Figura 6.18 são consistentes não só com as bandas de emissões do Tm^{3+} ($475 \text{ nm} - {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, $650 \text{ nm} - {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, $700 \text{ nm} - {}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$, $800 \text{ nm} - {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$), bem como com as bandas de emissão do Er^{3+} ($525 \text{ nm} - {}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, $550 \text{ nm} - {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, $662 \text{ nm} - {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), que são mostradas no diagrama de nível de energia da Figura 2.7 discutida no capítulo 2. A partir dos espectros obtidos, vemos que à medida que a concentração de Er^{3+} aumenta há uma diminuição da emissão em 475 nm do Tm^{3+} (${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$). Isto pode estar associado a transferência de energia entre os íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , que embora estejam separados, com o Tm^{3+} no núcleo e o Er^{3+} na casca, na interface do núcleo com a casca eles estão próximos, possibilitando assim um pouco de troca de energia entre eles. Para confirmar isto, medidas de tempo de vida poderão ser feitas futuramente. Destes espectros notamos ainda que praticamente todas as emissões diminuem à medida que a temperatura aumenta.

Figura 6.16 – Espectro de emissão da amostra $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb05Er}$, sob excitação em 980 nm , para várias temperaturas.



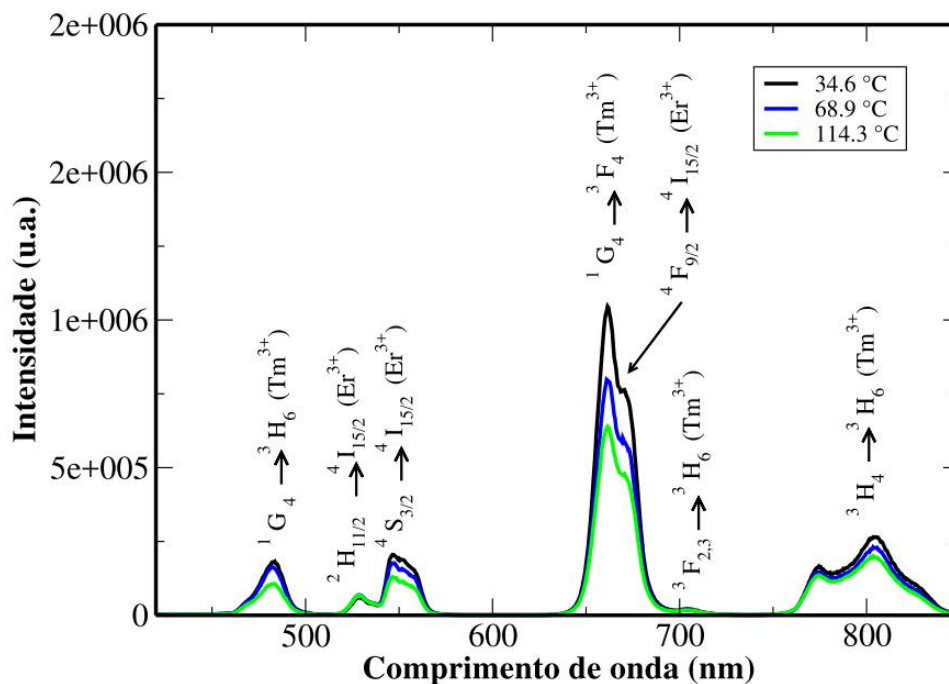
Fonte: Autor, 2020.

Figura 6.17 – (a) Espectro de emissão da amostra CaF₂:YbTm@Yb1Er, sob excitação em 980 nm, para várias temperaturas.



Fonte: Autor, 2020.

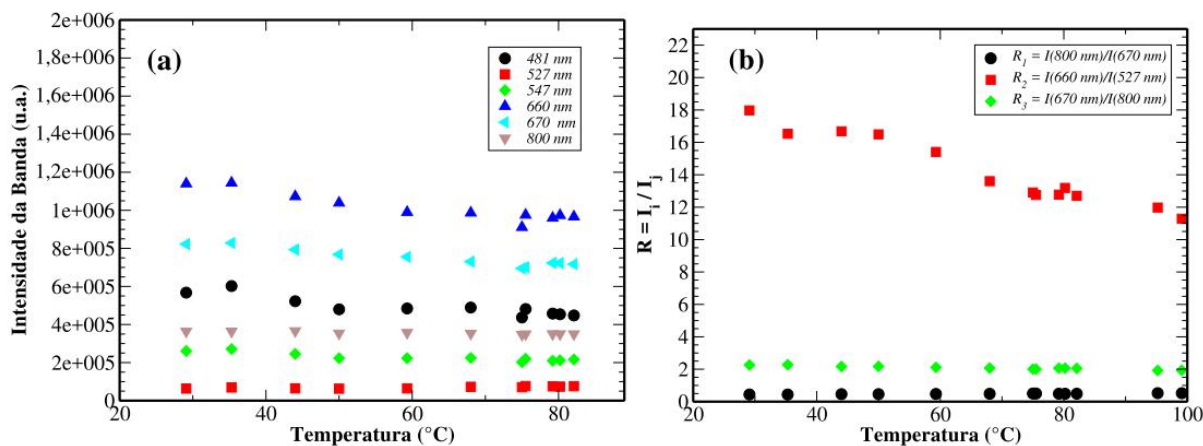
Figura 6.18 – (a) Espectro de emissão da amostra CaF₂:YbTm@Yb2Er, sob excitação em 980 nm, para várias temperaturas.

