

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

TASSO DE OLIVEIRA SALES

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE
NANOFLUORETOS (CaF_2 , SrF_2 , LaF_3 , NaYF_4 e SrYF_5) E APLICAÇÕES EM
NANOTERMOMENTRIA ÓPTICA**

Maceió-AL
2019

TASSO DE OLIVEIRA SALES

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE
NANOFLUORETOS (CaF₂, SrF₂, LaF₃, NaYF₄ e SrYF₅) E APLICAÇÕES EM
NANOTERMOMETRIA ÓPTICA**

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas, como instrumento
de qualificação para o doutorado em física.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva.

Maceió-AL
2019

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

1. Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 - 661

S163o Sales, Tasso de Oliveira.
Otimização das propriedades estruturais e ópticas de nanofluoretos (CaF₂, SrF₂, LaF₃, NaYF₄ e SrYF₅) e aplicações em nanotermometria óptica / Tasso de Oliveira Sales. – 2019.
120. : il. color.

Orientador: Carlos Jacinto da Silva.
Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 111-120.

1. Nanofluoretos. 2. Nanopartículas. 3. Luminescência. 4. Nanotermometria.
I. Título.

CDU: 535.37



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

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

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO**

***“Otimização das propriedades estruturais e ópticas de nanofluoretos (CaF_2 ,
 SrF_2 , LaF_3 , NaYF_4 e SrYF_5) e aplicações em nanotermometria óptica”.***

por

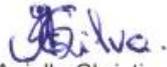
Tasso de Oliveira Sales

A Banca Examinadora composta pelos Carlos Jacinto da Silva (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Ueslen Rocha Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Anielle Christine Almeida Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, André de Lima Moura, do Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas, e Paulo César de Oliveira, do Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 1º de março de 2019


Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva


Prof. Dr. Ueslen Rocha Silva


Profa. Dra. Anielle Christine Almeida Silva


Prof. Dr. André de Lima Moura


Prof. Dr. Paulo César de Oliveira

À minha amada esposa:

Rozilaine Silva de Albuquerque.

“Se Deus é de todo poderoso ele não pode ser de todo bom, e se ele é de todo bom não pode ser de todo poderoso.”
Lex Luthor-

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais Manoel e Tânia, que através do trabalho duro no campo e da rígida educação me mostraram que podemos ser o que queremos desde que tenhamos dedicação e foco em nossos objetivos, fazendo de mim e de meus irmãos pessoas preparadas para o mundo.

Aos meus irmãos Messias, Benhur, Lucas e Taina, que sempre me motivaram a continuar e me propuseram grandes momentos de felicidade ao longo da vida.

Um agradecimento muito especial a minha amada esposa e companheira Rozilaine, que contribuiu muito para que eu não desistisse dos meus objetivos, pelo carinho, amor e por sempre estar ao meu lado sendo paciente.

Agradeço imensamente a pessoa que mais me dá motivação a sempre seguir em frente com meus objetivos, o meu pequeno Thales Davi.

Agradeço a todos os professores que tive ao longo da minha vida, pois todos eles contribuíram direta ou indiretamente para que eu conseguisse chegar aqui e sempre serão um exemplo para mim. Em especial, agradeço aos professores de física e matemática da UFAL-Campus Arapiraca e aos professores que tive na Pós-Graduação.

Ao professor Dr. Carlos Jacinto, pela orientação desse trabalho. Por toda dedicação, paciência e pelas orientações acadêmicas e humanas.

Aos demais professores do Grupo de Nano-Fotônica e Imagens-GNFI, Uéslen Rocha e Wagner Ferreira, pela ajuda fornecida em todos os momentos que precisei.

Agradeço a Ana Rubia, do Laboratório de Caracterização de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia da UFAL pela realização de todas as medidas de DRX e FT-IR.

Aos amigos e irmãos que conheci ao longo dessa jornada, especialmente a Wesley, Ricardo, Djair, Rafael, Andressa, Flávia e Jefferson pelos bons momentos juntos e pela amizade e aos colegas do Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos Alexandro, Wesley, Patrícia, Erving, Harrison e Michael, pela amizade e pela ajuda com dúvidas que tive ao longo dessa pesquisa.

A todas as pessoas que não constam aqui, mas que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação acadêmica.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Enfim, gostaria de agradecer a mim mesmo por ter acreditado que eu seria capaz, pois aquele que tem fé em si próprio, não precisa de Deus na sua história.

RESUMO

Nesta tese apresentamos os resultados referentes a diversos estudos envolvendo desde os processos de síntese e de caracterização de nanopartículas (NPs) a base de flúor, dopadas com os íons Érbio (Er^{3+}) e Yttrio (Yb^{3+}), até a utilização destas dopadas com os íons Túlio (Tm^{3+}) e Itérbio (Yb^{3+}) como nanotermômetros luminescentes, na região do infravermelho. Inicialmente investigou-se a influência de alguns parâmetros de síntese (temperatura e solvente de reação) nas propriedades estruturais e luminescentes de NPs de LaF_3 co-dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} submetidas a tratamento térmico em 500°C . A partir desse estudo inicial, foram preparadas NPs de diferentes matrizes de fluoretos (CaF_2 , SrF_2 , LaF_3 , NaYF_4 e SrYF_5) co-dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} para se investigar a influência das matrizes hospedeiras sem tratamento térmico e tratadas termicamente em diferentes temperaturas, nas propriedades estruturais e luminescentes. Além de induzir modificações na morfologia e na fase, o tratamento térmico em cada matriz permitiu a eliminação de defeitos superficiais, como ligações insaturadas, íons/moléculas adsorvidas na superfície (H_2O , CO_2), impurezas e ligantes. O sucesso na síntese de cada matriz foi observado com a investigação da fase, da morfologia, do tamanho e da luminescência das NPs em função da temperatura de tratamento térmico, através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman e luminescência. As propriedades luminescentes foram observadas através do uso dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , pois combinados e sob excitação laser em 976 nm, esses íons apresentam por Conversão Ascendente de Energia, a geração de três bandas principais na região do visível localizadas em 520, 550 e 660 nm. Por fim, investigou-se a utilização das diferentes matrizes de fluoretos (CaF_2 , SrF_2 , LaF_3 , NaYF_4 e SrYF_5) co-dopadas com os íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} como nanotermômetros luminescentes, na região do infravermelho, por meio do uso da razão de intensidade das emissões em 810 nm, do íon de Tm^{3+} , e em 1000 nm, do íon de Yb^{3+} , ambas obtidas por excitação do Tm^{3+} em 690 nm.

Palavras-chave: Nanofluoretos, Síntese De Nanopartículas, Luminescência, Nanotermometria.

ABSTRACT

In this work, we present the results of several studies involving the synthesis of fluorine-based nanoparticles (NPs) doped with the rare earth ions Erbium (Er^{3+}) and Ytterbium (Yb^{3+}), until the characterization and the use of these doped with Thulium (Tm^{3+}) and Ytterbium (Yb^{3+}) ions as luminescent thermometers in the infrared region. Initially we investigated the influence of some synthesis parameters (temperature and reaction time) on the structural and luminescent properties of LaF_3 NPs co-doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ions under heat treatment at $500\text{ }^\circ\text{C}$. From this initial study, NPs of different fluoride matrices (CaF_2 , SrF_2 , LaF_3 , NaYF_4 and SrYF_5) co-doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ions were prepared to investigate the influence of the host matrices, without and undergoing thermal treatments at different temperatures, on the structural and luminescent properties. In addition to inducing modifications in the morphology and phase, the thermal treatment in each matrix allowed the elimination of surface defects, such as unsaturated bonds, surface adsorbed ions/molecules (H_2O , CO_2), impurities and binders. The success in the synthesis of each matrix was investigated observing the phase, the morphology, the size and the luminescence of the NPs in each temperature of thermal treatment, by means of measurements of X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and luminescence. Luminescent properties were observed through the use of Er^{3+} and Yb^{3+} ions, as combined and under laser excitation at 976 nm , these ions present, by energy upconversion, the generation of three main bands in the visible region located at 520 , 550 and 660 nm . Finally, we investigated the use of different fluoride matrices (CaF_2 , SrF_2 , LaF_3 , NaYF_4 and SrYF_5) co-doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} as luminescent nanothermometers in the infrared region, through the use of the emission intensity ratio in 810 nm , from Tm^{3+} , and in 1000 nm , from Yb^{3+} , both obtained by excitation of the Tm^{3+} at 690 nm .

Key Words: Nanofluorides. Synthesis of Nanoparticles. Luminescence. Thermometry.

Lista de Figuras

Fig. 1- Comparação de tamanho em escala manométrica.	16
Fig. 2 - Coeficiente de absorção de um tecido biológico representativo. Os intervalos espectrais correspondentes às janelas biológicas são indicados (I-JB, II-JB e III-JB).	18
Fig. 3 - Resumo da importância da síntese de nanopartículas, destacando alguns dos materiais classificados como nanopartícula, das possíveis morfologias em que podem ser preparados e das diversas propriedades físico-químicas de superfície que podem ser funcionalizadas nos mesmos.	21
Fig. 4 - Representação esquemática dos estágios da síntese de nanopartículas pelo método hidro/solvotérmico.	23
Fig. 5 - Esquema dos estágios de formação dos nanocristais de α -NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ através de um mecanismo de nucleação retardada pelo método de síntese de decomposição térmica.	24
Fig. 6 - Diagrama de típica rota do método de co-precipitação para síntese de nanopartículas.	25
Fig. 7 - Representação dos possíveis efeitos causados pelo aumento da temperatura sobre a luminescência. As linhas vermelhas correspondem a altas e as azuis a baixas temperaturas.	26
Fig. 8 - Sensibilidade térmica e faixas espectrais de operação de diferentes nanotermômetros luminescentes. As janelas biológicas estão representadas no gráfico, correspondendo aos intervalos espectrais de penetração máxima da luz nos tecidos: BW-I = I-JB (primeira janela biológica, 650-950 nm) e BW- II = II-JB (segunda janela biológica, 1000-1350 nm).	30
Fig. 9 - Esquema de excitação por (a) AEE, (b) TE e (c) AF para íons hipotéticos.	33
Fig. 10 - Esquema de possíveis mecanismos down-shifting e quantum cutting para emissão por CDE em (a e c) um único íon e (b e d) dois íons.	35
Fig. 11 - Espectro de absorção de amostra de vidros fluoroteluritos dopados com o íon de Er ³⁺	36
Fig. 12 - Seções choque de absorção dos íons Yb ³⁺ e Er ³⁺	36
Fig. 13 - Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons Er ³⁺ e Yb ³⁺ mostrando os processos de transferência de energia sob excitação em 980 nm	37
Fig. 14 - Espectros de absorção de amostras de vidros teluritos dopados com o íon de Tm ³⁺	38
Fig. 15 - Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons Tm ³⁺ e Yb ³⁺ mostrando os processos de transferência de energia sob excitação em 980 nm	39
Fig. 16 - Estrutura cristalina de CaF ₂ com fase cúbica.	42
Fig. 17 - Estrutura cristalina de SrF ₂ com fase cúbica.	42
Fig. 18 - Estrutura cristalina de LaF ₃ com fase hexagonal.	43
Fig. 19 - Estrutura cristalina de NaYF ₄ com fase a) cúbica e b) hexagonal.	43
Fig. 20 - Estrutura cristalina de SrYF ₅ com fase cúbica.	44
Fig. 21 - Descrição esquemática da difração de dois planos consecutivos da rede.	49
Fig. 22 - Representação esquemática dos tamanhos de grão, cristal e cristalito.	50
Fig. 23 - Formas de espalhamentos da radiação que ocorrem quando uma radiação monocromática interage com uma amostra	52
Fig. 24 - (a) Fluorímetro NanoLog UV-VIS-NIR da HORIBA, (b) Abertura para inserção das amostras por meio do uso de cubeta.	54
Fig. 25- Padrões de DRX para amostras de LaF ₃ :Er/Yb sintetizadas utilizando como solvente a) EG, b) 50%água + 50%EG, c) água, d) 80%ODE+20%AO, e) ODE e f) padrão cristalográfico de LaF ₃ Hexagonal.	58
Fig. 26 - Espectros de luminescência das amostras de LaF ₃ :Er/Yb sintetizadas utilizando como solvente EG, 50%água + 50%EG, água, 80%ODE+20%AO e ODE.	60
Fig. 27 - Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons Er ³⁺ e Yb ³⁺ mostrando os mecanismos responsáveis pela população dos níveis emissores do Er ³⁺	61

Fig. 28 - Padrões de DRX para amostras de LaF ₃ :Er/Yb sintetizadas utilizando como temperaturas de síntese a)130°C, b)90°C, c)75°C e d) padrão cristalográfico de LaF ₃ Hexagonal.	62
Fig. 29 - Espectros de luminescência das amostras de LaF ₃ :Er/Yb sintetizadas com diferentes temperaturas de reação.	64
Fig. 30 - Difratomogramas de DRX com seus respectivos padrões de difração da literatura das NPs a) CaF ₂ , b) SrF ₂ , c) NaYF ₄ e d) SrYF ₅ co-dopadas com 1Er ³⁺ /10Yb ³⁺ .	67
Fig. 31 - a) Imagem de MET e b) Diagrama de distribuição de tamanhos das NPs de CaF ₂ co-dopados com Er/Yb.	68
Fig. 32 - a) Imagem de MET e b) Diagrama de distribuição de tamanhos das NPs de SrF ₂ co-dopadas com Er/Yb.	69
Fig. 33 - a) Imagem de MET e b) Diagrama de distribuição de tamanhos das NPs de NaYF ₂ co-dopadas com Er/Yb.	69
Fig. 34 - a) Imagem de MET e b) Diagrama de distribuição de tamanhos das NPs de SrYF ₅ co-dopadas com Er/Yb.	70
Fig. 35 - Espectros de FTIR das NPs de a) CaF ₂ , b) SrF ₂ , c) NaYF ₄ e d) SrYF ₅ co-dopadas com Er/Yb.	71
Fig. 36 - Espectros Raman das NPs de a) CaF ₂ , b) SrF ₂ , c) NaYF ₄ e d) SrYF ₅ sem dopantes.	72
Fig. 37 - Espectros de emissão a temperatura ambiente das NPs a) CaF ₂ , b) SrF ₂ , c) NaYF ₄ e d) SrYF ₅ co-dopadas com Er/Yb.	73
Fig. 38 - Área integrada das bandas de emissão observadas no verde e no vermelho.	74
Fig. 39 - Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons Er ³⁺ e Yb ³⁺ , mostrando os possíveis mecanismos de transferência de energia para geração das emissões por CAE.	75
Fig. 40 - Dependência com a potência das emissões por Upconversion no a) verde e b) vermelho das NPs de CaF ₂ , SrF ₂ , NaYF ₄ e SrYF ₅ co-dopadas com Er ³⁺ /Yb ³⁺ sob excitação laser em 980 nm.	76
Fig. 41: (a) Padrão do cartão cristalográfico de CaF ₂ cúbico (JCPDS 35-0816), difratogramas das amostras de CaF ₂ :Er/Yb em (b) RT e tratadas termicamente em (c) 300°C, (d) 500°C, (e) 700°C, (f) 900°C e (g) Padrão do cartão cristalográfico de β-CaFCl tetragonal (JCPDS 70-0483).	79
Fig. 42: (a) Padrão do cartão cristalográfico de SrF ₂ cúbico (JCPDS 06-0262), difratogramas das amostras de SrF ₂ :Er/Yb (b) em RT e tratadas termicamente em (c) 300°C, (d) 500°C, (e) 700°C, (f) 900°C e (g) Padrão do cartão cristalográfico de β-SrFCl tetragonal (JCPDS 24-1192).	81
Fig. 43: (a) Padrão do cartão cristalográfico de LaF ₃ cúbico (JCPDS 32-0483), difratogramas das amostras de LaF ₃ :Er/Yb (b) em RT e tratadas termicamente em (c) 300°C, (d) 500°C, (e) 700°C, (f) 900°C e (g) Padrão do cartão cristalográfico de LaOF tetragonal (JCPDS 05-0470).	82
Fig. 44: (a) Padrão do cartão cristalográfico de NaYF ₄ cúbico (JCPDS 77-2042), difratogramas das amostras de NaYF ₄ :Er/Yb (b) em RT e tratadas termicamente em (c) 300°C, (d) 500°C, (e) 700°C, (f) 900°C e (g) Padrão do cartão cristalográfico de NaYF ₄ hexagonal (JCPDS 28-1192).	84
Fig. 45: (a) Padrão do cartão cristalográfico de SrYF ₅ cúbico (JCPDS 53-0675), difratogramas das amostras de SrYF ₅ :Er/Yb (b) em RT e tratadas termicamente em (c) 300°C, (d) 500°C, (e) 700°C, (f) 900°C e (g) Padrão do cartão cristalográfico não localizado.	85
Fig. 46 Espectros de emissão das NPs de CaF ₂ :Er/Yb em a) RT, tratadas termicamente em b) 300 °C, c) 500 °C, d) 700 °C e e) 900 °C e f) comparação da área integrada das intensidades emitidas pelas bandas no verde e no vermelho em cada temperatura de tratamento térmico.	88
Fig. 47: Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons Er ³⁺ e Yb ³⁺ , mostrando os possíveis mecanismos de transferência de energia.	89

Fig. 48: Espectros de emissão das NPs de SrF₂:Er/Yb em a) RT, tratadas termicamente em b) 300 °C, c) 500 °C, d) 700 °C e e) 900 °C e f) comparação da área integrada das intensidades emitidas pelas bandas no verde e no vermelho em cada temperatura de tratamento térmico.	90
Fig. 49: Espectros de emissão das NPs de LaF₃:Er/Yb em a) RT, tratadas termicamente em b) 300 °C, c) 500 °C, d) 700 °C e e) 900 °C e f) comparação da área integrada das intensidades emitidas pelas bandas no verde e no vermelho em cada temperatura de tratamento térmico.	91
Fig. 50: Espectros de emissão das NPs de NaYF₄:Er/Yb em a) RT, tratadas termicamente em b) 300 °C, c) 500 °C, d) 700 °C e e) 900 °C e f) comparação da área integrada das intensidades emitidas pelas bandas no verde e no vermelho em cada temperatura de tratamento térmico.	92
Fig. 51: Espectros de emissão das NPs de SrYF₅:Er/Yb em a) RT, tratadas termicamente em b) 300 °C, c) 500 °C, d) 700 °C e e) 900 °C e f) comparação da área integrada das intensidades emitidas pelas bandas no verde e no vermelho em cada temperatura de tratamento térmico.	93
Fig. 52: Espectros de emissão das NPs de CaF₂, SrF₂, LaF₃, NaYF₄ e SrYF₅ co-dopadas com 1%Er³⁺ e 10%Yb³⁺ com TT em 500°C.....	94
Fig. 53: Área integrada das bandas de emissão observadas no verde e no vermelho das NPs de CaF₂, SrF₂, LaF₃, NaYF₄ e SrYF₅ co-dopadas com 1%Er³⁺ e 10%Yb³⁺ com TT em 500°C	94
Fig. 54 - Espectros de emissão das NPs de SrF₂:Tm/Yb, CaF₂:Tm/Yb, LaF₃:Tm/Yb, NaYF₄:Tm/Yb e SrYF₅:Tm/Yb com distinção das janelas biológicas.	98
Fig. 55 - Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons Tm³⁺ e Yb³⁺, mostrando os possíveis mecanismos de transferência de energia para geração das emissões por CDE.....	99
Fig. 56 - Espectros de emissão normalizados da NPs de a) SrF₂:Tm/Yb, b) CaF₂:Tm/Yb, c) LaF₃:Tm/Yb, d) NaYF₄:Tm/Yb e e) SrYF₅:Tm/Yb nas temperatura de 25 e 70 °C.	100
Fig. 57 - Variação da razão entre as intensidades I_{810 nm} e I_{1000 nm} e da sensibilidade térmica relativa com a temperatura no intervalo de 25 e 70 °C para as NPs de a) SrF₂:Tm/Yb, b) CaF₂:Tm/Yb, c) LaF₃:Tm/Yb, d) NaYF₄:Tm/Yb e e) SrYF₅:Tm/Yb.	102
Fig. 58 - Sensibilidade térmica relativa de diferentes NTLs e suas faixas de operação espectral. Para os nanotermômetros ratiométricos, como os desenvolvidos aqui nesta tese, os comprimentos de onda a partir dos quais a temperatura é calculada são representados como pontos sólidos conectados por linhas. Em todos os casos, a sensibilidade térmica representada corresponde ao maior valor alcançável em cada sistema.	103

