

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

INSTITUTO DE FÍSICA

CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

HERBERT OMENA DUARTE DE OLIVEIRA

**Estudo das propriedades ópticas e térmicas de nanopartículas luminescentes do
tipo núcleo@casca dopadas com íons terra-raras**

Maceió

2021

HERBERT OMENA DUARTE DE OLIVEIRA

**Estudo das propriedades ópticas e térmicas de nanopartículas luminescentes do
tipo núcleo@casca dopadas com íons terra-raras**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas, como
requisito parcial para obtenção do grau de
Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Uéslen Rocha Silva

Maceió

2021

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

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

- | | |
|------|---|
| O48e | <p>Oliveira, Herbert Omena Duarte de.</p> <p>Estudo das propriedades ópticas e térmicas de nanopartículas luminescentes do tipo núcleo@casca dopadas com íons terras-raras / Herbert Omena Duarte de Oliveira. – 2021.</p> <p>42 f. : il.</p> <p>Orientador: Uéslen Rocha Silva.</p> <p>Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Física: licenciatura) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2021.</p> <p>Bibliografia: f. 36-39.</p> <p>Anexos: f. 41-42.</p> <p>1. Nanopartículas luminescentes. 2. Terras-raras. 3. Terapia fototérmica. 4. Sensoriamento térmico. I. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 535.377:546.65</p> |
|------|---|

*Dedico este trabalho a minha querida e amada mãe,
Maria de Fátima Omena da Silva.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer ao apoio e incentivo que tive dos meus pais José Edmilson e Maria de Fátima, os quais proporcionaram condições favoráveis para que conseguisse estudar sem maiores preocupações. Sem dúvida eles me mostraram que a educação move montanhas e que o homem é dignificado por seu saber.

Aos meus irmãos Hermann e Ingrid, e ao amigo João Vitor, que também posso chamar de irmão. Agradeço a eles pelo companheirismo e compreensão nestes últimos anos, e pela motivação constante.

Ao Prof. Dr. Ueslén Rocha Silva, por ter me proporcionado o grande prazer de participar do Grupo de Nano-Fotônica e Imagem – GNFI. Além da orientação neste trabalho.

Agradeço a todos os professores e colaboradores que compõem o GNFI, bem como aos professores do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, por contribuírem direta ou indiretamente para a minha formação.

Ao Prof. Ysmailyn Siqueira Costa, por ter sido a primeira pessoa a me apresentar a Física ainda no ensino médio, além de ter me estimulado a cursá-la.

Também quero agradecer aos amigos Tasso, Ana Carolina e Harrison do GNFI, pela ajuda em todas as fases de minha iniciação científica, além das dicas e contribuições neste trabalho.

Aos amigos que fiz durante minha trajetória no Curso de Física, em especial ao Flávio, Magno, Fernando e Arthur.

Aos amigos e familiares que não constam aqui, mas foram importantes no decorrer da minha formação acadêmica.

Ao CNPq pelo suporte financeiro durante o projeto PIBIC.

Por fim, agradeço a Deus por não ter deixado desanimar pelas intempéries da vida, pois assim como existem momentos de frustrações e desamparos, vão existir momentos de glória e gratidão.

RESUMO

Uma das grandes marcas do nosso século é a busca pela interdisciplinaridade, que cada vez mais tem ajudado a combinar as tecnologias produzidas por diferentes campos. Um bom exemplo disto é a nanobiofotônica que integra os avanços da fotônica, da nanotecnologia e da biotecnologia. Tal junção tem impulsionado a síntese de nanopartículas luminescentes (materiais que emitem luz em um determinado comprimento de onda quando opticamente excitadas) com tamanhos de somente alguns nanômetros e com diversas funcionalidades físicas, químicas e biológicas para diferentes aplicações no campo da indústria e da biomedicina. Com respeito as aplicações biomédicas, as nanopartículas luminescentes (NPsL) têm emergido como poderosas ferramentas fornecendo novas perspectivas sobre imagem, diagnóstico e terapia, tanto em experimentos *in vitro* (células, por exemplo) como *in vivo* (pequenos animais). Dentre os vários tipos de nanopartículas luminescentes dopadas e co-dopadas com íons Ln^{3+} como, por exemplo, Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} e Nd^{3+} destacam-se àquelas com estrutura núcleo@casca e/ou núcleo@multicasca, que graças a nano-engenharia tem conseguido aprimorar/controlar a transferência de energia entre sensibilizador e ativador, evitando o efeito indesejado de “transferência reversa” e, otimizando, portanto, a eficiência de emissão de luz desde o ultravioleta até o infravermelho próximo, quando comparadas com seus análogos núcleo único. Dentro desse contexto, este trabalho tem por objetivo estudar as propriedades ópticas de sistemas coloidais formados por nanopartículas núcleo@casca por meio da avaliação das propriedades ópticas de emissão em função da temperatura, para atuarem como nanopartículas multifuncionais, ou seja, nanopartículas capazes de atuarem como sensores térmicos e nanoaquecedores simultaneamente. Para esse propósito foram desenvolvidas nanopartículas de CaF_2 de diferentes estruturas incluído núcleo único e núcleo@casca co-dopadas com Yb^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} .

Palavras-chaves: Nanopartículas Luminescentes; Íons Terra-rara; Terapia Fototérmica; Sensoriamento Térmico.

ABSTRACT

One of the great hallmarks of our century is the search for interdisciplinarity, which has increasingly helped to combine technologies produced by different fields. A good example of this is nanobiophotonics, which integrates advances in photonics, nanotechnology and biotechnology. This junction has boosted the synthesis of luminescent nanoparticles (materials that emit light at a certain wavelength when optically excited) with sizes of only a few nanometers and with different physical, chemical and biological functionalities for different applications in the field of industry and biomedicine. With respect to biomedical applications, luminescent nanoparticles (NPsL) have emerged as powerful tools providing new perspectives on imaging, diagnosis and therapy, both in in vitro experiments (cells, for example) and in vivo (small animals). Among the various types of nanoparticles luminescents doped and co-doped with Ln^{3+} ions such as, for example, Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} and Nd^{3+} stand out from those with a core@shell and/or core@multishell structure, which thanks to nano-engineering have managed to improve/control the transfer of energy between sensitizer and activator, avoiding the unwanted effect of “reverse transfer” and, therefore, optimizing the efficiency of light emission from the ultraviolet to the near infrared, when compared to their single core analogues. this work aims to study the optical properties of colloidal systems formed by core@shell nanoparticles through the evaluation of their properties. optics of emission as a function of temperature, to act as multifunctional nanoparticles, that is, nanoparticles capable of acting as thermal sensors and nanoheaters simultaneously. For this purpose, CaF_2 nanoparticles of different structures were developed, including single core and core@shell co-doped with Yb^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} .

Keywords: Luminescent Nanoparticles; rare-earth ions; Photothermal Therapy; Thermal Sensing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação qualitativas das NPs com morfologia tipo: núcleo, núcleo@casa e núcleo@multicasca.....	13
Figura 1.2 - Representação da Tabela Periódica, com destaque para os elementos que compõem os metais de transição pertencentes à família das terras raras.....	14
Figura 1.3 - Representação dos espectros de fluorescência na região de 620 a 700 nm obtidos para alguns valores de temperaturas para a amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Er}^{3+}$, sob excitação laser em 1064 nm.....	16
Figura 1.4 - Estrutura cristalina de CaF_2 com fase cúbica.....	18
Figura 1.5 - Diagrama de níveis de energia simplificado do íon Yb^{3+}	19
Figura 1.6 - Diagrama de níveis de energia simplificado do íon Er^{3+}	10
Figura 1.7 - Diagrama de níveis de energia simplificado do íon Tm^{3+}	21
Figura 2.1 - Descrição esquemática do procedimento de síntese utilizado na preparação das amostras apenas núcleo investigas nesse trabalho.....	23
Figura 2.2 - Descrição esquemática do procedimento de síntese utilizado na preparação das amostras núcleo@casa investigas nesse trabalho.....	24
Figura 2.3 - Fluorímetro NanoLog da marca Horiba.....	25
Figura 2.4 - Ilustração do aparato de detecção de temperatura em suspensões coloidais.....	25

Figura 3.1 - Espectro de emissão (a) das NPs de $\text{CaF}_2: 10\text{Yb}^{3+}/x\text{Er}^{3+}$ obtidos após excitação óptica em 980 nm. (b) Espectro de emissão da NPs de $\text{CaF}_2: 10\text{Yb}^{3+}/2\text{Er}^{3+}$ obtidos após excitação óptica em 980 e 1064 nm.....26

Figura 3.2 - Espectros de emissão (a) em função da temperatura para as NPs de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$. (b) Razão entre as intensidades das bandas centradas em 540 nm e 663 nm ($\Delta_{540\text{nm}/663\text{nm}}$) em função da temperatura. (c) Sensibilidade térmica relativa em função da temperatura da amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ 28

Figura 3.3 - Espectros de emissão (a) em função da temperatura para as NPs de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}@10\text{Yb}^{3+}$. (b) Razão entre os picos de intensidade das bandas centradas em 540 nm e 663 nm ($\Delta_{540\text{nm}/665\text{nm}}$) em função da temperatura. (c) Sensibilidade térmica relativa em função da temperatura da amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}@10\text{Yb}^{3+}$ 29

Figura 3.4 - Espectros de emissão (a) em função da temperatura para as NPs de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}@1\text{Er}^{3+}$. (b) Razão entre os picos de intensidade das bandas centradas em 540 nm e 665 nm ($\Delta_{540\text{nm}/665\text{nm}}$) em função da temperatura. (c) Sensibilidade térmica relativa em função da temperatura da amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}@1\text{Er}^{3+}$ 30

Figura 3.5 - Espectro de emissão (a) das NPs de $\text{CaF}_2:6\text{Er}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}@ \text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/10\text{Tm}^{3+}$ obtidos após excitação óptica em 976 nm. (b) Diagrama simplificado dos níveis de energia do sistema $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 31

Figura 3.6 - Espectro de emissão (a) em função da temperatura para a NP de $\text{CaF}_2:6\text{Er}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}@ \text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/10\text{Tm}^{3+}$. Razão entre as intensidades integradas (b) $\Delta_{804\text{nm}/662\text{nm}}$ e (c) $\Delta_{804\text{nm}/676\text{nm}}$, e representação da respectiva sensibilidade térmica relativa em função da temperatura da amostra, linha azul.....32

Figura 3.7 - Aumento da temperatura em sistemas coloidais de (a) $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/x\text{Er}^{3+}$ e (b) $\text{CaF}_2:6\text{Er}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}@ \text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/10\text{Tm}^{3+}$, induzidos por laser de ~808 nm em função da sua potência.....34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Nanopartículas luminescentes	11
1.2	Nanopartículas núcleo@casca.....	12
1.3	Nanopartículas dopadas com íons lantanídeos.....	13
1.3.1	Íons Lantanídeos	13
1.3.2	Propriedades ópticas das nanopartículas dopados e co-dopadas com íons Lantanídeos	15
1.4	Nanotermômetros luminescentes	16
1.5	Nanopartículas de CaF_2 co-dopada com íons lantanídeos $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	17
1.5.1	Íon Yb^{3+}	18
1.5.2	Íon Er^{3+}	19
1.5.3	Íon Tm^{3+}	20
2	SÍNTESE DAS AMOSTRAS ESTUDAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	22
2.1	Síntese.....	22
2.2	Caracterização óptica das nanopartículas: espectroscopia de fotoluminescência	24
2.3	Termografia no infravermelho	25
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
3.1	Nanopartículas de fluoreto de cálcio (CaF_2) co-dopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ como sensor de temperatura	26
3.2	Nanopartículas de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/x\text{Er}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:6\text{Er}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}@ \text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/10\text{Tm}^{3+}$ como nanoaquecedores ópticos.....	33

5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	35
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
	ANEXOS	40
	ANEXO A – Equação de Rooper.....	41

1 INTRODUÇÃO

1.1 Nanopartículas Luminescentes

Ao longo das últimas décadas a nanotecnologia tem oferecido novas e interessantes alternativas para aplicações em diversos campos, com especial relevância na medicina. A nanotecnologia busca o desenvolvimento de materiais nanoestruturados biocompatíveis que sejam capazes de circular em sistemas biológicos e altamente seletivos para a detecção e terapia de diversas enfermidades. Um bom exemplo dessas nanoestruturas são as nanopartículas luminescentes (NPsL) biocompatíveis de tamanho variando entre 1 e 100 nanômetros que ao serem ópticamente excitadas (por meio de laser ou lâmpadas) apresentam uma alta eficiência de fluorescência.