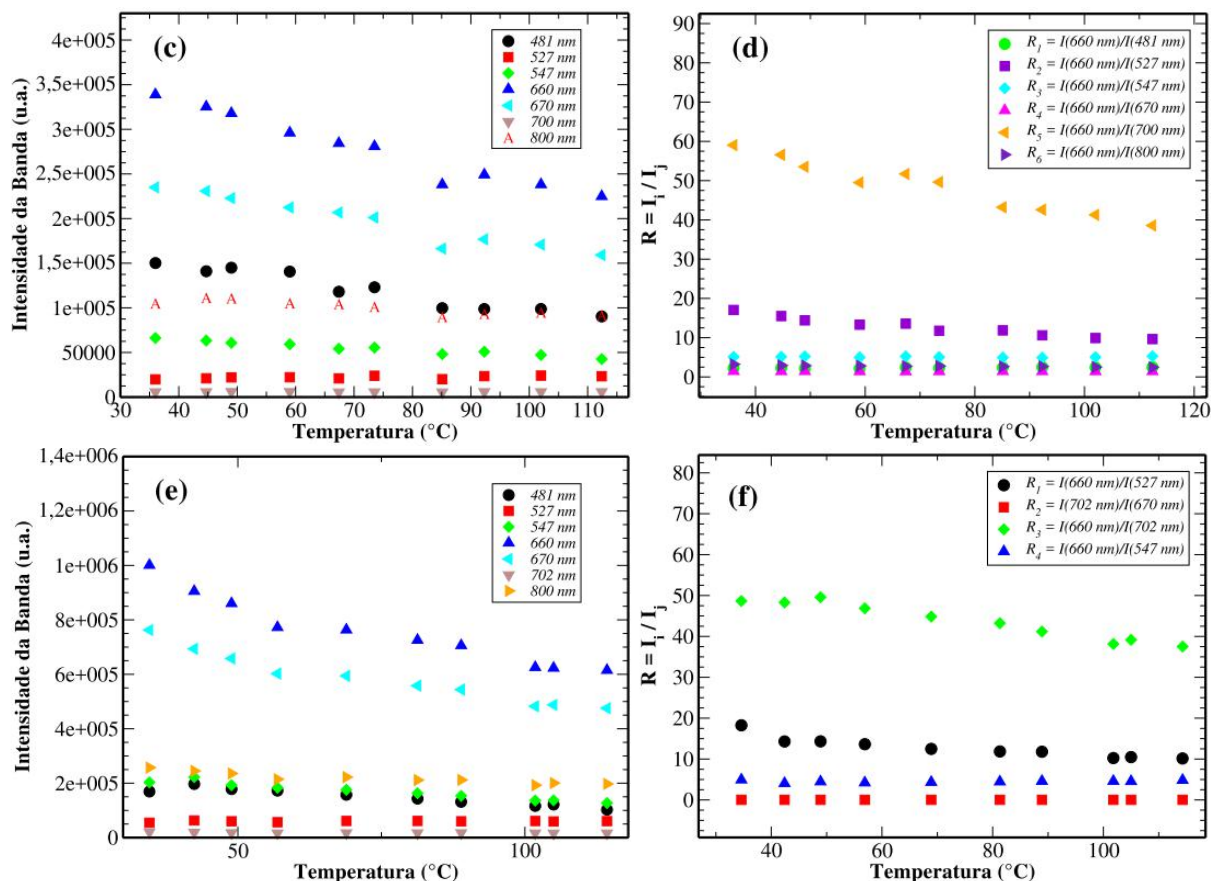


Fonte: Autor, 2020.

Uma forma melhor de visualizar como as intensidades das emissões mudam com a temperatura é mostrada na Figura 6.19(a), Figura 6.19(c) e Figura 6.19(e), em que são mostradas as emissões em função da temperatura para as amostras $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb05Er}$, $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb1Er}$ e $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb2Er}$, respectivamente.

Figura 6.19 – (a), (c) e (e) - Intensidade das bandas de emissões como função da temperatura das amostras $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb05Er}$, $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb1Er}$ e $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb2Er}$, respectivamente. (b), (d) e (f) Razões das intensidades de fluorescências como função da temperatura das amostras $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb05Er}$, $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb1Er}$ e $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb2Er}$, respectivamente.

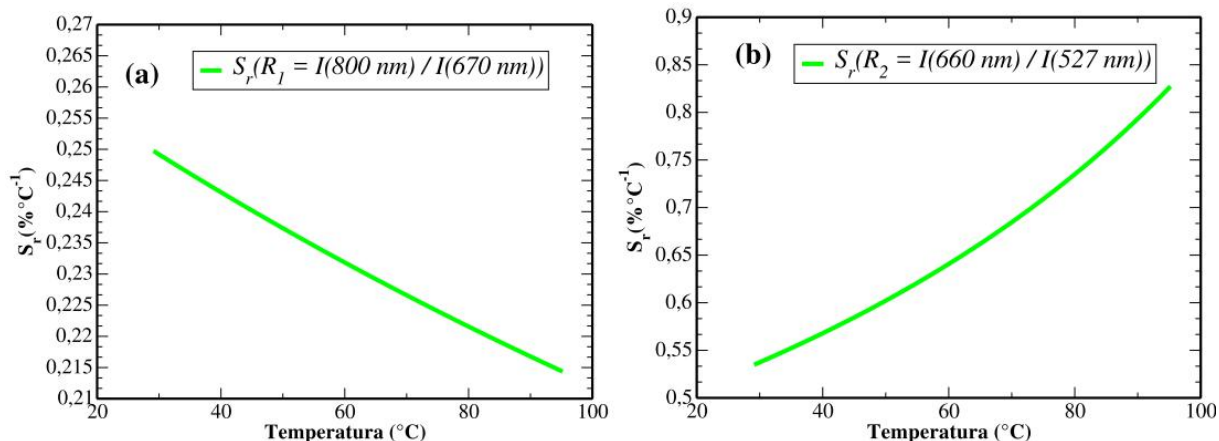




Fonte: Autor, 2020.

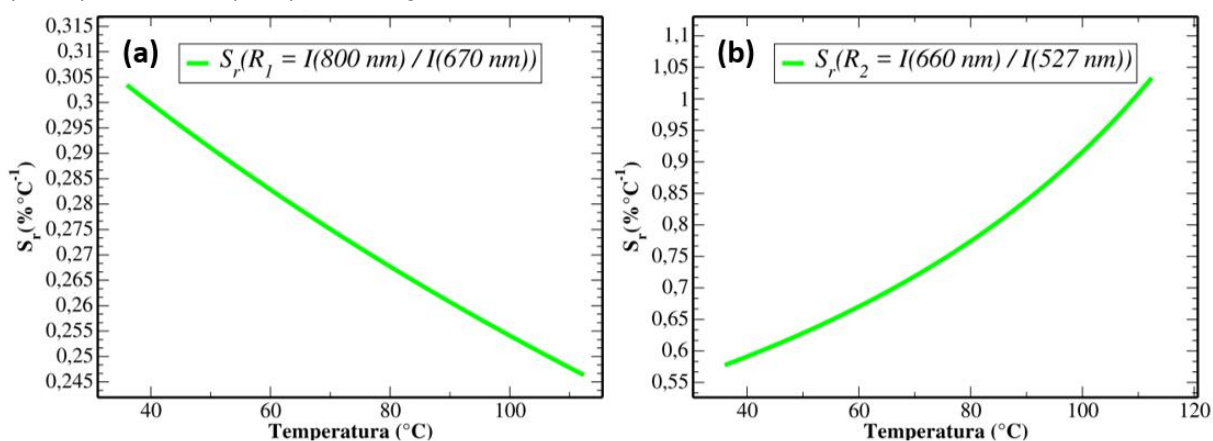
Como se pode ver na Figura 6.19(a), Figura 6.19(c) e Figura 6.19(e), todas as amostras apresentaram um comportamento muito similar de suas emissões com a temperatura. As razões de emissões também foram calculadas, o resultado disto é mostrado na Figura 6.19(b), Figura 6.19(d) e Figura 6.19(f) para as amostras CaF₂:YbTm@Yb05Er, CaF₂:YbTm@Yb1Er e CaF₂:YbTm@Yb2Er, respectivamente. Em seguida, foi calculada as respectivas sensibilidades térmicas para estas nanopartículas, usando as razões de emissão que mais apresentaram variação com a temperatura, o resultado é mostrado na Figura 6.20, Figura 6.21 e Figura 6.22.