Sumário

Lista de Figuras	10
1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Motivação.....	16
1.2. Síntese de Nanopartículas Dopadas com Íons Lantanídeos (NPs-Ln ³⁺).....	20
1.2.1. Hidro/Solvo Térmico.....	22
1.2.2. Decomposição Térmica.....	23
1.2.3. Co-precipitação.....	24
1.2.4. Comparação dos métodos.....	25
1.3. Nanotermometria Luminescente.....	26
2. NANOPARTÍCULAS LUMINESCENTES	31
2.1. Introdução.....	32
2.2. Nanopartículas co-dopadas com Er ³⁺ /Yb ³⁺	35
2.3. Nanopartículas co-dopadas com Tm ³⁺ /Yb ³⁺	38
2.4. Matrizes hospedeiras cristalinas.....	39
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
3.1. Reagentes e Estequiometria.....	46
3.2. Técnicas de Caracterização.....	48
3.2.1. Difração de Raios-X (DRX).....	48
3.2.2. Espectroscopia Raman.....	51
3.2.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	52
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	53
3.2.5. Espectroscopia de Luminescência.....	54
4. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE FLUORETO DE LANTÂNIO (LaF₃) CO-DOPADO COM Er³⁺/Yb³⁺	55
4.1. Introdução.....	56
4.2. Sínteses dos Nanocristais.....	57
4.3. Influência do Solvente.....	57
4.3.1. Difração de Raios-X (DRX).....	58
4.3.2. Espectroscopia de Luminescência.....	59
4.4. Influência da Temperatura de Síntese.....	61
4.4.1. Difração de Raios-X (DRX).....	61
4.4.2. Espectroscopia de Luminescência.....	63
4.5. Conclusões do Capítulo.....	64
5. SÍNTESE FÁCIL E RÁPIDA DE NANOFLUORETOS CO-DOPADOS COM Er³⁺/Yb³⁺	65

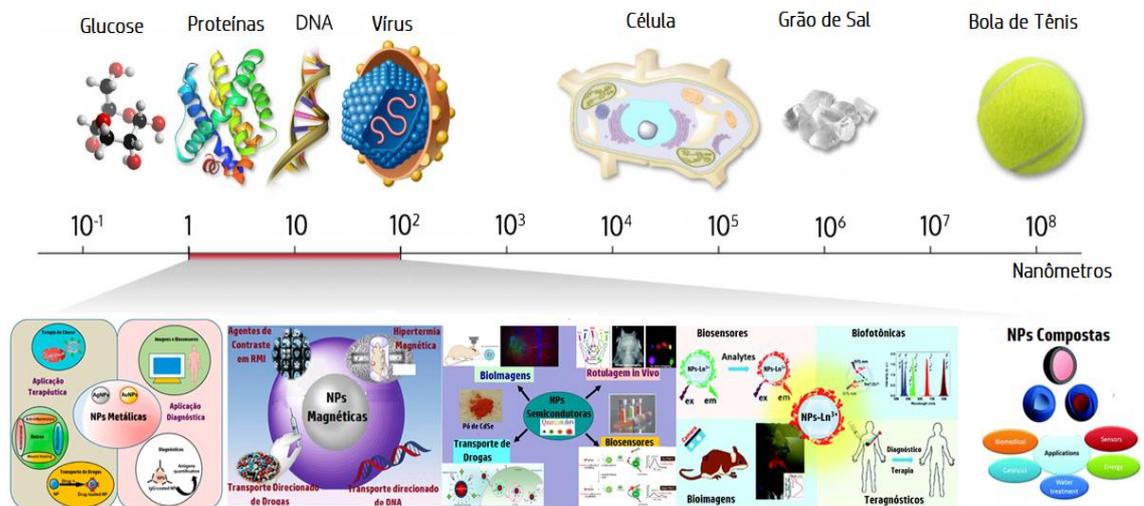
5.1.	Introdução	66
5.2.	Síntese	66
5.3.	Caracterização estrutural	66
5.3.1.	Difração de Raios-X (DRX)	66
5.3.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	68
5.3.3.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	70
5.3.4.	Espectroscopia Raman	71
5.4.	Caracterização espectroscópica	72
5.4.1.	Luminescência	72
5.5.	Conclusões do Capítulo	76
6.	EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E LUMINESCENTES DE DIFERENTES HOSPEDEIROS FLUORETOS CODOPADOS COM OS ÍONS $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	77
6.1.	Introdução	78
6.2.	Síntese	78
6.3.	Caracterização estrutural	78
6.3.1.	Difração de Raios-X (DRX)	78
6.4.	Caracterização Espectroscópica	86
6.4.1.	Luminescência	86
6.5.	Conclusões do Capítulo	95
7.	INFLUÊNCIA DE HOSPEDEIROS FLUORETOS NA NANOTERMOMETRIA LUMINESCENTE NO INFRAVERMELHO DOS ÍONS DE Tm^{3+} E Yb^{3+}	96
7.1.	Introdução	97
7.2.	Síntese	97
7.3.	Caracterização espectroscópica	97
7.3.1.	Luminescência	97
7.4.	Termometria por Razão de Intensidade de Fluorescência - RIF	99
7.5.	Conclusões do Capítulo	103
8.	CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	104
9.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	108

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação

Os avanços nas pesquisas em nanotecnologia têm gerado uma lista crescente de materiais à serem utilizados como agentes de contraste, terapêuticos, ou mesmo veículos de entrega para medicamentos [1-4]. Nanopartículas (NPs), com dimensões na faixa de 1 a 100 nm estão na mesma escala de dimensões do DNA, da proteína, dos Vírus e, conseqüentemente, em dimensões menores que as células, o que permite que muitas NPs possam ser integradas com biomoléculas e utilizadas para pesquisas em biologia celular e aplicações médicas [2]. Além disso, nesta faixa de tamanho, as NPs para aplicações biomédicas são divididas em cinco grandes categorias: NPs metálicas, magnéticas, semicondutoras (Quantum Dots - QDs), NPs dopadas com íons lantanídeos trivalentes (NPs-Ln³⁺) e compostas [5-11] (Fig. 1).

Fig. 1- Comparação de tamanho em escala manométrica.



Fonte: Adaptada das Ref. [12-14]

Em todas as categorias, o valor grande da razão volume/superfície, comparado com suas respectivas contrapartes em “bulk”, permite que essas NPs tenham propriedades óticas, elétricas e magnéticas únicas que podem ser ajustadas com base em seu tamanho e forma; outros tipos de materiais, como pequenas moléculas, lipídios, polímeros e outras moléculas orgânicas, podem ser montados em portadores de agentes de contraste e drogas para aumentar a carga útil e solubilidade. Coletivamente, esses materiais podem ser sintetizados, montados em geometrias e configurações desejáveis, revestidos com agentes direcionadores e com isso fornecerem novas propriedades para aplicações em biosensoriamento térmico, rotulagem molecular e celular, rastreamento, detecção, liberação de medicamentos e imagens médicas com alta sensibilidade e funcionalidade [3, 4, 15-19]. Essa modularidade oferece uma infinidade de NPs com diferentes propriedades, tornando os agentes de contraste baseados em NPs mais versáteis do

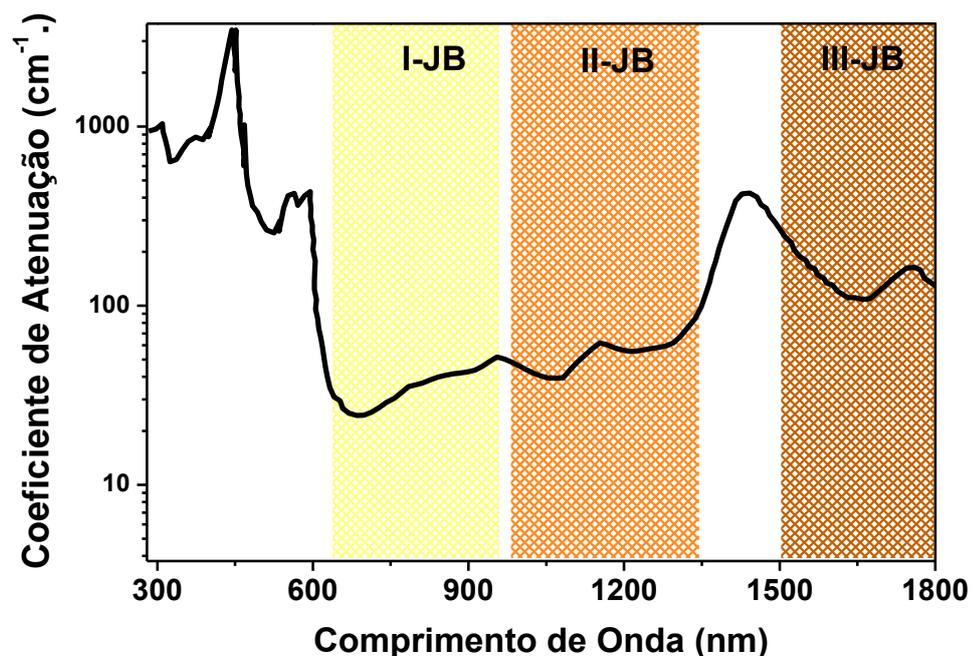
que moléculas pequenas ou partículas com tamanhos maiores que o micro na execução de funções complexas dentro de sistemas fisiológicos. O método de síntese, pelo qual as NPs são preparadas, é o principal responsável pela obtenção de materiais com propriedades estruturais (tamanho, morfologia, fase cristalina e química de superfície) sintonizáveis e com alta qualidade [20].

Particularmente no caso das NPs-Ln³⁺ as potenciais bioaplicações dependem, dentre outras coisas, das suas propriedades estruturais, que podem ser modificadas para que sejam compatíveis com os sistemas fisiológicos estudados, por meio da modificação da superfície no processo de síntese, e das suas propriedades luminescentes, características destes materiais e observadas, à depender do íon lantanídeo ou da combinação de íons lantanídeos, nas diversas regiões do espectro eletromagnético. Essa última característica, permite que as NPs-Ln³⁺ possam ser utilizadas em diversas outras áreas, além das bioaplicações, como no desenvolvimento e aperfeiçoamento de lasers [21], displays [22], amplificadores de fibras ópticas [23, 24] e diodos emissores de luz [25-27].

Com relação as bioaplicações, o uso das NPs-Ln³⁺ como nanotermômetros luminescentes tem sido muito explorado nos últimos anos [28], pois a temperatura é uma variável termodinâmica fundamental, cuja medição é crucial. Áreas como microelectrónica, microfluídica, nanofotónica e nanomedicina requerem medição de temperatura em escala submicrométrica com alto grau de precisão, o que destaca ainda mais a necessidade de ferramentas de medição cada vez mais eficientes [29]. Mais especificamente, a obtenção da distribuição de temperaturas intracelulares é precisamente um grande desafio para a comunidade científica devido às limitações das técnicas convencionais, como termografia ou as com base na detecção por termopares, visto que todas possuem baixa resolução espacial que não são válidas à nível celular. Nessa perspectiva, a nanotermometria luminescente se mostra uma grande alternativa para se obter uma distribuição de temperatura intracelular, por ser uma técnica não-invasiva em que a sensibilidade térmica está relacionada à diferentes características luminescentes dos fluoróforos, podendo ser explorada na faixa fisiológica de temperatura (30-50°C). Contudo, a absorção da radiação por parte dos tecidos biológicos é muito alta para comprimentos de onda abaixo de 650 nm e isso resulta em uma baixa penetração da luz nos tecidos, com uma profundidade de penetração, que não alcança milímetros [30]. Para maximizar essa profundidade de penetração se vê necessário a utilização de NPs-Ln³⁺ com bandas de excitação e de emissão localizadas no infravermelho, especificamente nas faixas espectrais conhecidas como “janelas biológicas”. As janelas biológicas (JBs) são as faixas espectrais nas quais os tecidos apresentam uma transparência parcial devido à redução da

absorção e do espalhamento da luz [31]. A Fig. 2 apresenta o espectro do coeficiente de extinção (devido à absorção e dispersão da luz) de um tecido humano epitelial típico. Numa abordagem de primeira ordem, o coeficiente de extinção da radiação óptica nos tecidos é determinado pela presença de bandas de absorção dos constituintes, como a água ou hemoglobina, enquanto a dispersão da luz supõe um fundo que cresce com a redução do comprimento de onda [32]. A presença de várias bandas de absorção definem três janelas biológicas (mostradas em destaque na Fig. 2).

Fig. 2 - Coeficiente de absorção de um tecido biológico representativo. Os intervalos espectrais correspondentes às janelas biológicas são indicados (I-JB, II-JB e III-JB).



Fonte: Adaptado da Ref. [28]

A primeira janela biológica (I-JB) estende-se de 650 a 950 nm e corresponde ao espaço espectral definido entre a absorção no visível da hemoglobina e a faixa de absorção característica da água a 980 nm. Nesta região espectral a absorção de luz praticamente desaparece, mas a extinção continua a existir devido à presença de dispersão de luz residual [32].

A segunda janela biológica (II-JB) estende-se de 1000 a 1380 nm, limites estes impostos por outras absorções específicas da água. Nesta região espectral, a absorção óptica não desaparece completamente, mas a dispersão da luz é minimizada [33].

A terceira janela biológica (III-JB) estende-se de 1500 a 1870 nm, e assim como na II-JB tem-se uma grande minimização da dispersão da luz pelo tecido [2].

Dessa forma, a utilização de íons Ln^{3+} com emissão localizada nas JBs aumenta a eficiência luminescente das NPs- Ln^{3+} dentro dos sistemas fisiológicos e, conseqüentemente, potencializa as bioaplicações em que possam ser utilizados. Outro fator que auxilia no aumento da eficiência luminescente e das bioaplicações é a escolha de um hospedeiro adequado para incorporação dos íons Ln^{3+} , e isto foi o principal motivador para o desenvolvimento desta tese, que tem como objetivos:

- A melhoria do método de síntese executado pelo Grupo de Nanofotônica e Imagens (GNFI) no Laboratório de Síntese de Materiais Avançados (LSMA) para a síntese de NPs- Ln^{3+} ;
- A síntese, caracterização e melhoria pós-síntese de “novos” hospedeiros fluoretos, objetivando a obtenção de NPs- Ln^{3+} com propriedades estruturais e luminescentes superiores, em relação às já desenvolvidas pelo GNFI.
- A utilização das NPs- Ln^{3+} destes “novos” hospedeiros fluoretos como nanotermômetros luminescentes na I-JB e II-JB.

Na primeira parte dos resultados desta tese, como será explicado em detalhes no capítulo 4, foi estudada a influência de alguns parâmetros do processo de síntese (solvente de reação e da temperatura de síntese) na fase cristalina e na luminescência de NPs de LaF_3 co-dopadas com os íons lantanídeos Er^{3+} e Yb^{3+} . Inicialmente outros parâmetros da síntese das NPs- Ln^{3+} , como a saturação dos reagentes, o PH da solução durante a reação e o uso de agentes de superfície, foram propostos para serem estudados. No entanto, limitações laboratoriais e instrumentais impossibilitaram a realização dos estudos de vários desses parâmetros.

A partir dos parâmetros de síntese otimizados no Capítulo 4 deu-se início, como detalhado no Capítulo 5, a síntese e caracterização estrutural e luminescente de “novos” hospedeiros fluoretos. Para isso, foram utilizadas as matrizes hospedeiras de Fluoreto de Cálcio (CaF_2), Fluoreto de Estrôncio (SrF_2), Fluoreto de Ítrio Sódio (NaYF_4) e Fluoreto de Ítrio Estrôncio (SrYF_5), sendo realizado um estudo das propriedades estruturais de cada matriz hospedeira e da influência destas sobre as propriedades luminescentes, obtidas por meio da co-dopagem com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} .

Na dissertação de mestrado de Sales [34], foi demonstrado que a utilização de uma temperatura de tratamento térmico específica é um importante parâmetro pós-síntese para a melhoria das propriedades estruturais e luminescentes de NPs- Ln^{3+} a base de fluoretos (no caso da dissertação o estudo foi realizado com NPs de LaF_3 co-dopadas com os íons lantanídeos Er^{3+} e Yb^{3+} e a temperatura ideal foi 500°C). Nessa perspectiva, foi realizado ao longo do Capítulo

6 um estudo da influência do tratamento térmico em diferentes temperaturas (300, 500, 700 e 900°C) sobre as propriedades estruturais e luminescentes das matrizes hospedeiras CaF₂, SrF₂, LaF₃, NaYF₄ e SrYF₅ co-dopadas com os íons Er³⁺ e Yb³⁺.

Por fim, com o processo de síntese aperfeiçoado e a síntese dos “novos” hospedeiros fluoretos ter sido estabelecida com sucesso, no Capítulo 7 foram preparadas NPs com as matrizes CaF₂, SrF₂, LaF₃, NaYF₄ e SrYF₅ co-dopadas com Tm³⁺ e Yb³⁺, nas quais foram realizadas medidas de luminescência no intervalo espectral de 700 – 1200 nm com excitação em 690nm e utilizado as emissões em 810 nm do íon de Tm³⁺, na I-JB, e em 1000 nm do íon de Yb³⁺, na II-JB, para demonstração de nanotermometria luminescente com cada uma das matrizes. Desse estudo foi, portanto, possível identificar a matriz hospedeira que poderia ser utilizada como nanotermômetro luminescente com maior eficiência.

Por fim, no Capítulo 8 são apresentadas as conclusões finais sobre os trabalhos realizados e as perspectivas para trabalhos futuros.

1.2. Síntese de Nanopartículas Dopadas com Íons Lantanídeos (NPs-Ln³⁺)

Desde a década de 1990, a síntese de NPs cristalinas com dimensão variando entre 1 e 100 nm tem sido intensamente estudada, devido às muitas aplicações em que estes materiais podem ser empregados [3, 17, 35]. De um modo geral, a síntese de NPs pode ser realizada através de duas abordagens diferentes: a abordagem de “cima para baixo” ou “*top-down*” que utiliza métodos físicos, e a abordagem “de baixo para cima” ou “*bottom-up*” que emprega a química coloidal em fase de solução (química húmida) [36]. A principal vantagem da utilização da abordagem *top-down* é a produção de uma grande quantidade de NPs, embora a síntese de NPs com tamanhos uniformes e o próprio controle do tamanho são difíceis de serem alcançados. Por outro lado, os métodos sintéticos de química húmida podem ser utilizados para sintetizar NPs uniformes e com um bom controle do tamanho, podendo ser sintetizadas NPs de várias formas, incluindo nanoesferas, nanobastões, nanoflores, nanodiscos, etc., simplesmente variando as condições de reação. A desvantagem desse método é a produção de pequenas quantidades de amostra de cada vez, menos que 1 grama.