Inicialmente as NPsL surgiram com o propósito de substituir os compostos orgânicos (tais como os corantes orgânicos) tradicionalmente utilizados para formar imagem por fluorescência, por apresentarem propriedades ópticas superiores em muitos aspectos, tais vantagens incluem eficiência quântica de fluorescência alta, resistência a fotodegradação alta e alta eficiência de emissão na região espectral do infravermelho, em especial dentro das janelas de transparência biológicas, que são faixas espectrais nas quais a pouca absorção e espalhamento da luz, pois os tecidos apresentam uma transparência parcial (KÖNIG, K., 2000). As janelas biológicas estão divididas essencialmente em três faixas: a primeira (I-JB) estende-se de 650 a 950 nm, a segunda (II-JB) estende-se de 1000 a 1380 nm, a terceira (III-JB) estende-se de 1500 a 1870 nm.

As aplicações de nanomateriais fotônicos quer seja para fins de imagem, diagnósticos, terapêuticos ou ambos simultaneamente (ZHU, X., et al., 2016), deu origem a uma área chamada Nanomedicina. O sucesso obtido pela Nanomedicina, por meio da aplicação de nanopartículas luminescentes está intimamente relacionado com avanços tecnológicos no campo da fotônica e nos métodos de sínteses químicas de nanomateriais luminescentes. Tal junção tem possibilitado desenvolver plataformas acessíveis (mais baratas e de fácil implementação em comparação com as técnicas tradicionais) capazes de realizar imagens /diagnóstico e terapias. A principal vantagem dessas NPsL sobre os marcadores fluorescentes moleculares tradicionais, reside na possibilidade de combinar diferentes funcionalidades (imagem, diagnóstico, terapia, etc.) numa única nanopartícula (CARUSO, F., 2001), isso é possível graças ao contínuo desenvolvimento da chamada

engenharia de nanomateriais que está intimamente relacionada com a evolução nos métodos de síntese química.

Contudo, no caso das nanopartículas luminescentes, esses tamanhos (nanométricos) devem ser alcançados sem destruir as propriedades luminescentes delas, o que é um grande desafio, uma vez que a redução do tamanho a escala nano aumenta a relação da fração superfície/volume e ao aumentar a área superficial também é aumentada a probabilidade de ocorrer processo de supressão da luminescência por aumento de decaimentos não radiativos, pelo chamado quenching (supressão) de superfície (provocados por defeitos de rede, contato direto da superfície da nanopartículas com solventes ou ligantes). Neste sentido a engenharia de nanomateriais tem desempenhado um papel crucial, desde o ponto vista de tornar as nanopartículas mais biocompatíveis (revestindo-as com polímeros, por exemplo polietileno glicol) até propor estratégia para reduzir os efeitos do quenching de superfície, sendo a mais utilizada a construção de nanoestruturas do tipo núcleo@casca. Como será descrito na próxima seção.

1.2 Nanopartículas núcleo@casca

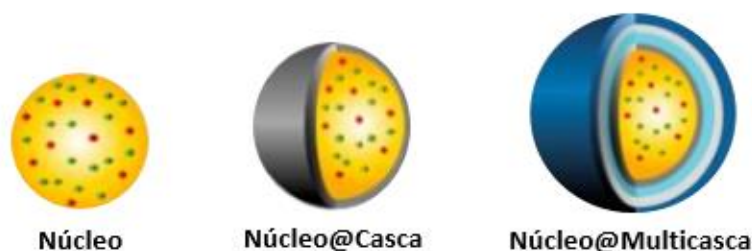
Em relação as nanopartículas convencionais, as nucleo@casca apresentam uma série de vantagens visto que a composição do núcleo e da casca podem variar para fornecer uma ampla gama de propriedades, tais como mecânicas e superficiais. Neste sentido, o núcleo pode apresentar propriedades de fluorescência ou magnéticas, servir como reservatório de drogas ou ainda ser oca. A casca por sua vez, pode apresentar propriedades funcionais para estabilização da partícula e, principalmente, propriedades ópticas.

O método de construção de uma nanopartícula do tipo nucleo@casca consiste em recobrir o núcleo com uma “capa ou camada” externa com o mesmo tipo de material do núcleo ou diferente, a fim de melhorar as propriedades ópticas de emissão quando pensamos em NPs luminescentes. Vale a pena ressaltar que a engenharia núcleo@casca tem causado grande impacto na concepção e design de nanopartículas dopadas e co-dopadas com íons lantanídeos, tendo aplicação multifuncionais, quer seja atuado como nanotermômetros em experimentos in vitro e vivo, ou ainda, sendo utilizados em terapias fototérmicas, devido a geração de calor adequada na região tumoral tratada e mantendo o controle da temperatura em tempo real intratumoral. Na nanomedicina sua aplicação pode

ir além, sendo ainda empregada como agente de contraste em sistemas biológicos para fins de diagnóstico. Entretanto, há uma necessidade de experimentos mais elaborados para testar a biotoxicidade das nanopartículas dopadas com íons lantanídeos, pois essas, quando trabalhadas pela nanomedicina, são injetadas dentro do sistema biológico, e este tema ainda é algo inconcluso na literatura.

A Figura 1.1, logo abaixo, ilustra tipos de morfologias de NPs, as quais discutimos anteriormente no texto, elas podem ser do tipo: núcleo, núcleo@casa ou núcleo@multicasca. Além disso, essas estruturas podem ser dopadas com íons Ln^{3+} em qualquer de suas camadas incluindo o núcleo, deste modo, as NPs tendem a adquirir propriedades luminescentes potencializadas possibilitando as aplicações já mencionadas em outros parágrafos.

Figura 1.1 - Representação qualitativas das NPs com morfologia tipo: núcleo, núcleo@casa e núcleo@multicasca.



Fonte: Adaptado de PROROK, K., et al., 2014.

1.3 Nanopartículas dopadas com íons lantanídeos

1.3.1 Íons lantanídeos

Os metais Terras Raras (TR) abrangem a família dos Lantanídios (Ln), a qual contém 15 elementos que variam do número atômico (Z) 57 (Lantânio) ao 71 (Lutécio), além de incluir o Escândio (Sc, Z = 21) e o Ítrio (Y, Z = 39), que pertencem aos TR por apresentarem propriedades químicas semelhantes aos Ln (Figura 1.2). Dentro da tabela periódica, os elementos que compõem a família dos Lantanídeos (Ln), os quais são denominados metais de transição, estão localizados entre o Bário (Ba, Z = 56) e o Háfnio (Hf, Z = 72), sendo eles: o Lantânio (La, Z = 57), o Cério (Ce, Z = 58), o Praseodímio

(Pr, $Z = 59$), o Neodímio (Nd, $Z = 60$), o Promécio (Pm, $Z = 61$), o Samário (Sm, $Z = 62$), o Európio (Eu, $Z = 63$), o Gadolínio (Gd, $Z = 64$), o Térbio (Tb, $Z = 65$), o Disprósio (Dy, $Z = 66$), o Hólmio (Ho, $Z = 67$), o Érbio (Er, $Z = 68$), o Túlio (Tm, $Z = 69$), o Itérbio (Yb, $Z = 70$), o Lutécio (Lu, $Z = 71$). Quanto a distribuição eletrônica desses elementos, a camada mais externa é a $6s^2$, enquanto que a mais energética, com exceção do Lantânio, Cério, Gadolínio e Lutécio, que apresentam como subnível mais energético a camada $5d^1$, todos os outros elementos apresentam a subcamada $4f^n$ como sendo a mais energética, nesse caso n é o número de elétrons nesse subnível, podendo variar de 0 a 14 elétrons a depender do íon Ln.

Figura 1.2 - Representação da Tabela Periódica, com destaque para os elementos que compõem os metais de transição pertencentes à família das terras raras.

Diagrama da Tabela Periódica com destaque para os metais de transição e as terras raras. O diagrama mostra a estrutura da tabela com células coloridas (verde, amarelo, cinza). Um retângulo vermelho envolve os elementos Sc, Y e a série de Lantanídeos (La a Lu). Uma seta aponta de um retângulo vermelho na coluna 3 para a série de Lantanídeos. Uma seta amarela aponta de uma caixa amarela na base da tabela para a série de Lantanídeos.

Fonte: Autor, 2021.

Existem diversos tipos de nanoestruturas que podem ser utilizadas pela Nanomedicina em aplicações terapêuticas bem como em diagnósticos, esses nanomateriais podem ser: pontos quânticos (QDs), nanotubos de carbono (CNT), NPs de ouro, NPs de sílica, entre outras. Contudo, as nanopartículas dopadas com íons lantanídeos trivalente (Ln^{3+}) emergem como importante candidato a essas aplicações devidas as suas propriedades ópticas singulares. Tais vantagens incluem método de sínteses simplificado e eficaz, tempo de vida longo (da ordem de milissegundos), linhas de emissão estreitas, alta resistência à fotodegradação (podendo passar por inúmeros fotociclos) e a possibilidade de sintonizar o comprimento de onda de emissão e absorção

variando os tipos de íons dopantes dentro da matriz. Essa possibilidade tem sido ainda mais ampliada por meio do uso da engenharia núcleo@casca.

1.3.2 Propriedades ópticas das nanopartículas dopados e co-dopadas com íons lantanídeos

As propriedades ópticas dos íons lantanídeos são atribuídas a configuração eletrônica dos elementos da camada 4f. Os elétrons desta camada 4f são blindados pelos suborbitais externos completos 5s e 5p. Em decorrência desse efeito de blindagem eletrostática, os níveis de energia da camada 4f sofrem pouca influência do meio exterior, ou seja, a posição das bandas de emissão e absorção, praticamente não sofre variações (apenas de poucos nanômetros) com relação ao ambiente cristalino em que os íons são encontrados. Esse isolamento devido à blindagem dá origem a linhas espectrais emissão bastante estreitas em cristais dopados com íons terras-raras que vão desde ultravioleta para visível até o infravermelho. Essas emissões podem ser conseguidas quando os nanomateriais são excitados por uma fonte de radiação (via excitação por multifótons ou por apenas um fóton).