Figura 6.20 – Sensibilidade térmica relativa da amostra CaF₂:YbTm@Yb05Er, referente a razão das emissões em (a) 800 nm (Tm³⁺) e 670 nm (Er³⁺), e (b) entre as emissões 660 nm (Tm³⁺) e 527 nm (Er³⁺), um função da temperatura.



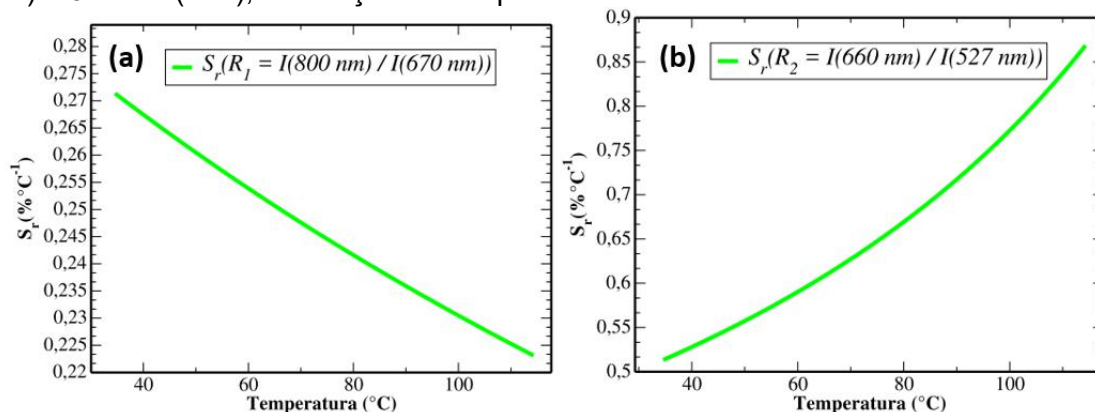
Fonte: Autor, 2020.

Figura 6.21 – Sensibilidade térmica relativa da amostra $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb1Er}$, referente a razão das emissões em (a) 800 nm (Tm^{3+}) e 670 nm (Er^{3+}), e (b) entre as emissões 660 nm (Tm^{3+}) e 527 nm (Er^{3+}), um função da temperatura.



Fonte: Autor, 2020.

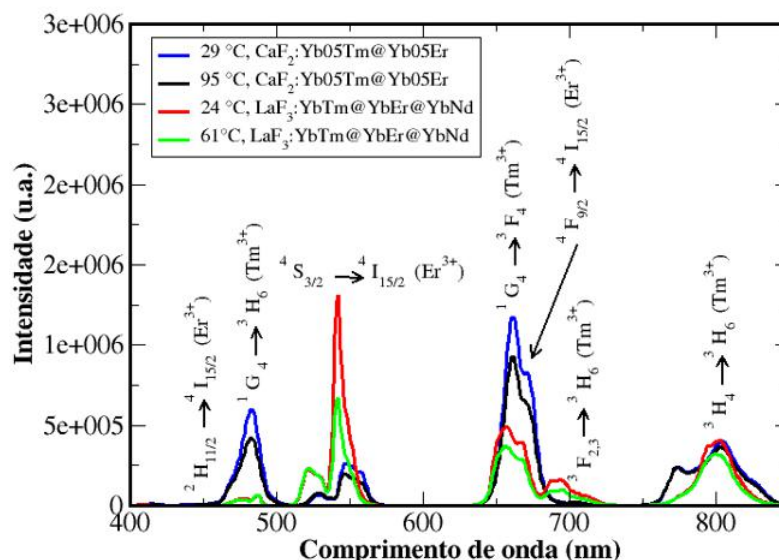
Figura 6.22 – Sensibilidade térmica relativa da amostra $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb2Er}$, referente a razão das emissões em (a) 800 nm (Tm^{3+}) e 670 nm (Er^{3+}), e (b) entre as emissões 660 nm (Tm^{3+}) e 527 nm (Er^{3+}), um função da temperatura.



Fonte: Autor, 2020.

As sensibilidades térmicas para estas amostras foram muito baixas, nenhum maior do que 0,55% K⁻¹, como vimos na Figura 6.20, Figura 6.21 e Figura 6.22, quando comparado ao resultado obtido para a amostra LaF₃:YbTm@YbEr@YbNd. Provavelmente isto ocorreu porque a energia de fônon da matriz LaF₃ (~400 cm⁻¹) é um pouco menor do que o da matriz CaF₂ (~495 cm⁻¹). O que faz então com que na matriz LaF₃ ocorram menos perdas não radiativas do que na matriz CaF₂. Na Figura 6.23, é mostrado os espectros das amostras LaF₃:YbTm@YbEr@YbNd e CaF₂:YbTm@Yb05Er, para baixas e altas temperaturas.

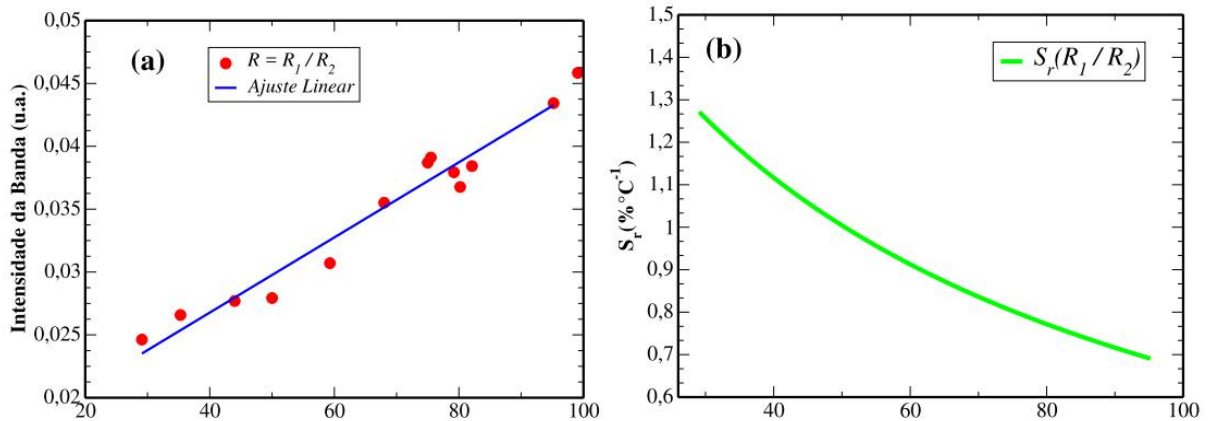
Figura 6.23 – Espectro de emissão espectros das amostras LaF₃:YbTm@YbEr@YbNd e CaF₂:YbTm@Yb05Er, para baixas e altas temperaturas.



