UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS CENTRO DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

NANOCRISTAIS DE ÍTRIA DOPADOS COM ÍONS TERRAS-RARAS: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES LUMINESCENTES

Geraldo Alves Sobral Júnior

Maceió/AL 2015

GERALDO ALVES SOBRAL JÚNIOR

NANOCRISTAIS DE ÍTRIA DOPADOS COM ÍONS TERRAS-RARAS: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES LUMINESCENTES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Márcio André R. C. de Alencar

Catalogação na fonte Universidade Federal de Alagoas Biblioteca Central Divisão de Tratamento Técnico Bibliotecária: Lívia Silva dos Santos – CRB-4 – 1670

S677n Sobral Júnior, Geraldo Alves.

Nanocristais de ítria dopados com íons terras-raras: caracterização e aplicações luminescentes / Geraldo Alves Sobral Júnior. – 2015. 79 f. : il.

Orientador: Márcio André R.C. de Alencar. Tese (Doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Programa de Pós-Graduação em Materiais, Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 71-79

1. Nanopartículas fluorescentes. 2. Nanocristais. 3. Íons terras-raras. 4. Sensoriamento de temperatura. I. Título.

CDU: 620.3



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS



ATA DA 6" DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

No dia nove de dezembro do ano de dois mil e quinze, às 4 horas e 18 minutos, foi iniciada a **DEFESA DE TESE DE DOUTORADO** de **Geraldo Alves Sobral Júnior**, tendo como título: "NANOCRISTAIS DE ÍTRIA DOPADOS COM ÍONS TERRAS RARAS: **CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES LUMINESCENTES.**", como requisito pareial obrigatório para obtenção do título de **DOUTOR EM MATERIAIS**. A Banca Examinadora, presidida pelo Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar (Orientador – PPGMateriais), foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva (PPGMateriais/UFAL), Prof. Dr. Rogério Fernandes de Souza (IFAL), Prof. Dr. Willamys Cristiano Soares Silva (UFAL – Campus Arapiraca), Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Jr. (Universidade Federal de Sergipe). O candidato fez a sua apresentação em <u>50</u> minutos. A Defesa foi encerrada às <u>16</u> horas e <u>47</u> minutos. Após o encerramento da Defesa, em reunião fechada, a Banca Examinadora, com base no Regimento Interno, decidiu por <u>APROVAR</u> a tese de Doutorado.

PPGMATERIA CTEC/UTAI 1.1.06 SIB

Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar (Orientador - PPGMateriais)

> Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva (PPGMateriais/UFAL)

Prof. Dr. Rogério Fernandes de Souza (IFAL)

Prof. Dr. Willamys Cristiano Soares Silva (UFAL – Campus Arapiraca)

Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Jr. (UFS - Universidade Federal de Sergipe)

> Geraldo Alves Sobral Junior (Doutorando PPGMateriais)

Em 09 de Dezembro de 2015.

al

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa Sandileide Vieira (in memoriam). Agradeço por ter compartilhado sua vida comigo e por tudo que me ensinou. Eu não seria quem sou se não tivesse encontrado você em meu caminho. Infelizmente a vida nos separou muito cedo, espero um dia ter sabedoria suficiente para aceitar sua partida. Enquanto me for permitido respirar, continuarei carregando-te comigo.

AGRADECIMENTOS

Ao longo da caminhada que me levou à conclusão deste doutorado fui assistido por muitas pessoas, sem as quais talvez não tivesse alcançado meu objetivo final. Tentarei citar aqui algumas destas pessoas, mas com certeza não serei capaz de lembrar de todas, deste modo, iniciarei agradecendo a todas as pessoas que se dispuseram a compartilhar comigo seu tempo, atenção e conhecimento durante minha formação acadêmica até o presente momento. Pretendo retribuir este presente que me foi concedido, multiplicando-o, ensinando e motivando quantas pessoas possa a conhecerem mais sobre o universo e sobre si mesmas.

Agradeço aos amigos Antônio Carlos e Manassés que gentilmente me hospedaram enquanto estive em Aracajú e me integraram ao grupo, fazendo com que me sentisse à vontade em um ambiente novo. Agradeço também ao amigo Waldeck que me apoio em vários momentos e sempre tinha algo interessante pra conversar. Vocês três são demais!

Agradeço ao professor Márcio André por ter confiado em mim e pela orientação. Agradeço também à professora Zélia Soares e aos professores José Joatan, e à Maria Gomes por fornecerem as amostras que utilizei na pesquisa.

Agradeço ao professor Jhon por ter me recebido em sua casa nos primeiros dias que passei em Aracajú.

RESUMO

SOBRAL, G. A. Nanocristais de ítria dopados com íons terras-raras: caracterização e aplicações luminescentes. 2015. Tese (Doutorado em Materiais) Programa de Pós-Graduação em Materiais, UFAL, Maceió.

Neste trabalho, realizamos a caracterização estrutural e óptica de nanopartículas luminescentes de Y₂O₃. Os efeitos da codopagem com íons terras-raras (Er³⁺, Eu³⁺ e Tb³⁺), sobre as propriedades luminescentes das nanopartículas desenvolvidas, foram investigados sob excitação infravermelha (800 nm) e ultravioleta (UV). Sob excitação infravermelha conversão ascendente de frequência intensa para o vermelho e verde foi identificada e associada às emissões do $\text{Er}^{3+}({}^{4}\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2}), \text{Eu}^{3+}({}^{5}\text{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\text{F}_{2}) \text{ e } \text{Er}^{3+}({}^{2}\text{H}_{11/2}, {}^{4}\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2}),$ respectivamente. Enquanto componentes de cor RGB foram obtidas sob excitação UV como resultado das transições do Tb³⁺(⁵D₄ \rightarrow ⁷F_J), Eu³⁺(⁵D₀ \rightarrow ⁷F₂) e Er³⁺(⁴S_{3/2} \rightarrow ⁴I_{15/2}). Mecanismos de absorção de estado excitado e transferência de energia são propostos baseados em estudos espectrais e de dependência de potência de bombeio. Nós também usamos a técnica da razão de intensidade de fluorescência para estudar o comportamento de aquecimento óptico dos nanofósforos: Y2O3:Er3+, Y2O3+, Y2O3+ Y₂O₃:Er³⁺-Eu³⁺-Tb³⁺ e determinamos a sensibilidade à temperatura das bandas de emissão dos íons de Er³⁺ sob excitação CW de laser de diodo de 800 nm. Os resultados experimentais indicam que as nanopartículas estudadas são candidatas promissoras a aplicações tais como tratamento foto-térmico e hipertermia. Por fim, aplicamos com sucesso as nanopartículas dopadas com íons de Tb^{3+} e Eu^{3+} na produção de imagens fluorescentes de impressões digitais latentes. Em nossos estudos, as partículas desenvolvidas mostraram-se eficazes na produção de imagens fluorescentes de impressões digitais latentes em tons de verde, vermelho e amarelo com alto contraste de cor, sob iluminação ultravioleta.

Palavras chaves: Nanopartículas fluorescentes. Conversão ascendente de frequências. Aquecimento óptico. Impressões digitais.

ABSTRACT

In this research the optical and structural characterization of Y₂O₃ luminescent nanoparticles is carried out. Effects of rare earth (Er³⁺, Eu³⁺ and Tb³⁺) co-doping on luminescence properties of the developed nanoparticles have been investigated under IR (800 nm) and UV excitation. Upon IR excitation intense infrared to red and green upconversion (UC) were identified and associated to $\text{Er}^{3+}({}^{4}\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2}), \text{Eu}^{3+}({}^{5}\text{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\text{F}_{2})$ and $Er^{3+}(^{2}H_{11/2}, {}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2})$ emissions, respectively, while RGB components were obtained under UV excitation as a result of $Tb^{3+}(^{5}D_{4} \rightarrow ^{7}F_{J})$, $Eu^{3+}(^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{2})$ and $Er^{3+}(^{4}S_{3/2})$ \rightarrow ⁴I_{15/2}) transitions. Excited state absorption (ESA) and energy transfer (ET) mechanisms were proposed based on spectral and power dependence studies. We also used fluorescence intensity ratio (FIR) technique to study the optical heating behavior of nanophosphors $(Y_2O_3:Er^{3+}, Y_2O_3:Er^{3+}-Eu^{3+}, Y_2O_3:Er^{3+}-Tb^{3+})$ and $Y_2O_3:Er^{3+}-Eu^{3+}-Tb^{3+})$ and temperature sensitivity of the upconverting green emissions of the Er³⁺ ions under 800 nm CW diode laser excitation. The experimental results indicate that the studied nanoparticles are promising candidates to applications such as photothermal treatments and hyperthermia. Finally, we successfully employed the nanoparticles doped with Tb³⁺ and Eu³⁺ ions to generate fluorescent images of latent fingerprints. In our studies, the developed nanoparticles were effective in producing fluorescent images of latent fingerprints in shades of green, red and yellow with high-contrast color under ultraviolet lighting.

Keywords: Fluorescent nanoparticles. Upconversion. Optical heating. Fingerprints.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

UC	Upconversion
CW	Continuous wave
ESA	Excited state absorption
ET	Energy transfer
FIR	Fluorescence Intensity Ratio technique
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
J	Número quântico de acoplamento spin-orbita
L	Número quântico de momento angular orbital
NIR	Near infrared - Infravermelho próximo
QD	Quantum dots
S	Número quântico de spin total ($S = \sum_i s_i$)
SEM	Scanning electron microscopy
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UFS	Universidade Federal de Sergipe
UV	Ultravioleta
XRD	X-ray diffraction

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação de material luminescente
Figura 2.2 - Comparação dos espectros de absorbância e fluorescência da Rodamina 6G e
de pontos quânticos de CdSe21
Figura 2.3 - Cores distintas produzidas por diferentes soluções com QDs de CdSe22
Figura 2.4 - Densidade radial de carga dos orbitais de valência do Gd ⁺ e Pr ³⁺ 26
Figura 2.5: Interações levando aos diversos níveis de energia para a configuração [Xe] $4f^6$
5d ⁰ do Eu ³⁺
Figura 2.6 - Diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes em LaCl ₃ 29
Figura 2.7: Representação esquemática de possíveis processos de downconversion e
upconversion para um íon hipotético
Figura 2.8 - Representação esquemática dos processos de upconversion mais comuns32
Figura 2.9 - Diagrama esquemático de níveis de energia para íons de Eu^{3+} em La_2O_2S 35
Figura 4.1 - Etapas do processo de síntese das nanopartículas de Y2O3
Figura 4.2 - Estrutura de um difratômetro de raios-X40
Figura 4.3 - Arranjo experimental para os ensaios com excitação de laser infravermelho40
Figura 4.4 - Esboço das estruturas externa e interna do espectrofluorímetro Fluorolog 342
Figura 4.5 - Arranjo experimental para as medidas de sensoriamento de temperatura e
aquecimento óptico43
Figura 4.6 - Lâmina de vidro com impressão digital44
Figura 4.7 - Arranjo experimental para a obtenção das imagens das impressões digitais
fluorescentes
Figura 5.1 - Padrão de difração de raios-X para a amostra codopada (Y2O3: Er ³⁺ -Eu ³⁺ -
Tb ³⁺)46
Figura 5.2 - Conformidade entre o padrão de difração da amostra codopada (Y2O3:Er ³⁺ -
Eu ³⁺ -Tb ³⁺) e a carta cristalográfica ICSD #08681746
Figura 5.3 - Padrão de difração ajustado pelo método de Rietveld (Y ₂ O ₃ : Er ³⁺ -Eu ³⁺ -Tb ³⁺)47
Figura 5.4 - Imagem obtida por SEM da amostra Y ₂ O ₃ : Er ³⁺ -Eu ³⁺ -Tb ³⁺ 48
Figura 5.5 - Espectros de fluorescência das amostras de Y2O349
Figura 5.6 - Espectros de fluorescência normalizados das amostras de Y2O350
Figura 5.7 - Logaritmo da intensidade de fluorescência em função do logaritmo da potência
do laser, para diversas bandas de emissão para a amostra Y2O3:Er ³⁺ -Eu ³⁺ 51

LISTA DE QUADROS

Quadro 5.1 – Parâmetros e ajuste linear da equação (5.4) para todas as amostras de Y2O3	
analisadas sob aquecimento óptico	.61

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (2.1) $FIR = \frac{N_2}{N_1} = \frac{I_{2j}}{I_{1j}} = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} exp \left[\frac{-\Delta E}{kT}\right]$	36
Equação (2.2) $FIR = B exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right]$	36
Equação (2.3) $S = \frac{\partial(FIR)}{\partial T} = FIR \cdot \left(\frac{\Delta E}{kT^2}\right)$	36
Equação (4.1) $2d sen \theta = n \lambda$	
Equação (5.1) $D = \frac{K\lambda}{B\cos(\theta)}$.	47
Equação (5.2) $Tb^{3+}({}^{5}D_{3}) + Tb^{3+}({}^{7}F_{6}) \to Tb^{3+}({}^{5}D_{4}) + Tb^{3+}({}^{7}F_{0})$	55
Equação (5.3) Tb ³⁺ [⁵ D ₄ (20661 cm ⁻¹) → ⁷ F ₄ (3571 cm ⁻¹)] + 126 cm ⁻¹ ⇒ Eu ³⁺ [⁷ F ₀ (0 cm	ı⁻¹) → ⁵ D₀
(17261 cm ⁻¹)]	55
Equação (5.4) FIR = $\frac{I_{523}}{I_{551}} = C \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)$	60
Equação (5.5) (ln(FIR) = ln C $-\frac{\Delta E}{kT}$	60
Equação (5.6) ($S = \frac{\partial (FIR)}{\partial T} = FIR \cdot \left(\frac{\Delta E}{kT^2}\right)$	62
Equação (5.7) (C= $\frac{c_H(\nu)A_H g_H h\nu_H}{c_S(\nu)A_S g_S h\nu_S} \approx \frac{A_H g_H}{A_S g_S}$	62

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	ix
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE QUADROS	X11
LISTA DE EQUAÇÕES	X111
1 INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 Luminescência	18
2.2 Nanopartículas fluorescentes	19
2.2.1 Pontos quânticos	20
2.2.2 Nanocristais de óxido de ítrio dopados com íons terras-raras	23
2.3 Os íons terras-raras	25
2.4 Conversões descendente e ascendente de frequências	30
2.5 Aplicações de nanopartículas fluorescentes	33
2.5.1 Sensoriamento óptico de temperatura: método da razão da intensidade de	
fluorescência	34
3. OBJETIVOS	37
3.1. Gerais	37
3.2. Específicos	37
4. METODOLOGIA	38
4.1. Síntese das amostras	38
4.2. Caracterização estrutural	39
4.2.1. Difratometria de Raio-X	39
4.3. Caracterização óptica	40
4.3.1. Espectroscopia de fluorescência induzida por laser	40
4.3.2. Espectrofluorimetria	41
4.4. Sensoriamento de temperatura e aquecimento óptico	42
4.5. Detecção de impressões digitais	43
5. RESULTADOS	45
5.1. Caracterização estrutural	45
5.1.1. Difratometria de Raio-X	45
5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura	48
5.2. Caracterização óptica	48
5.2.1. Espectroscopia de fluorescência induzida por laser	48
5.2.2. Espectrofluorimetria	53

5.3. Se	nsoriamento de temperatura e aquecimento óptico	59
5.3.1.	Sensibilidade à mudança da temperatura	59
5.3.2.	Comportamento de aquecimento óptico	63
5.4. De	etecção de impressões digitais	66
6. CONC	LUSÕES	69
REFERÊN	CIA BIBLIOGRÁFICA	71
ANEXO A	– ARTIGOS PUBLICADOS EM PERÓDICOS	79

1. INTRODUÇÃO

Devido à grande demanda, as técnicas para obtenção de imagens e sensoriamento utilizadas na microbiologia e medicina apresentaram grande avanço nas últimas décadas (LAAL, 2013). Entretanto, o alto custo envolvido na execução de algumas destas técnicas, assim como barreiras tecnológicas que ainda não foram transpostas, limitaram sua ampla utilização, impedindo o acesso de grandes grupos sociais a estas tecnologias. Nesse panorama, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos mais eficientes para obtenção de imagens e sensoriamento de sistemas biológicos. Visando este fim, a utilização de nanomateriais vem se destacando como alternativa às técnicas existentes (KLARREICH, 2001).