De acordo com o mecanismo óptico de emissão, a luminescência de nanomateriais dopados com íons lantanídeos podem ser divididas em duas categorias: luminescência gerada por conversão ascendente de energia e (CAE) e conversão descendente de energia (CDE). A luminescência via CAE é um processo não linear, anti-Stokes, no qual dois ou mais fótons de excitação de menor energia são convertidos em fótons de maiores energia. Um exemplo, é caso de nanopartículas duplamente dopadas (ou triplamente), formando um sistema sensibilizadores e ativadores, como, por exemplo, íons de Yb^{3+} e Er^{3+} . Neste caso os íons de Yb^{3+} atua como sensibilizadores absorvendo a energia irradiada em 980 nm, por meio de sua única transição eletrônica $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ e partir desta transferir a energia de excitação absorvida para os íons ativadores, por exemplo o Er^{3+} , via processos de transferências de energia assistida por multifótons, que por sua vez é excitado e decai emitindo no visível em torno de 545 nm.

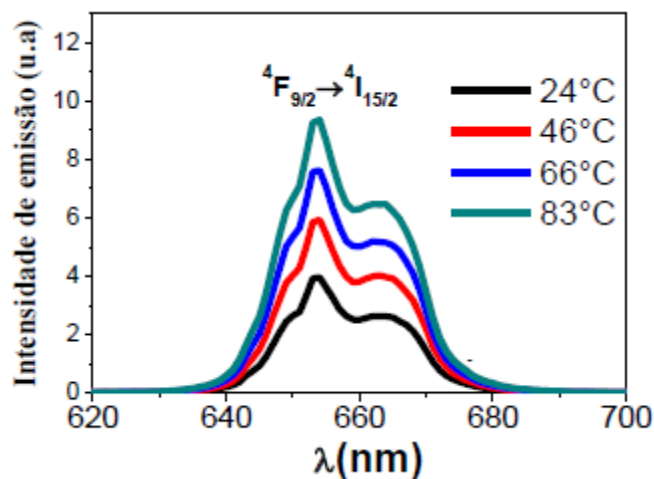
No caso do processo CDE, ele obedece a lei de Stokes, isto é, os fótons emitidos por esses nanomateriais possuem energia menores que os fótons de excitação. Por exemplo, em nanopartículas dopadas apenas com íons de Nd^{3+} , quando excitadas por laser em 800 nm, os íons absorvem energia irradiado e são excitados para o estado excitado, e

a partir do nível metaestável $^4F_{3/2}$ emitem fotoluminescência em bandas diferentes centradas em 900nm, 1050 nm e 1330 nm.

1.4 Nanotermometria luminescente

A nanotermometria luminescente se baseia em análises das mudanças das propriedades ópticas das NPs- Ln^{3+} luminescentes, na qual a temperatura é determinada por meio dos parâmetros espectroscópicos (intensidade, forma da banda, posição espectral, polarização, tempo de vida e largura da banda). Sendo esta técnica muito promissora em medidas de sensoriamento térmico em nanoescala (XIMENDES, E. C., et al., 2016). A Figura 1.3 apresenta como um desses parâmetros do espectro de luminescência, no caso a intensidade, é afetada quando a temperatura local varia.

Figura 1.3 - Representação dos espectros de fluorescência na região de 620 a 700 nm obtidos para alguns valores de temperaturas para a amostra $\text{CaF}_2:10\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$, sob excitação laser em 1064 nm.



Fonte: Adaptado de SILVA, J. F., 2019.

A comparação de desempenho entre vários sistemas termométricos é realizada por meio do valor da sensibilidade térmica relativa uma vez que, dada a multiplicidade de sistemas, cada um deles utiliza parâmetros termométricos distintos para medir a variação de temperatura (intensidade, razão de intensidade, comprimento de onda e tempo de vida). A sensibilidade relativa da temperatura (S_r) é definida como:

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \quad (1)$$

onde delta é o parâmetro da emissão sensível a temperatura.

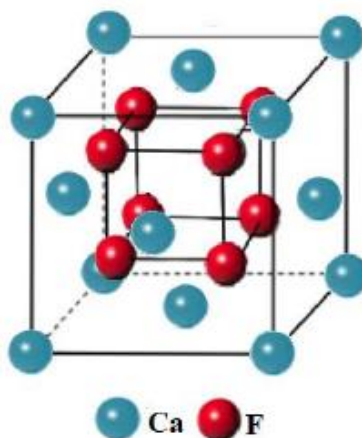
Sistemas que apresentam notáveis mudanças nas propriedades de luminescência quando submetidos a pequenas variações na temperatura são classificados como excelentes sensores térmicos (ROCHA, U., et al., 2013), pois são dotados de grande sensibilidade térmica, contudo, a sensibilidade térmica varia entre sistemas diferentes. Logo, a magnitude desses efeitos terá maior relevância quanto maior for a variação espectral induzida pela temperatura (SALES, T. O., 2019).

1.5 Nanopartículas de CaF₂ co-dopada com íons lantanídeos Yb³⁺/Er³⁺ e Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺

O fluoreto de cálcio (CaF₂) é um representante dos fluoretos alcalinos terrosos, ele apresenta transparência em uma ampla faixa espectral do ultravioleta até o infravermelho e baixa energia de fônon, o que reduz a ocorrência de relaxações não-radiativas, esses decaimentos envolvem processos de relaxação assistida por multifônons, no qual um íon que ocupa um estado excitado pode sofrer um decaimento para o próximo nível (inferior) devido à perda de fônons gerados pela vibração da rede cristalina (CHEN, G., et al., 2013). Além disso, a sua baixa toxicidade os torna propícios para estudos e aplicações em nanomedicina (Li, Z., et al., 2016).

A matriz hospedeira de CaF₂ possui ainda uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (Figura 1.4), com grupo espacial Fm3m e um parâmetro de rede de $a = 5,4355 \text{ \AA}$, na qual os vértices são ocupados pelos íons Ca²⁺, enquanto os íons de F⁻ estão no centro do octante. O raio iônico do íon de cálcio é bem próximo aos dos íons dopantes de TRs, o que reduz a formação de defeitos no cristal e estresse na rede.

Figura 1.4 - Estrutura cristalina de CaF_2 com fase cúbica.



Fonte: Adaptada de PETER, A., 2016

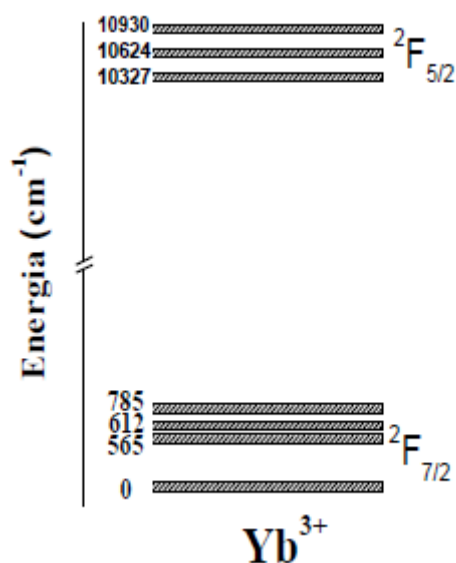
Em geral, a matriz hospedeira, assim como os íons Ln^{3+} (sensibilizado e ativador) devem obedecer a determinados critérios para que se obtenha eficiência nas emissões luminescentes, por exemplo, a matriz deve possuir baixa energia de fônon para que uma emissão máxima aconteça. Desta forma, os fluoretos são bastante utilizados como NPs, principalmente, por possuir baixa energia de fônons ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$), além de serem quimicamente estáveis (FEDOROV, P.P., et al., 2012). Os íons comumente utilizados nas NPs- Ln^{3+} são os de Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} , por vezes, juntamente com o íon de Yb^{3+} . A importância desses íons se deve, em grande parte, as emissões apresentadas em regiões de grande interesse científico, como na biomedicina (ZHI, G., et al., 2011).

1.5.1 Íon Yb^{3+}

O elemento Itérbio (Yb) é um metal de transição e está incluído na família dos lantanídeos, apresentado número atômico 70, com configuração eletrônica $\{\text{Xe}\}6s^24f^{14}$. Na sua forma trivalente (Yb^{3+}), composição geralmente encontrada na natureza, comporta 13 elétrons na subcamada 4f. O íon Yb^{3+} apresenta a mais simples das estruturas eletrônicas, em relação aos outros Ln, possuindo apenas dois níveis com desdobramentos (SILVA, J. F., 2019). Consistindo de um estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ que corresponde aproximadamente a energia de $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ (980nm), desdobra-se em três subníveis Stark, além do nível fundamental, $^2\text{F}_{7/2}$, que se desdobra em quatro subníveis. A banda de absorção deste íon está localizada em torno da região de 980 nm (FIGUEIREDO, M. S.,

2013). Desta forma, este íon não apresenta absorção de estado excitado, o que, dentre outras coisas, o torna ideal como sensibilizador em sistemas que o usam como doador de energia para algum outro íon (LIU, Q. et al., 2017; CALDERÓN-VILLAJOS, R., et al., 2012). A Figura 1.5 mostra o diagrama de níveis de energia simplificado do íon Yb^{3+} .

Figura 1.5 - Diagrama de níveis de energia simplificado do íon Yb^{3+} .

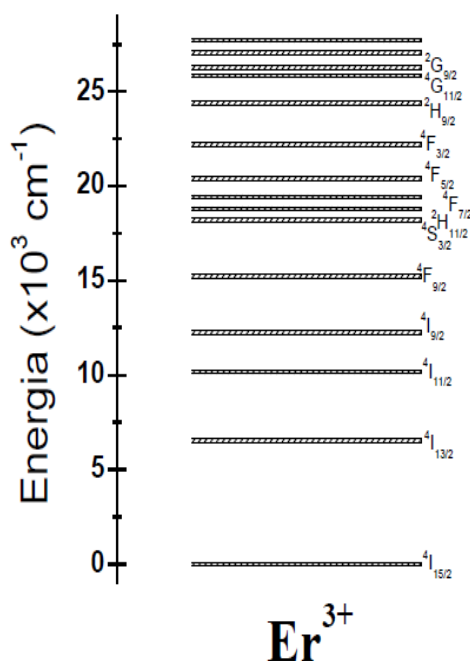


Fonte: Retirado de SILVA, J. F., 2019.

1.5.2 Íon Er^{3+}

O elemento Érbio pertencente à família dos Ln tem número atômico 68, sua configuração eletrônica no estado trivalente é $\{\text{Xe}\}4f^{11}$, contando com uma vasta disponibilidade de níveis eletrônicos. Os principais níveis de energia são os $^4I_{13/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, que ao realizar uma transição para o estado fundamental emitem em 1550, 665, 550 e 532 nm, respectivamente (FENG, R. Y., et al., 1994). Dentre todos os íons terras raras, o íon de Érbio é o que apresenta melhor eficiência de emissão por Conversão Ascendente de Energia (CAE), que se caracteriza pela emissão de fótons com energia superior à de excitação. Na Figura 1.6 é apresentado os níveis de energia do íon trivalente Er^{3+} .

Figura 1.6 - Diagrama de níveis de energia simplificado do íon Er^{3+} .