Fonte: Autor, 2020.

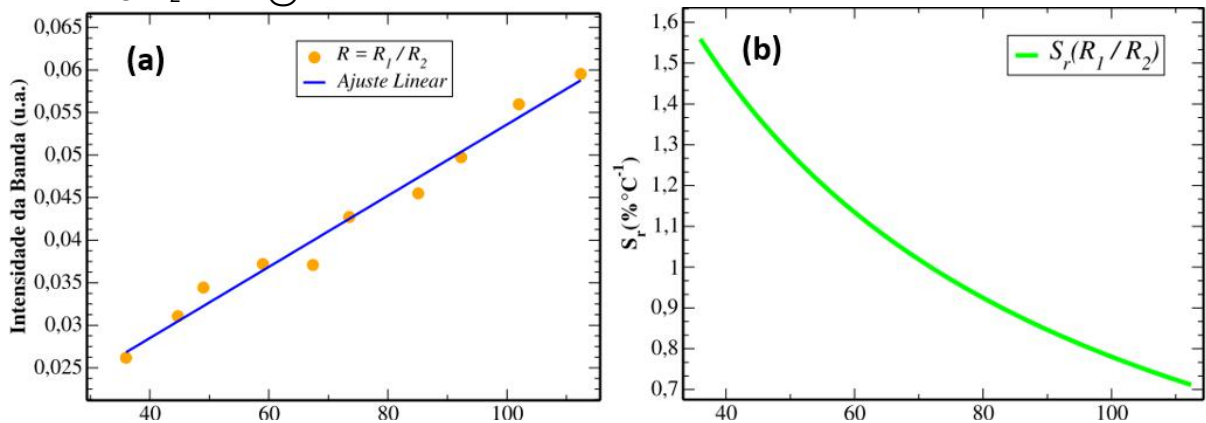
Após isto, calculamos as sensibilidades térmicas relativas tomando a razão R_1 por R_2 , o resultado é visto na Figura 6.24, Figura 6.25 e Figura 6.26, onde se vê que a maior sensibilidade térmica relativa obtida para a amostra CaF₂:YbTm@Yb1Er, cujo valor foi igual a 1,56% K⁻¹ em 29 °C. Mas, os valores foram todos muito próximos um dos outros, de modo que não podemos afirmar que 1% Er³⁺ é de fato a concentração ideal para este sistema.

Figura 6.24 – (a) Razão entre $R_1 = I(800\text{ nm})/I(670\text{ nm})$ e $R_2 = I(600\text{ nm})/I(527\text{ nm})$, e (b) sensibilidade térmica relativa correspondente a $R = R_1/R_2$, em função da temperatura, da amostra CaF₂:YbTm@Yb05Er.



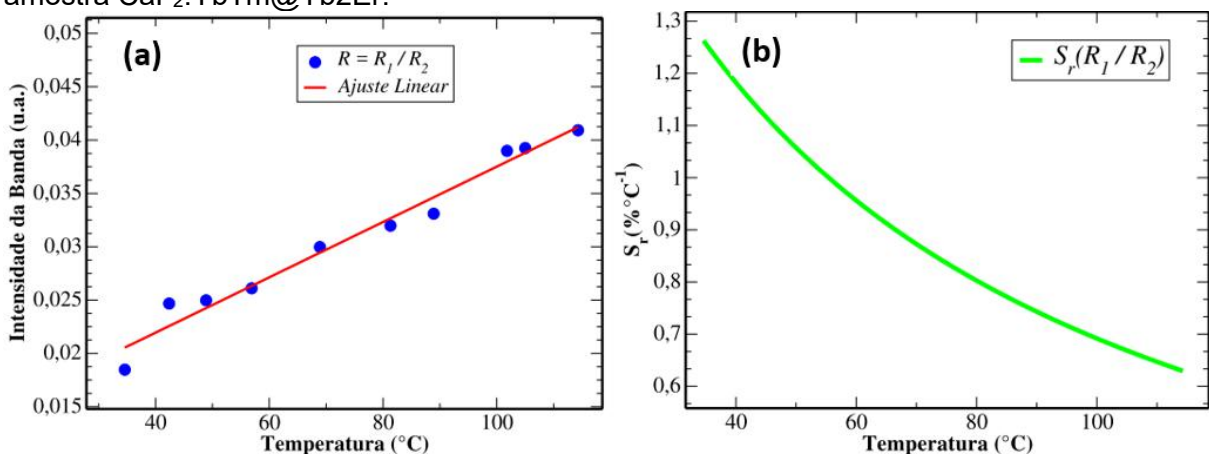
Fonte: Autor, 2020.

Figura 6.25 – (a) Razão entre $R_1 = I(800 \text{ nm})/I(670 \text{ nm})$ e $R_2 = I(600 \text{ nm})/I(527 \text{ nm})$, e (b) sensibilidade térmica relativa correspondente a $R = R_1/R_2$, em função da temperatura, da amostra $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb1\text{Er}$.



Fonte: Autor, 2020.

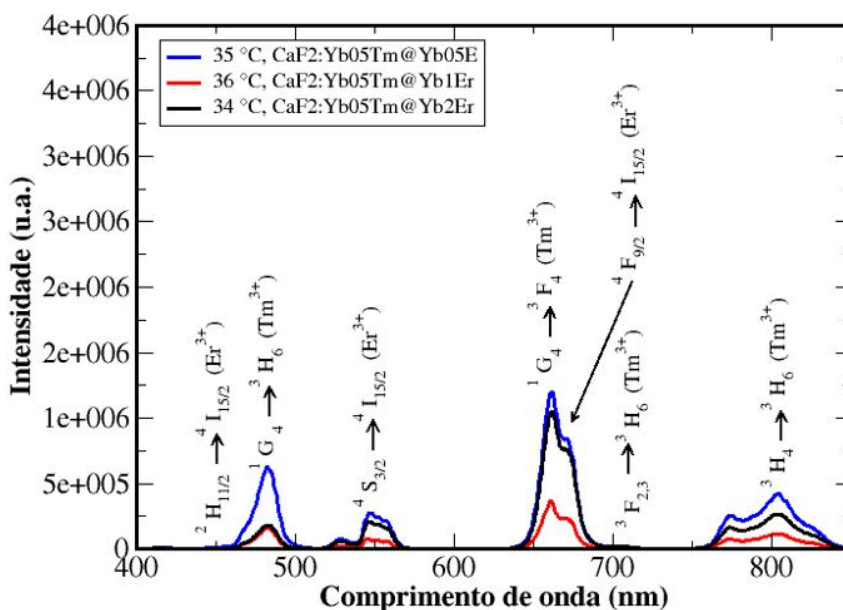
Figura 6.26 – (a) Razão entre $R_1 = I(800 \text{ nm})/I(670 \text{ nm})$ e $R_2 = I(600 \text{ nm})/I(527 \text{ nm})$, e (b) sensibilidade térmica relativa correspondente a $R = R_1/R_2$, em função da temperatura, da amostra $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb2\text{Er}$.