Dentre os diversos fenômenos físicos, a fluorescência tem sido amplamente utilizada no estudo de sistemas biológicos, permitindo monitorar fenômenos em escala molecular, obter imagens de órgãos e até mesmo de organismos inteiros (GARGAS *et al.*, 2014; NAM *et al.*, 2011; GU *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2011). Fluoróforos capazes de reconhecer organelas e ácidos nucléicos e proteínas fluorescentes foram desenvolvidos, permitindo a obtenção de imagens in vivo por métodos não invasivos (MASNE *et al.*, 2007; GIEPMANS *et al.*, 2006). Entretanto, o desejo de obter marcadores com maior fotoestabilidade que os atuais fluoróforos orgânicos, bem como o de medir um maior número de indicadores biológicos simultaneamente, impulsionou a procura por novas técnicas (MICHALET *et al.*, 2005).

Nesse sentido, as características físicas especiais apresentadas por nanocristais dopados com íons terras-raras vêm abrindo novas perspectivas para a área de biodetectores (HEER *et al.*, 2003). Em particular, o fenômeno da conversão ascendente de frequências que estes materiais costumam exibir apresenta um grande potencial para o desenvolvimento de sensores e para a obtenção de imagens em sistemas biológicos (WANG *et al.*, 2014). Esta característica peculiar permite que os nanocristais sejam excitados por luz na região do infravermelho e que sua fluorescência seja captada em outra região espectral, como o visível, diminuindo sobremaneira a interferência entre os sinais de excitação e de emissão e facilitando a captura independente de cada um. Ainda para o caso de aplicações biológicas, há a vantagem de se reduzir a interferência provocada pela auto fluorescência natural dos tecidos orgânicos (CORSTJENS *et al.*, 2005), problema recorrente nos marcadores biológicos fluorescentes convencionais.

Embora as pesquisas com nanocristais tenham sofrido grande avanço nas últimas décadas, ainda há uma grande necessidade em se desenvolver novos materiais luminescentes com melhores características, por exemplo, quanto à sua biocompatibilidade e que apresentem melhor eficiência de luminescência, sendo cada vez maior o número de novas aplicações propondo o uso de nanopartículas em sistemas biológicos como é o caso da hipertermia localizada para tratamento de câncer (ORLOVSKII *et al.*, 2015).

Neste trabalho, caracterizamos as propriedades óticas e estruturais de nanopartículas luminescentes de ítria codopadas com íons terras-raras (Er^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}) e propomos aplicações tecnológicas baseadas nas propriedades ópticas únicas deste material. Para realizar a caracterização óptica e estrutural utilizamos técnicas de espectroscopia de fluorescência induzida por laser, espectrofluorimetria, difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

Utilizando excitação infravermelha com um laser de diodo de 800 nm fomos capazes de calibrar um termômetro óptico baseado nas emissões de conversão ascendentes de frequência das amostras, e de registrar simultaneamente o efeito de aquecimento óptico sobre as mesmas. Ou seja, através de uma única fonte de excitação óptica externa podemos não apenas detectar a temperatura a que as partículas estão, mas também provocar remotamente seu aquecimento controlado. Com base nos mecanismos internos de transferência de energia entre íons e no processo de conversão ascendente de frequências, propomos um modelo coerente que justifica os resultados encontrados.

Explorando outra vertente do uso das nanopartículas fluorescentes, empregamos com êxito nanopartículas de Y₂O₃ dopadas com Tb³⁺ e Eu³⁺ na detecção de impressões digitais residuais, utilizando excitação ultravioleta para obter imagens fluorescentes das mesmas em diferentes tons de cores.

Nossos resultados demostram o potencial das nanopartículas desenvolvidas, que podem ser utilizadas em aplicações tecnológicas práticas reais.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Luminescência

Certos materiais são capazes de emitir radiação luminosa após serem estimulados por diferentes tipos de energia, este fenômeno recebe o nome de luminescência.

De acordo com G. Blasse e B. C. Grabmaier (BLASSE; GRABMAIER, 1994): "Um material luminescente, também chamado fósforo, é um sólido que converte certos tipos de energia em radiação eletromagnética acima da radiação térmica".

Todo material com temperatura acima do zero absoluto, emite radiação eletromagnética associada à vibração de seus átomos e moléculas, este tipo de emissão de ondas eletromagnéticas de baixa energia é chamada radiação térmica e não deve ser confundida com o fenômeno de luminescência, ou como afirma H. W. Leverenz (LEVERENZ, 1950) (p. 138): "A luminescência origina emissão de radiação (de origem subatômica) superior à radiação térmica, isto é, a luminescência produz emissão de fótons superior à emissão de fótons produzida inteiramente pela agitação térmica".

Conforme o tipo de energia usada para estimular a emissão luminosa, a luminescência recebe diferentes denominações: fotoluminescência para luminescência oriunda de excitação eletromagnética, catodoluminescência quando provier de excitação por feixe de elétrons, eletroluminescência para excitação por voltagem elétrica, quimioluminescência para excitação por energia liberada em reação química, etc.

A luminescência também pode ser classificada de acordo com o lapso de tempo decorrido entre a absorção e a reemissão da energia em forma de luz, quando a reemissão ocorre em um tempo com ordem de grandeza de nanosegundos, ela é chamada **fluorescência**, para tempos maiores, tipicamente de milissegundos até segundos, é chamada **fosforescência** (LAKOWICZ, 2006; CALLISTER, 2001). Tanto a fluorescência quanto a fosforescência encontram inúmeras aplicações práticas, por exemplo, lâmpadas fluorescentes, televisores e monitores CRT e dispositivos LED exploram a fluorescência de diferentes materiais em seu funcionamento, já a fosforescência, por sua vez, encontra emprego em mostradores de relógios analógicos, faixas e bastões sinalizadores e interruptores elétricos que brilham no escuro por muito tempo, mesmo quando a fonte de excitação já não está presente.

A maioria dos fósforos é predominantemente sólida e consiste em uma matriz hospedeira dopada intencionalmente com alguma impureza (centro luminescente ou ativador), por exemplo, o rubi é composto por óxido de alumínio com uma pequena concentração de íons de cromo (Al₂O₃:Cr³⁺), neste caso, a matriz hospedeira é o óxido de alumínio (Al₂O₃), enquanto os ativadores são os íons de cromo (Cr³⁺). Em alguns casos, o processo de excitação dos íons luminescente (ativadores) não é eficiente, apresentando baixa absorção de energia, nestes casos, é comum incorporar um segundo tipo de dopante (sensibilizador), com o objetivo de que o sensibilizador absorva a energia de excitação de maneira mais eficiente e transmita a energia absorvida para os centros luminescentes (RONDA, 2007; BLASSE; GRABMAIER, 1994). Este último caso é ilustrado na figura 2.1, que mostra também que a energia absorvida pode migrar entre diversos íons sensibilizadores antes de ser reemitida, este processo de transferência de energia entre íons da mesma espécie antes de atingir um centro luminescente torna-se mais importante quando a concentração de íons ativadores é pequena e o tempo de decaimento dos íons sensibilizadores é longo (WEBER, 1971).

Figura 2.1 - Representação de material luminescente contendo íons ativadores (A) e íons sensibilizadores (S).



Fonte: Autor (2015)

2.2 Nanopartículas fluorescentes

Nanomateriais fluorescentes vêm sendo estudados ao longo dos anos devido às inúmeras possibilidades de aplicações advindas de suas dimensões nanométricas (Flores-Gonzalez *et al.*, 2005; WAKEFIELD *et al.*, 2001), assim como à possibilidade de ajustar suas propriedades ópticas e fluorescentes em função de parâmetros como tamanho (GOLDBURT *et al.*, 1977; ZHANG *et al.*, 2004), morfologia (SHAN *et al.*, 2010) e método de síntese (ZHANG *et al.*, 2004; MOURA *et al.*, 2011) das nanopartículas. Estes materiais têm, tipicamente, dimensões da ordem de poucos nanômetros e são comparáveis em tamanho a algumas moléculas biológicas (HENGLEIN, 1989). Tais dimensões reduzidas os tornam candidatos perfeitos para caracterização de sistemas biológicos, tendo

empregabilidade em tecnologias de obtenção de imagens e transporte de fármacos, entre outras (WANG X. *et al.*, 2009; BHARGAVA, 1996).

A seguir, abordaremos as principais características e aplicações de duas categorias de nanopartículas fluorescentes que têm ganhado destaque na comunidade científica devido à possibilidade de serem empregadas no desenvolvimento de detectores/atuadores biológicos fluorescentes: os nanocristais semicondutores, também chamados pontos quânticos (ou *quantum dots*, em inglês), e os nanocristais de óxido de ítrio dopados com íons terras-raras.

2.2.1 Pontos quânticos

O termo "pontos quânticos" ("quantum dots" - QD) foi cunhado por Mark Reed, pesquisador da Texas Instruments, e refere-se a nanocristais semicondutores cujas dimensões são inferiores ao raio de Bohr de seus transportadores de carga. Por exemplo, para partículas esféricas de CdSe isto implica em diâmetro inferior a 10 nm. O efeito de confinamento quântico produzido nestes materiais confere propriedades especiais aos mesmos, que não são encontradas nem em átomos isolados, nem em materiais sólidos (WARREN et al., 2002). Por exemplo, estes nanocristais são capazes de absorver fótons cuja energia é maior que seu bandgap, apresentando uma larga banda de absorção associada a uma estreita faixa de emissão, o que permite utilizar uma mesma fonte luminosa para excitar QDs com bandgaps diferentes. Esta é uma importante característica para aplicações biológicas, pois possibilita detectar as emissões de diferentes QDs simultaneamente, com menor interferência. Como exemplo, a figura 2.2 compara os gráficos de absorbância e fluorescência para o corante orgânico rodamina 6G e para QDs de CdSe. Na figura 2.2(a) pode-se perceber que o espectro de excitação destes QDs é bem mais largo que o do corante rodamina 6G, de fato, estes QDs de CdSe podem ser eficientemente excitados através de qualquer fonte cujo comprimento de onda seja inferior a 530 nm. A parte (b) da figura 2.2 mostra como o espectro de emissão dos QDs é estreito e simétrico, ao contrário do espectro de fluorescência para a rodamina 6G.





Fonte: Adaptado de WARREN et al. (2002).

Os QDs apresentam níveis eletrônicos discretos, em maior quantidade que em um átomo ou molécula e a diferença de energia entre seus níveis pode ser precisamente definida durante a síntese dos QDs, pois esta apresenta uma estreita relação com seu tamanho (ALIVISATOS, 2004), do mesmo modo, o comprimento de onda de emissão dos QDs também depende do tamanho dos mesmos, permitindo ajuste preciso de suas

propriedades fluorescentes para aplicações biológicas. De modo geral, quanto menor o tamanho dos QDs, menor será o comprimento de onde de emissão. Esta dependência da emissão fluorescente com o tamanho dos QDs é ilustrada na figura 2.3, onde QDs com diferentes tamanhos emitem luz com diferentes comprimentos de onda sob uma mesma fonte de excitação UV.

Figura 2.3 - Cores distintas produzidas por diferentes soluções com QDs de CdSe encapsulados em ZnS sob excitação de lâmpada UV (350 nm). Da esquerda para a direita o diâmetro dos QDs utilizados varia de 2 nm a 6 nm, com o centro das bandas de emissão localizados em 443, 473, 481, 500, 518, 543, 565, 587, 610 e 655 nm.



Fonte: Adaptado de HAN et al. (2001).

Através da fixação de tamanho e composição dos QDs o espectro de emissão dos mesmos pode ser ajustado para ir desde o infravermelho, passando pelo visível, até o ultravioleta (WARREN, 2007), além disso, estudos têm demonstrado que os QDs podem substituir de maneira eficaz os marcadores biológicos convencionais, como corantes orgânicos e proteínas fluorescentes (BRUCHEZ *et al.*, 1998; ZHANG *et al.*, 2006). Embora promissor, o uso de QDs como detectores biológicos ainda apresenta limitações, tais como sua biocompatibilidade e estabilidade química, além disso, QDs são inerentemente hidrofóbicos, o que dificulta sua solubilização em água, exigindo, normalmente, que as propriedades de suas superfícies sejam alteradas antes que possam ser utilizados em ambiente biológico (PELLEY *et al.*, 2009).

Um dos maiores obstáculos que dificultam o uso de pontos quânticos em experimentos com células vivas ou mesmo em animais é a citotoxicidade destas nanopartículas, que aumenta rapidamente com a concentração das mesmas (MICHALET *et al.*, 2005). Uma abordagem utilizada para contornar este problema consiste em encapsular os pontos quânticos, de forma a impedir seu contato direto com o meio celular (DUBERTRET *et al.*, 2002). Entretanto, quanto menor a proteção do encapsulamento,

mais rapidamente aparecerão sinais de inviabilidade celular e de alterações no funcionamento das células. Para o caso de pontos quânticos com núcleo de CdSe, por exemplo, há indícios que a alta toxicidade deve-se à liberação de íons de Cd²⁺ devido à deterioração da rede cristalina de CdSe (DERFUS; WARREN; BHATIA, 2004).

2.2.2 Nanocristais de óxido de ítrio dopados com íons terras-raras

O óxido de ítrio (Y₂O₃) mostrou-se um material promissor como matriz para dopagem com diferentes íons fluorescentes, seu alto índice de refração (em torno de 2) (WICKERSHEIM; LAFEVER, 1961), ampla faixa de transmissão óptica (de 300 nm a 8 μ m) (LEFEVER; MATSKO, 1967), estabilidade química e térmica (MATSUURA, 2002; MOURA *et al.*, 2011) o tornam adequado para diferentes aplicações. Dentre os dopantes usados com o óxido de ítrio, o grupo das terras-raras tem atraído a atenção da comunidade científica. Uma das vantagens da dopagem de Y₂O₃ com terras-raras é a baixa energia de fônons da ítria o que favorece processos fluorescentes nos íons terras-raras (CHEN *et al.*, 2007; HOU *et al.*, 2011). Por sua vez, a habilidade dos íons terras-raras de converter luz infravermelha em luz visível (processo Anti-Stokes), juntamente com a elevada eficiência de fluorescência que pode ser atingida nestes processos (SUYVER *et al.*, 2005; CAPOBIANCO *et al.*, 2002) garantem um lugar de destaque para os íons terras-raras dentre os materiais fluorescentes (HILDERBRAND, 2009).

A dopagem de Y₂O₃ com diferentes íons terras-raras permitiu explorar as diferentes características dos espectros gerados por esses dopantes, por exemplo, o fósforo Y₂O₃:Eu³⁺, com sua emissão vermelha característica centrada em 611 nm, vem a muito tempo sendo empregado na produção de lâmpadas fluorescentes, displays CRT (JÜSTEL *et al.*, 1998) e displays de plasma (KIM *et al.*, 2000). Já o processo de conversão ascendente de frequências em Y₂O₃:Er³⁺ foi empregado para aumentar a eficiência energética em células solares que normalmente não se beneficiam dos fótons infravermelhos da luz solar (WANG *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2013; RAMASAMY *et al.*, 2014). Nanopartículas de Y₂O₃:Tb³⁺ encapsuladas em SiO₂ foram empregadas como sondas luminescentes baseadas na emissão verde dos íons de Tb³⁺ centrada em 547 nm sob excitação de 405 nm (SOTIRIOU *et al.*, 2012).

Diversos trabalhos têm explorado também a dopagem de Y₂O₃ com múltiplos elementos, permitindo não apenas personalizar o espectro de emissão fluorescente dos novos materiais, como também ampliar as possibilidades de excitação dos mesmos (ANH T. *et al.*, 2007; BACK *et al.*, 2013; ANH *et al.*, 2003). Ao analisar a fluorescência de tais sistemas, os mecanismos de transferência de energia entre íons têm especial importância, uma vez que estes processos podem resultar não apenas na intensificação das emissões em certas regiões do espectro, mas também na extinção do processo fluorescente (ATABAEV *et al.*, 2012; TU *et al.*, 2011).

T. Zako e colaboradores (ZAKO *et al.*, 2010) analisaram a codopagem de nanopartículas de Y₂O₃ com itérbio (Yb) e érbio (Er), mostrando que os íons de Yb³⁺ atuaram como sensibilizadores, intensificando a emissão dos íons de Er^{3+} no infravermelho próximo (NIR) sob excitação de fótons NIR, permitindo a detecção do sinal NIR amplificado através da parede de cólon suíno. Com base nestes resultados, os autores propuseram o uso destas nanopartículas para o diagnóstico de câncer baseado em imagens NIR.