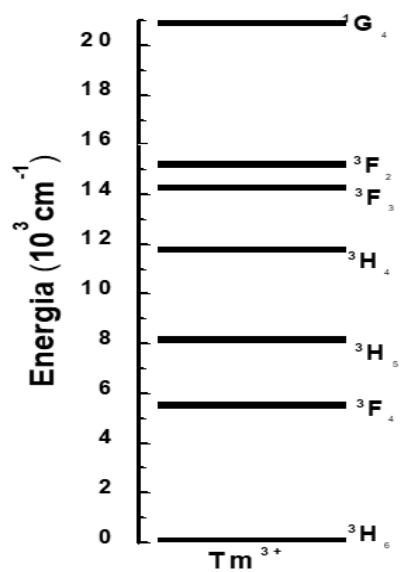


Fonte: Retirado de SILVA, J. F., 2019

1.5.3 Íon Tm^{3+}

O Túlio ($Z = 69$) é um elemento TR pertencente à família dos Ln, em sua configuração eletrônica neutra ele irá apresentar 13 elétrons na subcamada 4f, contudo, é geralmente encontrado na natureza no estado de oxidação $3+$, neste caso, apresentando 12 elétrons na subcamada 4f. Sua configuração eletrônica no estado trivalente é $\{\text{Xe}\}4f^{12}$. O íon de Túlio trivalente (Tm^{3+}) apresenta emissões importantes do visível ao infravermelho, destacando-se as transições $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ no infravermelho próximo (POMA, P., 2011). A seguir é mostrado o diagrama simplificado de níveis de energia do íon Tm^{3+} , Figura 1.7.

Figura 1.7 - Diagrama de níveis de energia simplificado do íon Tm^{3+} .



Fonte: Autor, 2021.

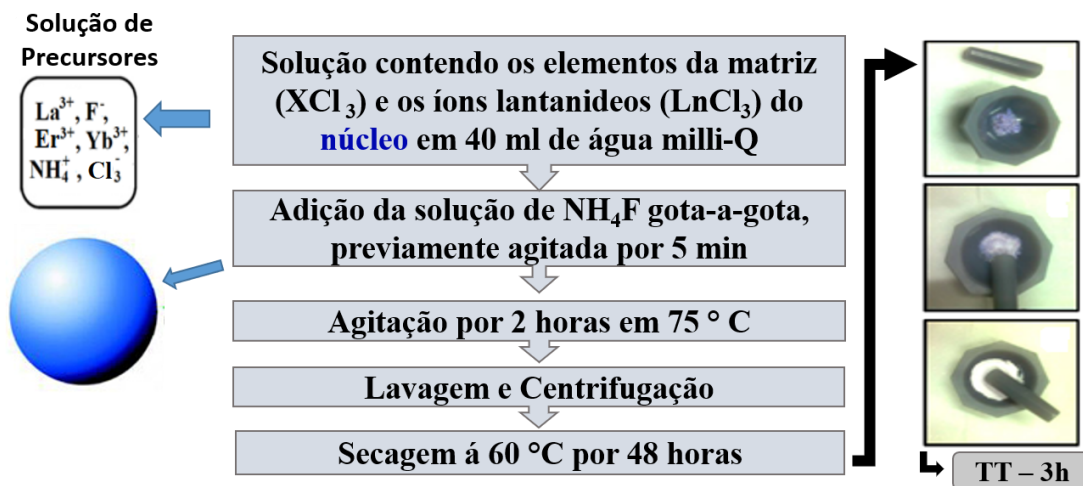
2 SÍNTESE DAS AMOSTRAS ESTUDAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 Síntese

O processo de preparação das amostras investigadas teve como ponto de partida a rota de síntese de co-precipitação reportada por Dang, van Veggel. Em todos os estudos realizados, ao longo dessa monografia, a matriz utilizada para dopagem com os íons lantanídeos foi a de fluoreto de cálcio – CaF_2 .

Na síntese das NPs tipo núcleo de CaF_2 co-dopadas com 10 mols% de Itérbio (Yb^{+3}) e x mol% ($x = 0,5, 1, 2, 4$ e 6) de Érbio (Er^{+3}) foi feita uma solução contendo 40 ml de água Milli-Q em um balão redondo de única boca de 100 ml, contendo, 0,895 mmol de CaCl_2 , 0,100 mmol de YbCl_3 e 0,005 mmol de ErCl_3 (proporção relativa a amostra de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}/0,5\text{Er}$) foi mantido sob aquecimento a $\sim 75^\circ\text{C}$. Posteriormente, 2 mmol de uma solução de NH_4F foi injetada na mistura gota a gota e esta foi mantida a $\sim 75^\circ\text{C}$ por 2 h sob vigorosa agitação. Depois da solução ter arrefecido à temperatura ambiente, formou-se um precipitado das NPs no fundo do balão. Esse precipitado foi coletado por centrifugação, com quatro lavagens com Milli-Q a 8 000 rpm por 8 min, 9 000 rpm por 9 min, 10 000 rpm por 10 min e a 12000 rpm por 15 min. O produto resultante foi seco a 60°C em atmosfera ambiente por 48 h e em seguida tratado termicamente a 500°C por 3 h. No caso das outras concentrações de Er, as NPs foram sintetizadas de forma análoga e sob os mesmos parâmetros, exceto pelo uso do outro solvente. Esse procedimento está descrito no esquema abaixo:

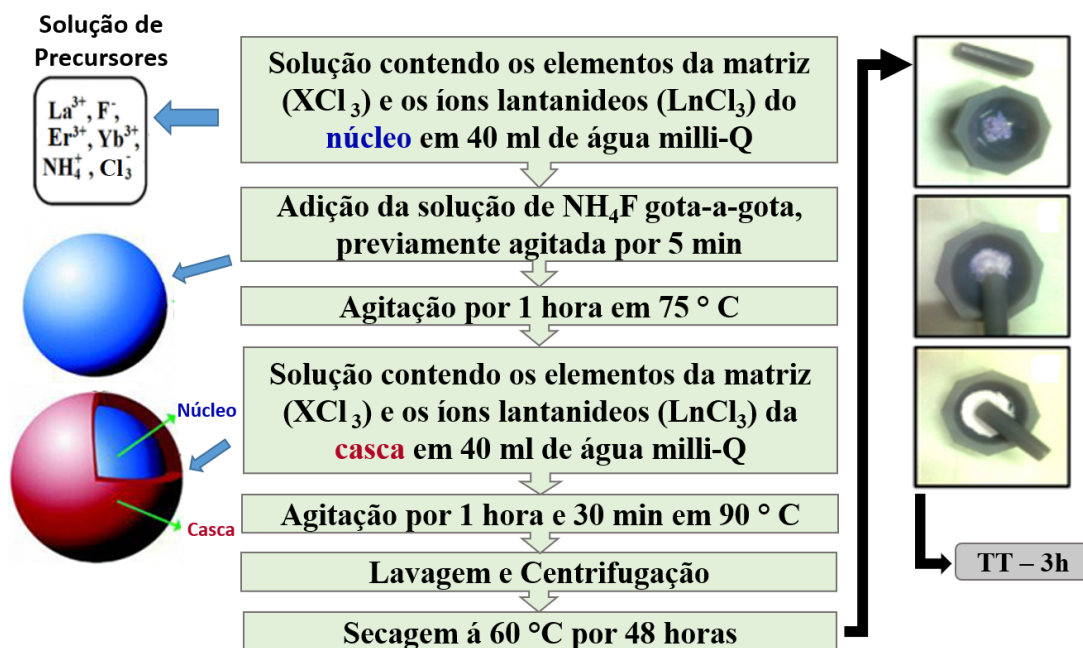
Figura 2.1 - Descrição esquemática do procedimento de síntese utilizado na preparação das amostras apenas núcleo investigas nesse trabalho.



Fonte: Adaptado de SALES, T. O., 2019.

No caso das amostras com estrutura núcleo@casca de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}@\text{CaF}_2:1\text{Er}^{3+}$ uma solução contendo 40 ml de água Milli-Q em um balão redondo de única boca de 100 ml, contendo, 0,9 mmol de CaCl_2 , 0,1 mmol de YbCl_3 foi mantido sob aquecimento a $\sim 75^\circ\text{C}$. Posteriormente, 4 mmol de uma solução de NH_4F foi injetada na mistura gota a gota (nesse passo foi inserida a quantidade de NH_4F relativa a formação do núcleo (2 mmol) e da casca (2 mmol) das amostra) e esta foi mantida a $\sim 75^\circ\text{C}$ por 1 h sob vigorosa agitação, nesse processo tem-se a formação das nanopartículas do núcleo. Em seguida, uma segunda solução contendo 0,99 mmol de CaCl_2 e 0,1 mmol de YbCl_3 e 0,01 mmol de ErCl_3 foi inserida na solução inicial gota a gota e mantida a $\sim 75^\circ\text{C}$ por 1 h e 30 min sob vigorosa agitação para a formação da casca. Depois da solução ter arrefecido à temperatura ambiente, formou-se um precipitado das NPs no fundo do balão. Esse precipitado foi coletado por centrifugação, com quatro lavagens com Milli-Q a 8 000 rpm por 8 min, 9 000 rpm por 9 min, 10 000 rpm por 10 min e a 12000 rpm por 15 min. O produto resultante foi seco a 60°C em atmosfera ambiente por 48 h e em seguida tratado termicamente a 500°C por 3h. No caso da síntese das outras amostras com estrutura núcleo@casca, as NPs foram sintetizadas de forma análoga e sob os mesmos parâmetros, exceto pelo uso do outro solvente. Esse procedimento está descrito no esquema abaixo:

Figura 2.2 - Descrição esquemática do procedimento de síntese utilizado na preparação das amostras núcleo@casca investigas nesse trabalho.



Fonte: Adaptado de SALES, T. O., 2019.

2.2 Caracterização óptica das nanopartículas: espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de luminescência apresentados neste trabalho foram obtidos utilizando-se um Fluorímetro NanoLog da marca Horiba (Figura 2.3), o qual dispõe de três detectores: a fotomultiplicadora R928P, que opera na faixa de comprimentos de onda de 185 a 850 nm; a fotomultiplicadora refrigerado por nitrogênio líquido (NL) R5509-73 operando de 300 a 1700 nm; e o detector de InGaAs, refrigerado por NL operando de 1200 a 2500 nm. Dispõe também de três grades, de 200 a 700 nm, 500 a 1700 nm e 750 a 2400 nm. O Fluorímetro está alocado no Instituto de Física (IF) da Universidade Federal da Alagoas (UFAL) no laboratório de Nano-Fotônica e Imagens (LNFIm). O Fluorímetro pode ser utilizado a partir de uma fonte de excitação externa. Neste trabalho foi utilizado um laser da empresa Lumics operando em 976, 980 e 1064 nm com potência controlada. Além disso, foi utilizado o equipamento TC200 da Thorlabs, para variar e fornecer a temperatura das amostras de nanopartículas.

Figura 2.3 - Fluorímetro NanoLog da marca Horiba.



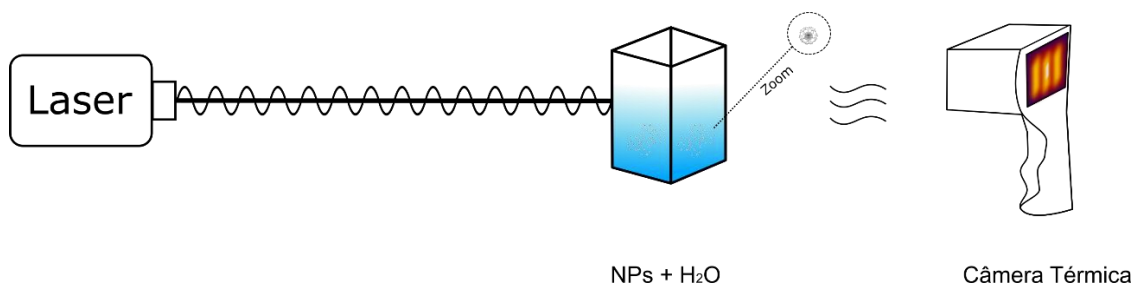
Fonte: Adaptado de OPERATION MANUAL, 2012.