Fonte: Autor, 2020.

Em relação a luminescência, a amostra que apresentou maior emissão foi a $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb05Er$, como se pode ver na FIG. Isto é justificado pelo fato de que em concentrações mais altas, ocorrem processos de relaxação cruzada no sistema, que afetam então a emissão de alguns níveis do Er^{3+} .

Figura 6.27 – Espectro de emissão das amostras $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb05Er$, $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb1Er$ e $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb2Er$ em aproximadamente 35°C .



Fonte: Autor, 2020.

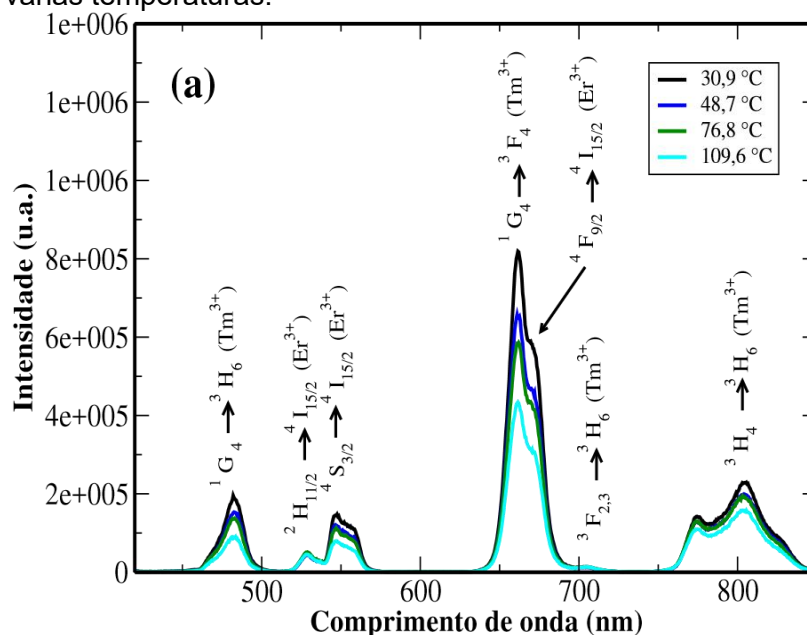
6.5. Resultado da Amostra $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm}@Yb1Er$

Uma última estrutura que fizemos foi uma nanopartícula semelhante a da seção anterior, só que aumentando a concentração de Tm^{3+} , no caso, usando agora $1\%\text{Tm}^{3+}$, que denotaremos aqui por $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm}@Yb1Er$ para assim vermos a influência do aumento da concentração dos íons de Tm^{3+} na sensibilidade térmica relativa. A concentração de Er^{3+} nesta amostra é de 1 peso%.

O espectro de emissão da amostra $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm}@Yb1Er$ sob excitação em 980 nm , para várias temperaturas, é apresentado na Figura 6.28. Esse é consistente não só com as bandas de emissões do Tm^{3+} ($475\text{ nm} - ^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $650\text{ nm} - ^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, $700\text{ nm} - ^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$, $800\text{ nm} - ^3H_4 \rightarrow ^3H_6$), mas também com as bandas de emissão do Er^{3+} ($525\text{ nm} - ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $550\text{ nm} - ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $662\text{ nm} - ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). Assim,

como ocorreu para as amostras da seção anterior, observamos que as intensidades de algumas bandas de emissão do Érbio e também do Túlio diminuíram em função do aumento da temperatura, mais especificamente as bandas do Er^{3+} localizadas em 550 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e 670 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), e as bandas de Tm^{3+} localizadas em 480 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), 660 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) e 800 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$).

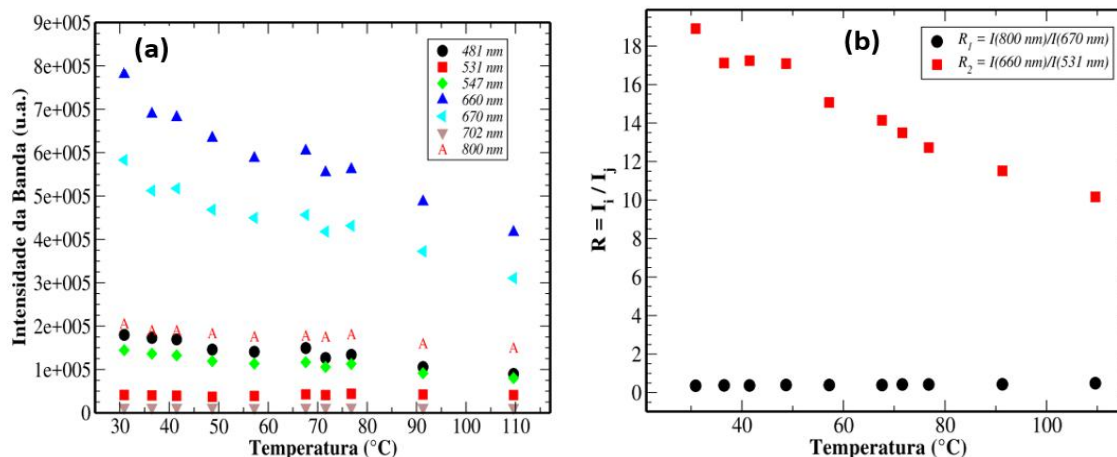
Figura 6.28 – Espectro de emissão da amostra $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm@Yb1Er}$, sob excitação em 980 nm , para várias temperaturas.



Fonte: Autor, 2020.

Exibimos na Figura 6.29(a) o gráfico das intensidade das bandas de emissões da amostra $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm@Yb1Er}$ em função da temperatura do sistema. Com base no gráfico notamos que as intensidades das bandas 660 nm e 670 nm foram as que mais variaram em função da temperatura. E na Figura 6.29(b) mostramos a razão das emissões em 800 e 670 nm (R_1) e entre as emissões 660 e 531 nm (R_2), que foram as escolhidas para calcularmos a sensibilidade térmica relativa.