V. K. Rai, A. Pandey e R. Dey (RAI; PANDEY; DEY, 2013) estudaram nanopartículas de Y₂O₃ codopadas com íons de Er^{3+} , Eu^{3+} e Yb³⁺ confirmando aumento da eficiência de fluorescência devido à transferência de energia entre os dopantes e mostrando também a mudança da cor de emissão em função da potência de bombeio do laser de 980 nm usado para excitar as nanopartículas. Eles também monitoraram as intensidades das bandas de emissão dos íons de Er^{+3} em 523 nm e 551 nm em função da temperatura. A técnica da razão das intensidades de fluorescências (WADE; COLLINS; BAXTER, 2003) foi então usada para mostrar que a fluorescência destas nanopartículas apresentava alta sensibilidade a mudanças de temperatura, permitindo o uso destas nanopartículas como sensores de temperatura baseados em mudanças na fluorescência.

Em estudo realizado por G. A. Sotiriou et al. (SOTIRIOU *et al.*, 2011), a variação de concentração relativa dos dopantes Tb^{3+}/Eu^{3+} em nanofósforos de Y₂O₃ mostrou-se eficaz para a sintonia da cor de fluorescência sob excitação UV (254 nm), permitindo a seleção fina de cor indo do verde ao vermelho.

Na seção seguinte, descreveremos em maiores detalhes as propriedades dos íons terras-raras e sua estrutura eletrônica peculiar.

2.3 Os íons terras-raras

Os elementos químicos batizados de terras-raras compreendem os quinze elementos do grupo dos lantanídeos, do lantânio (Z=57) ao lutécio (Z=71), mais os elementos escândio (Z=21) e ítrio (Z=39). O escândio e o ítrio são considerados terras-raras porque tendem a ocorrer nos mesmos depósitos minerais dos lantanídeos e exibem propriedades químicas idênticas aos mesmos (JHA, 2014) e todos formam compostos trivalentes com três elétrons na camada de valência (GSCHNEIDNER; EYRING, 1979).

O estado de oxidação mais estável para todos os lantanídeos é o estado +3, neste estado, a configuração eletrônica dos íons assemelha-se à configuração do xenônio, podendo ser escrita na forma [Xe]4fⁿ, onde *n* refere-se ao número de elétrons presentes no orbital *f*, sendo *n*=0 para o lantânio (La^{III}) até *n*=14 para o lutécio (Lu^{III}) (YEN, 2006; ATWOOD, 2012).

Apesar do seu nome, os materiais terras-raras são encontrados de forma bastante abundante na crosta terrestre, por exemplo, o elemento cério (Ce) é o vigésimo quinto elemento mais abundantemente encontrado, assemelhando-se ao cobre e estando à frente do chumbo e do estanho (JHA, 2014). Excetuando-se o escândio, nenhum terra-rara foi encontrado em estado isolado, apresentando-se sempre em sua forma natural em combinações com outros terras-raras. Dentre os terras-raras, o európio e o lutécio são os elementos encontrados em menor concentração (GSCHNEIDNER; EYRING, 1979).

Os íons lantanídeos têm espectros de emissão bem característicos, que não sofrem mudanças significativas mesmo quando se altera o material hospedeiro. Este comportamento contrasta com o que é observado para íons de outros elementos que normalmente têm seus espectros profundamente alterados por mudanças na matriz hospedeira devido à influência do campo cristalino sobre a distribuição eletrônica dos íons (YEN, 2006). Este comportamento dos lantanídeos pode ser compreendido se levarmos em conta a blindagem eletrostática gerada pelos orbitais mais externos 5s e 5p sobre os orbitais 4f mais internos, isto ocorre porque nestes elementos os orbitais 5s e 5p estão completamente preenchidos, deste modo, elétrons dos orbitais 4f interagem fracamente com o ambiente externo. Esta situação é verificada para os lantanídeos em estado atômico, assim como, para os estados de oxidação mais elevados (ATWOOD, 2012). A figura 2.4 mostra a distribuição radial de densidade de carga para íons de gadolínio (Gd) e praseodímio (Pr), respectivamente, nos estados de oxidação +1 e +3, para diferentes

orbitais. Como podemos ver, a densidade de carga máxima para o orbital 4f é atingida para um raio menor que para os orbitais 5s e 5p, evidenciando a blindagem eletrostática produzida por estes dois últimos orbitais sobre o primeiro.



Figura 2.4 - Densidade radial de carga dos orbitais de valência do (a) Gd⁺ e (b) Pr³⁺.

Fonte: Adaptado de ATWOOD (2012).

Sabe-se hoje que o rico espectro de emissão apresentado pelos elementos terrasraras, que tanto desafiou a compreensão dos cientistas ao longo dos anos, é proveniente das transições eletrônicas internas aos orbitais 4f. De fato, por muito tempo, mesmo havendo evidências da participação dos elétrons dos orbitais 4f (VLECK, 1937), não se teve um modelo teórico que justificasse o espectro de emissão destes elementos, já que transições internas à camada 4f são proibidas pela regra de seleção de Laporte, que proíbe transições entre estados de mesma paridade. Esta lacuna teórica só foi transposta com os trabalhos independentes de Judd (JUDD, 1962) e Ofelt (OFELT, 1962). Atualmente, a teoria de Judd-Ofelt, como ficou conhecida, permite descrever e predizer os espectros dos lantanídeos dopados em vidros ou cristais e baseia-se no fato de que a energia dos níveis eletrônicos é afetada por termos de perturbação introduzidos devido à interação dos elétrons entre si, à interação dos elétrons com o núcleo atômico, e à interação dos mesmos com o campo cristalino da matriz hospedeira (WERTS, 2005), pode-se dizer que estas perturbações revelam a estrutura fina dos níveis 4f. A figura 2.5 mostra esquematicamente a estrutura de níveis de energia dos íons de Eu³⁺ e cada uma das interações eletrônicas que fazem aflorar a estrutura fina destes níveis. Nesta figura, as interações elétron-elétron, elétron-núcleo e elétron-campo cristalino são referenciadas por suas denominações mais comuns, a saber: interação coulombiana, acoplamento spin-órbita e campo cristalino, respectivamente.

Um levantamento experimental preciso dos níveis de energia dos íons terras-raras foi realizado por Dieke e colaboradores (DIEKE, 1968), este trabalho resultou na estrutura de níveis reproduzida na figura 2.6 e ficou conhecida como diagrama de Dieke. Embora os estudos de Dieke tenham sido realizados com cristais de LaCl₃ dopados individualmente com íons terras-raras, os resultados encontrados continuam válidos para outras matrizes hospedeiras, dentro de excelente aproximação.

Figura 2.5: Interações levando aos diversos níveis de energia para a configuração [Xe] 4f⁶ 5d⁰ do Eu³⁺ (com seis elétrons em cada orbital).



Fonte: Adaptado de WERTS (2005).

Na figura 2.6 os estados eletrônicos de cada íon estão indicados utilizando a notação ${}^{2S+1}L_J$, onde:

- 2*S*+1 é a multiplicidade de spin, dando origem aos termos singleto (para *S*=0), dupleto (*S*=1/2), tripleto (*S*=1) e assim por diante (THORNTON; REX, 2012).
- S é o número quântico de spin total (S = ∑i si, com si sendo o número quântico de spin do elétron i).
- L é o número quântico de momento angular orbital total (L = Σ_i l_i, com l_i sendo o número quântico de momento angular do elétron i) que é representado pelas letras S, P, D, F, G, H, I, K, L, M..., correspondendo a L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9...
- J é o número quântico de acoplamento spin-orbita, obtido pela combinação de S e L (YEN, 2006):

- J = L-S, quando o número de elétrons no orbital 4f é menor que 7,
- J = L+S, quando o número de elétrons no orbital 4*f* é maior que 7.



Figura 2.6 - Diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes em LaCl₃.

Fonte: Adaptado de DIEKE (1968).

2.4 Conversões descendente e ascendente de frequências

Materiais fluorescentes podem absorver energia externa de diferentes fontes e reemiti-la na forma de luz, por exemplo, a excitação pode provir de campos elétricos externos, ou mesmo de uma corrente elétrica. Para o caso de materiais que apresentam fluorescência quando excitados por luz (ou materiais fotoluminescentes) os processos de conversão luminosa podem ser classificados de acordo com a relação entre a energia dos fótons absorvidos e a energia dos fótons emitidos. De modo geral, quando a energia dos fótons emitidos é menor que a energia absorvida, dizemos tratar-se de fluorescência Stokes, chamada assim em homenagem ao físico irlandês George G. Stokes que estudou este processo (CHEN et al., 2012). Este processo de conversão de energia também é conhecido como conversão descendente de frequência (downconversion em inglês). Materiais que absorvem fótons de baixa energia e, em contrapartida, emitem fótons de alta energia, apresentam conversão ascendente de frequência (upconversion em inglês), o que constitui um processo anti-Stokes. Para que isto seja possível é necessário que sejam absorvidos dois ou mais fótons de baixa energia para cada fóton de alta energia emitido. O processo de upconversion é um dos fenômenos mais estudados da óptica não-linear e foi descoberto independentemente por Auzel e Ovsyankin e Feofilov em 1966 (AUZEL, 1966; OVSYANKIN; FEOFILOV, 1966).

A figura 2.7 exibe um modelo simplificado da estrutura de níveis de energia de um íon que, ao ser excitado por fótons de um comprimento de onda específico, pode dar origem tanto a processos de *downconversion*, quanto de *upconversion*. No modelo da figura 2.7(a) a absorção de um fóton pelo íon pode ocorrer pela promoção de um elétron do estado fundamental I₀ para o estado excitado I₂, processo indicado pelas setas verdes. Caso este elétron sofra uma transição não-radiativa para o nível I₁ através da emissão de fônons, processo representado na figura pela seta tracejada, poderá ocorrer uma emissão devido a transição I₁ \rightarrow I₀, neste caso, o fóton emitido terá energia inferior ao fóton absorvido, caracterizando um processo de *downconversion*. No lado (b) da figura 2.7 mostramos como a absorção de um segundo fóton pode dar origem ao processo de *upconversion*. Neste caso, o estado excitado I₂ absorveria o segundo fóton, ativando o nível I₃ e posteriormente permitindo a transição I₃ \rightarrow I₀ com emissão de um fóton com energia superior a dos fótons de bombeio.

Figura 2.7: Representação esquemática de possíveis processos de (a) *downconversion* e (b) *upconversion* para um íon hipotético com estrutura de níveis de energia simplificada. Setas retas verticais representam a absorção de um fóton, setas curvas a emissão. A seta tracejada representa uma transição não-radiativa.



Fonte: Autor (2015)

Observe que para que o processo de *upconversion* ocorra de maneira eficiente vários fatores têm que cooperar, por exemplo, não basta que a estrutura de níveis de energia do íon possa ser eficientemente excitada pelos fótons. Em nosso modelo esquemático, caso o tempo de vida do nível I₂ seja muito curto (alta taxa de decaimento), a chance de que os elétrons promovidos para este nível possam absorver um segundo fóton, atingindo o nível I₃, antes de decairem para o nível fundamental, será pequena e o processo de conversão ascendente será ineficiente. Por conta disto, em muitos casos, níveis metaestáveis com longos tempos de vida cumprem um papel importante no processo de *upconversion* (ZHANG H. X. *et al.*, 2000).

Como se pode imaginar, uma grande variedade de combinações de processos de absorção de fótons pode dar origem ao fenômeno de *upconversion*, sendo estes processos normalmente classificados em uma das três categorias seguintes: absorção de estado fundamental, absorção de estado excitado e transferência de energia (AUZEL, 2004; QIAO; GUO, 2000). Estes processos estão indicados nas figuras 2.8 (a) e (c). Frequentemente, quando a análise dos níveis de energia de um material revela que mais de um destes processos podem estar tomando parte na conversão ascendente de frequências,

uma análise da evolução temporal da emissão fluorescente pode indicar que processo ocorre predominantemente. As figuras 2.8 (b) e (d) mostram a diferença notável entre os perfis temporais para o caso em que predomina, respectivamente, a absorção de estado excitado ou o processo de transferência de energia, após excitação de uma amostra por um pulso de luz. A diferença no perfil das curvas deve-se ao fato de que a absorção de estado excitado só pode ocorrer enquanto o pulso de excitação trafega pela amostra, daí que a fluorescência produzida por este processo decai exponencialmente com o tempo, assim que a excitação cessa. Por outro lado, o mecanismo de transferência de energia pode continuar ativo mesmo após a passagem do pulso de excitação, sendo assim, o decaimento da emissão fluorescente é bem mais lento para este caso (SUYVER *et al.*, 2005).

Figura 2.8 - (a) e (c) Representação esquemática dos processos de *upconversion* mais comuns: absorção de estado fundamental (GSA, em inglês), absorção de estado excitado (ESA, em inglês) e transferência de energia (ET, em inglês). As setas tracejadas representam transferência de energia não-radiativa. As setas sólidas representam transições radiativas. (b) e (d) representam a evolução temporal da emissão de *upconversion* após um curto pulso de excitação.



O fenômeno de *upconversion* apresenta muitas aplicações, por exemplo, ele pode ser empregado na análise de amostras biológicas aumentando o contraste em imagens de

microscopia óptica através da inclusão de partículas fluorescentes nas amostras, neste tipo de aplicação o processo de *upconversion* apresenta vantagem com relação ao processo de *downconversion*, pois a excitação das partículas fluorescentes pode ser feita com radiação na região do infravermelho próximo (NIR), enquanto a fluorescência ocorrerá na região do visível, evitando em muitos casos a autofluorescência do material analisado, que costumeiramente não absorve na região NIR (TAN, 2012; ZAKO *et al.*, 2010). Já o processo de *downconversion* é utilizado, por exemplo, em lâmpadas fluorescentes, onde fótons de ultravioleta (UV) emitidos pelo gás de mercúrio são convertidos em fótons de luz visível pelo fósforo que reveste o interior destas lâmpadas (YEN, 2007).

2.5 Aplicações de nanopartículas fluorescentes

Nanopartículas fluorescente têm sido objeto de estudo há várias décadas e são inúmeras as propostas de aplicações tecnológicas para suas propriedades estruturais e ópticas. Nesta seção, abordaremos brevemente algumas das aplicações mais relevantes para nosso trabalho.

Desde que foi descoberto que tecidos biológicos são permeáveis a radiações na região do infravermelho próximo (*Near infrared – NIR*, em inglês), caracterizando-se o que ficou conhecido como janelas biológicas ópticas (ANDERSON; PARRISH, 1981; SMITH *et al.*, 2009), vários estudos têm sido realizados com o intuito de explorar bio-aplicações envolvendo esta região espectral (JAQUE; JACINTO, 2015). Em particular, o ramo dos nanocristais dopados com íons terras-raras mostrou-se bastante versátil neste aspecto. O fenômeno da conversão ascendente de frequências sob excitação NIR que ocorre em vários íons terras-raras revelou-se eficaz, por exemplo, para aplicações de bio-imagem e sensoriamento de temperatura com alta resolução espacial (CHATTERJEE *et al.*, 2008; SAVCHUK *et al.*, 2014). Mais recentemente, diversos estudos têm demonstrado a possibilidade de usar tais partículas como nanoaquecedores ópticos, propondo seu uso em tratamento de câncer com base em hipertermia (DEY *et al.*, 2014; MAHATA *et al.*, 2015; PANDEY *et al.*, 2015), por exemplo.

Neste emergente campo de estudos, destacam-se os nanocristais que usam itérbio como sensibilizador (SONI *et al*, 2015; ZHENG *et al*., 2014). A dopagem com itérbio aumenta muito a eficiência do processo fluorescente, entretanto, a excitação das partículas fica restrita à região em torno de 980 nm, onde o itérbio apresenta sua única banda de excitação, região em que a água apresenta grande absorção o que reduz a eficácia do

processo em aplicações biológicas (HEMMER *et al*, 2013). Como uma alternativa, nanocristais dopados com neodímio já foram empregados efetivamente como nanoaquecedores e sensores ópticos com excitação em torno de 800 nm (ROCHA *et al*. 2014; JAQUE; JACINTO, 2015), região do espectro a que os tecidos orgânicos são bem mais permeáveis (BEDNARKIEWICZ *et al.*, 2011), entretanto, considerando a grande variedade dos íons terras-raras, ainda é pequeno o número de novas propostas explorando esta região de excitação. Na seção de resultados, mostraremos como nossas amostras inserem-se como alternativas às nanopartículas dopadas com neodímio quando excitação em torno de 800 nm for conveniente.