2.3 Termografia no infravermelho

As variações de temperatura das suspensões coloidais foram avaliada usando uma câmera termográfica de infravermelho da FLIR, modelo E40. Esta câmera térmica apresenta faixa de temperatura que varia de -20 a 650°C , possuindo uma sensibilidade térmica $<0,07^{\circ}$ em 30°C , com detector de 160×120 pixels, frame rate de 60 Hz e faixa espectral de 7.5 a $13 \mu\text{m}$.

As suspensões coloidais introduzidas em cubetas foram excitadas com laser da empresa Lumics acoplado a um cabo de fibra óptica. O comprimento de onda de excitação foi de $\sim 808 \text{ nm}$ e o feixe estava colimado, ou seja, não usamos lente ou elementos ópticos para focalizá-lo. Abaixo, Figura 2.4, temos a esquematização do experimento mencionado.

Figura 2.4: Ilustração do aparato de detecção de temperatura em suspensões coloidais.



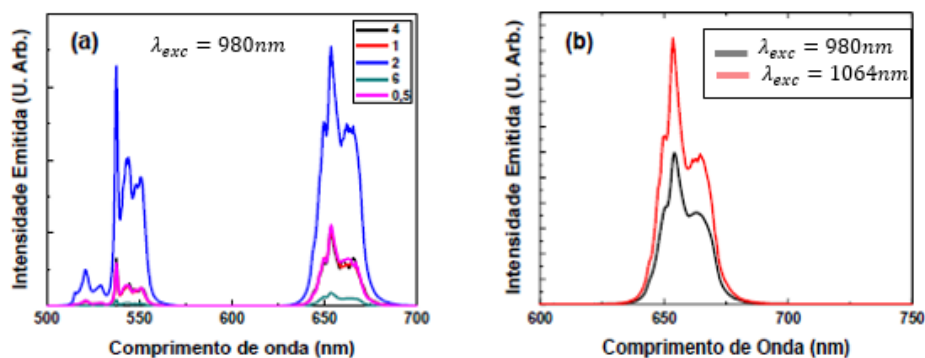
Fonte: Autor, 2021.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Nanopartículas de fluoreto de Cálcio (CaF_2) co-dopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ como sensor de temperatura

Após a síntese foram realizadas medidas de espectroscopia óptica de luminescência utilizando o Fluorímetro NanoLog da Horiba. Os nanocristais de CaF_2 dopados com uma concentração fixa de 10% mol de Yb^{3+} e $x\text{Er}^{3+}$ (onde $x = 0,5, 1, 2, 4$ e 6 mol%) foram submetidos à excitação a partir de um laser de ~ 980 nm e ~ 1064 nm. Na Figura 3.1(a) são mostrados os espectros de emissão das amostras de CaF_2 , observa-se três bandas de emissão, as mais significativas em torno de 540 nm e 655 nm, excitadas opticamente com laser em ~ 980 nm. Essas emissões são atribuídas as transições $^2\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm) no Er^{3+} . Podemos perceber claramente que a amostra dopada com 2 mol% de Er^{3+} é a mais eficiente na emissão de luminescência. No entanto, para medidas biológicas o uso da excitação em 980 nm não é recomendado, pois está situado no pico de absorção da água e, conseqüente, provocar superaquecimento local e danos colaterais indesejados. Como uma alternativa para sobrepor esse problema, realizamos medidas de emissão usando a fonte de excitação em 1064 nm, situada numa região de pouca absorção da água. A Figura 3.1(b) compara os espectros de emissão das NPs de $\text{CaF}_2: 10\text{Yb}^{3+}/x\text{Er}^{3+}$ dopadas com 2 mol% de Er^{3+} excitadas com 980 e 1064 nm. Observamos claramente, que o processo de emissão por conversão ascendente de energia é muito mais eficiente quando usamos a excitação em 1064 nm. Isto ocorre devido a mudanças na dinâmica de transferência de energia entre os íons dentro da matriz hospedeira.

Figura 3.1 - Espectro de emissão (a) das NPs de $\text{CaF}_2: 10\text{Yb}^{3+}/x\text{Er}^{3+}$ obtidos após excitação óptica em 980 nm e Espectro de emissão (b) da NPs de $\text{CaF}_2: 10\text{Yb}^{3+}/2\text{Er}^{3+}$ obtidos após excitação óptica em 980 e 1064 nm.



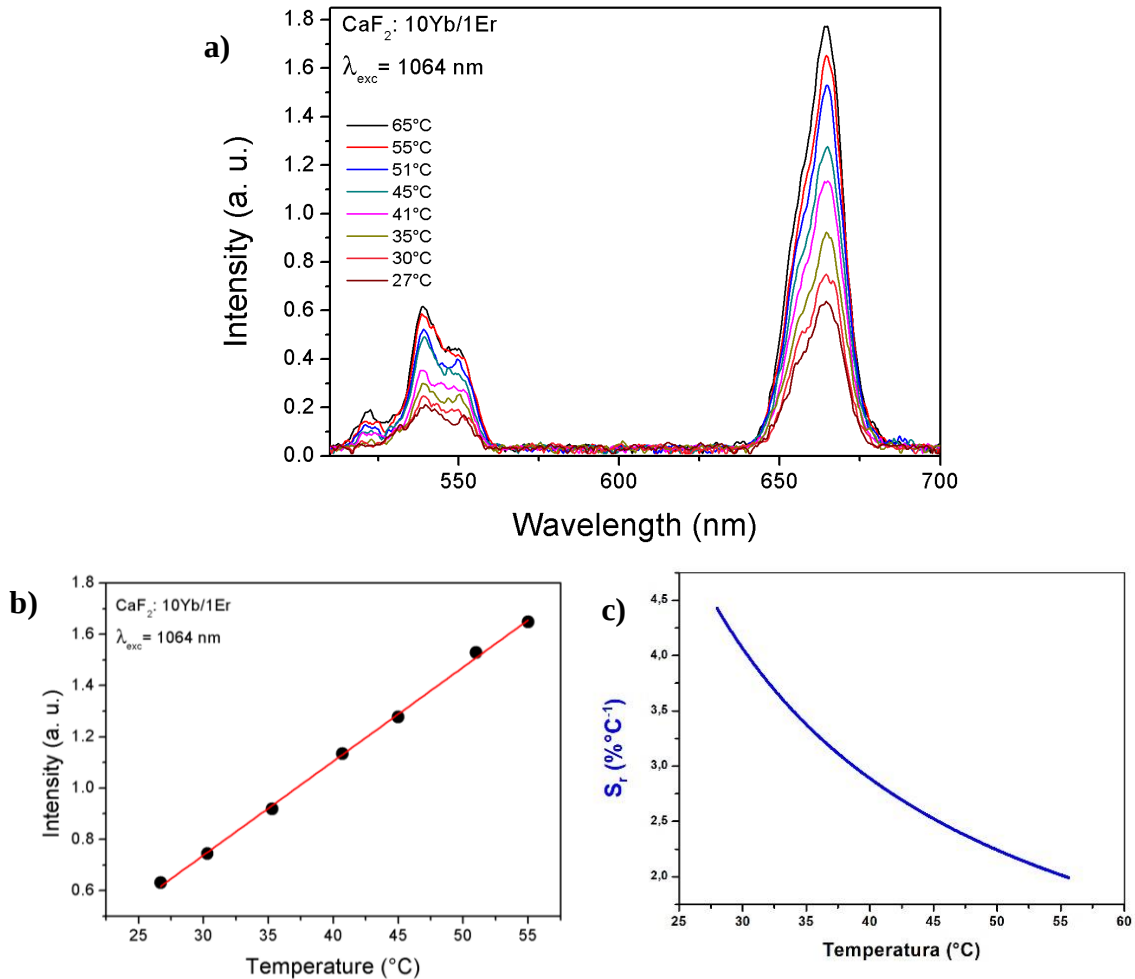
Fonte: Autor, 2021.

Nas Figuras 3.2, 3.3 e 3.4 observamos espectros de emissão das amostras $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$, $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}@10\text{Yb}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}@1\text{Er}^{3+}$, respectivamente, provenientes do mecanismo de transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e Er^{3+} . Os gráficos apresentam duas bandas de emissões expressivas em 540 nm e 663 nm, esta última sendo mais intensa. Ao excitar o sistema de NPs pela radiação laser em ~ 1064 nm o íon de Yb^{3+} absorve um fóton, sai do estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ e passa a ocupar o estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$. Em seguida, uma primeira transferência de energia permite que o íon de Er^{3+} seja promovido a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para o estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$, uma segunda transferência de energia proveniente do mesmo ou de outro íon de Yb^{3+} excitado permite que o íon de Er^{3+} seja levado do estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ para o estado excitado de mais alta energia $^4\text{F}_{7/2}$, com isso o íon Er^{3+} pode relaxar não radiativamente por decaimentos por multifônons e popular os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, neste caso, a transição do nível $^4\text{S}_{3/2}$ para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ gera a emissão no verde (540 nm). Além disso, decaimentos por multifônons a partir desses níveis podem ainda popular o nível $^4\text{F}_{9/2}$ levando a emissão no vermelho (663 nm) por meio da transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

Aprofundando o estudo da dependência térmica da luminescência, tomamos o espectro de emissão para diferentes temperaturas no intervalo de 27,0 a 65,0 °C, para a NP $\text{CaF}_2:10\text{Yb}/1\text{Er}$ (Figura 3.2(a)); de 30 a 70 °C, para a NP $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}@10\text{Yb}^{3+}$ (Figura 3.3(a)) e de 27,4 a 70 °C, para a NP $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}@1\text{Er}^{3+}$ (Figura 3.4(a)), observamos nas respectivas figuras um aumento na intensidade devido a elevação da temperatura das NPs, esse aumento deve-se a variação de potência do laser, que aquece gradativamente as amostras de forma controlada. Para verificar a temperatura das amostras utilizamos a câmera térmica da FLIR, modelo E40. As intensidades das emissões foram detectadas a partir do fluorímetro Nanolog localizado no laboratório de Nano-Fotônica e Imagens (LNFIm) do IF da Universidade Federal da Alagoas (UFAL).

A partir dos dados de intensidade da amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$, foi possível calcular a razão entre os picos de intensidade das bandas centradas em 540 nm e 663 nm ($\Delta_{540\text{nm}/663\text{nm}}$) em função da temperatura, a curva de calibração obtida foi $R(T) \cong -0,172 + 3,17 \times 10^{-2}T$, como mostra a Figura 3.2(b). A sensibilidade térmica relativa, dada por $S_r = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \times 100\%$, é mostrada na Figura 3.2(c), apresentando um valor máximo de 4,4% °C⁻¹ em 27 °C decaindo até atingir um valor mínimo de 2% C⁻¹ em 55 °C.