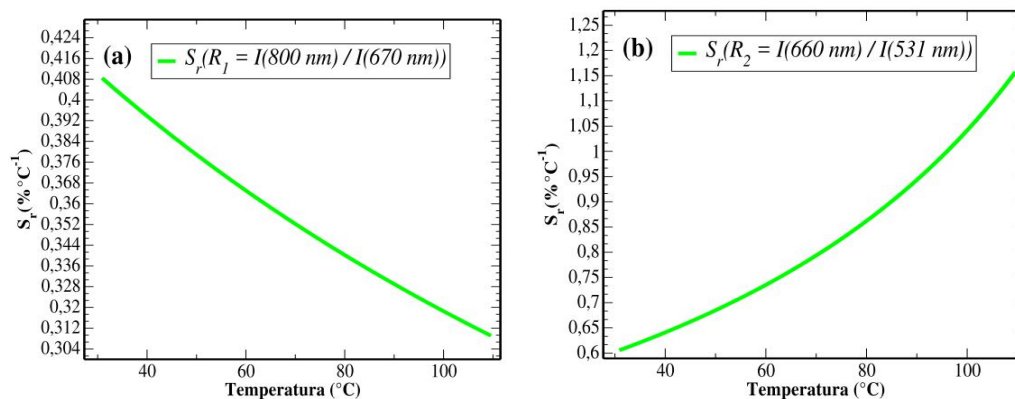
Figura 6.29 – (a) Intensidade das bandas de emissões e (b) razões das intensidades de fluorescências, como função da temperatura da amostra $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm@Yb1Er}$.



Fonte: Autor, 2020.

A sensibilidade térmica relativa obtida referente a R_1 e R_2 , da Figura 6.29(b), é mostrada na Figura 6.30. Vemos novamente que o valor da sensibilidade térmica relativa não foi alto, comparado aos que tínhamos obtido para a amostra $\text{LaF}_3:\text{YbTm}@\text{YbEr}@\text{YbNd}$.

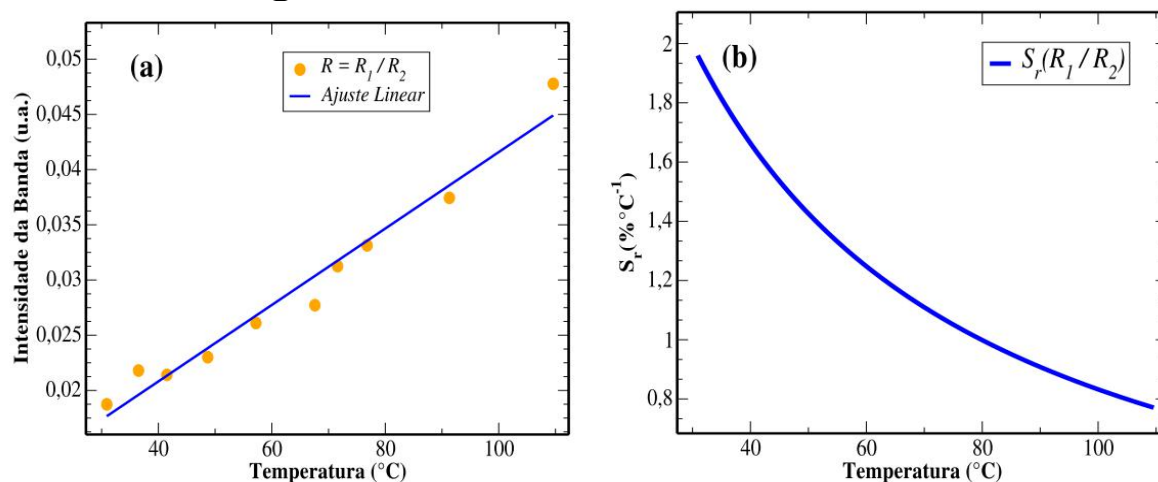
Figura 6.30 – Sensibilidade térmica relativa da amostra $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm}@\text{Yb1Er}$, referente a razão das emissões em (a) 800 nm (Tm^{3+}) e 670 nm (Er^{3+}), e (b) entre as emissões 660 nm (Tm^{3+}) e 531 nm (Er^{3+}), um função da temperatura.



Fonte: Autor, 2020.

Seguidamente, calculamos a razão $R = R_1/R_2$, cujo resultado é mostrado na Figura 6.31(a), onde vemos que a curva que melhor se ajusta aos resultado é uma reta. A sensibilidade térmica correspondente a $R = R_1/R_2$ é mostrada na Figura 6.31(b), onde vemos que ela tem um valor máximo de aproximadamente 1,9 $\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ em 30 $^\circ\text{C}$.

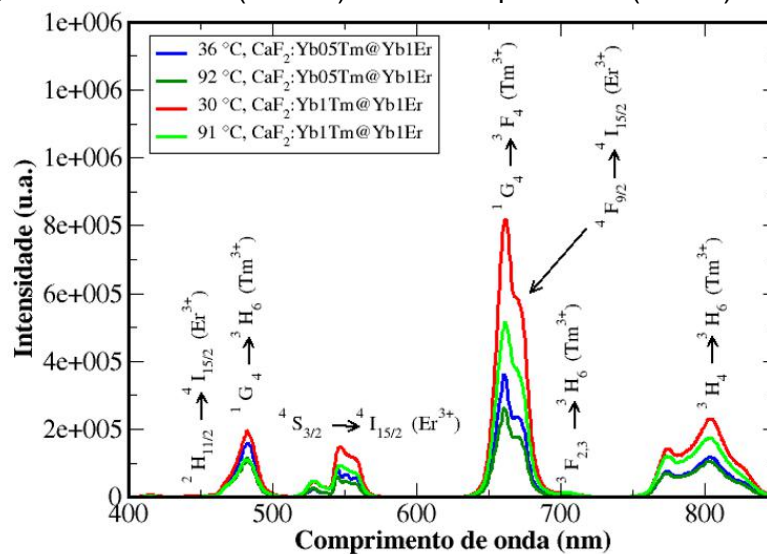
Figura 6.31 – (a) Razão entre $R_1 = I(800 \text{ nm})/I(670 \text{ nm})$ e $R_2 = I(600 \text{ nm})/I(531 \text{ nm})$, e (b) sensibilidade térmica relativa correspondente a $R = R_1/R_2$, em função da temperatura, da amostra $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm@Yb1Er}$.



Fonte: Autor, 2020.