A síntese de NPs com distribuição de tamanho uniforme é de grande importância nas pesquisas científicas, porque as propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e biológicas delas dependem fortemente de suas dimensões. A demonstração mais conhecida de que as características das NPs são dependentes de seu tamanho é a dos Quantum Dots - QD, que

apresentam uma emissão contínua de fluorescência ao longo de todo o espectro visível em função do seu tamanho [22] e no caso dos NPs-Ln³⁺, o tamanho tem uma forte influência sobre suas propriedades ópticas [37-39]. Além do tamanho e da fase cristalina das NPs a serem obtidas, o controle sobre o processo de síntese, como pode ser observado na Fig. 3, também permite a obtenção de vários tipos de NPs-Ln³⁺ com fases cristalinas de alta qualidade, morfologias específicas e a funcionalização com químicas de superfície apropriadas às possíveis aplicações [40-42].

Fig. 3 - Resumo da importância da síntese de nanopartículas, destacando alguns dos materiais classificados como nanopartícula, das possíveis morfologias em que podem ser preparados e das diversas propriedades físico-químicas de superfície que podem ser funcionalizadas nos mesmos.



Fonte: Adaptado da Ref. [43]

Em geral, a formação de NPs-Ln³⁺ ocorre principalmente em dois estágios, a nucleação e o crescimento. O processo de nucleação foi proposto, primeiramente, por LaMer e colaboradores, durante a preparação de vários aerossóis de petróleo e hidrossóis de enxofre [36]. Neste processo, muitos núcleos devem ser gerados ao mesmo tempo, criando um evento denominado de “explosão de nucleação”, para que então estes núcleos comecem a crescer simultaneamente sem nucleação adicional. Esta última observação é fundamental para que seja possível controlar a distribuição de tamanho das partículas durante o crescimento. Caso contrário, se o processo de nucleação ocorrer durante todo o processo de crescimento das partículas, o histórico do crescimento das partículas torna-se muito diferente um do outro e, conseqüentemente, não se tem uma uniformidade na distribuição de tamanhos. Dessa forma a

"explosão de nucleação" foi adotada como um conceito importante na síntese de NPs monodispersas e se estabeleceu que para prepara-las com alta uniformidade é necessário induzir um único evento de nucleação e evitar a nucleação adicional durante o processo de crescimento subsequente [44]. O processo de crescimento das NPs é uma parte fundamental do processo de síntese, pois é através do controle do crescimento que é possível obter uma distribuição de tamanho estreita das NPs formadas [36]. Durante o crescimento de uma NP, os monômeros se depositam sobre a sua superfície. Esse processo pode ser dividido em duas etapas. Primeiro, os monômeros são transportados para a superfície das NPs e, em segundo, eles reagem com as NPs, aumentando gradativamente as dimensões destas.

Em ambos os estágios, acima referidos, as condições físico-químicas em que a reação química de formação das NPs-Ln³⁺ ocorre, como o solvente utilizado, a temperatura, a pressão, o tempo em que a solução é mantida sob aquecimento e a concentração dos reagentes devem ser escolhidos e mantidos sobre condições controladas, pois são de extrema importância para que as NPs-Ln³⁺ apresentem características óticas e estruturais superiores.

Nos últimos anos, vários métodos para sintetizar NPs-Ln³⁺ de maneira eficiente e controlada foram relatados na literatura, cada um com suas vantagens e especificidades para a finalidade em que serão utilizadas. Dentre os muitos existentes, os métodos hidro/solvo térmicos [45, 46] [47], decomposição térmica [16, 48] e co-precipitação [49-51] constituem os três mais representativos, atualmente, para a síntese de NPs-Ln³⁺.

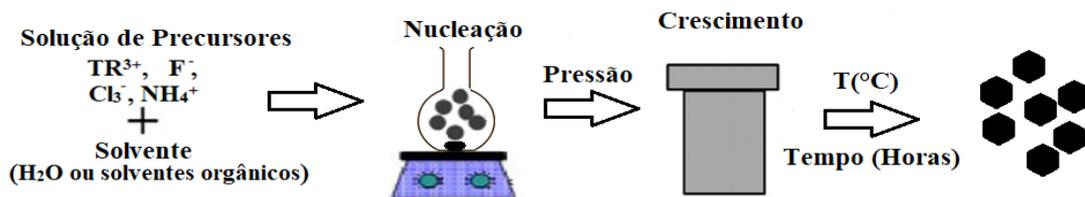
1.2.1. Hidro/Solvo Térmico

O método hidro/solvo térmico tem se tornado um dos mais importantes na preparação de materiais avançados, particularmente devido às suas vantagens no processamento de materiais nanoestruturados para uma ampla variedade de aplicações tecnológicas como eletrônica, optoeletrônica, catálise, cerâmica, armazenamento de dados magnéticos, bio-fotônicas, etc. Além de contribuir no processamento das NPs-Ln³⁺ monodispersas e altamente homogêneas, a rota de síntese hidro/solvotermal atua como uma das mais atraentes técnicas de preparação de materiais híbridos. A rota hidro/solvotérmica ocorre por meio de uma reação heterogênea na presença de solventes aquosos ou mineralizadores dentro de recipientes cilíndricos de aço de paredes espessas com vedação hermética e são conhecidos como autoclave, esses são usados sob condições de alta pressão e temperatura por longos períodos de tempo para dissolver e recristalizar materiais que são relativamente insolúveis em condições normais. Além disso, inserções de recipientes contendo a solução, normalmente feitos de

Teflon, são geralmente necessários para impedir a corrosão por solventes da cavidade interna do autoclave.

Em um procedimento típico de síntese pela rota hidro/solvotérmica (Fig.4), misturam-se os precursores da reação apropriados, solventes e tensoativos com grupos funcionais e depois esses são aquecidos em autoclaves. Tensoativos tais como polietilenimina (PEI) [52], ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) [53], brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), polivinilpirrolidone (PVP) e ácido oleico (AO) proporcionam um comportamento quelante com íons para regular a sua concentração reativa [54], que são essenciais para o controle da fase cristalina, do tamanho e da morfologia bem como os grupos funcionais resultantes na superfície das NPs-Ln³⁺.

Fig. 4 - Representação esquemática dos estágios da síntese de nanopartículas pelo método hidro/solvotérmico.

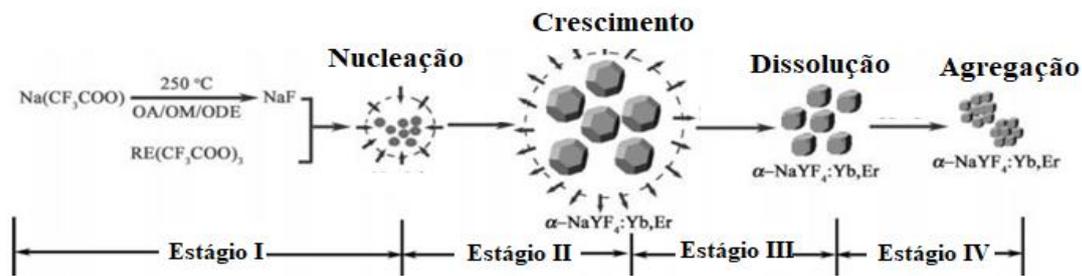


Fonte: Autor (2019)

1.2.2. Decomposição Térmica

A decomposição térmica, que produz NPs-Ln³⁺ bem formadas e com bom controle de tamanho após um tempo de reação relativamente curto, é um dos métodos mais populares. Geralmente envolve a dissolução de precursores orgânicos em solventes orgânicos de elevado ponto de ebulição com a ajuda de tensoativos. Os precursores orgânicos geralmente utilizados em sínteses por decomposição térmica são compostos de trifluoroacetato (RE(CF₃COO)₃), e os tensoativos tipicamente apresentam cadeias polares e cadeias longas de hidrocarbonetos, tais como ácido oleico (OA), oleamina (OM) e 1-octadeceno(ODE) [48]. Nesse método da reação de síntese pode ser separada em quatro estágios incluindo nucleação num tempo de atraso, crescimento de partículas por fornecimento de monômero, retração de tamanho por dissolução e agregação. A Fig. 5 ilustra esses estágios do processo de síntese de NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺.

Fig. 5 - Esquema dos estágios de formação dos nanocristais de $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ através de um mecanismo de nucleação retardada pelo método de síntese de decomposição térmica.



Fonte: Adaptado da Ref. [55].

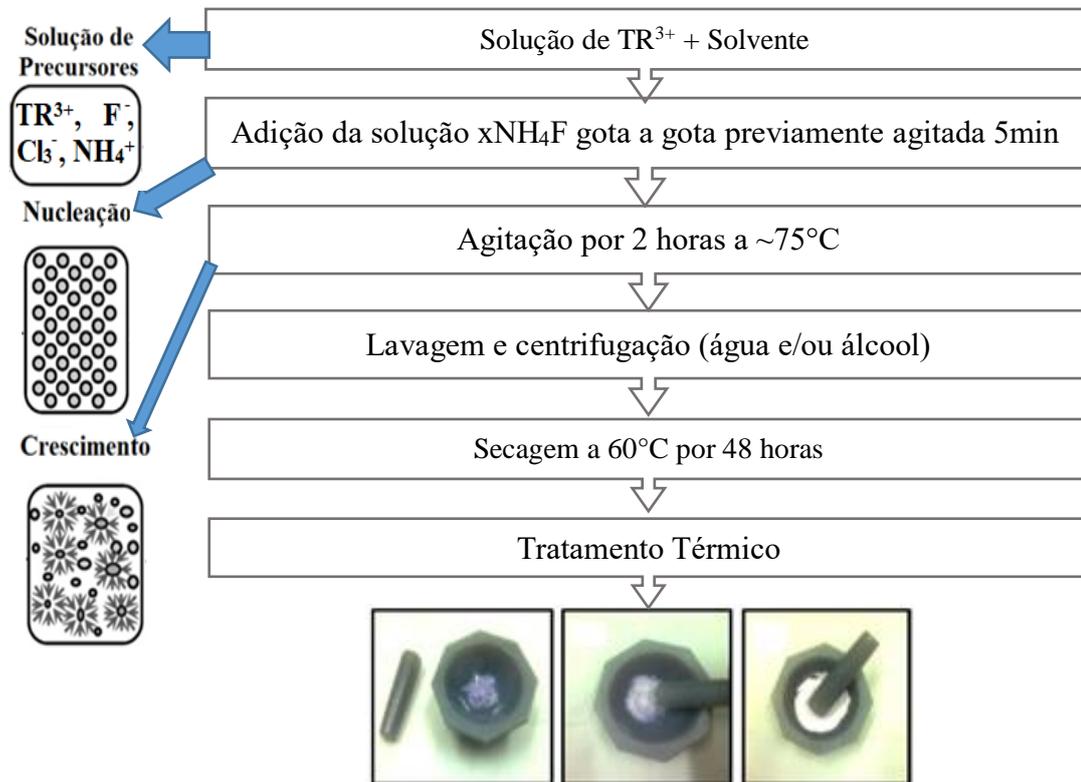
1.2.3. Co-precipitação

A co-precipitação é uma das técnicas mais convenientes para a síntese de NPs- Ln^{3+} com distribuição de tamanho estreita. Comparado com outras técnicas, não há necessidade de equipamentos sofisticados, condições de reação rigorosas e procedimentos complexos, resultando em menor consumo de tempo. Em alguns casos, as NPs- Ln^{3+} são formadas diretamente sem a necessidade de um processo de tratamento térmico. Em outros casos, o tratamento é necessário para se obter a fase desejada, como mostrado no diagrama geral (Fig. 6) dos passos de um processo de síntese de NPs- Ln^{3+} de fluoretos pelo método de co-precipitação com tratamento térmico.

O primeiro relato do uso do método de co-precipitação para síntese de NPs- Ln^{3+} foi apresentado por van Veggel e colaboradores [56] durante a preparação da matriz de LaF_3 dopada com Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}, \text{Nd}$ e Ho). A abordagem foi expandida e refinada por Chow e colaboradores [57], que sintetizaram NPs de LaF_3 com menores tamanhos (~ 5 nm) e distribuição de tamanho mais estreita a partir de simples precursores inorgânicos solúveis em água. Além das NPs de LaF_3 , NPs de $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Er(Tm)}$, $\text{LuPO}_4\text{:Yb/Tm}$ e $\text{YbPO}_4\text{:Er}$ também foram sintetizadas, pelos grupos de pesquisa de Haase, Gudel, Chen e Li [41, 58], através da técnica de co-precipitação [59, 60] acoplada ao tratamento térmico (ou processo de pós-recozimento) para que os NPs- Ln^{3+} apresentassem uma emissão por upconversion mais eficiente. Outros estudos têm demonstrado que ligantes comerciais, tais como polivinilpirrolidone (PVP) e polietilenimina (PEI) podem ser utilizados para controlar o crescimento de partículas e dotar os nanocristais com solubilidade e funcionalidade de superfície [61, 62]. Mais recentemente, o grupo de Jacinto e colaboradores utilizaram o método de co-precipitação, com tratamento térmico, para preparar NPs de LaF_3 dopadas com diferentes íons TRs [9, 27, 63] e NCs tipo núcleo-casca (core-shell) de $\text{LaF}_3\text{:Yb@LaF}_3\text{:Nd}$ [64, 65] e

LaF₃:Yb/Er@LaF₃:Yb/Tm [66] para realizar nanotermometria luminescente de alta sensibilidade térmica em sistemas biológicos.

Fig. 6 - Diagrama de típica rota do método de co-precipitação para síntese de nanopartículas.



Fonte: Autor (2019)

1.2.4. Comparação dos métodos

Para efeito de comparação dos técnicas de preparação de nanomateriais, foi construída uma tabela (Tabela 1) com um resumo das NPs-Ln³⁺ de materiais hospedeiros variados preparados através dos métodos descritos.

Tabela 1 - Visão geral dos métodos utilizados para a preparação de diferentes NPs-Ln³⁺ com vantagens e desvantagens

Métodos sintéticos	Vantagens	Desvantagens	Ref.
Hidro/solvotermal	<ul style="list-style-type: none"> Baixas temperaturas; Alta qualidade; Melhor controle do tamanho; Baixa quantidade de subprodutos tóxicos; 	<ul style="list-style-type: none"> Necessidade de recipientes de reação especializados (Autoclaves); Tempo de preparação relativamente longo; 	[40, 45, 46, 67-70]

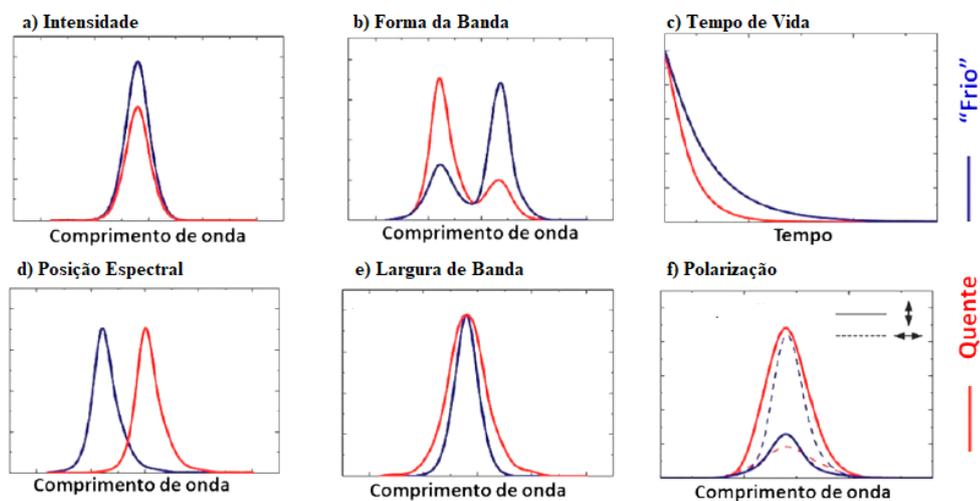
Decomposição térmica	<ul style="list-style-type: none"> Alta qualidade cristalina; Bom controle de tamanho; Baixa agregação; 	<ul style="list-style-type: none"> Procedimentos caros e exigentes; Tratamento de alta temperatura; Subprodutos tóxicos; 	[7, 16, 48, 71, 72]
Co-precipitação	<ul style="list-style-type: none"> Curto tempo de preparação; Procedimento relativamente barato e fácil; 	<ul style="list-style-type: none"> Tratamento de alta temperatura; Pouco controle de tamanho; Agregação; 	[49, 50, 60, 73, 74]

Fonte: Autor (2019)

1.3. Nanotermometria Luminescente

A nanotermometria óptica se baseia em análises das mudanças decorridas pela variação da temperatura sobre as propriedades ópticas dos materiais luminescentes. Essa técnica é muito promissora em medidas de sensoriamento térmico em nanoescala [75, 76]. Em geral, a determinação da temperatura é feita por meio de medidas espectroscópicas (intensidade, forma da banda, posição espectral, polarização, tempo de vida e largura da banda, ver Fig. 7) dos parâmetros que caracterizam a luminescência dos nanosensores. A Fig. 7 demonstra qualitativamente como o espectro de luminescência é afetado quando cada parâmetro é modificado devido a variação da temperatura local.

Fig. 7 - Representação dos possíveis efeitos causados pelo aumento da temperatura sobre a luminescência. As linhas vermelhas correspondem a altas e as azuis a baixas temperaturas.



Fonte: Adaptado da Ref. [76].

Em resumo, a nanotermometria luminescente fornece muitas opções para monitorar a temperatura de um dado material, a partir das análises de espectros de emissão. É importante salientar que a sensibilidade térmica varia de sistema para sistema. Obviamente, a magnitude desse efeito depende de quão grande será a variação espectral induzida pela temperatura. Sistemas que mostram notáveis mudanças nas propriedades de luminescência quando submetidos a pequenas variações na temperatura são classificados como excelentes sensores térmicos, pois são dotados de grande sensibilidade térmica.

Nos últimos anos, um grande número de NPs luminescentes, vem sendo propostas pela comunidade científica como nanotermômetros luminescentes (NTLs) capazes de medir com precisão a temperatura de dispositivos nano-eletrônicos, sistemas óptico-fluídos, no interior de células [77] e em pequenos animais [66], que incluem entre outras as NPs metálicas (de ouro ou prata) [78, 79], nanocristais semicondutores (Quantum Dots - QDs) [2, 80] e NPs-Ln³⁺ [66, 81]. Dentre todas as NPs luminescentes capazes de medir a temperatura com alta resolução espacial, as NPs-Ln³⁺ vêm sendo bastante utilizadas como mostradores nanométricos de temperatura. Entre as principais vantagens do uso de NPs-Ln³⁺ (em relação às outras) como NTLs estão a sua superior estabilidade física e química, baixa toxicidade e linhas luminescentes estreitas.

NPs-Ln³⁺ como NTLs foi proposto primeiramente, no início da última década, por Wang e colaboradores [82], com seus estudos sobre nanotermometria baseada em vários tipos de NPs luminescentes conhecidas naquela época, que incluíam: semicondutores (QDs) de Telureto de Cádmio (CdTe), de Sufeto de Zinco (ZnS) dopadas com Mn²⁺ e co-dopadas com Mn²⁺/Eu³⁺ e BaFBr:Eu³⁺. Nesse trabalho foi observado que as NPs de BaFBr:Eu³⁺ apresentavam uma banda de emissão em torno de 388 nm (correspondente a transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ ($^8S_{7/2}$)), e que a intensidade do pico de emissão variava de forma linear e reversível com a temperatura no intervalo de 30-150 °C. Essa dependência reversível com a temperatura foi considerada de grande importância e com potencial aplicação em biomedicina onde um sistema de alta estabilidade e reprodutividade seria essencial para monitorar os parâmetros variáveis in vivo, uma vez que um grande número de processos bioquímicos de alta importância no nível celular (expressão gênica, processos metabólicos, divisão celular, etc) são acompanhados por mudanças de temperatura [83]. Portanto, a pesquisa biomédica tem sido o campo de maior aplicação da nanotermometria luminescente na última década, permitindo determinar, por exemplo, a existência de um gradiente de temperatura dentro da célula ou a heterogeneidade da produção de calor intracelular após um choque de Ca²⁺ [84-86].