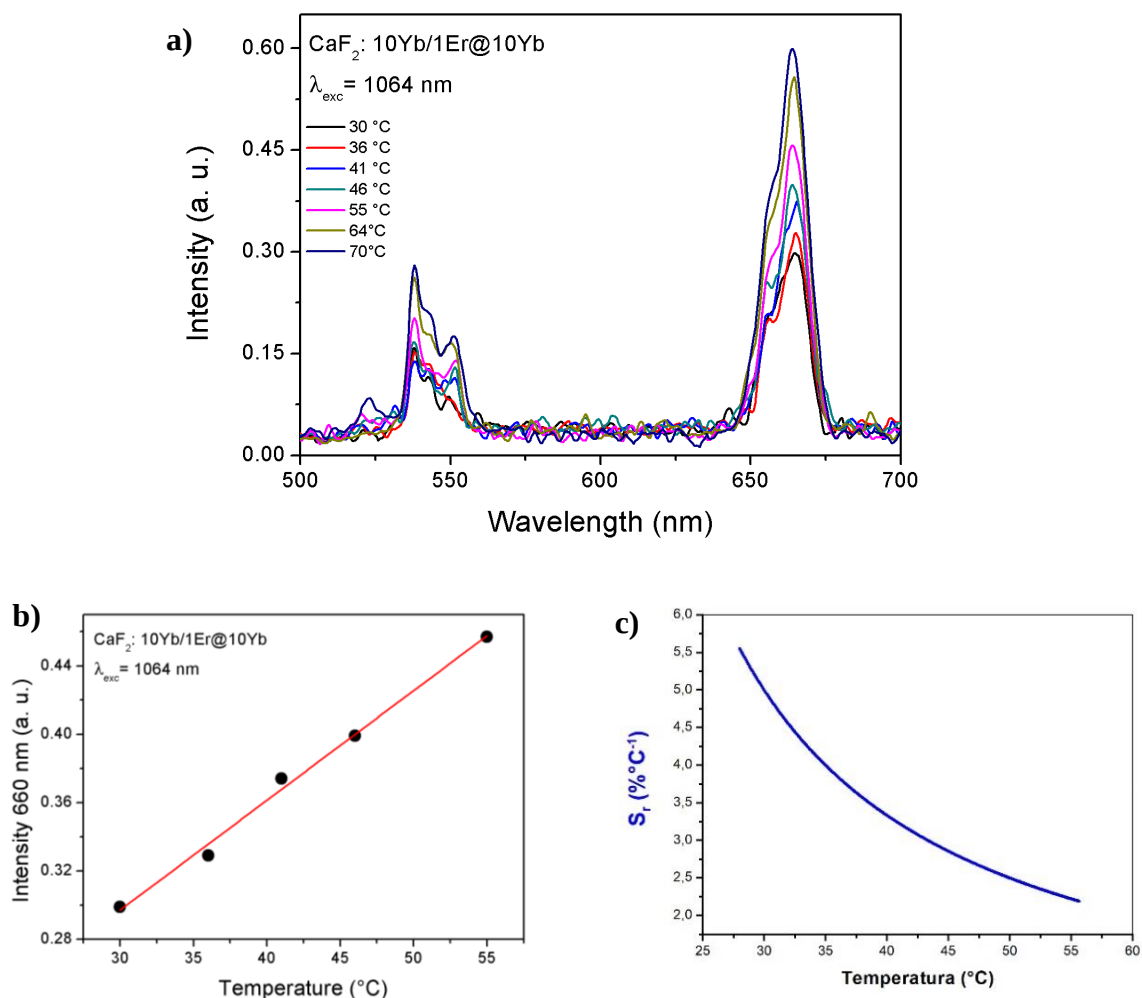
Figura 3.2 - Espectros de emissão (a) em função da temperatura para as NPs de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$. (b) Razão entre as intensidades das bandas centradas em 540 nm e 663 nm ($\Delta_{540\text{nm}/663\text{nm}}$) em função da temperatura. (c) Sensibilidade térmica relativa em função da temperatura da amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$.



Fonte: Autor, 2021.

A Figura 3.3(b), apresenta o fit linear $R(T) \cong -0,367 + 3,68 \times 10^{-2}T$ dos pontos correspondentes à razão entre os picos de intensidade das bandas centradas em 540 nm e 663 nm ($\Delta_{540\text{nm}/663\text{nm}}$), para a amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}@10\text{Yb}^{3+}$, em função da temperatura. A sensibilidade térmica relativa, dada por $S_r = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \times 100\%$, é mostrada na Figura 3.3(c), apresentando um valor máximo de 5,5% °C⁻¹ em 28 °C (5% °C⁻¹ em 30 °C) decaindo até atingir um valor mínimo de 2,2% °C⁻¹ em 55 °C.

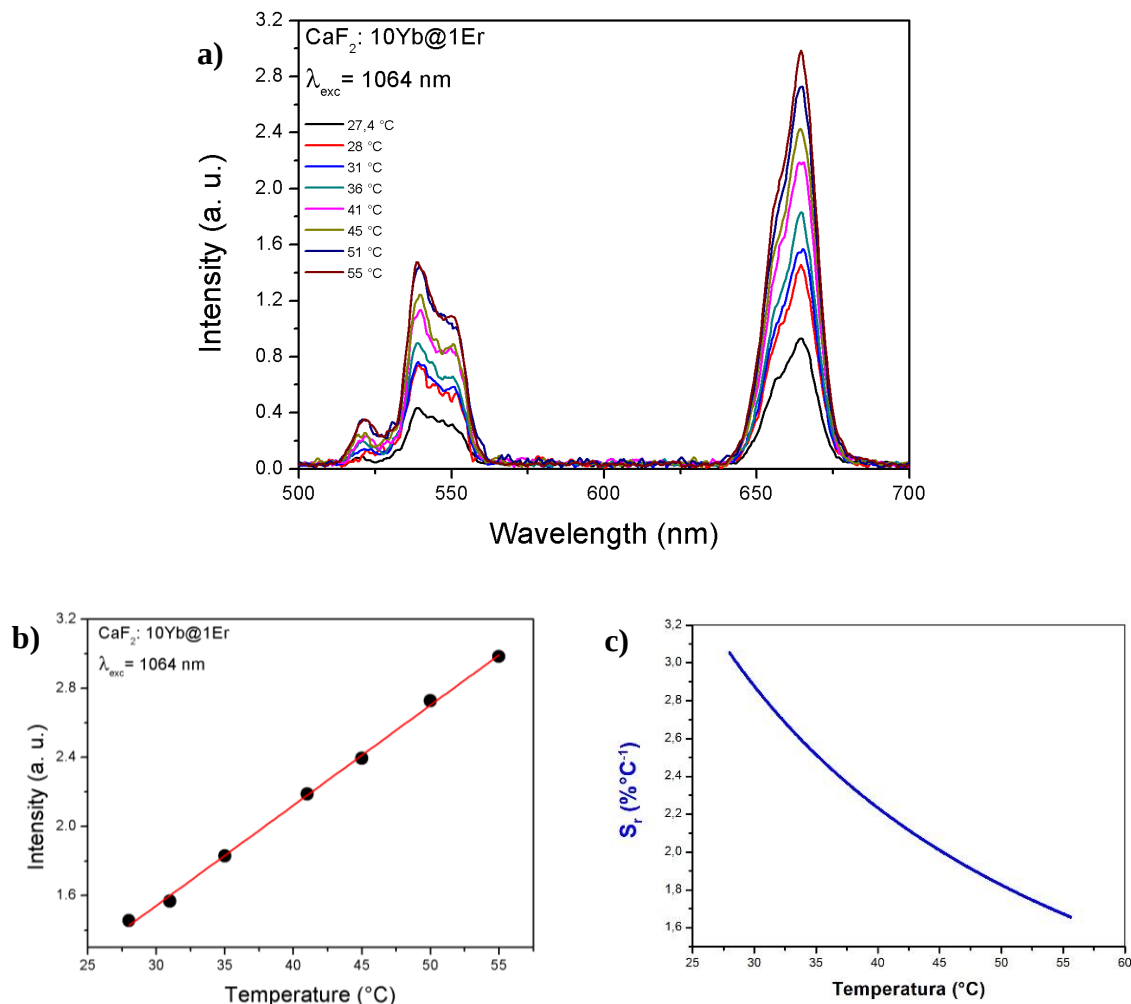
Figura 3.3 - Espectros de emissão (a) em função da temperatura para as NPs de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}@10\text{Yb}^{3+}$. (b) Razão entre os picos de intensidade das bandas centradas em 540 nm e 663 nm ($\Delta_{540\text{nm}/663\text{nm}}$) em função da temperatura. (c) Sensibilidade térmica relativa em função da temperatura da amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}@10\text{Yb}^{3+}$.



Fonte: Autor, 2021.

Por Consequinte, a Figura 3.4(b) apresenta o fit linear $R(T) \cong 0,074 + 1,56 \times 10^{-2}T$, o qual foi obtido a partir das razões entre os picos de intensidade das bandas centradas em 540 nm e 663 nm ($\Delta_{540\text{nm}/663\text{nm}}$), para a amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}@10\text{Yb}^{3+}$, em função da temperatura. A sensibilidade térmica relativa, dada por $S_r = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \times 100\%$, é mostrada na Figura 3.4(c), apresentando um valor máximo de 3% $^{\circ}\text{C}^{-1}$ em 27,4 $^{\circ}\text{C}$ decaindo até atingir um valor mínimo de 1,7% $^{\circ}\text{C}^{-1}$ em 55 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 3.4 - Espectros de emissão (a) em função da temperatura para as NPs de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}@1\text{Er}^{3+}$. (b) Razão entre os picos de intensidade das bandas centradas em 540 nm e 665 nm ($\Delta_{540\text{nm}/665\text{nm}}$) em função da temperatura. (c) Sensibilidade térmica relativa em função da temperatura da amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}@1\text{Er}^{3+}$.



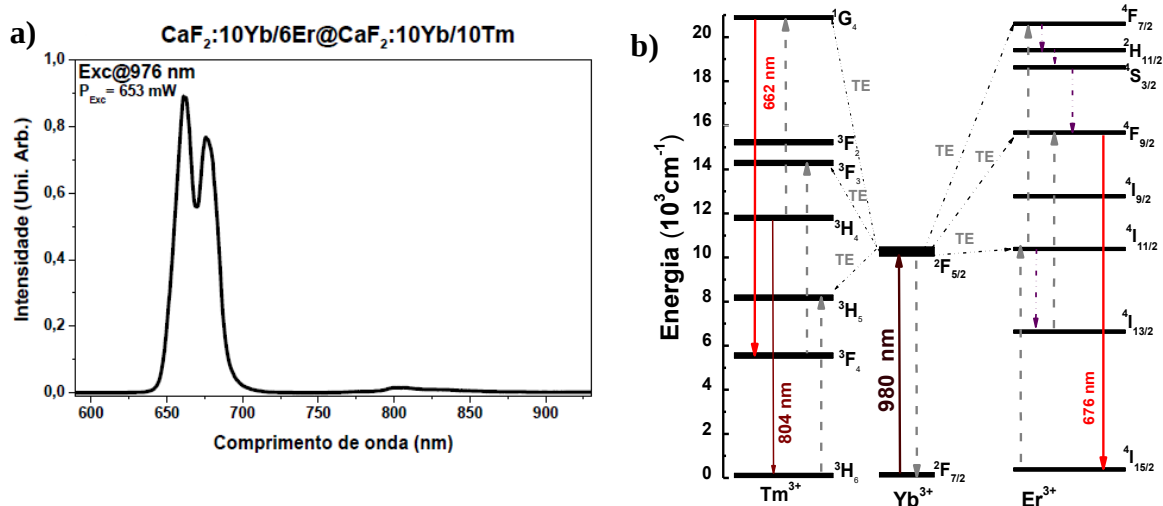
Fonte: Autor, 2021.