Por fim, comparamos as amostras $\text{CaF}_2:\text{Yb05Tm@Yb1Er}$ e $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm@Yb1Er}$ para verificar qual delas tinha a maior emissão, o resultado é mostrado na Figura 6.32. Como se pode ver na figura, ambas possuem um espectro bastante similar, tanto em alta como em baixa temperatura. A única diferença maior ocorre na emissão em 650 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$) que corresponde a uma emissão do Tm^{3+} . No caso, vemos que esta emissão é mais intensa para maiores concentrações de Tm^{3+} , isto ocorre provavelmente devido aos processos de relação cruzada que ocorrem entre os íons de túlio quando a concentração dele é aumentada, visto que em maiores concentrações a distância entre os íons de Tm^{3+} será menor, favorecendo assim que a relaxação cruzada ocorra [42].

Figura 6.32 – Espectro de emissão das amostras $\text{CaF}_2:\text{Yb05Tm@Yb1Er}$, $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm@Yb1Er}$ em baixas ($\sim 30^\circ\text{C}$) e altas temperaturas ($\sim 90^\circ\text{C}$).



Fonte: Autor, 2020.

7. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados aqui apresentados, podemos afirmar que foi possível aumentar a sensibilidade térmica relativa de nanopartículas dopadas com íons terra raras, em alguns casos chegando praticamente a dobrar o seu valor, quando comparado ao uso de apenas a relação entre dois picos de emissões.

A nanopartícula $\text{LaF}_3:\text{YbTm}@YbNd$ foi a que apresentou o maior valor para a máxima sensibilidade térmica relativa, no caso, $4,0\%K^{-1}$ em $29\text{ }^\circ\text{C}$, quando comparado as outras amostras que sintetizamos. Este valor obtido é bem superior ao presente na literatura para um sistema codopado com Yb^{3+} e Tm^{3+} , chegando a ser praticamente o dobro do valor reportado em alguns casos pela literatura.

Obtivemos também um bom valor para a sensibilidade térmica relativa para a amostra $\text{LaF}_3:\text{YbTm}@YbEr@YbNd$, cujo valor foi igual a $3,00\%K^{-1}$ em $30\text{ }^\circ\text{C}$, o que também foi um valor maior do que o reportado usualmente na literatura, que é em torno de apenas $2,00\%K^{-1}$.

Em relação a amostra $\text{LaF}_3:\text{Er}@SD@Yb$ não foi possível ver o efeito de se ter uma camada sem dopante separando os íons de Er^{3+} , que estavam apenas no núcleo, dos íons de Yb^{3+} , que estavam na segunda casca. A razão disto foi que não obtivemos quatro picos de emissões, sendo então possível apenas fazer a relação entre as intensidades referentes a dois níveis emissores do Er^{3+} que são termicamente acoplados, e que, portanto, não possuem nenhuma relação com a distância entre os íons de Yb^{3+} e Er^{3+} .

As outras amostras que foram sintetizadas, $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb05Er$, $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb1Er$, $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb1Er$ e $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm}@Yb1Er$, apresentaram todas um baixo valor para a máxima sensibilidade térmica do sistema, o que foi atribuído ao fato de que a matriz hospedeira CaF_2 possui uma maior energia de fônon maior do que a matriz LaF_3 , favorecendo assim decaimentos por muito fônons que geraram a perda de eficiência do sistema para a detecção de temperatura, quando comparado as outras amostras.

Como perspectivas, pretendemos explorar outras matrizes hospedeiras; realizar medidas no infravermelho, para testar a viabilidade de nossa proposta também nesta região do espectro; estudar a influência do tamanho das

nanopartículas no valor da sensibilidade térmica relativa, calculada pelo que propusemos neste trabalho; e usar estender os nosso estudos para medir a temperatura em sistemas biológicos. Por fim, esperamos que nosso trabalho possa contribuir para o uso das nanopartículas dopadas com íons terá raras para uso em nanotermometria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S. P. Foy, R. L. Manthe, S. T. Foy, S. Dimitrijevic, N. Krishnamurthy, and V. Labhasetwar, "Optical Imaging and Magnetic Field Targeting of Magnetic Nanoparticles in Tumors," *ACS Nano* **4**(9), 5217–5224 (2010).
2. C. T. Xu, J. Axelsson, and S. Andersson-Engels, "Fluorescence diffuse optical tomography using upconverting nanoparticles (vol 94, 251107, 2009)," *Appl. Phys. Lett.* **95**(3), (2009).
3. S. Nagarajan and Y. Zhang, "Upconversion fluorescent nanoparticles as a potential tool for in-depth imaging," *Nanotechnology* **22**(39), (2011).
4. I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, and H. Mattoussi, "Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing," *Nat. Mater.* **4**(6), 435–446 (2005).
5. F. Vetrone, R. Naccache, A. Juarranz de la Fuente, F. Sanz-Rodriguez, A. Blazquez-Castro, E. Martin Rodriguez, D. Jaque, J. Garcia Sole, and J. A. Capobianco, "Intracellular imaging of HeLa cells by non-functionalized NaYF₄ : Er³⁺, Yb³⁺ upconverting nanoparticles," *Nanoscale* **2**(4), 495–498 (2010).
6. U. Rocha, K. Upendra Kumar, C. Jacinto, J. Ramiro, A. J. Caamaño, J. García Solé, and D. Jaque, "Nd³⁺ doped LaF₃ nanoparticles as self-monitored photo-thermal agents," *Appl. Phys. Lett.* **104**(5), (2014).
7. O. Zohar, M. Ikeda, H. Shinagawa, H. Inoue, H. Nakamura, D. Elbaum, D. L. Alkon, and T. Yoshioka, "Thermal Imaging of Receptor-Activated Heat Production in Single Cells," *Biophys. J.* **74**(1), 82–89 (1998).
8. M. Suzuki, V. Tseeb, K. Oyama, and S. Ishiwata, "Microscopic Detection of Thermogenesis in a Single HeLa Cell," *Biophys. J.* **92**(6), L46–L48 (2007).
9. F. Tardieu, M. Reymond, P. Hamard, C. Granier, and B. Muller, "Spatial distributions of expansion rate, cell division rate and cell size in maize leaves: a synthesis of the effects of soil water status, evaporative demand and temperature.," *J. Exp. Bot.* **51**(350), 1505–14 (2000).