O interesse da nanotermometria luminescente não se limita, no entanto, ao estudo de processos a nível celular, mas também é uma técnica potencialmente útil no cenário clínico. Em primeiro lugar, poderia ser utilizada como uma ferramenta para o diagnóstico de determinadas doenças, incluindo tumores malignos em desenvolvimento e doenças inflamatórias ou cardiovasculares que causam alterações de temperatura [87-89]. Por outro lado, a nanotermometria luminescente pode servir para monitorar a temperatura durante tratamentos térmicos de tumores malignos, nos quais a eliminação dos tumores é alcançada pela realização de um aumento de temperatura controlado [90, 91]. Como a temperatura é o parâmetro chave neste tipo de terapia, até agora foram utilizados vários métodos para controlar, incluindo tomografia computadorizada, ultrassom e ressonância magnética [92]. Em contraste com estas técnicas a termometria luminescente apresenta a vantagem de ser um método barato e fácil de implementar, exigindo apenas uma fonte de excitação e um detector adequado para monitorar, em tempo real, as emissões do NTL. O interesse em NTLs baseados na dependência com a temperatura das emissões de NPs-Ln³⁺ tem crescido de forma significativa na última década [76, 82, 93, 94].

O uso de NTLs baseados na forma da banda, em que a razão da intensidade de duas bandas de emissão, (ou seja, a razão de intensidade de fluorescência - RIF) são utilizadas para explorar a variação induzida termicamente, é uma forma adequada para superar as desvantagens de técnicas que dependem exclusivamente de uma intensidade de emissão. Buscando proporções de intensidade altamente confiáveis, a técnica RIF fornece uma ferramenta alternativa atrativa [94, 95]. Esta técnica é baseada na relação de intensidade entre dois níveis de energia muito espaçados que são acoplados termicamente. Geralmente, o intervalo de energia entre os dois níveis deve ser pequeno, menor do que $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$, de modo a permitir o acoplamento térmico. A população de temperatura controlada da parte superior dos dois níveis envolvidos é então descrita pela distribuição de Boltzmann. Sob tais condições, o RIF pode ser definido pela Equação 1.1 [96]:

$$RIF = \Delta = \frac{I_1}{I_2} = B e^{\left(\frac{\Delta E}{k_{\beta} T}\right)}$$

Equação 1.1

Onde ΔE é o gap de energia entre os níveis emissores vizinhos I_1 (nível superior) e I_2 (nível inferior), T é a temperatura dada em Kelvin, k_{β} é a constante de Boltzmann, B é uma constante que depende do sistema experimental e dos parâmetros espectroscópicos intrínsecos do par dopante/hospedeiro (Equação 1.2):

$$B = \frac{c_1(\nu) \cdot A_1 g_1 h \cdot \nu_1}{c_2(\nu) \cdot A_2 g_2 h \cdot \nu_2}$$

Equação 1.2

Onde h é a constante da Plank, $A_{1,2}$ é a taxa de emissão espontânea do nível, $g_{1,2}$ sua degeneração e $c_{1,2}(\nu)$ é a resposta do sistema de detecção na frequência de emissão $\nu_{1,2}$. ΔE e B podem ser obtidos a partir de um ajuste linear entre o $\ln(\Delta)$ e o inverso da temperatura relacionada, $1/T$ (Equação 1.3).

$$\ln(\Delta) = \ln(B) - \frac{\Delta E}{\kappa_\beta T}$$

Equação 1.3

Os estados emissores no verdes $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ do íon de Er^{3+} estão entre os níveis de energia mais amplamente explorados para nanotermometria com base na RIF com lantanídeos, pois são separados por um gap de energia que, dependendo da matriz hospedeira [38, 96], varia de 350 a 900 cm^{-1} . Porém, em alguns casos é ainda possível definir uma razão entre as intensidades associadas com um único nível emissor, com dois subníveis Starks bem separados [63, 97]. Onde os valores do gap de energia entre os subníveis Starks são geralmente bem menores do que os convencionais (da ordem de 100 cm^{-1}). Nos últimos anos, a técnica RIF tem sido utilizada nos casos onde os níveis não são termicamente acoplados, pois para isso basta que a RIF dos níveis apresentem uma dependência com a temperatura seja ela linear, exponencial ou polinomial [75, 81, 98].

Para descrever o desempenho e adequação de um material de sonda como sensor de temperatura óptico, é necessário introduzir uma medida para expressar até que ponto um parâmetro termicamente sensível muda com a flutuação de temperatura, que é a sensibilidade térmica, S . Neste contexto, a técnica RIF é uma ferramenta adequada para determinar a sensibilidade térmica e pode ser obtida pela Equação 1.4 [96]:

$$S = \frac{\partial \Delta}{\partial T} = \Delta \left(\frac{\Delta E}{\kappa_\beta T^2} \right)$$

Equação 1.4

Onde $RIF = I_1/I_2$ é determinado pela integração dos picos de emissão e $\Delta E / \kappa_\beta$ é dado por uma distribuição de Boltzmann.

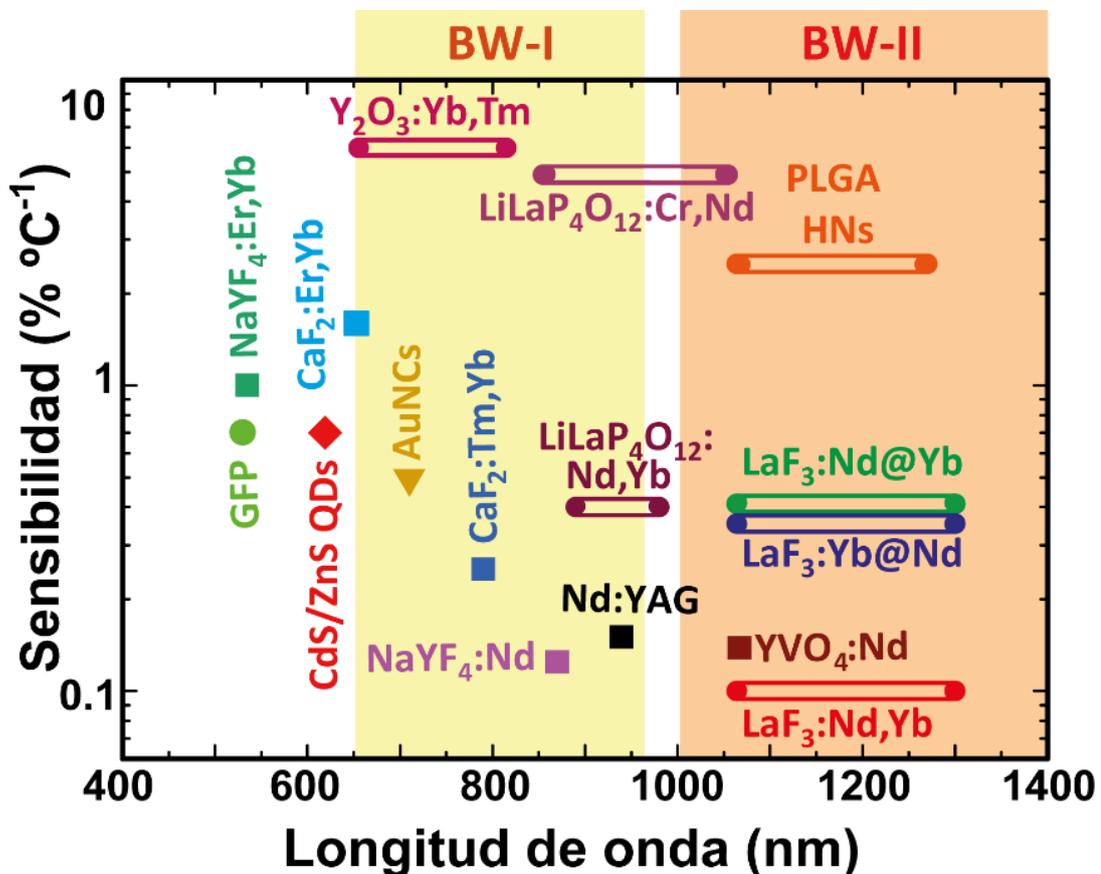
E a sensibilidade térmica relativa, S_r , é dada por:

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \Delta} = \frac{\Delta E}{\kappa_\beta T^2}$$

Equação 1.5

Nos últimos anos, como acima indicado, forma desenvolvido um grande número de NPs luminescentes capazes de operar dentro das janelas biológicas, algumas dessas apresentando sensibilidade à temperatura, como podemos ver na Fig. 8 [28]. Este gráfico mostra as sensibilidades térmicas de diferentes nanotermômetros fluorescentes.

Fig. 8 - Sensibilidade térmica e faixas espectrais de operação de diferentes nanotermômetros luminescentes. As janelas biológicas estão representadas no gráfico, correspondendo aos intervalos espectrais de penetração máxima da luz nos tecidos: BW-I = I-JB (primeira janela biológica, 650-950 nm) e BW- II = II-JB (segunda janela biológica, 1000-1350 nm).



Fonte: Retirado da Ref. [28]

Podemos ver na Fig. 8 que existem atualmente um grande número de materiais luminescentes sensíveis à temperatura cuja emissão está na primeira ou segunda janela biológica.

2. NANOPARTÍCULAS LUMINESCENTES

2.1. Introdução

Os Terras Raras - TRs são representados pelos 15 elementos do grupo dos lantanídeos - Lns, além do escândio e do ítrio. Os íons lantanídeos têm transições intra-4f e 4f-5d, que lhes confere emissão luminescente acentuada e os torna valiosos para serem utilizados em fósforos luminescentes. Uma matriz hospedeira dopada com íons TRs é muito eficaz porque o tamanho e as propriedades químicas dos íons lantanídeos são similares. A luminescência gerada por estes íons pode ser dividida em duas categorias principais: Conversão Ascendente de Energia - CAE ou *Upconversion* - UC e Conversão Descendente de Energia- CDE ou *Downconversion* – DC [32].

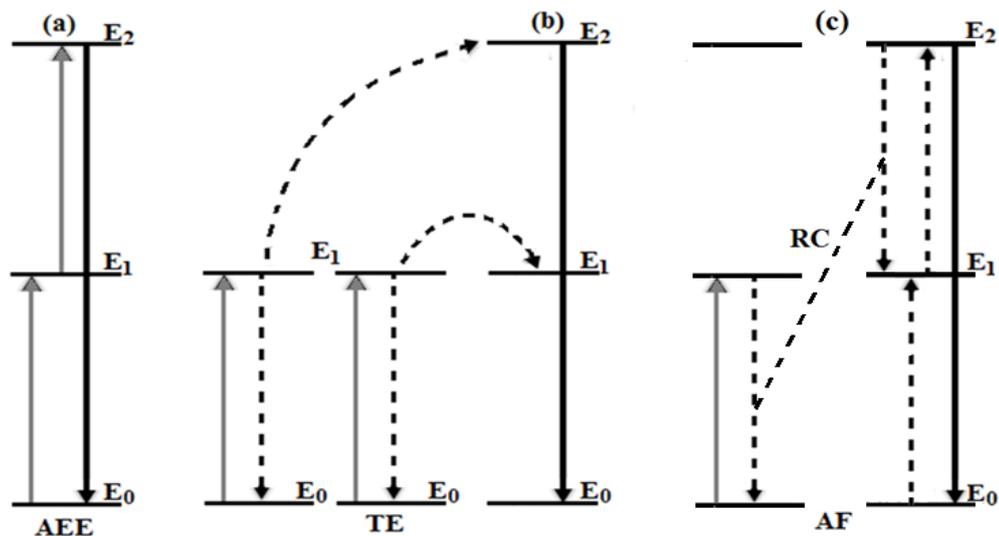
As NPs-Ln³⁺ com emissão por CAE são as mais conhecidas para possíveis aplicações biomédicas. No processo de CAE, um fóton de maior energia é emitido após a absorção de dois ou mais fótons de excitação de menor energia. Este processo tem atraído muita atenção recentemente, porque é um método bem sucedido que gera luz visível a partir da luz infravermelha. Os processos de CAE podem ser divididos em três categorias principais: Absorção de Estado Excitado (AEE), Transferência de Energia (TE) e Avalanche de Fótons (AF). Até agora, a TE tem sido o método mais usado, porque a AF mostra uma resposta lenta e os resultados dependem da potência de excitação, enquanto a AEE é o método menos eficiente [16].

A AEE é o processo de CAE mais simples, conforme ilustrado por um sistema de três níveis na Fig. 9- a, e é descrito por uma absorção sequencial de dois ou mais fótons excitados em um único íon TR. A absorção do estado fundamental ocorre quando a energia de um fóton de excitação é ressonante com a transição entre o estado fundamental (E_0) e um estado excitado (E_1) e ao absorver um outro fóton de bombeamento, os elétrons dos íons TRs são levados para um outro estado superior (E_2). Então, eles decaem gerando emissão por CAE [99].

Diferentemente da AEE, o processo de TE necessita de pelo menos dois íons TRs (Fig. 9-b), onde um atua como receptor (sensibilizador) e outro como emissor (ativador), de modo que a distância entre eles seja próxima o suficiente para permitir que a TE ocorra (~ 1 nm). Ambos os íons TR podem absorver os fótons de bombeamento para preencher o primeiro estado E_1 . Depois de sofrer uma TE não-radiativa, um dos íons chega ao estado E_2 enquanto o outro íon relaxa ao estado fundamental. Este processo permite que a TE seja mais eficiente que a AEE [99].

O processo de AF exige que a intensidade de bombeio esteja acima de um determinado nível para produzir luminescência por CAE. Ao contrário da AEE que se inicia com uma absorção com ressonância ou quase de energia a partir do estado E_0 , o processo de AF começa com uma absorção muito fraca do estado E_0 , até que os elétrons excitados sejam então bombeados para o estado E_2 sem emitir fótons imediatamente. Nesse momento, ele sofre um processo de relaxação cruzada (RC) para transferir parte de sua energia para os íons vizinhos, resultando em ambos os íons permanecendo no nível de energia E_1 . Depois disso, ambos serão bombeados para o estado E_2 . Este processo será repetido várias vezes até que a população E_2 se torne alta o suficiente para produzir emissão por CAE (Fig. 9-c) [99].

Fig. 9 - Esquema de excitação por (a) AEE, (b) TE e (c) AF para íons hipotéticos.



Fonte: Autor (2019).

Uma forma de tentar compreender o mecanismo de CAE é investigar a dependência de sua intensidade com a potência de excitação, pois eles se relacionam com a seguinte equação:

$$I_{CAE} \propto P^n$$

Equação 2.1

onde $n = 2, 3, 4...$ representa o número de fótons absorvidos para gerar a emissão por CAE [100].

A eficiência luminescente de uma NPs- Ln^{3+} é obtida quando a matriz hospedeira, o íon Ln^{3+} sensibilizador e o ativador obedecem a determinados critérios. O material hospedeiro ideal deve possuir baixa energia de fônon para garantir uma emissão radiativa máxima. Atualmente, os fluoretos são os materiais hospedeiros mais comuns para as NPs- Ln^{3+} , porque

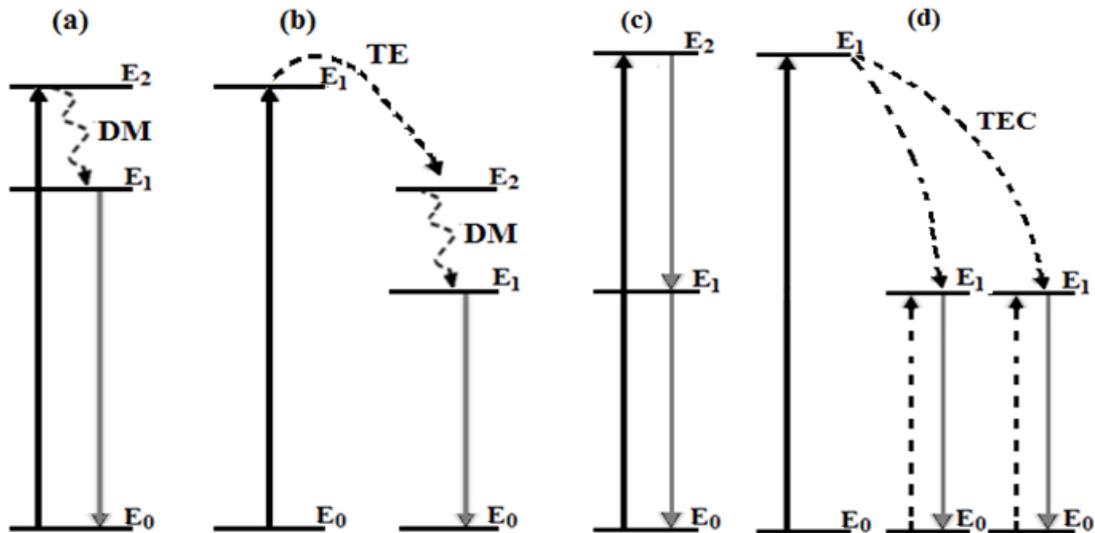
possuem baixa energia de fônons ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$) e são quimicamente estáveis [101]. A estabilidade química é um problema para outros haletos, porque eles são higroscópicos e seu uso é limitado, embora eles tenham energias de fônons inferiores (menores que 300 cm^{-1}). O hospedeiro mais comum para as NPs-Ln³⁺ é o NaYF₄, enquanto que os íons mais comumente utilizados são os de Er³⁺, Tm³⁺ e Ho³⁺, individual ou juntamente com o íon de Yb³⁺, por apresentarem emissões luminescente em regiões de grande interesse científico [41, 102, 103]. A concentração dos dopantes ativadores, ao contrário dos sensibilizadores, deve ser geralmente baixa para que se tenha menos perdas de energia por efeitos de concentração. Normalmente os sistemas são co-dopados com outro íon lantanídeo, chamado sensibilizador, para aumentar a eficiência da emissão por CAE. O sensibilizador mais comumente utilizado é o íon Yb³⁺ [104].

No caso de NPs-Ln³⁺ com emissão por CDE, os fótons com maior energia são convertidos em fótons de menor energia por meio de dois mecanismos, o *down-shifting* e o *quantum cutting*.

No *down-shifting*, o íon TR sofre uma absorção do estado E₀ para um estado excitado E₂, a partir de uma excitação de alta energia, e em seguida um decaimento por multifônon (DM) geram a emissão de um fóton com energia menor do que a do fóton de excitação esse mecanismo pode ser observado em sistemas contendo um único íon TR (Fig.10-a) ou mais de um, acompanhado de um processo de transferência de energia (TE) (Fig.10-b) [105].

No caso do mecanismo *quantum cutting*, a excitação do estado E₂ é realizada igualmente ao *down-shifting*, mas com a emissão de um ou mais fótons com energia menor do que a energia de excitação (Fig.10-c). Para sistemas com mais de um íon TR a emissão *quantum cutting* é obtida com o auxílio de uma transferência de energia cooperativa (TEC) (Fig.10-d) [106, 107].

Fig. 10 - Esquema de possíveis mecanismos down-shifting e quantum cutting para emissão por CDE em (a e c) um único íon e (b e d) dois íons.