2.5.1 Sensoriamento óptico de temperatura: método da razão da intensidade de fluorescência

Ao considerar um material fluorescente onde os centros emissores são formados por íons distribuídos aleatoriamente pela matriz hospedeira, a fluorescência proveniente de um nível emissor específico, para um conjunto de íons, dependerá de inúmeros fatores, dentre eles: do tipo de fonte de excitação, das características físicas e químicas do próprio material hospedeiro, da concentração dos dopantes e da temperatura a que o material está submetido. A dependência da fluorescência com a temperatura deve-se ao fato de que a mudança de temperatura afeta as taxas de decaimento não-radiativos dos íons, deste modo afetando a própria dinâmica de emissão fluorescente (WADE; COLLINS; BAXTER, 2003). Portanto, a princípio, é possível estabelecer uma relação entre a intensidade de fluorescência para transições específicas e a temperatura do sistema.

Para o caso particular dos íons terras-raras, o espectro de emissão é bastante diversificado, podendo apresentar emissões nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta conforme os mecanismos de fluorescência envolvidos. Isto permite que para um mesmo íon possam ser exploradas diferentes bandas de emissão fluorescente, possibilitando associar o sensoriamento de temperatura a outras aplicações, como, por exemplo, o imageamento por microscopia (SOTIRIOU *et al.*, 2012; FISCHER *et al.*, 2011).

É interessante notar ainda que a dinâmica de povoamento de cada nível emissor é afetada de maneira diferente por mudanças na temperatura, deste modo, a emissão fluorescente de cada nível apresentará sua própria dependência com relação à temperatura,

como é ilustrado na figura 2.9 para o caso de íons de Eu^{3+} em La₂O₂S (JAQUE; VETRONE, 2012).

Figura 2.9 - Lado esquerdo - Diagrama esquemático de níveis de energia para íons de Eu³⁺ em La₂O₂S. Lado direito - Dependência da intensidade de fluorescência com relação à temperatura para as transições indicadas no diagrama.



Fonte: Adaptado de JAQUE; VETRONE (2012).

Um possível problema prático que pode surgir na implementação de um sistema de sensoriamento de temperatura baseado em fluorescência é que flutuações no sinal da fonte de excitação, ou mesmo no equipamento de coleta de fluorescência, poderiam ser interpretadas equivocadamente como variações de temperatura. Felizmente, é possível contornar este problema se considerarmos não a fluorescência de um único nível, mas a razão entre as intensidades de fluorescência de dois níveis distintos, este método é conhecida como técnica da razão das intensidades de fluorescência (*Fluorescence Intensity Ratio technique* - FIR, em inglês) e é bem mais robusto contra possíveis falhas provenientes de flutuações no sinal, pois, através do cálculo da razão das intensidades de fluorescência de sintensidades de fluorescência de set escolham dois níveis vizinhos, com uma pequena diferença de energia entre si. Esta escolha torna-se mais conveniente, pois a proximidade destes níveis permite que o nível

superior seja termicamente povoado a partir do nível inferior, tal processo é bem conhecido e a população relativa entre estes níveis obedecerá a distribuição de Boltzmann (BRITES *et al.*, 2011). Desta forma, é possível estabelecer uma expressão teórica para a razão das intensidades de fluorescência, mostrada a seguir (WADE; COLLINS; BAXTER, 2003; RAKOV; MACIEL, 2012).

$$FIR = \frac{N_2}{N_1} = \frac{I_{2j}}{I_{1j}} = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} \exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right],$$
(2.1)

onde N_i é o número de íons, I_{ij} é a intensidade de fluorescência, g_i é a degenerescência, σ_{ij} é a seção transversal de emissão, ω_{ij} é a frequência angular das transições fluorescentes do nível superior (*i*=2) e do nível inferior (*i*=1) para outro nível terminal *j*, ΔE é a diferença de energia entre os dois níveis emissores, *k* é a constante de Boltzmann e *T* é a temperatura termodinâmica. Nesta expressão, de modo geral, o termo $\frac{g_2\sigma_{2j}\omega_{2j}}{g_1\sigma_{1j}\omega_{1j}}$ pode ser considerado constante (QUINTANILLA *et al.*, 2011; ALENCAR; MACIEL; ARAÚJO, 2004; BRITES *et al.*, 2011), deste modo, a equação (2.1) pode ser escrita na forma mais simples

$$FIR = B \exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right].$$
(2.2)

Esta última expressão facilita sobremaneira o processo de calibração do sensor de temperatura, pois os parâmetros ΔE e *B* podem ser obtidos facilmente através dos coeficientes linear e angular do gráfico ln(FIR) vs. 1/T, respectivamente.

Um parâmetro importante no desenvolvimento de qualquer sensor é a sensibilidade do mesmo às variações da grandeza que está sendo monitorada, como em nosso caso a variável de interesse é a temperatura, a sensibilidade (*S*) de nosso sensor óptico baseado na *FIR* pode ser definida como a seguir (QUINTANILLA *et al.*, 2011),

$$S = \frac{\partial(FIR)}{\partial T} = FIR \cdot \left(\frac{\Delta E}{kT^2}\right). \tag{2.3}$$

Como pode ser inferido da expressão anterior, a sensibilidade de tal tipo de sensor varia com a própria temperatura, apresentando uma região de máxima sensibilidade. Esta expressão também pode nos induzir a escolher dois níveis com uma grande diferença de energia (ΔE) entre si, com o intuito de maximizar a sensibilidade. Entretanto, deve-se
tomar cuidado para que os níveis escolhidos não estejam afastados demais, o que implicaria na perda do acoplamento térmico entre os mesmos e na inadequação das equações 2.1, 2.2 e 2.3. Do mesmo modo, com o afastamento dos níveis emissores, a população do nível superior iria diminuir e, consequentemente, o mesmo ocorreria com sua intensidade de fluorescência, o que dificultaria a detecção da mesma, sendo também um comportamento indesejado (RAI, 2007; BAXTER *et al.*,1996).

3. OBJETIVOS

3.1. Gerais

Caracterizar óptica e estruturalmente nanopartículas de óxido de ítrio (Y_2O_3) codopadas com íons terras-raras Er^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} , e propor aplicações explorando as propriedades ópticas das nanopartículas estudadas.

3.2. Específicos

Como meio para atingir a consecução dos objetivos gerais, estabelecemos os seguintes objetivos específicos:

- a) Identificar os processos de transferência de energia entre os íons dopantes nas amostras estudadas.
- b) Descrever os mecanismos de conversão ascendente de frequências para as amostras que apresentarem fluorescência visível sob excitação infravermelha.
- c) Determinar a influência de diferentes comprimentos de onda de excitação sobre o espectro de cromaticidade das amostras.
- d) Usar a técnica da razão da intensidade de fluorescência para determinar a sensibilidade das bandas de *upconversion* dos íons de Er³⁺ (emissão verde) a variações de temperatura (implementação de termômetro óptico).
- e) Determinar o comportamento de aquecimento óptico das amostras.

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese das amostras

As amostras de nanopartículas de óxido de ítrio (Y₂O₃), dopadas com íons terrasraras Er^{3+} , Eu^{3+} e Tb³⁺, sintetizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (UFS), foram produzidas pela rota sol-gel com álcool polivinílico, onde o álcool polivinílico é empregado na etapa de polimerização.

Os sais precursores empregados foram $Y(NO_3)_3$, $ErCl_3 \cdot 6H_2O$, $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ e $Eu(NO_3)_3$ da companhia Aldrich com grau de pureza 99,99% ou superior. Para todas as amostras estudadas, a concentração de cada dopante foi fixada em 1% molar. Inicialmente os sais precursores foram dissolvidos em água destilada em uma concentração de 0,2 g/ml e, em seguida, para garantir a homogeneidade da solução, acrescentou-se o álcool polivinílico à solução em proporção de 10% em massa, conduzindo-se a solução resultante ao agitador magnético por 30 minutos em temperatura ambiente. O sol resultante foi posto para secar à temperatura de 100 °C por 24 horas e depois mantido a 200 °C por mais 5 horas e, finalmente, calcinado à temperatura de 1000 °C por 5 horas. Ao final deste processo, obtêm-se as nanopartículas de Y₂O₃ dopadas com Er^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} com concentração de 1% molar. A figura 4.1 resume os passos da rota de síntese.



Figura 4.1 - Etapas do processo de síntese das nanopartículas de Y2O3.

38

Fonte: Autor (2015)

4.2. Caracterização estrutural

4.2.1. Difratometria de Raio-X

Os difratômetros de raios-X consistem de três elementos básicos: um tubo de raios-X, um porta amostras e um detector de raios-X. Neste equipamento, um tubo de raios catódicos gera o feixe de raios-X, o processo envolve o aquecimento de um filamento metálico pela passagem de corrente elétrica, este filamento liberará elétrons, que serão acelerados em direção a um alvo devido a uma grande diferença de potencial. Quando os elétrons das camadas mais internas do material alvo são excitados para níveis eletrônicos mais externos, ao voltarem para níveis mais internos, liberam radiação eletromagnética, na região dos raios-X. O espectro produzido consiste de várias componentes, as mais comuns são K_{α} e K_{β}. Em particular, K_{α} pode ser dividido em K_{α 1} e K_{α 2}. Com K_{α 1} tendo um comprimento de onda ligeiramente mais curto. O comprimento de onda específico da radiação produzida é uma característica do material do alvo (Cu, Fe, Mo, Cr).

Para analisar a difração, é necessário que apenas radiação de um comprimento de onda específico incida sobre o material, para isso, são utilizados filtros monocromadores. Como K_{a1} e K_{a2} são muito próximos, no espectro final detectado haverá a presença de ambos, sendo necessário, remover o "ruído" causado por K_{a2}. Este procedimento pode ser feito pelo próprio software de interface do equipamento. O cobre é o material mais comum utilizado no alvo, com o comprimento de onda da radiação CuK_a próxima a 0,154056 nm.

A figura 4.2 mostra, esquematicamente, a estrutura de um difratômetro de raios-X. Os raios-X produzidos da maneira descrita anteriormente são colimados e direcionados para a amostra que está fixa a um eixo conectado a um goniômetro, o aparato permite que a amostra seja girada alterando o ângulo entre o feixe de raios-X incidente e a superfície da amostra. À medida que a amostra e o detector são girados, a intensidade dos raios-X difratados é registrada pelo equipamento. Quando o ângulo de incidência do feixe de raios-X (θ), o comprimento de onda da radiação (λ) e a distância entre os planos cristalográficos *d* do material satisfazem a equação de Bragg, ocorre interferência construtiva entre os feixes difratados e um pico na intensidade da radiação difratada é detectado. Conforme a equação de Bragg:

A geometria de um difratômetro de raios-X é tal que a amostra gira fazendo um ângulo θ com o feixe colimado incidente, enquanto o detector de raios-X é montado em um braço que descreve um ângulo 2 θ .



Figura 4.2 - (a) Estrutura de um difratômetro de raios-X. (b) Incidência de feixe sobre planos cristalográficos.

Fonte: Adaptado de CULLITY (1978).

4.3. Caracterização óptica

4.3.1. Espectroscopia de fluorescência induzida por laser

Para estudar os mecanismos de conversão ascendente de frequências das amostras de Y_2O_3 dopadas com Er^{3+} , utilizamos o arranjo experimental apresentado na figura 4.3.

Figura 4.3 - Arranjo experimental para os ensaios com excitação de laser infravermelho.



Fonte: Autor (2015)

Neste arranjo, o feixe de um laser de diodo de 800 nm, focalizado por um conjunto de lentes e direcionado por um espelho, incide diretamente sobre a amostra que é posicionada no plano focal da lente. A utilização de diferentes filtros, posicionados na saída do laser, permite controlar a potência do feixe incidente na amostra. As amostras com presença de íons de Er³⁺ em sua composição, que apresentam ampla seção de choque de absorção para o comprimento de onda 800 nm, emitem luz visível com espectro característico de cada dopante, ao serem excitadas pelo laser. Esta fluorescência (sinal) é coletada por uma lente que focaliza o sinal e o direciona para a entrada de uma fibra óptica conectada ao espectrômetro (Ocean optics, USB4000) ligado a um computador para armazenamento dos dados.

4.3.2. Espectrofluorimetria

Também fizemos a caracterização espectroscópica das amostras excitando-as com luz ultravioleta e registrando seu espectro de emissão. Para isso, utilizamos o espectrofluorímetro Fluorolog 3 (Horiba-Jobin Yvon). A figura 4.4 mostra um esboço da estrutura do equipamento. Nele, uma lâmpada de xenônio é utilizada como fonte de fótons de excitação (I), o feixe de luz produzido (múltiplos comprimentos de onda) é encaminhado para o estágio seguinte (II), um monocromador, onde passa por uma grade de difração que seleciona um único comprimento de onda e o encaminha para a amostra (III), excitando-a. Qualquer sinal fluorescente emitido pela amostra é encaminhado para um segundo monocromador (IV), acoplado a uma fotomultiplicadora (V) que amplifica e registra a fluorescência da amostra. Este detector e todo o aparato são conectados a um controlador que através de interface gráfica permite o ajuste dos parâmetros do equipamento. Através de ajustes sucessivos nas grades de difração pode-se percorrer diferentes regiões de comprimentos de onda, registrando variações na intensidade do sinal em função do comprimento de onda e obtendo assim o espectro de emissão ou de excitação da amostra. Figura 4.4 - Esboço das estruturas externa (a) e interna (b) do espectrofluorímetro Fluorolog 3 (Horiba-Jobin Yvon). Figura reproduzida do manual do equipamento.



Fonte: Adaptado do manual do usuário Fluorolog 3 (HORIBA, 2010).

4.4. Sensoriamento de temperatura e aquecimento óptico

Todas as medidas dos espectros de *upconversion* (UC) foram realizadas utilizando um conjunto de lentes para coleção da fluorescência ligadas a uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro Ocean Optics USB4000, com as amostras sendo excitadas por um diodo laser CW de 800 nm, como ilustrado na figura 4.5. Durante o processo de calibração do sensor óptico de temperatura, o tamanho e a forma do *spot* do laser sobre as amostras foram mantidos fixos (forma elíptica com eixos de 1,5 mm e 0,75 mm) enquanto as amostras residiam sobre uma chapa aquecedora elétrica regulável com o sensor de um termopar posto a 2 mm de distância do ponto focal para registrar a temperatura das amostras. Para evitar o aquecimento óptico das amostras durante o processo de calibração do sensor, a potência do laser foi mantida tão baixa quanto possível, tendo sido adotado o valor de 110 mW (densidade de potência de 12,4 W/cm²) para todas as amostras. Para as medidas envolvendo mudanças na densidade de bombeio, a potência do laser foi ajustada de 211 mW a 1200 mW.



Figura 4.5 - Arranjo experimental para as medidas de sensoriamento de temperatura e aquecimento óptico.

Fonte: Autor (2015)

4.5. Detecção de impressões digitais

Entre as aplicações propostas para as nanopartículas estudadas, sugerimos seu uso no auxílio à detecção de impressões digitais, explorando a intensa fluorescência visível apresentada por estas nanopartículas quando expostas à luz ultravioleta. Descreveremos aqui o processo de preparação das amostras de impressões digitais e o arranjo experimental para a produção das imagens fluorescentes.

Na preparação das impressões digitais, o dedo indicador foi pressionado contra a superfície limpa de uma lâmina de vidro. Sobre a impressão digital remanescente foi polvilhado o pó de nanopartículas e o excesso removido delicadamente com um pincel. O estado final da lâmina após este processo é exibido na figura 4.6.

Para estimular a fluorescência das impressões digitais foi utilizada a lâmpada de xenônio do próprio espectrofluorímetro Fluorolog 3 (Horiba-Jobin Yvon). As lâminas de vidro foram fixadas no compartimento porta amostras do equipamento, uma por vez, enquanto uma câmera digital Canon PowerShot SX510 HS, ajustada para o modo automático, foi posicionada à frente da amostra a uma distância de 15 cm. À frente da lente da câmera foi colocado um filtro de corte UV, bloqueando emissões com comprimento de onda inferior a 400 nm, para evitar a captura de luz residual da fonte de excitação. Durante as fotos, a luz da sala foi mantida apagada e o comprimento de onda de excitação do espectrofluorímetro foi definido como 310 nm para as amostras com $Y_2O_3:Tb^{3+}$ e $Y_2O_3:Tb^{3+}-Eu^{3+}$ e ajustado para 260 nm para a amostra com $Y_2O_3:Eu^{3+}$. A

excitação das amostras pela fonte UV se deu a um ângulo de 45°. As fotos obtidas com a fonte UV ligada são apresentadas e discutidas no capítulo de resultados. A figura 4.7 ilustra esquematicamente a disposição dos equipamentos utilizados para produzir as imagens fluorescentes.