Na figura 3.5(a) são mostrados os espectros de emissão das amostras de $\text{CaF}_2:6\text{Er}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}@ \text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/10\text{Tm}^{3+}$ em que são observadas duas bandas de emissão em torno 662 nm e 676 nm, e uma banda menos intensa em torno de 804 nm, excitadas opticamente com o laser em ~ 976 nm. Essas emissões são atribuídas as transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (676 nm) provenientes do Er^{3+} , $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (662 nm) e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_8$ (804 nm) provenientes do Tm^{3+} . O espectro de emissão obtido é originado principalmente pelas transferências de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. A figura 3.5(b) apresenta o diagrama de níveis de energia simplificado para sistema co-dopado por Yb^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} .

Neste caso um fóton de excitação do laser é absorvido por um íon de Yb^{3+} , ou seja, a energia de excitação é inferior à da transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$. O íon de Yb^{3+} relaxa para seu estado fundamental transferindo energia não-radiativa via um processo não ressonante para o Tm^{3+} , o que faz com que este íon vá para o estado excitado $^3\text{H}_5$. O íon de túlio no nível $^3\text{H}_5$ relaxa não radiativamente para o estado metaestável $^3\text{F}_4$. Sequencialmente, uma segunda transferência não ressonante do $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ é realizada, sendo então o íon Tm^{3+} promovido do nível $^3\text{F}_4$ para os níveis $^3\text{F}_{2,3}$. Neste nível, o Tm^{3+} relaxa para o nível metaestável $^3\text{H}_4$, de onde ao decair para o estado fundamental emite em torno de 804 nm.

Já na situação de transferência do Yb^{3+} para o Er^{3+} , observamos que os íons de Yb^{3+} são promovidos ao nível $^2\text{F}_{5/2}$. Concomitantemente temos uma TE dos íons de Yb^{3+} para íons de Er^{3+} (aceitador) que estão inicialmente no estado fundamental, promovendo-os para o nível $^4\text{I}_{11/2}$, uma vez que os níveis $^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ e $^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+})$ são quase ressonantes. Do nível $^4\text{I}_{11/2}$ ocorre decaimento por multifônons para o estado $^4\text{I}_{13/2}$ e ao receber outra TE do Yb^{3+} é promovido para o estado excitado $^4\text{F}_{7/2}$, de onde ocorre decaimento por multifônons para o nível $^4\text{F}_{9/2}$, de onde é gerada a emissão radiativa em 676 nm.

Figura 3.5 - Espectro de emissão (a) da NP de $\text{CaF}_2:6\text{Er}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}@\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/10\text{Tm}^{3+}$ obtidos após excitação óptica em 976 nm. (b) Diagrama simplificado dos níveis de energia do sistema $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

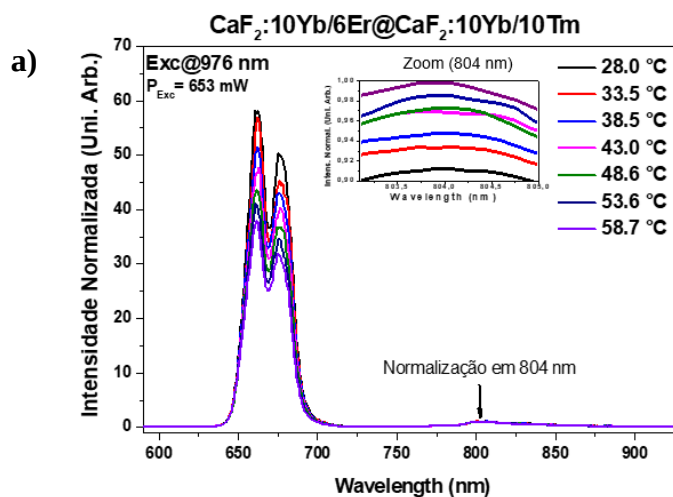


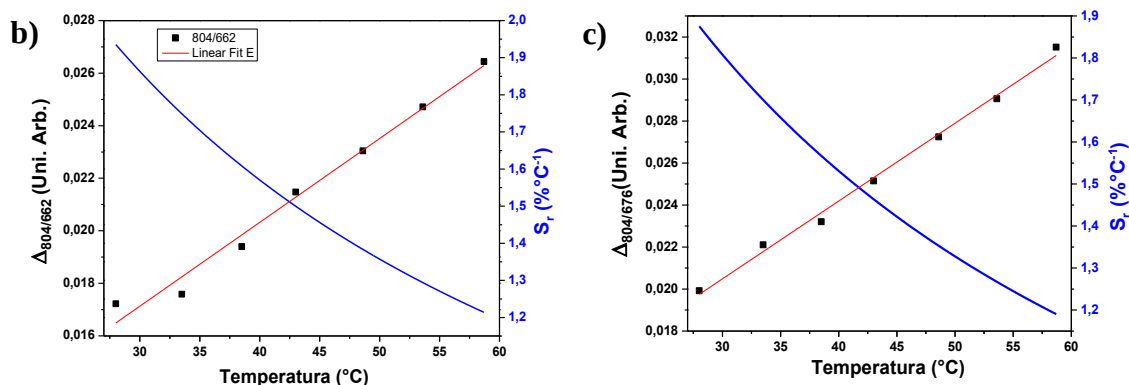
Fonte: Autor, 2021.

A fim de realizar o estudo da dependência térmica da luminescência da amostra $\text{CaF}_2:6\text{Er}/10\text{Yb}@\text{CaF}_2:10\text{Yb}/10\text{Tm}$, tomamos o espectro de emissão para diferentes

temperaturas no intervalo de 28,0 a 59,0 °C, como pode ser observado na Figura 3.6(a). No gráfico verifica-se uma redução das bandas de emissão em torno 662 nm e 676 nm, ao passo que a emissão em torno de 804 nm aumenta sua intensidade com o aumento da temperatura. Nas Figuras 3.6(b) e 3.6(c) é apresentado a curva de calibração, linha vermelha, calculada a partir das razões entre os picos de intensidade das bandas centradas em 804 nm e 662 nm ($\Delta_{804nm/662nm}$) e 804 nm e 676 nm ($\Delta_{804nm/676nm}$), respectivamente, em função da temperatura. Além disso, a sensibilidade térmica relativa calculada a partir do fit linear $R(T)_{804nm/662nm}$, Figura 3.6(b), apresenta um valor máximo de 1,9% C⁻¹ em 28 °C decaindo até atingir um valor mínimo de 1,2% C⁻¹ em 58,7 °C. Enquanto que na Figura 3.6(c) o cálculo da sensibilidade térmica a partir do fit linear $R(T)_{804nm/676nm}$ atinge um máximo de 1,8% C⁻¹ em 28 °C decaindo até um valor mínimo de 1,2% C⁻¹ em 58,7 °C.

Figura 3.6 - Espectro de emissão (a) em função da temperatura para a NP de CaF₂:6Er/10Yb@CaF₂:10Yb/10Tm. Razão entre as intensidades integradas (b) $\Delta_{804nm/662nm}$ e (c) $\Delta_{804nm/676nm}$, e representação da respectiva sensibilidade térmica relativa em função da temperatura da amostra, linha azul.



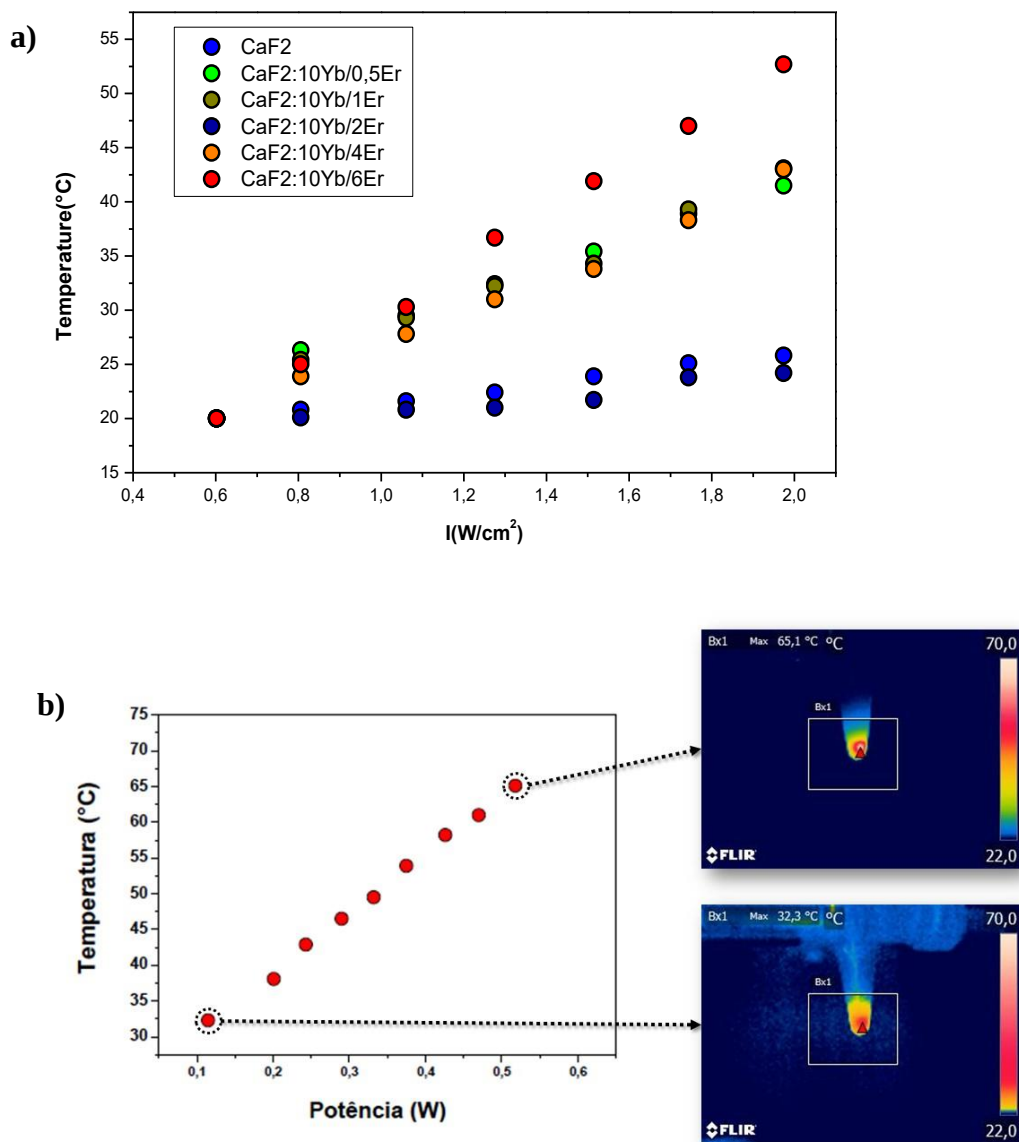


Fonte: Autor, 2021.

3.2 Nanopartículas de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{xEr}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:6\text{Er}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}@\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/10\text{Tm}^{3+}$ como nanoaquecedores ópticos

As Figuras 3.7(a) e 3.7(b) mostram, respectivamente, a geração de calor nas soluções coloidais de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{xEr}^{3+}$ (onde $x = 0,5, 1, 2, 4$ e 6 mol%) e $\text{CaF}_2:6\text{Er}/10\text{Yb}@\text{CaF}_2:10\text{Yb}/10\text{Tm}$ induzidas pela excitação em ~ 808 nm, a variação de temperatura foi avaliada usando uma câmera termográfica de infravermelho da FLIR, modelo E40. As suspensões coloidais de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{xEr}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:6\text{Er}/10\text{Yb}@\text{CaF}_2:10\text{Yb}/10\text{Tm}$ introduzidas em cubetas foram excitadas com laser acoplado a um cabo de fibra óptica. O comprimento de onda de excitação foi de ~ 808 nm e o feixe estava colimado, ou seja, não usamos lente ou elementos ópticos para focalizá-lo. Observamos, então, que a temperatura aumenta linearmente com o aumento da potência e também cresce com a concentração de Er^{3+} , apresentando um crescimento substancial para a maior concentração, aumento esse interessante para aplicações em terapia fototérmica em sistemas biológicos.