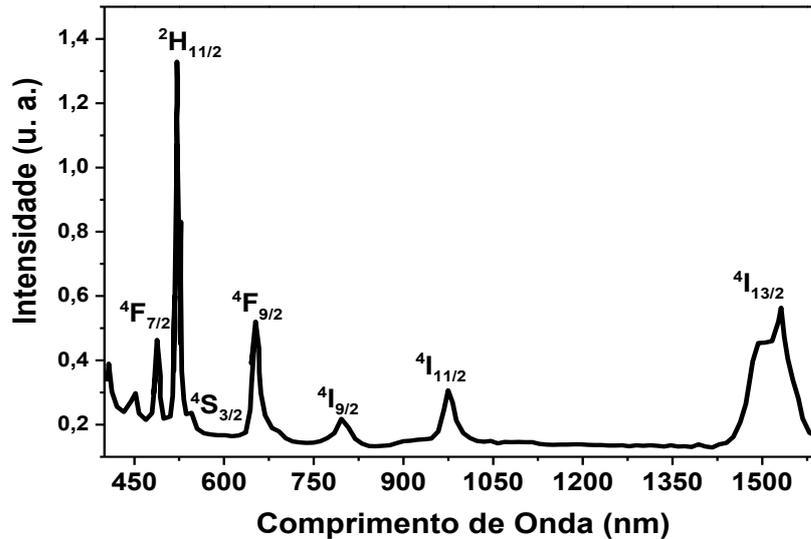
Fonte: Autor (2019)

No sistema de luminescência por CDE a matriz hospedeira também é dopada com íons Ln^{3+} ativadores e sensibilizadores + ativadores. Vários compostos inorgânicos têm sido utilizados como materiais hospedeiros, como óxidos de TRs, oxissulfuretos, fluoretos, fosfatos e vanadatos [22, 57, 73, 108]. Os ativadores mais comumente usados para luz visível são Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} e Dy^{3+} [18, 27, 82, 109]. Neste caso, a concentração de dopantes também é mantida bastante baixa para evitar a extinção de luminescência por concentração e distorção da estrutura cristalina do hospedeiro.

2.2. Nanopartículas co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

O íon de Er^{3+} apresenta absorção de radiação em várias regiões do espectro eletromagnético, como mostrado na Fig. 11. Particularmente a absorção em torno de 980 nm é muito explorada para pesquisas científicas, pois quando excitado nessa região, o íon de Er^{3+} apresenta emissões na região espectral do visível em torno de 520 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 545 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e 660 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), além da emissão em 1550 nm (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) de grande interesse em telecomunicações [110] e a emissão em 2800 nm (${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$), que vem sendo amplamente estudada para aplicação no campo da medicina, pois nesta faixa de energia o Er^{3+} apresenta uma alta absorção da água, o que possibilita aplicação laser para realização de cortes de precisão em tecidos humanos, que cauterizam o tecido enquanto o laser corta, reduzindo o sangramento e facilitando a cirurgia [111]. Dentre todos os íons TRs, o íon de Er^{3+} é o mais estudado, devido à sua alta eficiência de emissão por CAE [21].

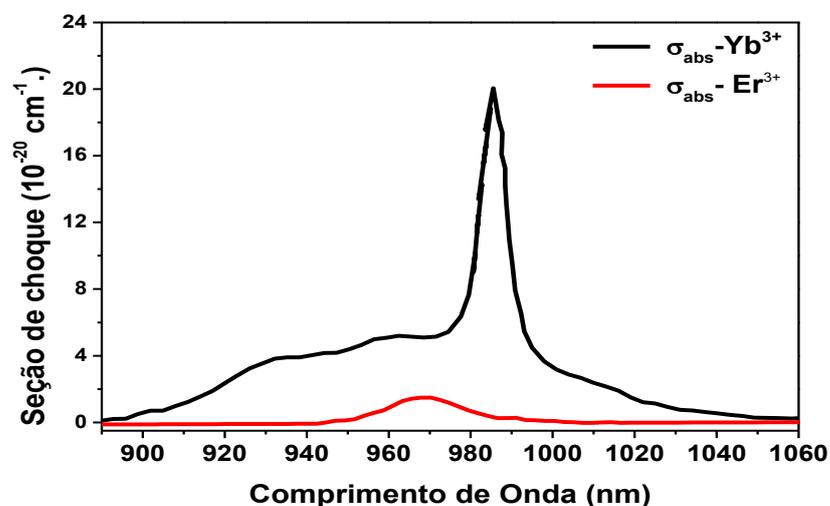
Fig. 11 - Espectro de absorção de amostra de vidros fluoroteluritos dopados com o íon de Er^{3+} .



Fonte: Adaptado da Ref. [112]

Sistemas co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ são comumente utilizados devido à ressonância presente entre o estado excitado metaestável ${}^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} e o estado ${}^4I_{11/2}$ do íon Er^{3+} e pelo fato do íon Yb^{3+} possuir, dentre todos os TRs, a maior seção de choque de absorção em torno de 980 nm o que permite uma maior absorção da radiação laser de excitação e por meio de TE aumenta as emissões radiativas do íon de Er^{3+} . Na Fig. 12 temos a comparação entre as seções de choque dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} .

Fig. 12 - Seções choque de absorção dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} .

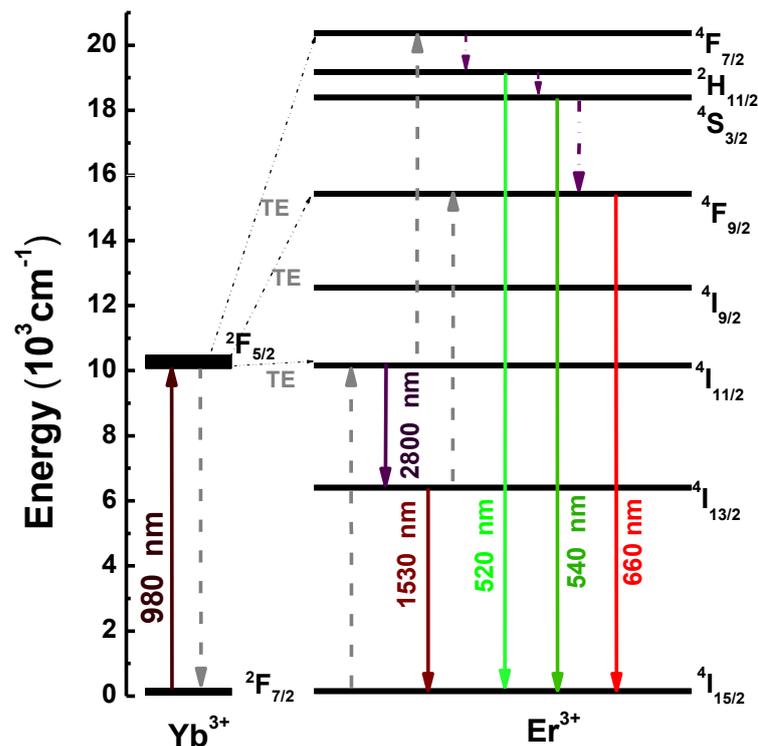


Fonte: Adaptado da Ref. [113]

A Fig. 13 apresenta o mecanismo de excitação de um sistema co-dopado com os íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Quando bombeado por laser em 980 nm, o íon de Yb^{3+} é levado ao estado excitado ${}^2F_{5/2}$ e por meio de uma TE do Yb^{3+} para Er^{3+} , o nível ${}^4I_{11/2}$ é excitado. A partir deste nível dois

processos podem ocorrer: no primeiro uma segunda TE do Yb^{3+} para Er^{3+} promove o íon de Er^{3+} para o estado excitado de nível $^4\text{F}_{7/2}$ e após diferentes decaimentos por multifônons resulta nas possíveis transições radiativas, por CAE, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ responsáveis, respectivamente, pelas emissões luminescentes em torno de 520, 545 e 660 nm; no segundo, uma possível transição radiativa em 2800 nm ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) por CDE leva os íons de Er^{3+} para o estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$, de onde pode ocorrer a transição radiativa, por CDE, $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1530 nm) ou uma excitação por TE do Yb^{3+} , para o nível $^4\text{F}_{9/2}$, do Er^{3+} , que também resulta na transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (660 nm)

Fig. 13 - Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} mostrando os processos de transferência de energia sob excitação em 980 nm



Fonte: Autor (2019).

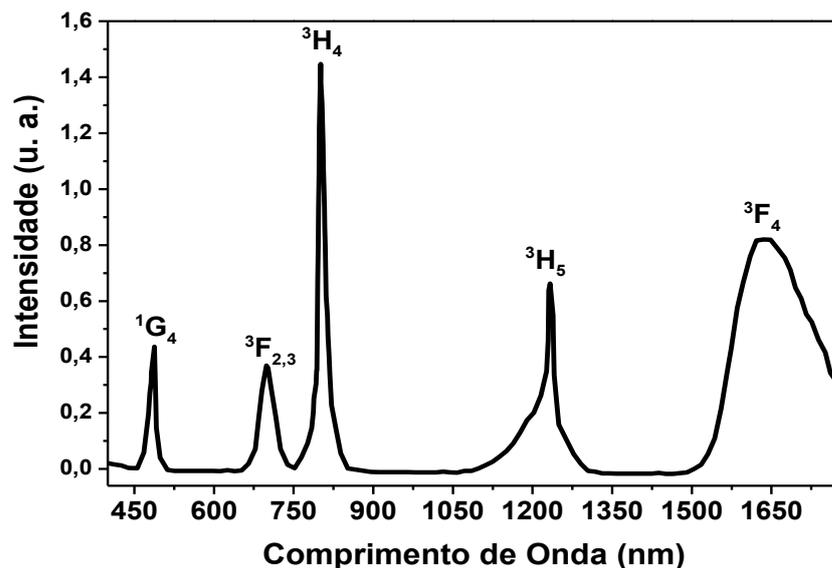
Um fator chave para se obter uma maior eficiência em sistemas co-dopados é a concentração dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} na matriz hospedeira. Em diversos trabalhos tem sido relatado que o favorecimento da emissão verde, numa matriz hospedeira de NaYF_4 , é obtido quando com a utilização da concentração de 2 mol% de Er^{3+} e 18 mol% de Yb^{3+} [114-116]. Sales [34], por sua vez, demonstrou que uma melhor eficiência conjunta das emissões no verde (520 e 545 nm) e no vermelho (660 nm), numa matriz hospedeira de LaF_3 , é obtida com a utilização da concentração de 1 mol% de Er^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} [34]. De modo geral, o aumento da concentração de Er^{3+} diminui a emissão no verde devido às relaxações cruzadas entre os íons

Er^{3+} vizinhos. Enquanto que o aumento da concentração de Yb^{3+} diminui a emissão verde por reduzir a distância entre os íons de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, que resulta em uma transferência reversa do íon de Er^{3+} para Yb^{3+} , que despopula os estados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ do Er^{3+} levando à maior emissão a partir do estado $^4\text{F}_{9/2}$ [117].

2.3. Nanopartículas co-dopadas com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Assim como o íon de Er^{3+} , o íon de Tm^{3+} também apresenta bandas de absorção de radiação em diversas regiões do espectro eletromagnético (Fig. 14), tendo como característica principal a emissão fluorescente na região do infravermelho médio em torno de 1800 nm devido à transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, sendo de grande interesse para aplicações em amplificadores ópticos, medicina, cintiladores, entre outros [24, 27, 81]. Além desta, outras duas importantes são provenientes das transições $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, com emissão no azul, em torno de 480 nm, e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, com emissão em torno de 800 nm. Para a geração de emissões por CDE no íon de Tm, a excitação com comprimentos de ondas no ultravioleta são as mais comum, pois possibilitam a observação de emissões na região do visível com alta eficiência.

Fig. 14 - Espectros de absorção de amostras de vidros teluritos dopados com o íon de Tm^{3+} .

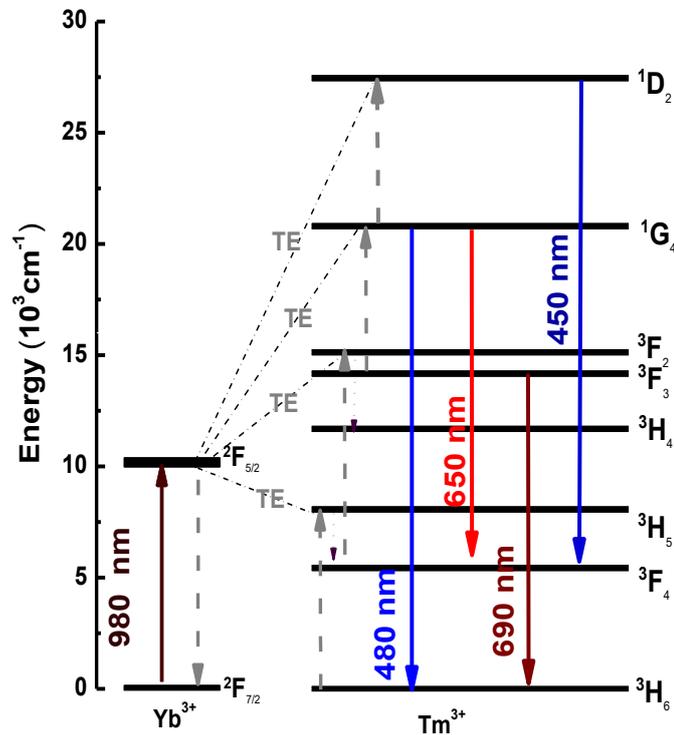


Fonte: Adaptado da Ref. [118]

O uso do íon de Yb^{3+} é reportado na literatura, tanto como sensibilizador, quanto como ativador. Ele é mais comumente explorado como sensibilizador, sendo levado ao nível $^2\text{F}_{5/2}$ por excitação laser em 980 nm e a partir de processos de TE do Yb^{3+} para o Tm^{3+} tem-se a geração das emissões no azul em torno de 450 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$) e 480 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) e no vermelho em torno de 650 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) e 690 nm ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$) (Fig. 15). A alta eficiência luminescente

das emissões no azul faz o íon Tm^{3+} um excelente candidato para aplicações fotônicas em terapia fotodinâmica com o uso de fotosensibilizadores [31, 104].

Fig. 15 - Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+} mostrando os processos de transferência de energia sob excitação em 980 nm



Fonte: Autor (2019)

Uma aplicação importante do íon Tm^{3+} em biomedicina foi demonstrada recentemente por Ximenes e colaboradores num trabalho sobre imagens térmicas em 2D com o uso do íon de Yb^{3+} como ativador. A partir de um sistema núcleo-casca com a matriz hospedeira de LaF_3 , contendo os íons de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ no núcleo e de $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ na casca foi demonstrado que, sob excitação do íon de Tm^{3+} em 690 nm e utilizado o íon de Yb^{3+} como ponte, é possível utilizar as emissões em 1000 nm do Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$), em 1230 nm do Tm^{3+} (${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) e em 1530 nm do Er^{3+} (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), para realizar termometria luminescente e imagens térmicas em 2D na segunda e na terceira janelas biológica [66].

2.4. Matrizes hospedeiras cristalinas

A eficiência luminescente de NPs-Ln^{3+} depende fortemente das propriedades vibracionais do hospedeiro, pois os decaimentos não radiativos são muitas vezes responsáveis por fazer com que os estados excitados emissores dos íons lantanídeos sejam ou deixem de ser populados. Esses decaimentos não radiativos envolvem processos de relaxação assistida por multifônons, no qual um íon que ocupa um estado excitado pode sofrer um decaimento para o

próximo nível inferior devido à perda de fônons gerados pela vibração da rede cristalina. De forma geral, quanto maior é o número de fônons necessários para superar essa diferença de energia, mais improvável é a ocorrência de decaimentos por multifônons e maior é a eficiência da emissão radiativa [119]. Portanto, para aumentar a eficiência de emissão luminescente é desejável que os íons TRs estejam inseridos em uma matriz hospedeira que apresente uma energia de fônons mais baixa possível [120]. Além disso, a matriz hospedeira deve apresentar outras propriedades importantes, para uma maior eficiência da aplicação, como:

- Alta estabilidade química;
- Alta transparência na faixa óptica de interesse (nas regiões ultravioleta (UV), visível e Infravermelho Próximo (Near Infrared-NIR));
- Limite de danos ópticos elevados; etc.

As matrizes hospedeiras de NPs-Ln³⁺ podem ser formadas a partir de diversos tipos de materiais tais como fluoretos e óxidos. Particularmente, os fluoretos geralmente apresentam características superiores em relação aos óxidos, como baixa energia de fônons, alta estabilidade e, portanto, são frequentemente os usados como materiais hospedeiros. Dentre os muitos tipos de NPs-Ln³⁺, os di-fluoretos de MF₂ (M = Ca, Sr, Ba) [121], os tri-fluoretos de LnF₃ (Ln = La, Gd, Y) [40, 122, 123], os tetra-fluoretos de ALnF₄ (A = Li, Na, K) [49, 104], os penta-fluoretos de MLnF₅ e os óxidos (La₂O₃, Gd₂O₃, Y₂O₃, NaNbO₄, YNbO₄, BaBi₂Nb₂O₉, LaVO₄, YVO₄) [37, 124-126] apresentam alta aceitação para os íons ativadores de TR e têm sido amplamente adotados como matrizes hospedeiras. Em particular, a matriz hospedeira de β-NaYF₄ é relatada, atualmente, como a mais utilizada em pesquisas científicas por exibir a maior eficiência de emissão via CAE [104, 127, 128].

Gutierrez e colaboradores formularam uma expressão geral (Equação 2.2) para reação de formação de nanocristais de fluoretos sob aquecimento e pressão controlada:



Equação 2.2

onde;

- A é um metal alcalino (Grupo 1 da Tabela Periódica) ou alcalino-terrosos (Grupo 2 da Tabela Periódica) ou uma mistura de um ou mais metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos;
- X é um halogênio (cloreto, oxido, etc) ou grupo NO₃;

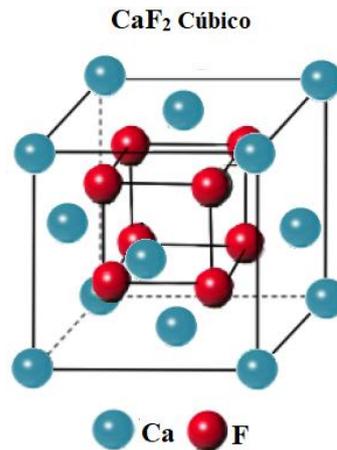
- M é um metal ou metaloide di-, tri- ou tetra-valente,
- NH_4F é o fluoreto de amônia;
- z é o número inteiro 2, 3, 4 ou 5;
- m é o número inteiro 1 ou 2;
- n é o número inteiro 3;

Essa estequiometria permite a síntese de NPs- Ln^{3+} , com uma matriz cristalina a base de flúor, a partir de qualquer rota de síntese [129].

2.4.1. Fluoreto de Cálcio (CaF_2)

O fluoreto de cálcio (CaF_2) é um representante dos fluoretos de alcalinos terrosos que tem atraído muita atenção nos últimos anos, principalmente devido à sua alta transparência em uma ampla faixa espectral do ultravioleta até o infravermelho (200 nm – 1 mm) e baixa energia de fônon, em torno de 280 cm^{-1} , o que reduz a ocorrência de relaxações não-radiativas. Além disso, o raio iônico do íon de cálcio é bem próximo aos dos íons dopantes TRs, o que reduz a formação de defeitos no cristal e estresse na rede. O cristal de CaF_2 faz parte das fluoritas e possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ e um parâmetro de rede de $a = 5,4355 \text{ \AA}$, no qual os íons Ca^{2+} ocupam os vértices da estrutura, enquanto os íons de F^- estão nos centros dos octantes (Fig. 16). A atoxicidade do CaF_2 com sistemas biológicos e a paridade de simetria que oferece quando junto a outras matrizes na fase cúbica, como o NaYF_4 , tem tornado o CaF_2 um candidato muito explorado para pesquisas em nanomedicina e nanobiologia [71, 109, 130, 131]. A dopagem de um íon TR trivalente no CaF_2 ou em um fluoreto de alcalinos-terrosos em geral, o fato do TR ocupar o lugar de um íon divalente leva à desequilíbrio de carga que produz defeitos no cristal, como a vacância intersticial de íons e cátions de F^- na tentativa de compensar as cargas excessivas, o que gera uma distribuição não uniforme e a formação de aglomerados (clusters) de íons TRs no cristal [132].