Figura 4.6 - Lâmina de vidro com impressão digital revelada pela deposição do pó de nanopartículas (sem excitação UV).

Fonte: Autor (2015)

Figura 4.7 - Arranjo experimental para a obtenção das imagens das impressões digitais fluorescentes.



Fonte: Autor (2015)

5. RESULTADOS

5.1. Caracterização estrutural

Para a caracterização estrutural das amostras de nanopartículas de óxido de ítrio dopadas com íons terras-raras, utilizamos a técnica de difratometria de raios-X (*X-ray diffraction* - XRD), método de pó, e a microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy* - SEM). Os ensaios foram desenvolvidos na Universidade Federal de Sergipe (UFS) utilizando o difratômetro de raios-X Rigaku RINT 2000/PC através do qual a fase cristalina das amostras pôde ser determinada. As imagens de microscopia determinando a morfologia e o tamanho das nanopartículas foram obtidas utilizando um equipamento SEM da fabricante Jeol, referência JSM5500F, também nas instalações da UFS.

5.1.1. Difratometria de Raio-X

Na figura 5.1, apresentamos o padrão de XRD obtido para a amostra $Y_2O_3:Er^{3+}-Eu^{3+}-Tb^{3+}$. Podemos observar nesse padrão de difração que o pó produzido possui um comportamento predominantemente cristalino. Nessa figura também identificamos alguns dos picos com os seus respectivos planos cristalográficos. Ao comparar os padrões de difração obtidos com as cartas cristalográficas da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) podemos confirmar que todas as amostras apresentaram uma única fase cristalina de Y₂O₃ (ICSD *card* #086817).

Como é possível ver na figura 5.2, a análise dos picos revela que a amostra, como esperado, é composta por óxido de ítrio. As principais características da rede cristalina, de acordo com a carta cristalográfica, são: rede cúbica de corpo centrado, com parâmetros de célula unitária a= b= c= 10,58 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$.

O refinamento dos parâmetros estruturais foi feito pelo método de Rietveld e confirmou estrutura cúbica e grupo espacial Ia3 para todas as amostras. Os parâmetros da célula unitária obtidos por este método foram a=b=c=10,60 Å em conformidade com os parâmetros identificados na carta cristalográfica. A figura 5.3 apresenta o padrão de difração ajustado pelo método de Rietveld. O parâmetro S refere-se à qualidade do ajuste (*Goodness of fit*, em inglês) e deve satisfazer a condição 1 < S < 2 para garantir um bom ajuste do padrão de difração aos dados, assim como, a confiabilidade dos parâmetros

obtidos pelo refinamento. Como informado na figura, obtivemos, nesse refinamento, o parâmetro S = 1,21, indicando a boa confiabilidade do refinamento realizado.



Figura 5.1 - Padrão de difração de raios-X para a amostra codopada (Y₂O₃: Er³⁺-Eu³⁺-Tb³⁺).

Fonte: Autor (2015)

Figura 5.2 - Conformidade entre o padrão de difração da amostra codopada (Y₂O₃:Er³⁺-Eu³⁺-Tb³⁺) e a carta cristalográfica ICSD #086817.



Fonte: Autor (2015)

Figura 5.3 - Padrão de difração ajustado pelo método de Rietveld (Y₂O₃: Er³⁺-Eu³⁺-Tb³⁺). Os círculos representam os dados de XRD, a linha sólida representa o padrão calculado. A linha inferior indica a diferença entre o ajuste e os dados.



Fonte: Autor (2015)

Também utilizamos a equação de Scherrer (5.1) para estimar o tamanho dos cristalitos (CULLITY, 1978).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\left(\theta\right)}.$$
(5.1)

Onde D é o tamanho dos cristalitos, *K* é uma constante que depende da forma das partículas (*K*=0,89 para nosso caso), λ é o comprimento de onda dos raios-x (λ =0,15405nm), θ é o ângulo de difração e $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ é a largura a meia altura do pico de difração (*B*), corrigido por um fator de alargamento instrumental (*b*) (em nosso caso b=0,005192 *rad*). O tamanho médio de cristalito foi estimado em 43 ± 1 nm, corroborando a dimensão nanométrica dos mesmos.

5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura

A figura 5.4 mostra a imagem obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura (SEM) para a amostra Y_2O_3 : $Er^{3+}-Eu^{3+}-Tb^{3+}$.

Figura 5.4 - Imagem obtida por SEM da amostra Y₂O₃: Er³⁺-Eu³⁺-Tb³⁺, com tamanho médio de partícula em torno de 50 nm.



Fonte: Autor (2015)

5.2. Caracterização óptica

5.2.1. Espectroscopia de fluorescência induzida por laser

A seguir analisaremos os espectros de emissão das amostras que apresentaram conversão ascendente de frequências para o visível, identificando os processos de transferência de energia entre íons dopantes e descrevendo o mecanismo de fluorescência responsável pelas emissões detectadas. A estrutura de níveis de energia dos íons terras-raras usada como parâmetro para nossas análises é a proposta por Carnall (CARNALL *et al.*, 1977).

Figura 5.5 - Espectros de fluorescência das amostras de Y₂O₃ cuja combinação de dopantes foi eficaz na conversão de infravermelho (IR) em luz visível. Amostras sob excitação de laser de diodo de 800 nm com potência de 500 mW.



Fonte: Autor (2015)

Na figura 5.5, junto ao espectro de fluorescência das amostras, estão identificados os íons responsáveis por cada banda de emissão, assim como, os níveis de energia envolvidos nas transições eletrônicas de cada íon. Como era esperado, apenas as amostras dopadas com íons de Er^{3+} apresentaram *upconversion*, havendo contribuição dos íons de Eu^{3+} por um processo de transferência de energia que será discutido mais à frente, ou seja, somente os íons de Er^{3+} e Eu^{3+} participam do processo de *upconversion*, sendo suas emissões bem conhecidas da literatura (CARNALL *et al.*, 1989). Pode-se perceber também que o principal efeito da introdução de íons de Tb^{3+} nas amostras estudadas foi a redução da intensidade de fluorescência de todos os picos de emissão, sem alteração do perfil do espectro de emissão das amostras na região do visível (ver figura 5.5), isto indica que deve estar ocorrendo transferência de energia para os íons de Tb^{3+} , entretanto, sem contribuição para o processo de *upconversion*.

Como podemos ver na figura 5.5, os íons de érbio contribuem com emissão na região do verde (Seção A, com as principais bandas de emissão em 522, 526 e 538 nm e seção B, com emissão em 547, 553 e 563 nm) e na região do vermelho (Seção D, 654 e 660 nm). Já a contribuição dos íons de európio ocorre na região do vermelho, com a banda

de emissão característica em 611 nm. Na figura 5.6, a análise do gráfico de fluorescência normalizada permite visualizar melhor a contribuição dos íons de európio. Como revela a inserção, apenas as amostras dopadas com európio apresentam emissão na região em torno de 611 nm.





Fonte: Autor (2015)

Como não foram detectadas emissões dos níveis ⁵D_J dos íons de Tb³⁺, supomos que a transferência de energia do Er³⁺ para o Tb³⁺ deva ocorrer a partir do nível ⁴S_{3/2} e níveis inferiores como já foi relatado na literatura (UITERT *et al.*, 1967), neste caso, as emissões dos íons de Tb³⁺ poderiam ser detectadas na região do IR, fazendo-se necessárias novas medidas para confirmar esta hipótese.

Com o intuito de melhor compreender os mecanismos de *upconversion* envolvidos nas emissões verde e vermelha detectadas (regiões A-B e C-D da figura 5.5, respectivamente), também estudamos a dependência da intensidade de fluorescência versus a potência de bombeio do laser, este resultado é mostrado na figura 5.7 para a amostra Y_2O_3 :Er³⁺-Eu³⁺ que apresentou espectro de emissão mais diversificado (com resultados válidos para todas as demais amostras dopadas com érbio). É conhecido (CAPOBIANCO

et al., 2002) que no processo de *upconversion* a intensidade de fluorescência de luz visível (I_V) do fósforo é proporcional a uma potência *n* da intensidade de bombeio com infravermelho (I_{IR}) , isto é $I_V \propto (I_{IR})^n$, onde n=2, 3... corresponde ao número de fótons de bombeio necessários para excitar o nível emissor, este parâmetro pode ser obtido pela inclinação das linhas no gráfico log-log da figura 5.7. Com base neste princípio, foi possível determinar, para cada pico de emissão visível, o número de fótons de infravermelho envolvidos no processo de *upconversion*.

O ajuste dos dados no gráfico da figura 5.7 resulta em linhas retas com inclinação de aproximadamente dois para todas as bandas de emissão verde e vermelha encontradas, indicando que o processo de *upconversion* ocorre pela absorção de dois fótons. Combinando a informação do número de fótons envolvidos no processo, juntamente com a estrutura de níveis de energia dos íons terras-raras, propomos mecanismos para os processos de *upconversion*. A figura 5.8 mostra o diagrama de níveis de energia dos íons de érbio e európio e os respectivos esquemas de emissão propostos.





Fonte: Autor (2015)

Figura 5.8 - Diagrama esquemático de níveis de energia para Er³⁺ e Eu³⁺, com as etapas de excitação, emissão e transferência de energia responsáveis pelas emissões verde e vermelha detectadas. Setas sólidas e setas pontilhadas indicam, respectivamente, transições radiativas e não-radiativas, enquanto as setas curvas indicam transferência de energia entre íons vizinhos.



Fonte: Autor (2015)

O mecanismo de *upconversion* dá-se da seguinte maneira: um íon de Er^{3+} , no estado fundamental, é excitado ao estado ${}^{4}I_{9/2}$ pela absorção de um fóton do laser. Do nível ${}^{4}I_{9/2}$ o íon pode decair não-radiativamente para os níveis ${}^{4}I_{11/2}$ ou ${}^{4}I_{13/2}$, através da emissão de fônons. A partir deste ponto, tanto a transferência de energia de outro íon de Er^{3+} no estado ${}^{4}I_{9/2}$, quanto a absorção de um segundo fóton podem ativar os níveis mais elevados ${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}F_{3/2}$ ou ${}^{4}F_{5/2}$, de onde os níveis emissores podem ser acessados por decaimentos não-radiativos.

Há ainda a possibilidade de *upconversion* envolvendo transferência de energia entre íons de Er^{3+} , que pode ser descrita pela equação ${}^{4}\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2}$, ${}^{4}\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^{4}\text{F}_{7/2}$ (LEONIDOV *et al.*, 2011). Após popular o nível ${}^{4}\text{F}_{7/2}$, a dinâmica procede como descrito anteriormente, resultando nas emissões detectadas.

No mecanismo de *upconversion* proposto, a absorção de um segundo fóton a partir do nível ${}^{4}I_{9/2}$ é desconsiderada devido ao curto tempo de vida deste nível, quando comparado aos níveis ${}^{4}I_{11/2}$ e ${}^{4}I_{13/2}$ (LEONIDOV *et al.*, 2011; ZHANG H. X. *et al.*, 2000), isto é particularmente válido para matrizes hospedeiras a base de compostos de óxidos e fluoretos que apresentam elevada energia de fônons, tornando eficiente as transições nãoradiativas do nível ⁴I_{9/2} acompanhadas pela emissão de fônons (RIEDENER *et al.*, 1997).

Apesar dos íons de Eu³⁺ não poderem ser excitados diretamente pelos fótons do laser, pois não há coincidências entre a estrutura de níveis de energia destes íons e a energia dos fótons de excitação, íons de Er^{3+} podem transferir energia para os íons de Eu^{3+} vizinhos, isto é possível devido à proximidade energética entre alguns níveis do érbio (indicados na figura 5.8 com setas curvas) e os níveis ${}^{5}D_{2}$ e ${}^{5}D_{1}$ do európio, permitindo transferência ressonante de energia. Já foi mostrado (TALLANT *et al.*, 2002) que, para amostras de Y₂O₃ dopadas com Eu³⁺ em concentração igual ou superior a 1%, as transições dos níveis ${}^{5}D_{1}$, ${}^{5}D_{2}$ e ${}^{5}D_{3}$ ocorrem preferencialmente para o nível ${}^{5}D_{0}$, sendo pouco prováveis as transições diretas para o grupo ${}^{7}F_{1}$, ou seja, após a transferência de energia dos íons de Er^{3+} para os íons de Eu^{3+} , a fluorescência dos íons de európio ocorrerá a partir do nível ${}^{5}D_{0}$ para o nível ${}^{7}F_{2}$ produzindo a banda de emissão vermelha centrada em 611 nm. Este processo é ilustrado no lado direito da figura 5.8.

5.2.2. Espectrofluorimetria

Também medimos a fotoluminescência das amostras sob excitação de luz ultravioleta, em condição ambiente, usando o espectrofluorímetro Fluorolog 3 (Horiba-Jobin Yvon)TM. Com o intuito de selecionar o melhor comprimento de onda para excitação da amostra Y₂O₃: Er^{3+} - Eu^{3+} - Tb^{3+} na região do UV, fizemos vários ensaios preliminares, percorrendo a região espectral de 240 nm a 400 nm e registrando o espectro de emissão da amostra. A figura 5.9 mostra o espectro de fluorescência para a amostra Y₂O₃: Er^{3+} - Eu^{3+} - Tb^{3+} sob excitação UV de comprimento de onda 290 nm, que resultou na maior intensidade de fluorescência registrada. Ambas as fendas do espectrofluorímetro (excitação e emissão) foram ajustadas para 1 nm, de modo a melhorar a resolução espectral dos dados obtidos. Infelizmente, não foi possível registrar a emissão da amostra na região de 575 nm a 590 nm devido à impossibilidade de filtrar o sinal da lâmpada de excitação.



Figura 5.9 - Espectro de emissão da amostra Y_2O_3 : Er^{3+} - Eu^{3+} - Tb^{3+} sob excitação UV (λ_{exc} =290 nm) com identificação das bandas de emissão.

Fonte: Autor (2015)

Diferentemente do que verificamos para excitação com 800 nm, a excitação com UV produz fluorescência em todo espectro visível, reproduzindo as componentes azul (Tb³⁺), verde (Tb³⁺, Eu³⁺, Er³⁺) e vermelha (Tb³⁺, Eu³⁺, Er³⁺), caracterizando o padrão de cores RGB (do inglês: *Red, Green* e *Blue*). Este é um fato importante, já que a combinação destas cores primárias permite, em diversos equipamentos, a reprodução de inúmeros outros tons de cromaticidade.

Em particular, a excitação com UV mostrou-se bastante eficiente para os íons de térbio, resultando em emissão na região do visível em todo espectro de emissão da amostra, com transições do nível ⁵D₄ para o grupo ⁷F_J. A princípio, devido à energia dos fótons de excitação, poderíamos esperar também emissões provenientes do nível mais energético ⁵D₃, entretanto, é conhecido (BACK *et al.*, 2012; DUHAMEL-HENRY *et al.*, 1996; ROBBINS *et al.*, 1976; BERDOWSKI *et al.*, 1985) que a concentração dos íons de térbio favorece a transferência de energia entre íons vizinhos, nesse processo, conhecido como relaxação cruzada, o nível ⁵D₄ de um íon é populado às expensas do nível ⁵D₃ do mesmo íon, sendo a diferença de energia absorvida por outro íon de térbio de um sítio vizinho. Este processo pode ser sumarizado como a seguir:

$$Tb^{3+}({}^{5}D_{3}) + Tb^{3+}({}^{7}F_{6}) \to Tb^{3+}({}^{5}D_{4}) + Tb^{3+}({}^{7}F_{0}).$$
(5.2)

A figura 5.10 mostra o diagrama esquemático para o processo de relaxação cruzada entre os íons de térbio, processo responsável pela supressão das transições do nível ⁵D₃.

A análise comparativa dos gráficos de fluorescência para diferentes amostras sob as mesmas condições de excitação também mostra que o térbio atuou como um sensibilizador para as amostras codopadas, transferindo energia para os íons de Eu^{3+} e Er^{3+} , como pode ser percebido analisando-se a figura 5.11. Este comportamento é o mesmo encontrado em outros trabalhos explorando as codopagens $Tb^{3+}-Eu^{3+}$ (BACK *et al.*, 2013; ANH *et al.*, 2003) e $Tb^{3+}-Er^{3+}$ (JOSHI; PANDEY, 1989).