Figura 3.7 - Aumento da temperatura em sistemas coloidais de (a) $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{xEr}^{3+}$ e (b) $\text{CaF}_2:6\text{Er}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}@ \text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/10\text{Tm}^{3+}$, induzidos por laser de ~ 808 nm em função da potência.



Fonte: Autor, 2021.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As emissões das NPs de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$, $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}@10\text{Yb}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}@1\text{Er}^{3+}$ sob excitação em 1064 nm, apresentam picos de intensidade bem definidos em 540 nm e 663 nm, referente as transições $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ no Er^{3+} , respectivamente. Essas NPs também fornecem um parâmetro interessante quando falamos em sensoriamento térmico, com valores máximos variando entre 3 a 5,5% $^{\circ}\text{C}^{-1}$. Contudo, vale ressaltar que os valores apresentados aparentam estar divergentes quando comparados com outros trabalhos que utilizam NPs semelhantes à nossa e, desta forma, o trabalho de espectroscopia dessas nanopartículas necessita de revisão futura, para identificarmos possíveis erros ou confirmarmos com maior segurança os valores obtidos.

A amostra de $\text{CaF}_2:6\text{Er}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}@ \text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/10\text{Tm}^{3+}$ sob excitação ressonante em 976 nm apresentou bandas de emissões identificadas em 662 nm, 676 nm e 804 nm, que são atribuídas as transições eletrônicas $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}) e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}), respectivamente. Entretanto, a emissão em 804 nm teve um sinal muito fraco, sendo essa faixa do infravermelho de grande interesse para o nosso estudo. Logo, é necessário a realização de novas sínteses para otimizar a emissão do túlio em torno de 804 nm e, consequentemente, melhorar a sensibilidade térmica relativa que apresentou valores entre 1,8 a 1,9% $^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Todas as bandas detectadas das NPs citadas anteriormente sofrem modificações quando a temperatura aumenta. Uma possível explicação para isso são os diferentes processos que cada nível está submetido, tais como, transferência de energia, decaimento por multifônons, etc., que são particulares de cada transição. Contudo, a explicação completa dos fenômenos carece da realização de outros experimentos, como por exemplo tempo de vida em função da temperatura dos níveis envolvido e o mapa de excitação em função da temperatura, entre outros.

Por fim, verificamos um aumento satisfatório da temperatura em sistemas coloidais de NPs tipo núcleo $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{xEr}^{3+}$ e núcleo@casca $\text{CaF}_2:6\text{Er}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}@ \text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/10\text{Tm}^{3+}$, induzidos por laser em 808 nm em função da potência, contudo, ainda não é possível afirmar se essas NPs são ideais para tratamento por hipertermia, pois ainda se vê necessário calcular o quão elas são eficientes fototermicamente. Para esses cálculos nossa proposta, como perspectiva futura, é utilizar a equação de Rooper que é a apresentada no Anexo - A.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.

AUZEL, F. Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions, *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 7, pp. 2809–2817, 1976.

AUZEL, M., F. Étude spectroscopique de l'ion er^{3+} dans différents verres. *j. phys. colloques*. 27(c2): p. c2-141, 1966.

CALDERÓN-VILLAJOS, R., et al. Enhanced upconversion multicolor and white light luminescence in SiO_2 -coated lanthanide-doped GdVO_4 hydrothermal nanocrystals, *Nanotechnology*, vol. 23, n. 50, 2012.

CAMARGO, A. D. **Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para laser Nd^{3+} e Tm^{3+}** . (Tese de Doutorado), UFSCAR: São Carlos-Brasil, 2003

CARUSO, F. Nanoengineering of Particle Surfaces. **Advanced Materials**, v. 13 (1), p. 11-22, 2001.

CHEN, G., et al. Prasad, Nanophotonics and Nanochemistry: Controlling the Excitation Dynamics for Frequency Up- and Down-Conversion in Lanthanide-Doped Nanoparticles. **Accounts of Chemical Research**. 46(7): p. 1474-1486, 2013.

CHEN, J.; ZHAO, J.X. Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications in sensing. **Sensors (Basel)**. 12(3): p. 2414-35, 2012

DANG, D., et al. Rare-earth doped LaF_3 hollow hexagonal nanoplates: hydrothermal synthesis and photoluminescence properties. **CrystEngComm**. 16(30): p. 7106-7114, 2014.

DIEKE, G. H. *Applied Optics*. 2, 7, 675-685. 1963.

DONG, H., et al. Yan, Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. **Chemical Society Reviews**. 44(6): p. 1608-1634. 2015.

- DURÁN, A.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, L.; PASCUAL, M. J. Silicate-based persistent phosphors. **Elsevier**. Vol. 7, 100150, 2021.
- FEDOROV, P.P., et al. Nanofluorides. *Journal of Fluorine Chemistry*. 132(12): p. 1012-1039, 2011.
- FENG, R. Y., et al. Spectra , energy levels and up-conversion effect of erbium ions in LiNbO₃ crystals. **Sci. Press**, vol. 24, 1994.
- FIGUEIREDO, M. S. Universidade Estadual Paulista, Tese de Doutorado, 2013.
- JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale**. 4(15): p. 4301-4326, 2012.
- KEITH ROPER, D., et al. Microscale Heat Transfer Transduced by Surface Plasmon Resonant Gold Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry**. 111 (9), 3636-3641. 2007.
- KÖNIG, K. Multiphoton microscopy in life sciences. *Journal of Microscopy*. 200(2): p. 83-104, 2000.
- Li, Z., et al. Nanoscale “fluorescent stone”: Luminescent calcium fluoride nanoparticles as theranostic platforms. **Theranostics**, vol. 6, no. 13, pp. 2380–2393, 2016.
- LIU, Q., et al. Highly efficient Pt/NaNbO₃ nanowire photocatalyst: Its morphology effect and application in water purification and H₂ production, *Appl. Catal. B Environ*, vol. 205, pp. 505–513, 2017.
- NETO, J. J. Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares- IPEN, Dissertação de Mestrado, 2008.
- OPERATION MANUAL., Nanolog spectrofluorometer system. Februar, p. 1. 2012.
- PETER, A. Mechanical properties of metal dihydrides, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 26, pp. 1–23, 2016.
- PFAU, C. et al. Multiphonon relaxation in rare-earth doped fluorozirconate-based glasses containing BaCl₂ nanocrystals, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 2, 2014.

POMA, P. **Preparação e caracterização termo-óptica do vidro Aluminosilicato de Cálcio dopado com Tm₂O₃**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física. UEM: Maringá-Brasil, 2011.

PROROK, K., et al. "O impacto dos métodos de deposição do shell host (NaYF₂/CaF₂) e shell deposição no aprimoramento da conversão em Tb³⁺, Yb³⁺ codoped nanopartículas de conchas do núcleo α -NaYF₂." *Nanoescala* 6 3: 1855-64, 2014.

ROCHA, U., et al. Subtissue thermal sensing based on neodymium-doped LaF₃ nanoparticles, **ACS Nano**, 2013.

SALES, T. O. **Influência de tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de nanocristais de LaF₃ co-dopados com Yb³⁺/Er³⁺**. 2015. 84 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Maceió, 2015.

SALES, T. O. **Otimização das propriedades estruturais e ópticas de nanofluoretos (CaF₂, SrF₂, LaF₃, NaYF₄ e SrYF₅) e aplicações em nanotermometria óptica**. 2019. 110 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Maceió, 2019.

SILVA, J. F. **Fotoluminescência de nanomateriais versus temperatura: sintonização de cor e nanotermometria óptica**. 2019. 110 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Maceió, 2019.

SOUSA, P. C. F.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

SOUSA, P. C. F.; SERRA, O. A. Terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. **Quim. Nova**, v. 42, n. 10, p. 1208-1224, 2019.

STOUWDAM, J.W.; VAN VEGGEL, F. C. J. M. , Near-infrared emission of redispersible Er³⁺, Nd³⁺, and Ho³⁺ doped LaF₃ nanoparticles. **Nano Letters**, 2002. 2(7): p. 733-737.

VLECK, J. V. The Journal of Physical Chemistry, 41 (1), 67-80, 1937.

WERTS, M. H. V. Making sense of Lanthanide Luminescence. *Sci. Progress*. v. 88 (2), p. 101-131, 2005.

XIMENDES, E. C. et al., Unveiling in Vivo Subcutaneous Thermal Dynamics by Infrared Luminescent Nanothermometers. **Nano Letters**. 16(3): p. 1695-1703. 2016.

ZHI, G., et al. Synthesis and characterization of Er³⁺ doped CaF₂ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 509(37): p. 9133-9137, 2011.

ZHU, X., et al. Temperature-feedback upconversion nanocomposite for accurate photothermal therapy at facile temperature. **Nat Commun**, v. 7, n. 10437, 2016.

ANEXOS

ANEXO A - Equação de Rooper

De acordo com a literatura, ao se excitar uma amostra através de uma fonte com comprimento de onda λ , estando essa amostra em solução ($H_2O + NPs$) numa cubeta apropriada, a conservação de calor será dada pela equação 2.

$$\sum_i m_i c_{p,i} \frac{dT}{dt} = Q_I + Q_0 - Q_{sur} \quad (2)$$

Na qual m e C_P são a massa e a capacidade de calor da água, respectivamente; T é a temperatura da solução; Q_I é a energia induzida pela camada da nanopartícula sob excitação; Q_0 é a energia dissipada pela absorção da luz na amostra, e Q_{sur} é a energia perdida por condução e irradiação.

Q_I é causado pela camada da nanopartícula sob irradiação λ do laser:

$$Q_I = I(1 - 10^{-A_\lambda})\eta \quad (3)$$

Onde I é a potência do laser, η é a eficiência de conversão da energia laser incidente para energia térmica e A_λ é a absorção da camada da nanopartícula em comprimento de onda λ . Por outro lado, Q_0 , expressa o calor dissipado da luz absorvida pela amostra, sendo medida independentemente utilizando uma cubeta de quartzo contendo água pura sem nanopartículas. Além disso, Q_{sur} está em proporção à temperatura para a energia térmica de saída, dada pela equação 4:

$$Q_{sur} = hS(T - T_{amb}) \quad (4)$$

Onde h é o coeficiente de transferência de calor, S é a área da superfície do recipiente e T_{amb} é a temperatura ambiente do local.

De acordo com a equação 2, quando a temperatura do sistema atingir um máximo, a entrada de calor é igual a saída de calor:

$$Q_I + Q_0 = hS(T_{max} - T_{amb}) \quad (5)$$

Assim, T_{max} é a temperatura de equilíbrio. A eficiência η pode ser determinada substituindo equação (3) na (5); após reorganizar obtemos a equação de Rooper para o cálculo da eficiência fototérmica:

$$\eta = \frac{hS(T_{max} - T_{amb}) - Q_0}{I(1 - 10^{-A_\lambda})} \quad (6)$$