Fig. 16 - Estrutura cristalina de CaF_2 com fase cúbica.

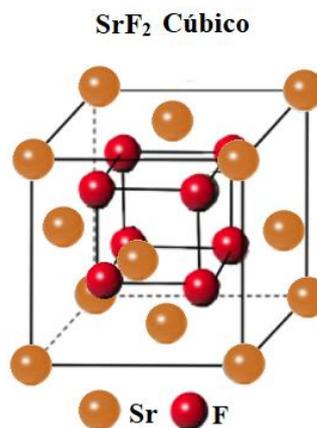


Fonte: Adaptada da ref. [133].

2.4.2. Fluoreto de Estrôncio (SrF_2)

Nanocristais de fluoretos de estrôncio apresentam excelentes características para aplicações em dispositivos microelétricos e optoeletrônicos devido à sua baixa energia de fônon ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$), alta ionicidade, alta resistividade, etc. O SrF_2 possui estrutura de fluorita cúbica com um grupo espacial de $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ [134].

Fig. 17 - Estrutura cristalina de SrF_2 com fase cúbica.

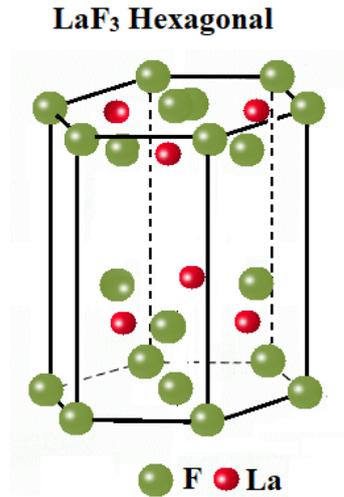


Fonte: Adaptada da ref. [135].

2.4.3. Fluoreto de Lantânio (LaF_3)

O fluoreto de lantânio (LaF_3) tem sido amplamente estudado como hospedeiro em NPs- Ln^{3+} devido à sua estabilidade química e energia de fônon em torno de 350 cm^{-1} [136]. O LaF_3 tem uma estrutura cristalina hexagonal, também conhecida como tisonita de grupo espacial $\text{P}3\text{c}1$. A Fig. 18 apresenta a estrutura do LaF_3 , onde os íons La^{3+} estão situados nos sítios de simetria, de modo que cada íon La^{3+} é envolvido por pelo menos três íons de F^- [137].

Fig. 18 - Estrutura cristalina de LaF_3 com fase hexagonal.

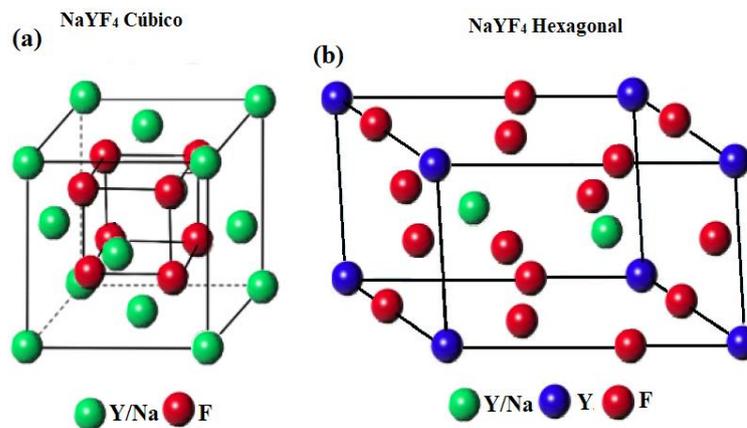


Fonte: Adaptada da ref. [137].

2.4.4. Fluoreto de Ítrio Sódio (NaYF_4)

O fluoreto de ítrio e sódio (NaYF_4) é atualmente a matriz hospedeira mais promissora dentre os fluoretos, pois possui uma baixa energia de fônon ($\sim 400\text{cm}^{-1}$) e diversas outras características favoráveis à emissão por CAE e às aplicações como, por exemplo, sua estrutura cristalina apresenta duas formas diferentes, cúbica (α) (Fig. 19-a) e hexagonal (β) (Fig. 19 -b). O controle da fase cristalina que prevalecerá entre a cúbica e a hexagonal pode ser feito com o ajuste da relação Y^{3+}/F na solução durante o processo de síntese ou transformada na estrutura NaTRF_4 por meio da dopagem com íons terras raras. Esse controle da fase cristalina é importante, pois afeta a emissão via CAE, enquanto as fases cristalinas contendo componentes mais irregulares permitem um acoplamento mais forte entre os níveis de energia $4f^n$ e proporcionam maior eficiência por CAE [138].

Fig. 19 - Estrutura cristalina de NaYF_4 com fase a) cúbica e b) hexagonal.



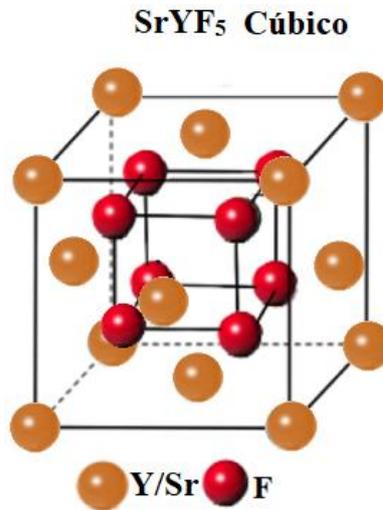
Fonte: Adaptada da ref. [138].

Em NPs-Ln³⁺ de NaYF₄ com fase cúbica, os íons de Y³⁺ e Na⁺ são distribuídos aleatoriamente nos locais dos cátions do material hospedeiro, mas no caso da fase hexagonal existem apenas três locais catiônicos: um para íon de Y³⁺, um para íons Na⁺ e um último para íons de Y³⁺ e Na⁺ [139]. Estudos demonstraram que os nanocristais de NaYF₄ na fase hexagonal são mais eficientes como NPs-Ln³⁺ do que na fase cúbica [140, 141].

2.4.5. Fluoreto de Ítrio e Estrôncio (SrYF₅)

O fluoreto de ítrio e estrôncio (SrYF₅) é uma matriz pouco explorada e possui estrutura de fluorita cúbica com um grupo espacial Fm3m.

Fig. 20 - Estrutura cristalina de SrYF₅ com fase cúbica.



Fonte: Autor (2019)

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Estequiometria

Os reagentes de partida e os solventes utilizados na síntese das NPs de CaF_2 , SrF_2 , LaF_3 , NaYF_4 e SrYF_5 co-dopadas com os íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ estão apresentados na Tabela 2. Eles foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich e utilizados sem nenhuma purificação adicional. O grau de pureza mínimo dos reagentes foi de 99,99%.

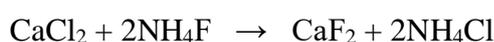
Tabela 2- Reagentes utilizados nas sínteses das NPs- Ln^{3+} com suas respectivas composições e massas molares.

Reagente	Composição Química	Massa Molar (g/mol)
Cloreto de Sódio	NaCl	58,44
Cloreto de Cálcio	CaCl_2	147,01
Cloreto de estrôncio	SrCl_2	158,53
Cloreto de Lantânio	LaCl_3	245,26
Cloreto de Ítrio	YCl_3	195,26
Cloreto de Ytérbio	YbCl_3	279,40
Cloreto de Érbio	ErCl_3	273,62
Cloreto de Túlio	TmCl_3	275,29
Fluoreto de Amônio	NH_4F	37,04
Solvente	Composição Química	Ponto de Ebulição (°C)
Água tri-destilada	H_2O	100
Etileno Glicol -EG	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	197,3
Octadeceno -ODE	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	315
Ácido Oleico – AO	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	360

Fonte: Autor (2019)

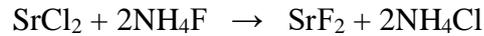
A partir da estequiometria geral para síntese de fluoretos descrita na seção 2.4, pela Equação 2.2 é possível escrever a equação balanceada para reação de formação de cada uma das matrizes estudadas;

– Para a matriz de CaF_2 :



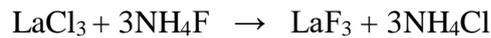
Equação 3.1

- Para a matriz de SrF₂:



Equação 3.2

- Para a matriz de LaF₃:



Equação 3.3

- Para a matriz de NaYF₄:



Equação 3.4

- Para a matriz de SrYF₅:



Equação 3.5

A dopagem das matrizes é realizada por meio da substituição dos átomos de um componente da matriz por átomos de TRs na forma iônica, na concentração desejada. Para o caso em que o sistema é co-dopado com 1 mol% de Er³⁺ e 10 mol% de Yb³⁺, o balanceamento das equações 2.1 - 2.5 torna-se:

- Para a matriz de CaF₂:



Equação 3.6

- Para a matriz de SrF₂:



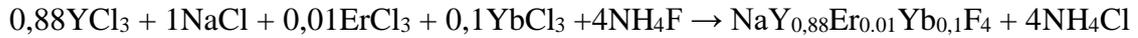
Equação 3.7

- Para a matriz de LaF₃:



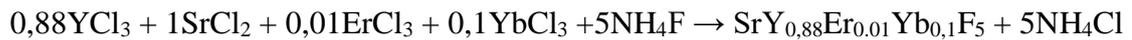
Equação 3.8

– Para a matriz de NaYF₄:



Equação 3.9

– Para a matriz de SrYF₅:



Equação 3.10

No caso em que o sistema é co-dopado com 1 mols% de Tm³⁺ e 10 mols% de Yb³⁺, o balanceamento das equações é similar ao apresentado pelas equações 2.6-10.

3.2. Técnicas de Caracterização

Para uma melhor compreensão dos parâmetros investigados nesta tese, a caracterização estrutural dos materiais foi realizada através da determinação da estrutura cristalina, composição química, morfologia de superfície e tamanho das partículas. Estas propriedades foram investigadas usando as seguintes técnicas, Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e espectroscopia de luminescência.

3.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

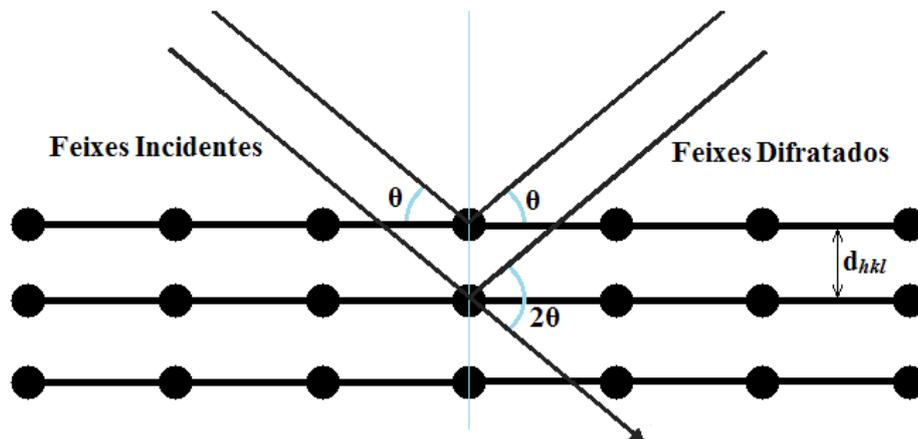
Com a descoberta da Difração de Raios-X (DRX) tornou-se possível concentrar a cristalografia no estudo e caracterização das estruturas atômicas de materiais cristalinos. Os cristais formam um grupo de materiais nos quais os seus átomos estão arranjados numa estrutura periódica tridimensional. A distribuição ordenada dos átomos em um material cristalino é conhecida como estrutura cristalina ou rede cristalina, que por sua vez define as dimensões da célula unitária e o arranjo periódico do espaço. A célula unitária representa a menor unidade estrutural de um cristal e possui lados paralelos aos eixos cristalinos [142]. A repetição tridimensional exata dessa célula ao longo desses eixos gera a rede espacial do respectivo cristal

e por essa razão a DRX é bastante utilizada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais sólidos [143].

Como os comprimentos de onda dos Raios-X são da ordem da distância Inter atômica, eles são suficientemente capazes de penetrar em materiais sólidos e gerarem informações da sua estrutura cristalina. Cada elemento ou substância possui uma característica única, quanto à posição angular e intensidade do perfil de difração, que é a sua impressão digital, possibilitando a obtenção de um difratograma único e independente de outros elementos [144]. A partir do difratograma obtido pela interferência dos raios-X refletidos pelos planos cristalinos da amostra, compara-se a localização dos picos com os valores de padrões encontrados na literatura nos bancos de dados como JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies), COD (Crystallography Open Database), AMCSD (American Mineralogist, The Canadian Mineralogist), dentre outros e assim a estrutura cristalina do material pode ser identificada.

A técnica de DRX de pó, foi desenvolvida por Debye e Scherrer em 1916, a partir do estudo de cristais de Cloreto de Sódio (NaCl) [145]. Nesse estudo foi demonstrado que quando um feixe de Raios-X incide sobre um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes originando o fenômeno de difração (Fig. 21).

Fig. 21 - Descrição esquemática da difração de dois planos consecutivos da rede.



Fonte: Autor (2019)

Quando um feixe de raios-X incide sobre os centros de espalhamento da rede tridimensional, eles são difratados pelos planos cristalinos do material de acordo com a Lei de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Equação 3.11

onde h , k e l são os índices de Miller, d_{hkl} representa o espaçamento atômico entre os planos da fase cristalina, λ é o comprimento de onda dos Raios-X e θ é o ângulo de incidência dos Raios-X. A geometria elementar da difração é apresentada na Fig. 21. As ondas recebidas no ângulo θ sobre a superfície são refletidas no mesmo ângulo. Essas ondas refletidas têm uma diferença de fase de 2θ entre os dois planos consecutivos da rede. Em termos gerais, a intensidade dos raios difratados fornece informações sobre as posições atômicas e, conseqüentemente, da estrutura do cristal [143].

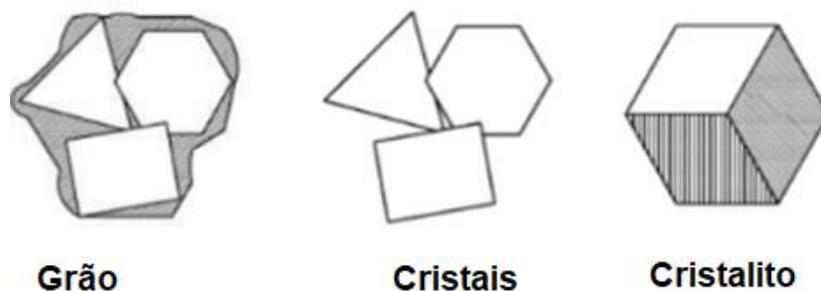
O tamanho do cristalito (D) pode ser calculado a partir da largura do pico usando a equação de Debye-Scherrer [145]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B}$$

Equação 3.12

Onde λ é o comprimento de onda do Raio-X utilizado, β é a largura à meia altura, ou *Full Width at Half Maximum* - FWHM, do pico de difração, θ_B é o ângulo de Bragg, e K é uma constante de valor igual a 0,94. A eficácia desta fórmula é apenas para pequenas partículas (tamanho < 500 nm). Também é importante fazer a distinção entre tamanho dos grãos, tamanho do cristal e tamanho de cristalito. A Fig. 22 apresenta um diagrama de imagens que representa com uma linha pontilhada o que é considerado quando se refere a estes diferentes tamanhos. O grão é do tamanho de um grupo de cristais e o cristalito, medido pela equação 3.12, é do tamanho de um domínio de espalhamento coerente (arranjo perfeito de células unitárias ou cristais perfeitos) [145].

Fig. 22 - Representação esquemática dos tamanhos de grão, cristal e cristalito.



Fonte: Adaptado da Ref. [145].

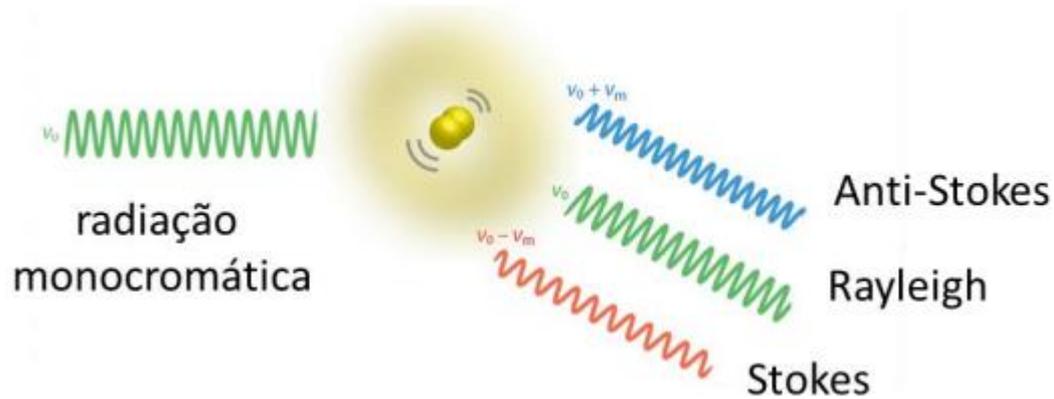
Todos os dados de DRX apresentados nesta tese foram obtidos no Laboratório de Caracterização de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia da Universidade Federal de Alagoas, com o auxílio da técnica Ana Rubia B. Ribeiro, usando o difratômetro de raios-X XRD-6000 (Shimadzu) com radiação de Cu-K_α obtida a partir de um tubo de raios X de cobre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, Potência de 30 kV x 20 mA), no intervalo entre 20° - 70° , com uma taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$ a um passo de $0,02^\circ$. Esses padrões foram analisados pelo software Match! versão 2.3.3 que analisa e identifica quais são as fases presentes no difratograma de cada amostra, e utilizando a equação de Debye-Scherrer determinou-se os tamanhos dos cristalitos.

3.2.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização baseada em radiação monocromática. Assim como a técnica de espectroscopia do infravermelho permite informações dos níveis vibracionais e das estruturas das moléculas, mas ao invés de usar a absorção, como acontece na espectroscopia do infravermelho, a espectroscopia Raman utiliza o espalhamento [146].

Quando a radiação eletromagnética interage com os elétrons e núcleos dos átomos, a radiação pode ser absorvida, transmitida ou espalhada. Essas interações dão origem a uma série de técnicas espectroscópicas, que possibilitam obter informações sobre estrutura molecular, níveis de energia, ligações químicas, identificação e quantificação de elementos químicos e moléculas. Quando a radiação é espalhada, a maior parte dos fótons são espalhados elasticamente, ou seja, a radiação espalhada tem a mesma energia que a radiação incidida. Esse tipo de espalhamento não traz nenhuma informação a respeito da estrutura e composição molecular e é chamado de espalhamento Rayleigh. No entanto, uma pequena fração da radiação pode ser espalhada inelasticamente, ou seja, com energia diferente da incidida. Quando a energia espalhada é menor que a incidida, o espalhamento é chamado de Stokes, quando a energia é maior, denomina-se espalhamento anti-Stokes. A Fig. 23 ilustra o procedimento de incidência de fótons com uma radiação monocromática sobre a amostra e os diferentes tipos de espalhamentos que podem ocorrer [147].

Fig. 23 - Formas de espalhamentos da radiação que ocorrem quando uma radiação monocromática interage com uma amostra



Fonte: Adaptado da Ref. [146].