É conhecido que a transferência de energia dos íons de Tb³⁺ para os íons de Eu³⁺ dá-se por um processo de relaxação-cruzada não-ressonante com absorção de fônons da rede (ANH T. K. *et al.*, 1988), este processo pode ser representado pela expressão seguinte:

sendo insignificante a troca de energia na direção contrária $Eu^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ (MUKHERJEE *et al.*, 2008).

Já a transferência de energia dos íons de Tb^{3+} para os íons de Er^{3+} ocorre do nível ${}^{5}D_{4}$ do Tb^{3+} para o nível ${}^{4}F_{7/2}$ do Er^{3+} (JOSHI; PANDEY, 1989), níveis energeticamente próximos, sendo pequenas discrepâncias de energia compensadas pela absorção de fônons da rede.

As emissões características do Eu³⁺ (${}^{5}D_{0} - {}^{7}F_{2}$) em 611 nm e do Er³⁺ (${}^{4}S_{3/2} - {}^{4}I_{15/2}$) em 563 nm identificadas com excitação infravermelha, também foram identificadas com excitação UV.



Figura 5.10 - Diagrama esquemático dos níveis de energia de dois íons de térbio vizinhos, com destaque para o mecanismo de relaxação cruzada do nível ⁵D₃ para o nível ⁵D₄.

Fonte: Adaptado de BACK et al. (2012).

Um fato marcante, a ser ressaltado, é que a escolha adequada do comprimento de onda de excitação para as amostras codopadas com Tb³⁺ e Eu³⁺ possibilitou alterar a cor predominante do espectro de emissão, indo do vermelho, para excitação com 255 nm, ao verde, para excitação com 290 nm, como pode ser visto na figura 5.12. Esta observação será fundamental para a escolha adequada dos comprimentos de onda de excitação das amostras em nossos ensaios sobre detecção de impressões digitais (seção 5.4). A emissão vermelha deve-se à excitação em 255 nm da banda de transferência de carga entre os íons $O^{2-}Eu^{3+}$, estando associada às transições ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J=0,1,2,3}$ do Eu³⁺ na região entre 580 nm e 630 nm, enquanto as emissões verde e azul são produzidas pelas transições ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ e ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ dos íons Tb³⁺, respectivamente (ATABAEV *et al.*, 2012; TU *et al.*, 2011).

Figura 5.11 - Gráficos comparativos de fluorescência para amostras de Y₂O₃ com diferentes dopantes sob as mesmas condições de excitação UV (λ_{exc} =290 nm). (a) Evidenciando transferência de energia dos íons de Tb³⁺ para os íons de Eu³⁺ e (b) dos íons de Tb³⁺ para os íons de Er³⁺. As áreas tracejadas correspondem às regiões onde o termo de segunda ordem da fonte de excitação não pôde ser filtrado.



Fonte: Autor (2015)

Figura 5.12 - Espectros de emissão visível da amostra Y₂O₃:Er³⁺-Eu³⁺-Tb³⁺ para diferentes excitações. (a) Sob excitação de 255 nm a emissão é predominantemente vermelha; (b) Sob excitação de 290 nm a cor predominante é verde. As áreas pontilhadas correspondem às regiões em que não pudemos filtrar o termo de segunda ordem da fonte de excitação.



Fonte: Autor (2015)

5.3. Sensoriamento de temperatura e aquecimento óptico

Nesta seção analisamos a influência de diferentes dopantes (Er^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}) sobre o comportamento de aquecimento óptico e sensoriamento de temperatura de nanopartículas de Y₂O₃ excitadas por um laser CW de 800 nm. Para estimar a temperatura das nanopartículas usamos a técnica da razão das intensidades de fluorescência (*Fluorescence intensity ratio* – FIR, em inglês) com base na emissão verde dos íons de Er^{3+} . Até então, não havia relato na literatura sobre o comportamento de aquecimento óptico de nanopartículas de Y₂O₃ dopadas com íons terras-raras sob excitação laser de 800 nm CW. Desta forma, a publicação resultante de nossa trabalho (SOBRAL *et al.*, 2015) ampliou os horizontes desta linha de pesquisa, na qual o aquecimento óptico de nanopartículas por uma fonte de excitação de 800 nm havia sido relatado apenas em nanocristais dopados com neodímio (ROCHA *et al.* 2014; JAQUE; JACINTO, 2015). Em nossos ensaios, as temperaturas atingidas pelas partículas, assim como as densidades de potências empregadas estão nas regiões comumente usadas para tratamentos de hipertermia (JAQUE *et al.*, 2014), fazendo destas partículas candidatas promissoras a aplicações deste tipo.

5.3.1. Sensibilidade à mudança da temperatura

A figura 5.13 exibe os espectros de *upconversion* (UC) produzidos pelas transições ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ e ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ dos íons de Er³⁺ para todas as amostras estudadas em dois extremos de temperaturas. Como pode ser visto, há um comportamento consistente dos espectros de emissão para todas as amostras na região de temperaturas analisada, em que com o aumento de temperatura a intensidade da banda em torno de 523 nm (${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$) se intensifica com relação à banda em torno de 551 nm (${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$). Este comportamento é esperado, uma vez que o aumento de temperatura resulta na intensificação do povoamento do nível ${}^{2}H_{11/2}$ a partir do nível ${}^{4}S_{3/2}$, deste modo, a população relativa do nível ${}^{2}H_{11/2}$ cresce com relação à população relativa do nível ${}^{4}S_{3/2}$, refletindo na mudança das intensidades de fluorescência. De uma maneira mais precisa, podemos dizer que devido à pequena diferença de energia entre os níveis emissores ${}^{2}H_{11/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$ (cerca de 770 cm⁻¹) os mesmos estão termicamente acoplados (TIKHOMIROV *et al.*, 2009), ou seja, as populações destes níveis relacionam-se entre si pela distribuição de Boltzmann, consequentemente, o mesmo ocorre com as intensidades de fluorescência (FIR) dos

níveis e a temperatura a que as amostras estão submetidas (DEY *et al.*, 2014), o que é feito pela expressão seguinte:

$$FIR = \frac{I_{523}}{I_{551}} = C \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right),$$
(5.4)

Onde I_{523} e I_{551} referem-se às intensidades de fluorescência integradas para as bandas de emissão correspondentes, C é uma constante de proporcionalidade, ΔE é a diferença de energia entre os níveis ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{2}H_{11/2}$, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura termodinâmica. A relação (5.4) pode ser linearizada e seus coeficientes obtidos se aplicarmos o logaritmo neperiano a ambos os lados daquela relação:

$$\ln(\text{FIR}) = \ln C - \frac{\Delta E}{kT} \quad . \tag{5.5}$$

Figura 5.13 - Espectro de conversão ascendente de frequências (*upconversion* – UC) devido às transições ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ e ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ dos íons de Er³⁺ sob excitação de 800 nm para diferentes amostras em dois extremos de temperatura.



Fonte: Autor (2015)

Como é mostrado na figura 5.14, plotamos ln(FIR) versus T^{-1} , de onde podemos determinar os termos C e ΔE , que definem a relação (5.4), através dos coeficientes linear e angular do gráfico, respectivamente. O quadro 5.1 resume os resultados encontrados.

Figura 5.14 - Logaritmo da razão da intensidade de fluorescência em função do inverso da temperatura para as amostras estudadas. Os pontos indicam os dados medidos, as linhas sólidas os ajustes lineares.



Fonte: Autor (2015)

Quadro 5.1 – Parâmetros e ajuste linear da equação (5.5) para todas as amostras de Y2O3 analisadas sob aquecimento óptico.

Amostra	$\Delta E \text{ (cm-1)}$	Ajuste linear
Y ₂ O ₃ :Er ³⁺	825,6±3,6	$\ln (FIR) = 2,80 + (-1187,9)/T$
$Y_2O_3:Er^{3+}-Eu^{3+}-Tb^{3+}$	826,2±5,8	ln (FIR) = 2,79 + (-1188,8)/T
$Y_2O_3:Er^{3+}-Tb^{3+}$	801,8±3,5	ln (FIR) = 2,57 + (-1153,6)/T
$Y_2O_3:Er^{3+}-Eu^{3+}$	737,6±2,2	$\ln(\text{FIR}) = 2,46 + (-1061,3)/\text{T}$

Fonte: Autor (2015)

Estes resultados serão usados posteriormente para estimar a temperatura atingida internamente pelos nanocristais nos ensaios com diferentes densidades de potência na seção seguinte. A partir dos parâmetros obtidos, podemos também determinar a sensibilidade da razão da intensidade de fluorescência (FIR) à mudança de temperatura. A sensibilidade (S) é definida como a seguir (QUINTANILLA *et al.*, 2011):

$$S = \frac{\partial(FIR)}{\partial T} = FIR \cdot \left(\frac{\Delta E}{kT^2}\right). \tag{5.6}$$

A figura 5.15 mostra o gráfico da sensibilidade versus a temperatura para os dados obtidos durante a calibração do sensor de temperatura, também são exibidas as curvas de ajuste com base na equação 5.6 e nos parâmetros da tabela 1. Como pode ser visto, a mudança dos dopantes utilizados afeta ligeiramente a sensibilidade da FIR, isto pode ser justificado se considerarmos a forma expandida da constante *C* presente na equação (5.4) $[FIR = \frac{I_{523}}{I_{551}} = C \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)], que é (QUINTANILLA$ *et al.*, 2011):

$$C = \frac{c_H(\nu)A_H g_H h\nu_H}{c_S(\nu)A_S g_S h\nu_S} \approx \frac{A_H g_H}{A_S g_S},$$
(5.7)

onde $g_i e A_i$ (*i*=H, S), são a degenerescência e a taxa de decaimento espontânea dos níveis emissores, respectivamente, v_i é a frequência de emissão e c_i é a resposta do sistema de detecção ao sinal do nível *i*.

Na expressão (5.7) fica claro que a FIR depende também das taxas de decaimento espontâneas dos estados excitados ${}^{2}H_{11/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$, entretanto, ao incluir os íons Tb³⁺ e Eu³⁺ nas amostras com Er³⁺, ocorre transferência de energia dos íons de Er³⁺ para os demais íons, como será descrito, em maiores detalhes, na seção seguinte. Este processo faz com que o tempo de vida dos níveis emissores seja diferente para cada uma das amostras Er³⁺, Er³⁺-Eu³⁺, Er³⁺-Tb³⁺ e Er³⁺-Eu³⁺, Sendo assim, cada amostra apresentará seu próprio valor para as taxas de decaimento A_i e, consequentemente, para a constante C e para o parâmetro ΔE . Desse modo, podemos dizer, de maneira simples, que quanto maior for a diferença entre as taxas de decaimento espontâneo entre os níveis ${}^{2}H_{11/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$ maior será a sensibilidade do sensor, portanto, o que os parâmetros da tabela 1 nos dizem é que as diferentes combinações de dopantes alteraram os tempos de vida dos níveis analisados, processo que pode ser atribuído aos diferentes mecanismos de transferência de energia entre os íons e que resultou na mudança nos parâmetros de cada amostra. Este

comportamento também pode ser observado em outros trabalhos da área (LEÓN-LUIS *et al.*, 2013).



Figura 5.15 - Sensibilidade da FIR das transições $^2H_{11/2} \rightarrow \ ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow \ ^4I_{15/2}$ dos íons de Er^{3+} em função da temperatura para todas as amostras estudadas.

Fonte: Autor (2015)

5.3.2. Comportamento de aquecimento óptico

Para monitorar o comportamento de aquecimento óptico das amostras estudadas, a FIR das bandas 523 nm e 551 nm do Er³⁺ foi medida enquanto a densidade da potência de bombeio que incidiu sobre as amostras foi ajustada de 23,9 W/cm² a 135,7 W/cm² (211 mW a 1200 mW de potência de bombeio), com base nestes dados, as relações da tabela 1 foram usadas para estimar a temperatura atingida internamente pelas nanopartículas.

Nossa hipótese inicial foi que a codopagem com diferentes íons favoreceria o aquecimento das amostras. Esta hipótese baseou-se no fato que a geração interna de calor através de excitação óptica em materiais dopados com íons terras-raras deve-se principalmente a processos de decaimento não radiativos com emissão de fônons para a rede cristalina e consequente aquecimento. Ao incluir mais de um dopante nas amostras, favoreceríamos os processos de transferência de energia entre os íons, deste modo, uma parte da energia absorvida predominantemente pelos íons de Er^{3+} , que atua em nossas

amostras como um sensibilizador, poderia ser transferida para os demais íons, criando também novas rotas de decaimento não radiativo. Outro fator que favoreceria o aquecimento das nanopartículas é o confinamento quântico de fônons que intensifica o acoplamento elétron-fônon aumentando o aquecimento (TIKHOMIROV *et al.*, 2009), esta contribuição deve ser a mesma para todas as nossas amostras, uma vez que o método de síntese não mudou, sendo, portanto, a diferença na dopagem o maior responsável por qualquer diferença no aquecimento.

O gráfico comparativo do aquecimento das amostras é exibido na figura 5.16. Como esperado, o aumento da densidade de potência resultou em aquecimento óptico com resultados específicos para cada grupo de nanopartículas. A amostra dopada apenas com Er³⁺ apresentou o menor nível de aquecimento, com a temperatura variando de 297 K a 321 K, seguida pela amostra com Er³⁺-Eu³⁺-Tb³⁺ cuja temperatura variou de 300 K a 327 K, e da amostra Er³⁺-Tb³⁺ com variação de 299 K a 336 K. Já a amostra Er³⁺-Eu³⁺ apresentou o maior aquecimento, indo de 301 K a 358 K, para a mesma variação na densidade de bombeio (23,9-135,7 W/cm²). Como os resultados evidenciam, a codopagem mostrou-se eficaz para o aumento da eficiência de conversão de luz em calor. A seguir, analisaremos como os processos de transferência de energia entre os íons dopantes influenciou o aquecimento óptico das amostras, permitindo justificar o comportamento registrado na figura 5.16.

Para a amostra Y_2O_3 : Er^{3+} - Tb^{3+} não detectamos emissão proveniente do nível ⁵D₄ dos íons de Tb^{3+} , embora tenhamos detectado extinção da emissão dos íons de Er^{3+} , o que indica que houve transferência de energia do Er^{3+} para o Tb^{3+} e que esta transferência ocorre predominantemente para os níveis do grupo ⁷F_J do Tb^{3+} , de onde o decaimento para o nível fundamental ocorrerá predominantemente por processos não-radiativos, resultando no aquecimento extra do material. De fato este mecanismo de transferência de energia já é conhecido há bastante tempo (UITERT *et al.*, 1967), mas até onde sabemos, ainda não tinha sido registrado o uso deste mecanismo para aumentar o aquecimento de amostras por bombeamento óptico.

Para a amostra Y₂O₃:Er³⁺-Eu³⁺, detectamos a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ dos íons de Eu³⁺, caracterizando transferência de energia Er³⁺ \rightarrow Eu³⁺ (ver a inserção na figura 5.6), mas também é conhecido que ocorre transferência de energia diretamente para os níveis do grupo ${}^{7}F_{J}$ do európio, a partir dos níveis ${}^{4}I_{11/2}$ e ${}^{4}I_{13/2}$ do Er³⁺ (JIANHU *et al.*, 2004), em todos os casos, os processos de decaimento no grupo ${}^{7}F_{J}$ ocorrem predominantemente por

decaimentos não-radiativos, favorecendo o aquecimento do material. É também conhecido que a transferência de energia dos níveis ${}^{4}I_{11/2}$ e ${}^{4}I_{13/2}$ do Er^{3+} para o Eu^{3+} é um processo assistido por fônons, podendo envolver a emissão de um ou mais fônons para a rede cristalina de acordo com a diferença de energia entre os níveis envolvidos (JUN *et al.*, 2009), possivelmente este emissão extra de fônons pode justificar o maior aquecimento da amostra Y₂O₃: Er^{3+} - Eu^{3+} quando comparada às demais.

Figura 5.16 - Comportamento de aquecimento óptico das amostras estudadas sob excitação de diodo laser de 800 nm em função da densidade de potência de bombeio.