10. B. M. Sanchez, M. Lesch, D. Brammer, S. E. Bove, M. Thiel, and K. S. Kilgore, "Use of a portable thermal imaging unit as a rapid, quantitative method of evaluating inflammation and experimental arthritis," *J. Pharmacol. Toxicol. Methods* **57**(3), 169–175 (2008).
11. A. M. Stark and S. Way, "The use of thermovision in the detection of early breast cancer," *Cancer* **33**(6), 1664–1670 (1974).
12. M. Quintanilla, A. Benayas, R. Naccache, and F. Vetrone, "Chapter 5: Luminescent nanothermometry with lanthanide-doped nanoparticles," in *RSC Nanoscience and Nanotechnology* (2016), **2016-Janua**(38).
13. D. Jaque and F. Vetrone, "Luminescence nanothermometry," *Nanoscale* **4**(15), 4301 (2012).
14. L. Li, F. Qin, Y. Zhou, Y. Zheng, H. Zhao, and Z. Zhang, "Study on the thermal sensitivity of β -NaYF₄: Yb³⁺-Er³⁺ nano-thermometers based on luminescence ratiometric technology," *Curr. Appl. Phys.* **19**(4), 480–485 (2019).
15. S. Chénais, F. Balembois, F. Druon, G. Lucas-Leclin, and P. Georges, "Thermal lensing in diode-pumped ytterbium lasers-Part II: Evaluation of quantum efficiencies and thermo-optic coefficients," *IEEE J. Quantum Electron.* **40**(9), 1235–1243 (2004).
16. C. T. Wu, Y. L. Ju, Z. G. Wang, Q. Wang, C. W. Song, and Y. Z. Wang, "Diode-pumped single frequency Tm: YAG laser at room temperature," *Laser Phys. Lett.* **5**(11), 793–796 (2008).
17. A S S de Camargo; S L de Oliveira; D F de Sousa; L A O Nunes and D W Hewak, "Spectroscopic properties and energy transfer parameters of Tm³⁺ ions in gallium lanthanum sulfide glass - IOPscience," <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/14/41/307>.
18. M. Yokota and O. Tanimoto, "Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance," *J. Phys. Soc. Japan* **22**(3), 779–784 (1967).
19. D. Jaque, C. Richard, B. Viana, K. Soga, X. Liu, and J. García Solé, "Inorganic nanoparticles for optical bioimaging," *Adv. Opt. Photonics* **8**(1), 1 (2016).

20. H. Kusama, O. J. Sovers, and T. Yoshioka, "Line shift method for phosphor temperature measurements," *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**(12), 2349–2358 (1976).
21. H. Berthou and C. K. Jörgensen, "Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence," *Opt. Lett.* **15**(19), 1100 (1990).
22. S. Balabhadra, M. L. Debasu, C. D. S. Brites, L. A. O. Nunes, O. L. Malta, J. Rocha, M. Bettinelli, and L. D. Carlos, "Boosting the sensitivity of Nd³⁺-based luminescent nanothermometers," *Nanoscale* **7**(41), 17261–17267 (2015).
23. S. A. Wade, S. F. Collins, and G. W. Baxter, "Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing," *J. Appl. Phys.* **94**(8), 4743–4756 (2003).
24. P. Li, M. Jia, G. Liu, A. Zhang, Z. Sun, and Z. Fu, "Investigation on the Fluorescence Intensity Ratio Sensing Thermometry Based on Nonthermally Coupled Levels," *ACS Appl. Bio Mater.* **2**(4), 1732–1739 (2019).
25. A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. Norris, and M. Bawendi, "Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **54**(7), 4843–4856 (1996).
26. A. I. Ekimov, A. L. Efros, and A. A. Onushchenko, "Quantum size effect in semiconductor microcrystals," *Solid State Commun.* **56**(11), 921–924 (1985).
27. X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, and S. Nie, "In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots," *Nat. Biotechnol.* **22**(8), 969–976 (2004).
28. A. M. Smith and S. Nie, "Chemical analysis and cellular imaging with quantum dots," *Analyst* **129**(8), 672–677 (2004).
29. F. O. Silva, L. C. De Souza Viol, D. L. Ferreira, J. L. A. Alves, and M. A. Schiavon, "O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais," *Quim. Nova* **33**(9), 1933–1939 (2010).
30. A. M. Smith, S. Dave, S. Nie, L. True, and X. Gao, "Multicolor quantum dots for molecular diagnostics of cancer," *Expert Rev. Mol. Diagn.* **6**(2), 231–244

- (2006).
31. E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, and M. A. El-Sayed, "The golden age: Gold nanoparticles for biomedicine," *Chem. Soc. Rev.* **41**(7), 2740–2779 (2012).
 32. Fundacentro, "Nanopartículas de ouro," <http://www.fundacentro.gov.br/nanotecnologia/nanoparticulas-de-ouro>.
 33. F. Auzel, "Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids," *Chem. Rev.* **104**(1), 139–173 (2004).
 34. G. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad, and X. Chen, "Upconversion nanoparticles: Design, nanochemistry, and applications in Theranostics," *Chem. Rev.* **114**(10), 5161–5214 (2014).
 35. H. Wen, H. Zhu, X. Chen, T. F. Hung, B. Wang, G. Zhu, S. F. Yu, and F. Wang, "Upconverting near-infrared light through energy management in core-shell-shell nanoparticles," *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**(50), 13419–13423 (2013).
 36. A. Kar and A. Patra, "Impacts of core-shell structures on properties of lanthanide-based nanocrystals: Crystal phase, lattice strain, downconversion, upconversion and energy transfer," *Nanoscale* **4**(12), 3608–3619 (2012).
 37. Q. Liu, X. Yan, Y. Chen, and X. Wang, "Upconversion emission of SrYbF₅:Er³⁺ nanosheets modified by Tm³⁺ ions," *J. Rare Earths* **31**(11), 1053–1058 (2013).
 38. L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, and W. Streck, "Tuning of the up-conversion emission and sensitivity of luminescent thermometer in LiLaP₄O₁₂:Tm,Yb nanocrystals via Eu³⁺ dopants," *J. Lumin.* **184**, 179–184 (2017).
 39. P. Cortelletti, C. Facciotti, I. X. Cantarelli, P. Canton, M. Quintanilla, F. Vetrone, A. Speghini, and M. Pedroni, "Nd³⁺ activated CaF₂ NPs as colloidal nanothermometers in the biological window," *Opt. Mater. (Amst)*. **68**, 29–34 (2017).
 40. B. del Rosal, U. Rocha, E. C. Ximendes, E. Martín Rodríguez, D. Jaque, and J. G. Soler, "Nd³⁺ ions in nanomedicine: Perspectives and applications,"

- Opt. Mater. (Amst). **63**, (2017).
41. J. F. Silva, W. F. Silva, and C. Jacinto, "Optical nanothermometry under multiphonon assisted anti-Stokes excitation operating in the biological windows," *Sensors Actuators, A Phys.* **296**, 375–382 (2019).
42. W. F. Silva, "Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos," Universidade Federal de Alagoas (2011).
43. RARE Earth Elements. 2016. Disponível em :<<http://www.Rareelementresources.com/rare-earth-elements.XnEUSEN7krm>>