O espectro Raman mostra um conjunto de transições vibracionais permitidas de uma molécula. O número de bandas, as frequências e a intensidade relativa dessas bandas estão associadas com as vibrações das ligações químicas. As principais restrições da espectroscopia Raman são a pequena secção de choque e a interferência causada pela fluorescência da amostra. A secção de choque é a probabilidade de interação entre duas partículas, nesse caso a molécula e o fóton, quanto maior a interação, maior a intensidade [147].

O resultado de uma análise por espectroscopia Raman consiste de um perfil contendo bandas localizadas em função do número de onda, que são características do material em estudo. De forma semelhante à DRX, a análise dos espectros de Raman é realizada através da comparação com os dados da literatura.

Os espectros Raman foram obtidos no Laboratório de Nano-Fotônica e Imagens da Universidade Federal de Alagoas em um microscópio confocal de fluorescência modelo LabRam evolution da Horiba com range de operação de 200 a 2200 nm e uma fonte de excitação laser em 785 nm.

3.2.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho foi realizada através da técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (em inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy ou FT-IR). Os números de onda dos espectros de infravermelho podem variar de 10 a 14000 cm^{-1} . Contudo, na técnica de espectroscopia FT-IR são investigados principalmente

os comprimentos de onda na região do infravermelho médio (MIR), pois os principais modos vibracionais estão presentes nessa região, que corresponde a números de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} . Esta técnica tem sido muito utilizada na caracterização de tipos de ligações entre dois ou mais átomos e, conseqüentemente, identificação de seus grupos funcionais [148].

Para medidas de FT-IR é necessário um processo de preparação das amostras e nesta dissertação utilizou-se o método de pastilha de KBr, que consistiu em misturar uma pequena quantidade das nanopartículas com Brometo de Potássio (KBr) (KBr não tem absorção na região do infravermelho e, portanto, é usado como calibrador) e, subsequentemente a preparação de uma pastilha usando um mecanismo de prensa. Para evitar sinais de absorção largas provenientes da água, foi necessário secar adequadamente tanto as amostras quanto o KBr.

Os espectros de transmissão por FT-IR de todas as amostras foram obtidos no Laboratório de Caracterização de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia da Universidade Federal de Alagoas, com o auxílio da técnica Ana Rubia B. Ribeiro em um espectrofotômetro FT-IR IRPrestige-21 (Shimadzu) utilizando o método de pastilha de KBr. Os espectros foram registados na faixa de 400-4000 cm^{-1} .

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é possível obter imagens a uma resolução significativamente maior em comparação com os microscópios óticos devido ao comprimento de onda dos elétrons. Tal característica permite ao usuário examinar detalhes ínfimos, até mesmo uma simples coluna de átomos, a qual é dezenas de milhares de vezes menor do que o menor objeto reconhecível em um microscópio ótico. A técnica de MET é uma das principais formas de análise em uma vasta gama de campos científicos, tanto em ciências físicas quanto biológicas. As imagens são obtidas a partir de um feixe de elétrons que atravessa a amostra e sofre diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material.

Imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material. Interações do feixe com o material geram raios-X característicos que fornecem informações sobre os elementos químicos presentes na amostra [149].

As medidas de MET foram realizadas na Espanha, com o auxílio do aluno de pós-doutorado Uéslen Rocha e a partir das imagens de MET foi possível obter a distribuição de tamanho das partículas analisadas.

3.2.5. Espectroscopia de Luminescência

A espectroscopia de luminescência é uma técnica muito utilizada nas pesquisas com matérias fotônicas por ser de fornecer informações sobre o comportamento óticos desses materiais. Os espectros de luminescência apresentados nesta tese foram obtidos no Laboratório de Nano-Fotônica e Imagens (LNFIm) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). A partir de um Fluorímetro modelo NanoLog da HORIBA (Fig. 4) equipado com uma lâmpada de filamento de Xenon de 450 W (utilizada para as medidas de downconversion); uma lâmpada pulsada; uma fotomultiplicador R928P (modelo Hamamatsu)); uma fotomultiplicadora R5509-73 (Hamamatsu) e outros. Nas medidas de CAE foi utilizado como fonte de excitação um laser da companhia Lumics sintonizado em 980 nm com potência controlada. Enquanto que, nas medidas de CDE com a lâmpada de filamento de Xenon de 450 W do Fluorímetro.

Fig. 24 - (a) Fluorímetro NanoLog UV-VIS-NIR da HORIBA, (b) Abertura para inserção das amostras por meio do uso de cubeta.



Fonte: Autor (2019)

4. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE DE
NANOCRISTAIS DE FLUORETO DE LANTÂNIO
(LaF₃) CO-DOPADO COM Er³⁺/Yb³⁺

4.1. Introdução

O uso de NPs-Ln³⁺ tem se tornado cada vez mais frequente em pesquisas científicas, devido ao grande número de aplicações em que estas podem ser utilizadas [71, 77, 81, 107, 150-152]. A busca por técnicas que possam melhorar as propriedades luminescentes desses materiais também tem atraído grande interesse científico [74, 153, 154]. A principal forma pela qual é possível melhorar as propriedades luminescentes de NPs-Ln³⁺ é através da melhoria do processo de síntese. Contudo, para se conseguir um processo eficiente na síntese de cada matriz investigada muitos parâmetros devem ser levados em consideração, como por exemplo, a temperatura, tempo de reação, tratamento térmico e o tipo de solvente utilizado na reação. Todos esses e vários outros parâmetros estão sendo investigados no processo de produção de novas matrizes.

Entre as várias matrizes hospedeiras a base de flúor, os nanocristais LaF₃ são particularmente interessantes, pois apresentam alta cristalinidade a partir de processos de síntese em baixas temperaturas ($\approx 75^\circ\text{C}$). Cristais de LaF₃ apresentam fase cristalina hexagonal. No entanto, Sales [34], demonstrou em seu trabalho de dissertação que a partir de um tratamento térmico dos nanocristais de LaF₃ em temperatura superiores a 500°C é possível obter um novo material, na forma de cristais de LaOF com fase cristalina tetragonal [155, 156]. Esse estudo é corroborado pelos trabalhos de Thoma [157], Greis [158] e Sabolev [159], onde demonstraram o dimorfismo dos nanocristais de LaF₃ quando submetidos a altas temperaturas.

Mansmann apontou que a estabilidade cristalina da matriz LaF₃ depende do raio iônico e do número de coordenação dos íons Ln³⁺ incorporados na matriz [160]. Quando o raio iônico do íon lantanídeo aumenta, isso faz com que a energia de repulsão entre íons de flúor diminua, e com isso a fase hexagonal é estabilizada. Portanto, após o processo de síntese os nanocristais de LnF₃ (Ln = La-Nd) geralmente adotam a fase hexagonal até seu ponto de fusão [161].

Com o estabelecimento de uma rota de síntese eficaz, a matriz de LaF₃ tem sido utilizada no desenvolvimento de vários trabalhos em nosso grupo de pesquisa (GNFI), como no trabalho de Trindade, no estudo de sintonização de cor a partir das emissões dos íons Dy³⁺ e Tb³⁺ co-dopados na matriz em que a síntese e a otimização da estrutura foi desenvolvida pelo autor desta tese [25]. No entanto, existem poucos estudos que apresentem uma discussão dos efeitos do solvente utilizado na reação e da Temperatura de Síntese (TS) no controle da cristalinidade dos nanocristais inorgânicos, portanto, nesse capítulo foi realizado uma análise acerca desses efeitos.

4.2. Sínteses dos Nanocristais

Para a otimização do processo de síntese, foi tomado como ponto de partida a rota de síntese de co-precipitação reportada por Dang [45], van Veggel [56] e adaptada por Kumar [63]. Para isso foram sintetizadas NPs de fluoreto de lantânio - LaF_3 co-dopadas com os íons terras raras $\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{3+}$ na proporção de 10:1, respectivamente.

No caso do estudo sobre a influência do solvente, foram utilizados 5 tipos de solvente: Etileno Glicol (EG), Água Milli-Q, Octadeceno (ODE) e as misturas de solventes, Água com EG, na proporção de 1:1 e Octadeceno com Ácido Oleico (AO) na proporção 4:1. Para a síntese, 0,89 mmol de LaCl_3 , 0,1 mmol de YbCl_3 e 0,01 mmol de ErCl_3 foram adicionados em um balão redondo de único bico de 100 ml contendo 20 ml do solvente EG, a solução foi mantida sob aquecimento a $\sim 75^\circ\text{C}$. Posteriormente, 2 mmol de uma solução de NH_4F foi injetada na mistura gota a gota e esta foi mantida a $\sim 75^\circ\text{C}$ por 1 h sob vigorosa agitação. Depois da solução ter arrefecido à temperatura ambiente, formou-se um precipitado das NPs no fundo do balão. Esse precipitado foi coletado por centrifugação, com três lavagens com álcool etílico a 8000 rpm por 8 min, 9000 rpm por 9min, 10 rpm por 10 mim, e uma com água Milli-Q a 12000 rpm por 15 min. O produto resultante foi seco a 60°C em atmosfera ambiente por 48 h e em seguida tratado termicamente a 500°C por 3h. No caso dos outros solventes de reação, as NPs foram sintetizadas de forma análoga e sob os mesmos parâmetros, exceto pelo uso do outro solvente.

Para o estudo da influência da temperatura, foram utilizadas 4 temperaturas de síntese 75, 90, 110 e 130°C . Para a síntese, 0,89 mmol de LaCl_3 , 0,1 mmol de YbCl_3 e 0,01 mmol de ErCl_3 foram adicionados em um balão redondo de único bico de 100 ml contendo 20 ml do solvente EG, sendo a solução mantida sob aquecimento a $\sim 75^\circ\text{C}$. Posteriormente, 2 mmol de uma solução de NH_4F foi injetada na mistura gota a gota e esta foi mantida a $\sim 90^\circ\text{C}$ por 1 h sob vigorosa agitação. Depois da solução ter arrefecido à temperatura ambiente, formou-se um precipitado das NPs no fundo do balão. Esse precipitado foi coletado por centrifugação, com três lavagens com álcool etílico a 8000 rpm por 8 min, 9000 rpm por 9min, 10 rpm por 10 min, e uma com água Milli-Q a 12000 rpm por 15 min. O produto resultante foi seco a 60°C em atmosfera ambiente por 48 h e em seguida tratado termicamente a 500°C por 3h. Para as outras temperaturas de reação, as NPs foram sintetizadas de forma análoga e sob os mesmos parâmetros, exceto pelo uso da outra temperatura no processo de síntese.

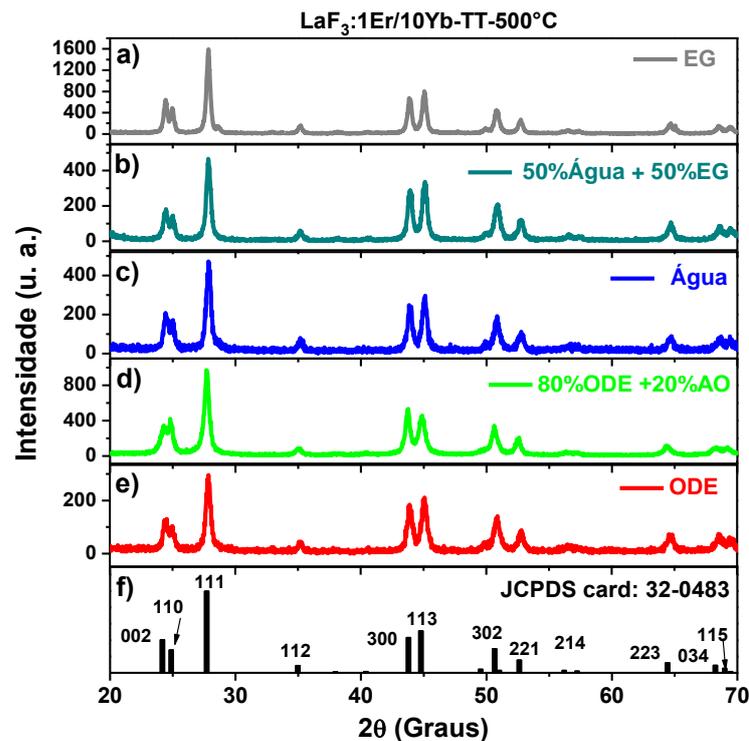
4.3. Influência do Solvente

Com relação aos efeitos dos solventes (EG, Água, Octadeceno (ODE) e as misturas de solventes, Água com EG, na proporção de 1:1 e Octadeceno com Ácido Oleico (AO) na proporção 4:1, todas as amostras foram sintetizadas com a temperatura de síntese de $TS=75^{\circ}\text{C}$ por 2h e tratadas termicamente a 500°C por 3h. Para verificar a influência dos solventes na cristalinidade e na luminescência das NPs de $\text{LaF}_3:\text{Er}/\text{Yb}$, foram realizadas medidas de difração de raios-x e de luminescência por CAE.

4.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

A Fig. 25:a-f mostra os difratogramas das NPs de $\text{LaF}_3:\text{Er}/\text{Yb}$ sintetizados por meio do uso de diferentes solventes de reação. Os picos de difração observados para as amostras obtidas por cada solvente coincidem perfeitamente com os picos de difração do padrão cristalográfico registrado no banco de dados JCPDS nº32-0483 que apresenta estrutura da fase hexagonal e grupo espacial $P3c1$, isso mostrando que todos os solventes podem ser utilizados na síntese de NPs de LaF_3 .

Fig. 25- Padrões de DRX para amostras de $\text{LaF}_3:\text{Er}/\text{Yb}$ sintetizadas utilizando como solvente a) EG, b) 50%água + 50%EG, c) água, d) 80%ODE+20%AO, e) ODE e f) padrão cristalográfico de LaF_3 Hexagonal.



Fonte: Autor (2019)

A cristalinidade das amostras foi observada e comparada através da intensidade do pico de difração (111), em $2\theta = 27,8^\circ$, e seus valores estão apresentados na Tabela-3, a partir da qual pode-se observar que as NPs obtidas a partir do solvente de reação EG (Fig. 25-a) apresentam uma maior cristalinidade em relação as demais. Seguida pelas NPs obtidas com a mistura entre os solventes ODE e AO (Fig.25-d), a mistura entre os solventes EG e Água (Fig.25-b), somente o solvente Água (Fig.25-c) e somente ODE(Fig.25-e).

O tamanho do cristalito foi estimado a partir da equação de Scherrer, descrita na seção 3.2.1. Para isso o pico mais intenso do plano (111) a $2\theta=27,8^\circ$ foi usado e os resultados estão apresentados na Tabela 3. Os resultados demonstram que todos os solventes de reação formaram amostras com cristalitos na escala nano e em relação ao uso dos diferentes solventes pode-se observar que com o solvente EG obteve-se cristalitos, com tamanhos de $D=24,06\text{nm}$; com a mistura dos solventes Água e EG, $D=19,40\text{nm}$; com o solvente Água, $D=17,69\text{nm}$; com a mistura dos solventes ODE e AO, $D=21,09$; e com o solvente ODE, $D=17,43\text{nm}$.

Tabela 3 - Parâmetros de difração obtidos das NPs de $\text{LaF}_3\text{:Er/Yb}$ sintetizadas por meio do uso de diferentes solventes de reação.

Amostras	Pico Máx. ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	D (nm)
EG	27,8	0,37	~ 24
50% Água + 50%EG	27,8	0,44	~ 19
Água	27,8	0,48	~ 17
80%ODE+20%AO	27,8	0,41	~ 21
ODE	27,8	0,48	~ 17

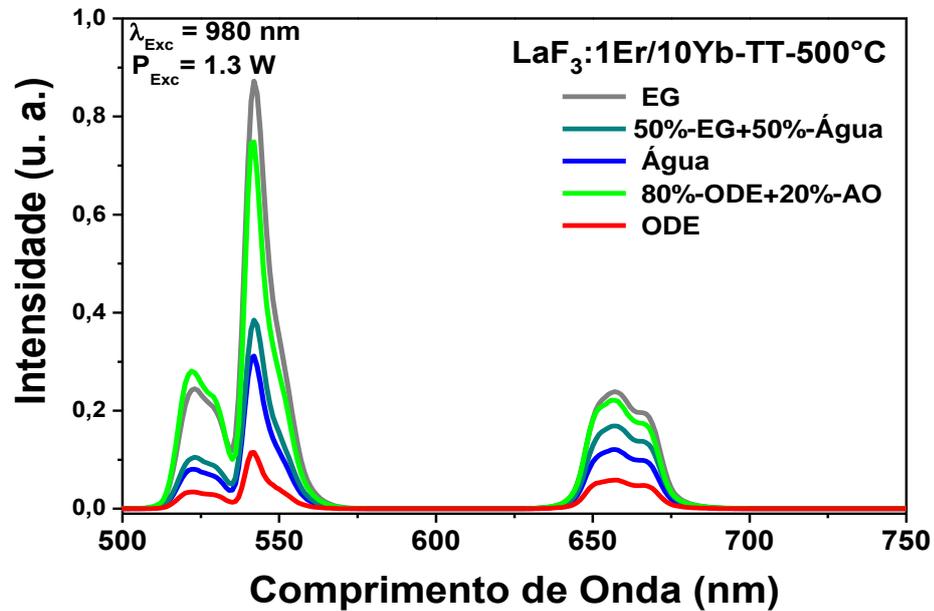
Fonte: Autor (2019)

4.3.2. Espectroscopia de Luminescência

O grau de cristalinidade das NPs de $\text{LaF}_3\text{:Er/Yb}$ alterou as propriedades ópticas dos íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Na Fig. 26 comparamos os espectros de luminescência por CAE das NPs de LaF_3 co-dopadas com 1mol% de Er^{3+} e 10mol% de Yb^{3+} , preparadas com diferentes solventes de reação, sob excitação de um laser contínuo (CW) de diodo em 980nm. Os espectros de luminescência mostram duas bandas de emissão características do íon de Er^{3+} , uma na região do verde com dois picos centrados em 523 e 540nm, atribuídas as transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, e uma na região do vermelho com pico centrado em 660 nm, atribuída as transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Além disso pode-se observar que todos os solventes possibilitaram que as moléculas dos reagentes pudessem colidir com energia suficiente para alcançar o estado ativado e permitir que a reação ocorresse, mesmo sob baixa temperatura ($\text{TS}=75^\circ\text{C}$), resultando em uma boa formação dos cristais. Para as NPs preparadas com o solvente de reação EG foi observado

uma eficiência luminescente maior quando comparada às NPs preparadas com os demais solventes.