Fonte: Autor (2015)

O comportamento de aquecimento óptico da amostra Y₂O₃:Er³⁺- Eu³⁺ - Tb³⁺ envolve uma análise mais complexa, pois além das transferências de energia do sensibilizador Er³⁺ para os codopantes Tb³⁺ e Eu³⁺, há também intensa transferência de energia do Tb³⁺ para o Eu³⁺, sendo desprezível a transferência de energia na direção contrária Eu³⁺ \rightarrow Tb³⁺ (SOTIRIOU *et al.*, 2011). A hipótese mais provável, baseada em nossas medidas e nos dados da literatura, é que a introdução do Tb³⁺ juntamente com Er³⁺ e Eu³⁺ cria um mecanismo de competição, onde os íons de Tb³⁺ e Eu³⁺ competem pela energia proveniente do Er³⁺. Neste processo, grande parte da energia absorvida pelo Tb³⁺, ao invés de decair aquecendo o material, é transferida para o Eu³⁺, sendo assim, cria-se um canal alternativo pelo qual parte dos íons de Eu³⁺, ao invés de receberem energia do Er³⁺ sem a necessidade de emissão de fônons. Como consequência, o Tb³⁺ emite menos fônons do que quando está no par $Er^{3+}-Tb^{3+}$ e parte dos íons de Eu^{3+} absorvem energia também sem emissão de fônons, ou seja, no cômputo geral, o mecanismo de cooperação entre os íons Er^{3+},Eu^{3+} e Tb^{3+} resulta em menor emissão de fônons do que para as dopagens aos pares $Er^{3+}-Tb^{3+}$ e $Er^{3+}-Eu^{3+}$, acarretando no menor aquecimento medido para a amostra Y₂O₃: Er^{3+} - Eu^{3+} - Tb^{3+} . Estudos posteriores podem ser feitos para confirmar plenamente este mecanismo que propomos.

5.4. Detecção de impressões digitais

A procura por impressões digitais latentes em cenários de crime já é uma rotina há muito tempo presente na ciência forense. Os materiais tradicionais usados para este fim costumam apenas garantir o contraste claro/escuro entre as impressões digitais e as superfícies de fundo a que as impressões digitais estão fixadas, isto dificulta bastante o trabalho dos técnicos forenses ao analisar cenários do mundo real, pois esta limitação de tons torna delicada a escolha inicial do pó mais adequado para cada caso, já que muitas vezes não haverá uma segunda chance. Outro problema é o caso de superfícies que apresentam gradiente de cores, dificultando a obtenção de imagens com o mesmo contraste coerente ao longo de toda a superfície (MALTONI et al., 2009; SODHI; KAUR, 2001). Como uma alternativa, surgiram os pós fluorescentes para detecção de impressões digitais que ao serem espalhados sobre as marcas residuais e sendo estimulados por uma fonte conveniente de excitação, brilham no escuro, facilitando a detecção das mesmas. Estes pós tipicamente são excitados através de luzes UV ou lasers de infravermelho próximo (WANG et al., 2015; PANDEY; RAI, 2012; LIU et al., 2008), podendo basear sua fluorescência tanto em processos de conversão ascendente de frequências quanto em processos de conversão descendente.

Nesta seção, relatamos o uso das nanopartículas de ítria dopadas com os íons terrasraras Tb^{3+} e Eu^{3+} para a produção de imagens fluorescentes de impressões digitais latentes sob iluminação ultravioleta. Escolhemos estas partículas devido à intensa fluorescência apresentada pelas mesmas nos ensaios com o espectrofluorímetro e às cores distintas que cada amostra apresentou. Devido ao tamanho nanométrico, à baixa aglomeração e à intensa fluorescência apresentada pelas partículas desenvolvidas, as mesmas são candidatas promissoras para aplicações forenses, podendo garantindo maior agilidade no processo de detecção de impressões digitais latentes devido ao alto contraste de cor fluorescente apresentado pelas mesmas, que resultou do uso de diferentes dopantes. Como os mecanismos de fluorescência das amostras estudadas já foram discutidos na seção 5.2.2 "Espectrofluorimetria", para o caso de excitação ultravioleta, o leitor deve remeter-se àquela seção para uma discussão mais aprofundada.

Analisando os espectros de emissão presentes na figura 5.17 (A) fica claro que a amostra dopada com íons de Tb³⁺ deve apresentar cor predominantemente verde devido às suas bandas de emissão mais intensas centradas em 490 nm e 550 nm, produzidas pelas transições do nível ⁵D₄ para o grupo ⁷F_J nos íons de térbio, como discutido na seção 5.2.2. Por outro lado, a amostra dopada com Eu³⁺, figura 5.17 (B), tem sua banda de emissão mais intensa centrada em 611 nm resultando na cor vermelha característica deste fósforo, devido às transições do nível ⁵D₀ para o nível ⁷F₂. Além disso, ao combinarmos na mesma amostra os dopantes Tb³⁺ e Eu³⁺, como poderíamos esperar, obtivemos um fósforo que fluoresce em tom amarelado, devido à combinação das bandas verde e vermelha, já identificadas anteriormente, o que pode ser visto na figura 5.17 (C).

Figura 5.17 - Espectro de emissão das amostras de Y₂O₃ sob excitação UV; (A) Dopagem com Tb³⁺ sob excitação de 310 nm; (B) Dopagem com Eu³⁺ sob excitação 260 nm; (C) Dopagem com Tb³⁺-Eu³⁺ sob excitação de 310 nm.



67

Fonte: Autor (2015)

Por fim, analisamos o desempenho das nanopartículas em relação à aderência às marcas de impressões digitais, polvilhando-as sobre lâminas de vidro que continham impressões digitais previamente feitas e posteriormente removendo suavemente o excesso de pó com um pincel. Tais lâminas foram expostas à luz ultravioleta de mesmo comprimento de onda utilizado para determinação dos espectros de emissão fluorescente da figura 5.17. Os resultados são exibidos na figura 5.18, a seguir.

Figura 5.18 - Impressões digitais fluorescentes obtidas pelo polvilhamento das nanopartículas sobre impressões digitais latentes em lâminas de vidro, seguido pela excitação UV das mesmas. (A) Imagem fluorescente verde obtida da amostra com Y_2O_3 :Tb³⁺, (B) Imagem fluorescente vermelha obtida da amostra com Y_2O_3 :Eu³⁺ e (C) Imagem fluorescente em tom amarelado obtida da amostra com Y_2O_3 :Tb³⁺-Eu³⁺.



Fonte: Autor (2015)

Como pode ser visto na figura 5.18, as nanopartículas fluorescentes desenvolvidas adequam-se perfeitamente às sutilezas das linhas das impressões digitais, delineando com nitidez os contornos das mesmas e preservando também sua fluorescência intensa que pode ser vista facilmente a olho nu.

Como os ensaios demonstram, as nanopartículas de ítria dopadas com Tb^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} - Eu^{3+} podem ser utilizadas na detecção de impressões digitais latentes, podendo facilitar a detecção destas impressões com base nas propriedades fluorescentes apresentadas, devido ao aumentando do contraste visual entre as mesmas e as superfícies sobre as quais elas residem. Deste modo, as nanopartículas desenvolvidas são candidatas a aplicações forenses práticas.

6. CONCLUSÕES

Agrupamos nossas conclusões a partir dos seguintes tópicos: processos de *upconversion*, processos de *downconversion* e aplicações propostas.

Conclusões obtidas durante a caracterização do processo de *upconversion* por excitação por laser de diodo de 800 nm CW:

✓ Fluorescências verde e vermelha intensas foram observadas para as amostras dopadas com Er^{3+} , Er^{3+} - Eu^{3+} , Er^{3+} - Tb^{3+} e Er^{3+} - Tb^{3+} , confirmando a hipótese de que as nanopartículas estudadas apresentariam alta eficiente de *upconversion*;

✓ Mostramos, através de análise da potência de bombeio versus intensidade de fluorescência, que no processo de *upconversion* dois fótons IR do laser são absorvidos para cada fóton de luz visível emitido pelas amostras;

✓ Verificamos que os íons de Er^{3+} são os principais responsáveis pelo espectro de emissão registrado;

✓ A inclusão de íons de Eu^{3+} nas amostras ampliou o espectro de emissão, incluindo uma nova banda de emissão vermelha, devida à transferência de energia dos íons de Er^{3+} ;

 \checkmark A introdução de íons de Tb³⁺ resultou na extinção do processo fluorescente, sugerindo que também ocorre transferência de energia para estes íons, sendo necessários estudos complementares para caracterizar inteiramente este fenômeno.

Conclusões obtidas durante a caracterização do processo de *downconversion* por excitação UV:

✓ A amostra Y₂O₃: $Er^{3+}Eu^{3+}Tb^{3+}$ foi capaz de reproduzir as componentes vermelha (Tb³⁺, Eu³⁺, Er³⁺), verde (Tb³⁺, Eu³⁺, Er³⁺) e azul (Tb³⁺) do padrão RGB, amplamente utilizado em dispositivos de imagem;

 \checkmark Com a mudança no comprimento de onda de excitação de 255 nm para 290 nm foi possível modificar a cor predominante de emissão de vermelha para verde para a amostra Tb³⁺-Eu³⁺;

✓ A excitação UV é eficiente para excitar os íons de térbio.

Aplicações propostas:

 \checkmark Determinamos as expressões para a sensibilidade da FIR em função da temperatura para todas as amostras, mostrando a viabilidade das amostras como nanosensores de temperatura;

 ✓ Comprovamos a eficiência das nanopartículas como aquecedoras ópticas na região de densidades de potências utilizadas em terapias de hipertermia;

 \checkmark Com base nos dados coletados, propusemos mecanismos de transferência de energia entre os íons que justificam os diferentes comportamentos de aquecimento óptico para cada amostra;

✓ Mostramos que as nanopartículas de Y₂O₃ dopadas com Tb³⁺, Eu³⁺ e Tb³⁺-Eu³⁺ podem ser utilizadas na detecção de impressões digitais latentes, produzindo imagens fluorescentes coloridas de digitais através de excitação UV.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALENCAR M. A. R. C., MACIEL G. S., ARAÚJO C. B.; Er³⁺-doped BaTiO₃ nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor, Appl. Phys. Lett., v. 84, p. 4753-4755, 2004.

ALIVISATOS P., The use of nanocrystals in biological detection, Nature Biotechnology, v. 22, p. 47-52, 2004.

ANDERSON R. R., PARRISH J. A.; The Optics of Human Skin, Journal of Investigative Dermatology, v. **77**, p. 13-19, 1981.

ANH T. K. *et al.*, Energy transfer between Tb³⁺ and Eu³⁺ in Y₂O₃ crystals, Journal of Luminescence, v. 39, p. 215-221, 1988.

ANH T. K. *et al.*; Luminescence, Energy Transfer, and Upconversion Mechanisms of Y_2O_3 Nanomaterials Doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , and Yb^{3+} Ions; J. Nanomater., p. 1–10, 2007.

ANH T. K. *et al.*; Nanomaterials containing rare-earth ions Tb, Eu, Er and Yb: preparation, optical properties and application potential; Journal of Luminescence, v. 102, p. 391–394, 2003.

ATABAEV T. Sh. *et al.*; Submicron Y₂O₃ particles codoped with Eu and Tb ions: Size controlled synthesis and tuning the luminescence emission; Journal of Colloid and Interface Science, v. 373, p. 14–19, 2012.

ATWOOD D. A., The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 2012.

AUZEL F., F. C. R. Acad. Sci. (Paris), v. 262, p. 15-20, 1966.

AUZEL F., Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids, Chem. Rev., v. 104, p. 139-173, 2004.

BACK M. *et al.*, Optical investigation of Tb³⁺-doped Y₂O₃ nanocrystals prepared by Pechini-type sol–gel process; J. Nanopart. Res., v. 14, p. 792-97, 2012.

BACK M., BOFFELLI M., MASSARI A., MARIN R., ENRICHI F., RIELLO P.; Energy transfer between Tb³⁺ and Eu³⁺ in co-doped Y₂O₃ nanocrystals prepared by Pechini method; J. Nanopart. Res., v. 15, p. 1753-58, 2013.

BAXTER G. W. *et al.*; Rare-earth doped optical fibers for point temperature sensing; Proc. SPIE, Doped Fiber Devices, v. 2841, p. 1-8, 1996.

BEDNARKIEWICZ A. *et al.*; Optically stimulated heating using Nd³⁺ doped NaYF₄ colloidal near infrared nanophosphors, Appl Phys B, v. 103, p. 847–852, 2011.

BERDOWSKI P. A. M., LAMMERS M. J. J., BLASSE G., Chem. Phys. Lett. v. 113, p. 387-91, 1985.

BHARGAVA R. N., Doped nanocrystalline materials, Journal of Luminescence, Volume 70, p. 85-94, 1996.

BLASSE G., GRABMAIER B. C., Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin, 1994.

BRITES C. D. S. *et al.*; Lanthanide-based luminescent molecular thermometers, New J. Chem., v. 35, p. 1177–1183, 2011.

BRUCHEZ M., Jr., *et al.* Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels, Science, v. 281, 2013-6 (1998).

CALLISTER W. D. Jr, Fundamentals of Materials Science and Engineering, 5^a ed., New York, John Wiley & Sons, 2001.

CAPOBIANCO *et al.*, Enhancement of Red Emission (${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$) via Upconversion in Bulk and Nanocrystalline Cubic Y₂O₃:Er³⁺, J. Phys. Chem. B, v. 106, p. 1181-1187, 2002.

CAPOBIANCO *et al.*; Enhancement of Red Emission (${}^{4}F_{9/2} -> {}^{4}I_{15/2}$) via Upconversion in Bulk and Nanocrystalline Cubic Y₂O₃:Er³⁺; J. Phys. Chem. B, v. 106, p. 1181-1187, 2002.

CARNALL *et al.*, A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃; J. Chem. Phys., v. 90, p. 3443-53, 1989.

CARNALL *et al.*, Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃, Argonne National Laboratory Report, United States, 1977.

CHATTERJEE D. K., RUFAIHAH A. J., ZHANG Y.; Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals, Biomaterials, v. 29, p. 937–943, 2008.

CHEN *et al.*; Bright white upconversion luminescence in rare-earth-ion-doped Y₂O₃ nanocrystals; Applied Physics Letters, v. 91, 133103, 2007.

CHEN J., CRANTON W., FIHN M., Handbook of Visual Display Technology, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012.

CORSTJENS P. L. A. M. *et al.* Infrared up-converting phosphors for bioassays, IEE Proceedings - Nanobiotechnology, v. 152, p. 64-72, 2005.

CULLITY BD., Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley, Massachusetts; p. 102, 1978.

DERFUS A. M., WARREN C. W., BHATIA S. N., Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots, Nano Letters, v. 4, p. 11–18, 2004.

DEY R. *et al.*; $Er^{3+}-Yb^{3+}$ and $Eu^{3+}-Er^{3+}-Yb^{3+}$ codoped Y₂O₃ phosphors as optical heater, Sensors and Actuators B, v. 190, p. 512–515, 2014.

DIEKE G.H., Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, Wiley, New York, 1968.
DUBERTRET B. *et al.*, In Vivo Imaging of Quantum Dots Encapsulated in Phospholipid Micelles, Science, v. 298, p. 1759-62, 2002.

DUHAMEL-HENRY N. et al., Optical Materials, v. 5, p. 197-207, 1996.

FISCHER L. H., HARMS G. S., WOLFBEIS O. S.; Upconverting Nanoparticles for Nanoscale Thermometry, Angew. Chem. Int., v. 50, p. 4546 – 4551, 2011.

FLORES-GONZALEZ M. A. *et al.*; Preparing nanometer scaled Tb-doped Y₂O₃ luminescent powders by the polyol method; Journal of Solid State Chemistry v. 178, p. 989–997, 2005.

GARGAS D. J. et al., Engineering bright sub-10-nm upconverting nanocrystals for single-molecule imaging, Nature Nanotechnology, v. 9, p. 300–305, 2014.

GIEPMANS B. N. G. *et al.*, The Fluorescent Toolbox for Assessing Protein Location and Function, Science, v. 312, 217-24, 2006.

GOLDBURT E. T. *et al.*; Size dependent efficiency in Tb doped Y₂O₃ nanocrystalline phosphor; Journal of Luminescence, v. 72-74, p. 190-192, 1997.

GSCHNEIDNER K. A., EYRING L., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths - Metals, vol. 1, North Holland, 1979.

GU Y.-P. *et al.*,Ultrasmall Near-Infrared Ag₂Se Quantum Dots with Tunable Fluorescence for in Vivo Imaging, Journal of the American Chemical Society, v. 134 (1), p. 79–82, 2012.

HAN M., GAO X., SU J. Z., NIE S., Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules, Nature Biotechnology, v. 19, p. 631-635, 2001.

HEER S. *et al.*, Blue, green, and red upconversion emission from lanthanide-doped LuPO₄ and YbPO₄ nanocrystals in a transparent colloidal solution, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., v. 42, p. 3179-82, 2003.

HEMMER E. *et al.*; Upconverting and NIR emitting rare earth based nanostructures for NIR-bioimaging, Nanoscale, v. 5, p. 11339-43, 2013.

HENGLEIN A., Small-particle research: physiochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles, Chem. Ver., v. 89, p. 1861-1873, 1989.

HILDERBRAND S. A., SHAO F. W., SALTHOUSE C., MAHMOOD U., WEISSLEDER R.; Upconverting luminescent nanomaterials: application to in vivo bioimaging; Chem. Commun., v. 28, p. 4188–4190, 2009.

HONDA C. R., Luminescence - From theory to applications, Wiley, 2007.

HOU X. *et al.*; White light emission in $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped Y₂O₃ transparent ceramic; Journal of Alloys and Compounds, v. 509, p. 2793–2796, 2011.

JAQUE D. *et al.*; Nanoparticles for photothermal therapies, Nanoscale, v. 6, p. 9494-98, 2014.

JAQUE D., JACINTO C.; Luminescent nanoprobes for thermal bio-sensing: Towards controlled photo-thermal therapies, J. Lumin., v. 169, p. 394-399, 2015.

JAQUE D., VETRONE F.; Luminescence nanothermometry, Nanoscale, v. 4, p. 4301-07, 2012.

JHA A. R., Rare Earth Materials: Properties and Applications, New York, CRC Press, 2014.

JIANHU Y., LIYAN Z., LEI W., SHIXUN D., LILI H., ZHONGHONG J., Comparative investigation on energy transfer mechanisms between Er³⁺ and Ce³⁺ (Eu³⁺, Tb³⁺) in tellurite glasses, Chemical Physics Letters, v. 384, p. 295–298, 2004.

JOSHI B.C., PANDEY U.C.; Interaction between Tb^{3+} and Er^{3+} ions in phosphate glass; J. Phys. Chem. Solids, v. 50, p. 599-601, 1989.

JUDD B. R., Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, Phys. Rev., v. 127, p.750-62, 1962.

JUN W., YAXUN Z., SHIXUN D., TIEFENG X., QIUHUA N., State-selective energy transfer from Er³⁺ to Eu³⁺ in Bi₂O₃–GeO₂–Ga₂O₃–Na₂O glasses, Spectrochimica Acta Part A, v. 72, p. 41–45, 2009.

JÜSTEL T. *et al.*; New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays; Angew. Chem. Int. Ed., v. 37, p. 3084-3103, 1998.

KIM C. H. *et al.*; Phosphors for plasma display panels; Journal of Alloys and Compounds, v. 311, p. 33–39, 2000.

KLARREICH E., Biologists join the dots, Nature, v. 413, p. 450-452, 2001;

LAAL M., Innovation Process in Medical Imaging, Procedia - Social and Behavioral Sciences, v. 81, p. 60-64, 2013.

LAKOWICZ J. R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3ª ed., India, Springer, 2006.

LEFEVER R. A., MATSKO J.; Transparent yttrium oxide ceramics; Mat. Res. Bull., v. 2, p. 865-869, 1967.

LEONIDOV I. I. *et al.*, Upconversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ codoped Y₂CaGe₄O₁₂, Journal of Alloys and Compounds, v. 509, p. 1339–1346, 2011.

LEÓN-LUIS S. F. *et al.*, Effects of Er³⁺ concentration on thermal sensitivity in optical temperature fluorotellurite glass sensors, Sensors and Actuators B, v. 176, p. 1167–1175, 2013.

LEVERENZ H. W., An introduction to luminescence of solids, John Wiley, New York, 1950.

LIU L. *et al.*, Exploration of the use of novel SiO₂ nanocomposites doped with fluorescent Eu³⁺/sensitizer complex for latent fingerprint detection, Forensic Sci Int., v. 176, p. 163-72, 2008.

LU X. H. *et al.*; Enhanced performance of dye-sensitized solar cells via the incorporation of an internal layer consisting of three-dimensional shuttlelike up-converter and ZnO nanocrystalline aggregates; Journal of Power Sources, v. 243, p. 588-593, 2013.

MAHATA M.K. *et al.*; $Er^{3+}-Yb^{3+}$ doped vanadate nanocrystals: A highly sensitive thermographic phosphor and its optical nanoheater behavior, Sensors and Actuators B, v. 209, p. 775–780, 2015.

MALTONI D. et al., Handbook of fingerprint recognition, Springer-Verlag, London, 2009.

MASNE C. Q *et al.* Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for in vivo imaging. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 104, p. 9266–9271, 2007.

MATSUURA D.; Red, green, and blue upconversion luminescence of trivalent-rare-earth ion-doped Y₂O₃ nanocrystals; Appl. Phys. Lett., v. 81, p. 4526, 2002.

MICHALET X. *et al.* Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics, Science, v. 307, p. 538-44, 2005.

MOURA A. P. *et al.*; Photolumiscent Properties of Nanorods and Nanoplates Y₂O₃:Eu³⁺; J. Fluoresc., v. 21, p. 1431–1438, 2011.

MUKHERJEE S. *et al.*, Effect of structure, particle size and relative concentration of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions on the luminescence properties of Eu^{3+} co-doped Y₂O₃:Tb nanoparticles; Nanotechnology, v. 19, p. 325704-10, 2008.

NAM S. H. *et al.*, Long-term real-time tracking of lanthanide ion doped upconverting nanoparticles in living cells, Angew Chem Int Ed Engl, v. 27, p. 6093-7, 2011.

OFELT G. S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, J. Chem. Phys., v. 37, p. 511-19, 1962.

ORLOVSKII Y. V. *et al.*, Laser heating of the Y_{1-x}Dy_xPO₄ nanocrystals, Optical Materials Express, v. 5, p. 1230-1239, 2015.

OVSYANKIN V., FEOFILOV P. P., Soy. Phys. Jetp Lett., v. 12, p. 317, 1966.

PANDEY A. *et al.*; Upconversion based temperature sensing ability of Er³⁺–Yb³⁺codoped SrWO₄: An optical heating phosphor, Sensors and Actuators B, v. 209, p. 352–358, 2015.

PANDEY A., RAI V. K., Colour emission tunability in $Ho^{3+}-Tm^{3+}-Yb^{3+}$ co-doped Y_2O_3 upconverted phosphor, Appl. Phys. B, v. 109, p. 611–616, 2012.

PELLEY J. L., DAAR A. S., SANER M. A., State of Academic Knowledge on Toxicity and Biological Fate of Quantum Dots, Toxicological Sciences v. 112, p. 276–296, 2009.

QIAO Y., GUO H., Upconversion properties of Y₂O₃:Er films prepared by sol-gel method, Journal of Rare Earths, v. 27, p. 406-9, 2000.

QUINTANILLA M. *et al.*; Temperature Sensing with Up-Converting Submicron-Sized LiNbO₃:Er³⁺/Yb³⁺ Particles, Appl. Phys. Express, v. 4, p. 022601-09, 2011.

RAI V. K., PANDEY A., DEY R.; Photoluminescence study of Y₂O₃:Er³⁺-Eu³⁺-Yb³⁺ phosphor for lighting and sensing applications; J. Appl. Phys., v. 113, p. 831041-6, 2013.

RAI V. K., Temperature sensors and optical sensors, Appl. Phys. B, v. 88, p. 297–303, 2007.

RAKOV N., MACIEL G. S.; Three-photon upconversion and optical thermometry characterization of Er³⁺:Yb³⁺ co-doped yttrium silicate powders, Sensors and Actuators B, v. 164, p. 96–100, 2012.

RAMASAMY P. *et al.*; Upconversion nanophosphors for solar cell applications; RSC Adv., v. 4, p. 34873-34895, 2014.

RIEDENER T. *et al.*; Upconversion mechanisms in Er³⁺-doped Ba₂YCl₇; Phys. Rev. B, v. 56, p. 1800-08, 1997.

ROBBINS D.J., COCKAYNE B., LENT B., GLASPER J. L., Solid State Commun., v. 20, p. 673-80, 1976.

ROCHA *et al.*; Nd³⁺ doped LaF₃ nanoparticles as self-monitored photo-thermal agents, Appl. Phys. Lett., v. 104, p. 053703-09, 2014.

SAVCHUK A. O., HARO-GONZÁLEZ P., CARVAJAL J. J., JAQUE D., MASSONS J., AGUILÓ M., DÍAZ F.; Er:Yb:NaY₂F₅O up-converting nanoparticles for sub-tissue fluorescence lifetime thermal sensing, Nanoscale, v. 6, p. 9727-32, 2014.

SHAN *et al.*; The Hidden Effects of Particle Shape and Criteria for Evaluating the Upconversion Luminescence of the Lanthanide Doped Nanophosphors; J. Phys. Chem. C, v. 114, p. 2452–2461, 2010.

SMITH A. M., MANCINI M. C., NIE S.; Bioimaging: Second window for in vivo imaging, Nature Nanotechnology, v. 4, p. 710-711, 2009.

SOBRAL G. A. Jr, GOMES M. A., AVILA J. F. M., RODRIGUES J. J. Jr, MACEDO Z. S., ALENCAR M. A. R. C., A Comparative Study of Er^{3+} , $Er^{3+}-Eu^{3+}$, $Er^{3+}-Tb^{3+}$ and $Er^{3+}-Eu^{3+}-Tb^{3+}$ Codoped Y₂O₃ Nanoparticles as Optical Heaters, Journal of Nanomaterials, p. 1-7, 2015.

SODHI G. S., KAUR J., Powder method for detecting latent fingerprints: a review, Forensic Sci Int., v. 120, p. 172-6, 2001.

SONI A. K., DEY R., RAI V. K.; Stark sublevels in Tm³⁺–Yb³⁺ codoped Na₂Y₂B₂O₇ nanophosphor for multifunctional applications, RSC Adv., v. 5, p. 34999-35010, 2015.

SOTIRIOU *et al.*; Optically Stable Biocompatible Flame-Made SiO₂-Coated Y₂O₃: Tb³⁺ Nanophosphors for Cell Imaging; ACS Nano, v. 6, p. 3888-97, 2012.

SOTIRIOU G. A., SCHNEIDER M., PRATSINIS S. E., Color-Tunable Nanophosphors by Codoping Flame-Made Y₂O₃ with Tb and Eu, J. Phys. Chem. C, v. 115, p. 1084–1089, 2011.

SUYVER J.F. *et al.*; Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion; Optical Materials, v. 27, p. 1111–1130, 2005.

TALLANT D. R. *et al.*, Energy transfer and relaxation in europium-activated Y₂O₃ after excitation by ultraviolet photons; J. Appl. Phys., v. 91, p. 7-10, 2002.

TAN T. T. Y., Rare Earth nanotechnology, CRC Press, New York, 2012.

THORNTON S., REX A., Modern Physics for Scientists and Engineers, 4^a ed., New York, Cengage Learning, 2012.

TIKHOMIROV V.K. *et al.*; Optical nanoheater based on the Yb³⁺-Er³⁺ codoped nanoparticles, Opt. Express, v. 17, p. 11794-8, 2009.

TU D., LIANG Y., LIU R., LI D.; Eu/Tb ions co-doped white light luminescence Y₂O₃ phosphors; Journal of Luminescence, v. 131, p. 2569–2573, 2011.

UITERT L. G. V., DEARBORN E. F., RUBIN J. J.; Mechanisms of Energy Transfer Involving Trivalent Er and Tb or Tm in Sodium Rare-Earth Tungstates; The Journal of Chemical Physics, v. 47, p. 3653-60, 1967.

VLECK J. H. Van, The Puzzle of Rare-Earth Spectra In Solids, J. Phys. Chem., v. 41, p. 67-80, 1937.

WADE S. A., COLLINS S. F., BAXTER G. W.; Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing; J. Appl. Phys., v. 94, p. 4743-9, 2003.

WAKEFIELD G., HOLLAND E., DOBSON P. J., HUTCHISON, J. L., Luminescence Properties of Nanocrystalline Y₂O₃:Eu, Adv. Mater., v. 13, p. 1557–1560, 2001.

WANG J. *et al.*, Application of Y_2O_3 :Er³⁺ Nanorods in Dye-Sensitized Solar Cells. ChemSusChem, v. 5, p. 1307–1312, 2012.

WANG M. *et al.*, NIR-induced highly sensitive detection of latent fingermarks by NaYF4:Yb,Er upconversion nanoparticles in a dry powder state, Nano Research, v. 8, p. 1800-1810, 2015.

WANG M. *et al.*, Upconversion nanoparticles: synthesis, surface modification and biological applications, Nanomedicine: NBM, v. 7, p. 710-729, 2011.

WANG R.; ZHANG F., NIR luminescent nanomaterials for biomedical imaging, Journal of Materials Chemistry B, v. 2, p. 2422–2443, 2014.

WANG X. *et al.*, Engineering Nanomaterial Surfaces for Biomedical Applications, Experimental Biology and Medicine, v. 234, p. 1128-39, 2009.

WARREN C. W. *et al.*, Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging, Current Opinion in Biotechnology, v. 13, p. 40–46, 2002.

WARREN C.W., Bio-Applications of Nanoparticles: advances in experimental medicine and biology, Springer-Verlag, New York, p. 59, 2007.

WEBER M. J., Luminescence Decay by Energy Migration and Transfer-Observation of Diffusion-Limited Relaxation; Phys. Rev. B, v. 4, p. 2932, 1971.

WERTS M. H.V., Making sense of lanthanide luminescence; Science Progress, v. 88, p. 101–131, 2005.

WICKERSHEIM K.A., LAFEVER R.A.; Infrared Transmittance of Crystalline Yttrium Oxide and Related Compounds; J. Opt. Soc. Am. V. 51, p. 1147, 1961.

YEN W. M., Fundamentals of Phosphors, CRC Press, New York, 2006.

YEN W. M. et al., Phosphor handbook, 2^a ed., p.448, 2007.

ZAKO T. *et al.*, Development of Near Infrared-Fluorescent Nanophosphors and Applications for Cancer Diagnosis and Therapy, Journal of Nanomaterials, v. 2010, p. 1-10, 2010.

ZAKO T., HYODO H., TSUJI K., TOKUZEN K., KISHIMOTO H., ITO M., KANEKO K., MAEDA M., SOGA K.; Development of near infrared-fluorescent nanophosphors and applications for cancer diagnosis and therapy; J. Nanomater. v. 2010, p. 1–7, 2010.

ZHANG *et al.*; Enhanced luminescence and size effects of Y₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles and ceramics revealed by x rays and Raman scattering; J. Opt. Soc. Am. B, v. 21, p. 1804-1808, 2004.

ZHANG H. X. *et al.*, Visible up-conversion luminescence in Er³⁺:BaTiO₃ nanocrystals, Optical Materials, v. 15, p. 47-50, 2000.

ZHANG P. *et al*, Design of a Highly Sensitive and Specific Nucleotide Sensor Based on Photon Upconverting Particles, Journal of the American Chemical Society, v. 128, p. 12410-1, 2006.

ZHENG H. *et al.*; Temperature sensing and optical heating in Er^{3+} single-doped and Er^{3+}/Yb^{3+} codoped NaY(WO₄)₂ particles, RSC Adv., v. 4, p. 47556-60, 2014.

ANEXO A – ARTIGOS PUBLICADOS EM PERÓDICOS

SOBRAL G. A. Jr, GOMES M. A., AVILA J. F. M., RODRIGUES J. J. Jr, MACEDO Z. S., ALENCAR M. A. R. C., A Comparative Study of Er^{3+} , Er^{3+} - Eu^{3+} , Er^{3+} - Tb^{3+} and Er^{3+} - Eu^{3+} - Tb^{3+} Codoped Y₂O₃ Nanoparticles as Optical Heaters, Journal of Nanomaterials, p. 1-7, 2015.

SOBRAL G. A., GOMES M. A., MACEDO Z. S., ALENCAR M. A. R. C., NOVAIS S. M. V., Synthesis and characterization of multicolour fluorescent nanoparticles for latent fingerprint detection, Bulletin of Materials Science, v. 6, p. 1565–1568, 2016.

SOBRAL, G. A., GOMES, M. A., AVILA, J. F. M., RODRIGUES, J. J., MACEDO, Z., HICKMANN, J. M., ALENCAR, M. A. R. C., Tailoring red-green-blue emission from Er3+, Eu3+ and Tb3+ doped Y2O3 nanocrystals produced via PVA-assisted sol-gel route. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 06, p. 215-226, 2016.