Fig. 26 - Espectros de luminescência das amostras de $\text{LaF}_3:\text{Er}/\text{Yb}$ sintetizadas utilizando como solvente EG, 50%água + 50%EG, água, 80%ODE+20%AO e ODE

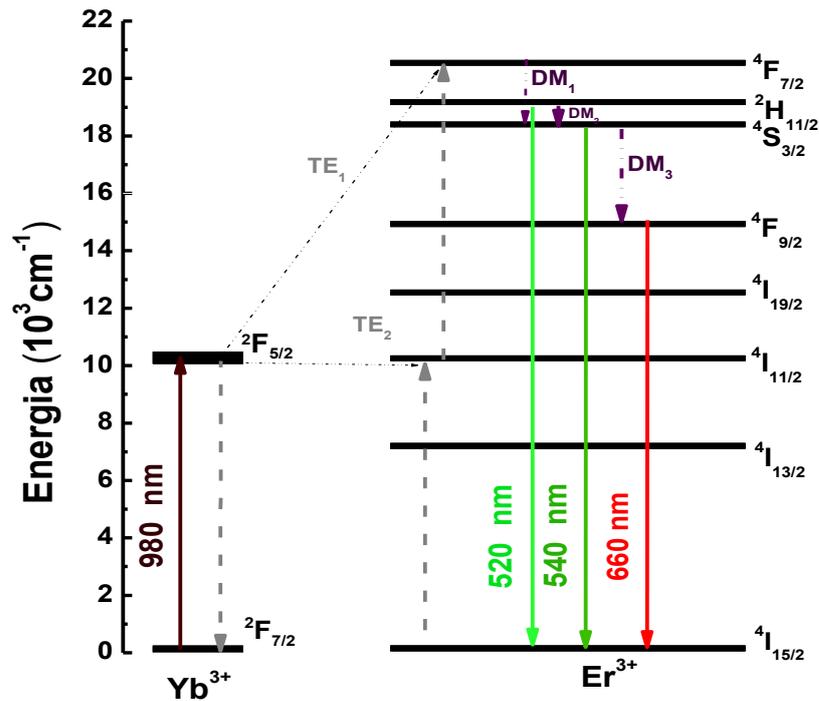


Fonte: Autor (2019)

O fato da amostra preparada com solvente de reação EG apresentar maior cristalinidade e luminescência está associado a alta viscosidade deste em relação aos demais solventes. Para se ter uma perspectiva disto temos que a viscosidade dinâmica do EG é $\mu_{\text{EG}}=1,61 \times 10^{-2}$ Pa.s [162] enquanto que da água é $\mu_{\text{água}}= 8,94 \times 10^{-4}$ Pa.s [163], portanto, o solvente EG possibilita a formação de NPs altamente cristalinas e com luminescência mais intensa. Sendo esse, o mais indicado na síntese de NPs de LaF_3 .

O mecanismo pelo qual as emissões do sistema Er/Yb são obtidas está representado na Fig. 27. Nesse diagrama simplificado de níveis de energia, quando o sistema é bombeado pela radiação laser em 980 nm, o íon de Yb^{3+} absorve um fóton e é levado do estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ para seu estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$. Em seguida, através de um processo de transferência (TE_1) o íon de Er^{3+} é promovido, a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para o estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$; uma segunda transferência de energia (TE_2) proveniente do mesmo ou de outro íon de Yb^{3+} excitado permite que o íon de Er^{3+} seja levado do estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ para o nível $^4\text{F}_{7/2}$. A partir desse nível, o Er^{3+} relaxa não radiativamente por meio de decaimentos por multifônons, podendo popular os estados excitados $^2\text{H}_{11/2}$ (DM_1) e $^4\text{S}_{3/2}$ (DM_2) que geram emissões no verde, por meio das transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e o nível $^4\text{F}_{9/2}$ (DM_3) que leva a emissão no vermelho por meio da transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

Fig. 27 - Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} mostrando os mecanismos responsáveis pela população dos níveis emissores do Er^{3+} .



Fonte: Autor (2019)

4.4. Influência da Temperatura de Síntese

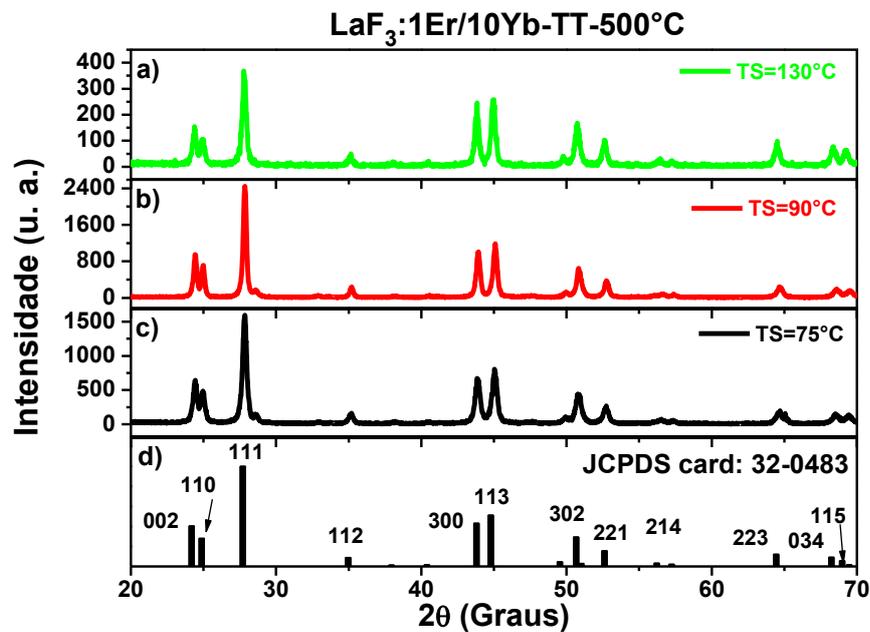
Os efeitos da temperatura de síntese foram investigados, pois para um mesmo solvente a energia cinética das moléculas aumenta com o aumento da temperatura do meio de reação. Esse movimento permite que as moléculas colidam com energia suficiente para alcançar o estado ativado e a reação possa ocorrer. Dessa forma, a temperatura do meio de reação é um fator de grande importância para a formação de cristais de alta qualidade. As temperaturas de síntese utilizadas no estudo foram de 75, 90, 110 e 130°C. Todas as amostras foram sintetizadas com o solvente de reação EG por 2h e ao final tratadas termicamente a 500°C por 3h. A verificação da cristalinidade e da luminescência das NPs de $\text{LaF}_3:\text{Er}/\text{Yb}$ foram realizadas com medidas de difração de raios-x e espectroscopia de emissão.

4.4.1. Difração de Raios-X (DRX)

Para as medidas de difração foram utilizadas as amostras sintetizadas nas temperaturas de reação de 75, 90 e 130°C. Devido à pouca quantidade de massa da amostra preparada em 110°C, não foi possível realizar medidas de DRX com a mesma. Na Fig. 28-a-d são apresentados os difratogramas das NPs de $\text{LaF}_3:\text{Er}/\text{Yb}$ sintetizados em temperaturas de

síntese de 75, 90 e 130°C. Os picos de difração observados para as amostras obtidas para cada temperatura de síntese coincidem perfeitamente com os picos de difração do padrão cristalográfico registrado no banco de dados JCPDS nº32-0483, que apresenta estrutura da fase hexagonal e grupo espacial P3c1. Esse resultado mostra que em todas as temperaturas utilizadas na síntese, foi possível obter a formação das NPs de LaF₃. Quanto a cristalinidade das amostras, utilizou-se o pico de difração (111), em $2\theta = 27,8^\circ$ para comparar a qualidade cristalina das NPs. Na Tabela-4 esses dados são apresentados e pode-se observar que as NPs obtidas em 90°C (Fig. 28-b) apresentam uma maior cristalinidade em relação as demais, seguida pelas NPs obtidas com a temperatura de síntese de 75°C (Fig. 28-c) e 130°C (Fig. 28-a).

Fig. 28 - Padrões de DRX para amostras de LaF₃:Er/Yb sintetizadas utilizando como temperaturas de síntese a)130°C, b)90°C, c)75°C e d) padrão cristalográfico de LaF₃ Hexagonal.



Fonte: Autor (2019)

O tamanho dos cristalitos formados foi estimado de maneira análoga a feita no estudo do solvente e os resultados estão apresentados na Tabela 4. Os resultados demonstram que todas as temperaturas permitiram a formação de amostras com cristalitos na escala nanométrica.

Tabela 4 - Parâmetros de difração de raio-X obtidos das NPs de LaF₃:Er/Yb sintetizadas por meio do uso de diferentes temperaturas de reação.

Amostras	Pico Máx. (°)	FWHM (°)	D (nm)
TS=130°C	27,8	0,36	~ 24
TS=90°C	27,8	0,28	~ 33
TS=75°C	27,8	0,37	~ 24

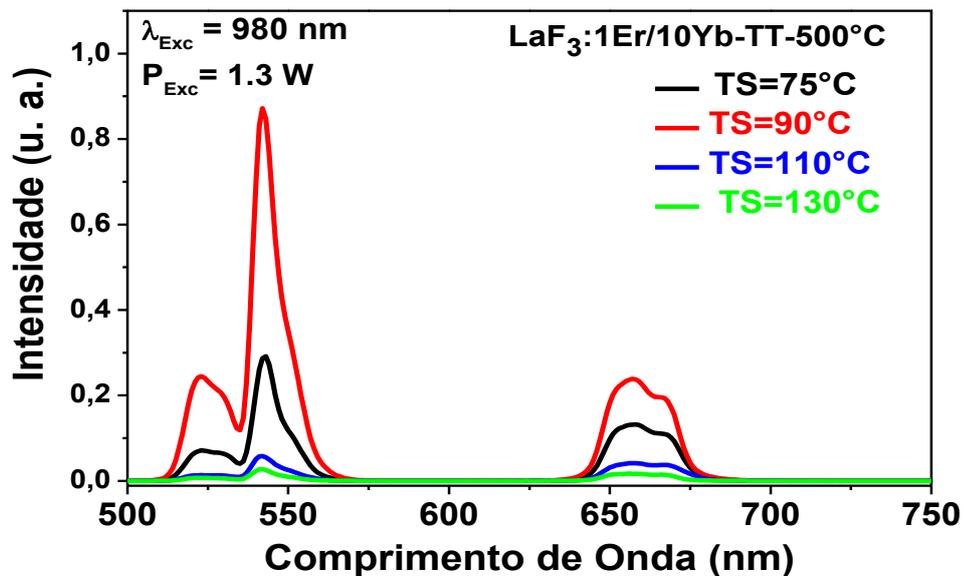
Fonte: Autor (2019)

4.4.2. Espectroscopia de Luminescência

As diferentes temperaturas utilizadas na síntese das NPs permitiram que estas fossem formadas com diferentes cristalinidades, que por sua vez refletem fortemente nas propriedades ópticas dos íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Na Fig. 29 estão apresentados os espectros de luminescência por CAE nas NPs LaF_3 co-dopadas com 1mol% de Er^{3+} e 10mol% de Yb^{3+} , nas diferentes temperaturas de reação. Todas as medidas foram realizadas sob excitação de um laser contínuo (CW) de diodo em 980nm e o espectro da luminescência mostra duas bandas de emissão características do íon de Er^{3+} , uma na região do verde com dois picos centrado em 523 e 540nm, atribuídas as transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, e uma na região do vermelho com pico centrado em 660 nm, atribuída as transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

Pela Fig. 29 é possível observar que na temperatura de síntese de 75°C as NPs apresentam picos de luminescência bem definidos e com alta intensidade em comparação com as demais amostras. Quando a síntese é realizada na temperatura de 90°C , a luminescência das NPs aumenta consideravelmente em relação as preparadas em 75°C , pois quando a reação ocorre na temperatura de 90°C tem-se uma maior taxa de liberação dos íons de F e as moléculas possuem maior energia de ativação, possibilitando uma melhor organização dos nanocristais, confirmado nos resultados de DRX, melhorado a uniformidade da distribuição dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , que, responsável pelo aumento da luminescência das NPs. Para a temperaturas de síntese de 110°C a luminescência das NPs é 15x menor, em relação às NPs preparadas na temperatura de 90°C e em 130°C a luminescência é ainda menor. Essa redução da luminescência pode estar relacionada à diminuição na viscosidade que o solvente sofre com o aumento da temperatura. No entanto, não temos maiores detalhes.

Fig. 29 - Espectros de luminescência das amostras de $\text{LaF}_3:\text{Er}/\text{Yb}$ sintetizadas com diferentes temperaturas de reação.



Fonte: Autor (2019)

4.5. Conclusões do Capítulo

Nesse capítulo investigamos a influência do solvente e da temperatura de síntese na reação, observando a cristalinidade e luminescência de NPs de $\text{LaF}_3:\text{Er}/\text{Yb}$. A importância desse estudo está diretamente relacionada a capacidade das amostras serem utilizadas nos mais diversos estudos. Investigando os melhores parâmetros na síntese, as propriedades ópticas das NPs são melhoradas.

No estudo da influência do solvente, a síntese das NPs foi realizada com a temperatura de reação de 75°C para todos os solventes (Etileno Glicol (EG), Água, Octadeceno (ODE) e as misturas de solventes, Água com EG, na proporção de 1:1 e Octadeceno com Ácido Oleico (AO) na proporção 4:1. Com base nas análises realizadas obteve-se uma melhor cristalinidade e luminescência utilizando EG como solvente.

No caso do estudo da influência da temperatura de síntese, as NPs foram preparadas com o solvente EG em todas as temperaturas investigadas (75 , 90 , 110 e 130°C) e a melhor cristalinidade e luminescência foi obtida nas NPs preparadas na temperatura de reação de 90°C .

Portanto, para obter NPs com as melhores propriedades ópticas utiliza-se 90°C e o solvente EG.

5. SÍNTESE FÁCIL E RÁPIDA DE NANOFLUORETOS CO-DOPADOS COM $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

5.1. Introdução

A eficiência luminescente de NPs-Ln³⁺ está relacionada com as interações com o meio hospedeiro onde os íons TR³⁺ se encontram. Nessa perspectiva, nesse capítulo foi realizado um estudo das propriedades estruturais e espectroscópicas das matrizes de Fluoreto de Estrôncio (SrF₂), Fluoreto de Cálcio (CaF₂), Fluoreto de Ítrio e Sódio (NaYF₄) e Fluoreto de Ítrio e Estrôncio (SrYF₅), na influência das emissões dos íons Er³⁺/Yb³⁺. Para efeito de simplicidade, daqui em diante as NPs serão referidas como: CaF₂:Er/Yb, SrF₂:Er/Yb, NaYF₄:Er/Yb e SrYF₅:Er/Yb.

5.2. Síntese

A síntese das NPs foi realizada usando o método de co-precipitação, com os parâmetros otimizados no capítulo 4. Quatro tipos de NPs a base de flúor foram sintetizadas no estudo incluindo CaF₂, SrF₂, NaYF₄ e SrYF₅, todas co-dopadas com os íons terras raras Yb³⁺ e Er³⁺ na proporção de 10:1.

No caso das NPs co-dopadas CaF₂:Er/Yb, 0,89 mmol de CaCl₂, 0,1 mmol de YbCl₃ e 0,01 mmol de ErCl₃ foram adicionados em um balão redondo de único bico de 100 ml contendo 20 ml do solvente EG, a solução foi mantida sob aquecimento a ~ 90°C. A escolha do solvente e da temperatura foram feitas com base nos resultados do Capítulo 3. Posteriormente, 2 mmol de uma solução de NH₄F foi injetada na mistura gota a gota e esta foi mantida a ~90°C por 1 h sob vigorosa agitação. Depois de arrefecido à temperatura ambiente, formou-se um precipitado das NPs no fundo do balão. Esse precipitado foi coletado por centrifugação, com três lavagens com álcool etílico a 8000 rpm por 8 min, 9000 rpm por 9 min, 10 rpm por 10 min, e uma com água Milli-Q a 12000 rpm por 15 min. O produto resultante foi seco a 60°C em atmosfera ambiente por 48 h. Nesse estudo não foram realizados tratamentos térmicos nas NPs.

As outras NPs (SrF₂:Er/Yb, NaYF₄:Er/Yb e SrYF₅:Er/Yb) foram sintetizadas com um procedimento análogo, contudo, usando 1 mmol de NaCl, 0,89 mmol de YCl₃ e 4 mmol do NH₄F na síntese das NPs de NaYF₄ e 1 mmol de SrCl₂, 0,89 mmol de YCl₃ e 5 mmol do NH₄F nas NPs de SrYF₅.

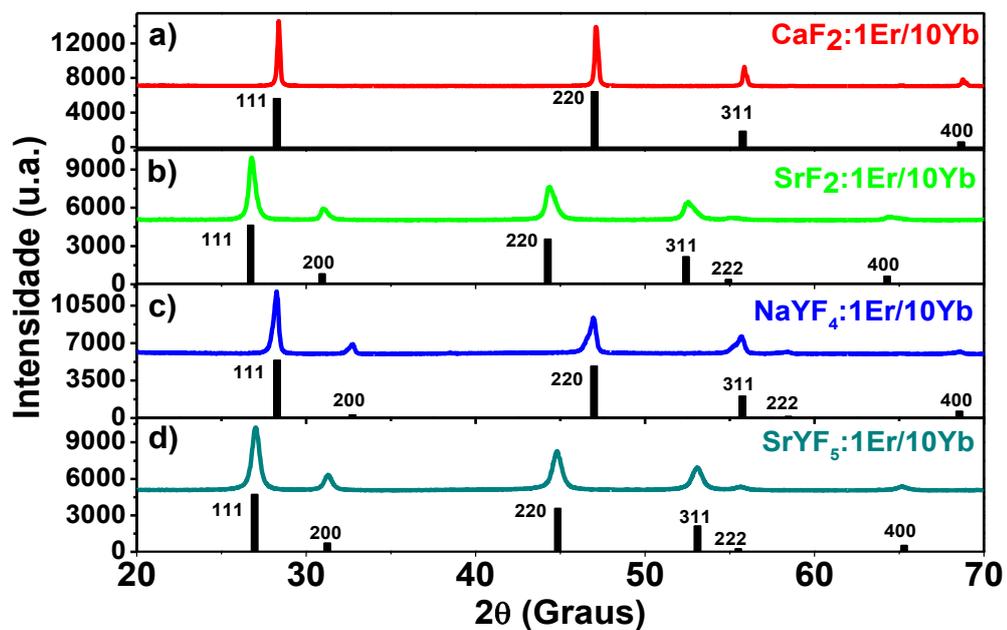
5.3. Caracterização estrutural

5.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

A composição de fases, a cristalinidade e o tipo de cristal formado das NPs foram identificados nos resultados por DRX. A Fig. 30-a-d mostra os resultados das medidas de DRX das NPs à base de flúor: CaF₂ (Fig.30-a), SrF₂ (Fig.30-b), NaYF₄ (Fig.30-c) e SrYF₅ (Fig.30-d)

co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ como preparadas e o cartão cristalográfico padrão de cada uma. Os resultados indicam que os quatro tipos de NPs apresentam estrutura cristalina bem definida, mesmo em temperatura relativamente baixa no processo de síntese ($\sim 90^\circ\text{C}$). Os resultados da Fig. 30 indicam que os padrões de difração obtidos das NPs de $\text{CaF}_2:\text{Er}/\text{Yb}$, $\text{SrF}_2:\text{Er}/\text{Yb}$, $\text{NaYF}_4:\text{Er}/\text{Yb}$ e $\text{SrYF}_5:\text{Er}/\text{Yb}$ correspondem a uma fase cúbica pura com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ JCPDS N° 35-0816, 06-0262, 77-2042 e 53-0675, respectivamente. Nenhum pico associado a outras fases cristalinas foi detectado nos resultados, indicando que as NPs obtidas apresentam alto grau de pureza.

Fig. 30 - Difratomogramas de DRX com seus respectivos padrões de difração da literatura das NPs a) CaF_2 , b) SrF_2 , c) NaYF_4 e d) SrYF_5 co-dopadas com $1\text{Er}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}$.



Fonte: Autor (2019)

O tamanho dos cristalitos formado pelos nanocristais foi estimado pela equação de Scherrer (Eq. 3.12). O cálculo foi realizado com o plano cristalino (111), que corresponde a $2\theta = 28,4^\circ, 26,8^\circ, 28,2^\circ$ e $27,0^\circ$ para as matrizes de CaF_2 , SrF_2 , NaYF_4 e SrYF_5 , respectivamente.

Tabela 5 - Parâmetros de difração obtidos pelas NPs de CaF_2 , SrF_2 , NaYF_4 e SrYF_5 co-dopadas com Er/Yb .

Matrizes	Pico Máx. ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	D (nm)
CaF_2	28,4	0,38	~ 22
SrF_2	26,8	0,48	~ 17
NaYF_4	28,2	0,38	~ 26
SrYF_5	27,0	0,57	~ 11

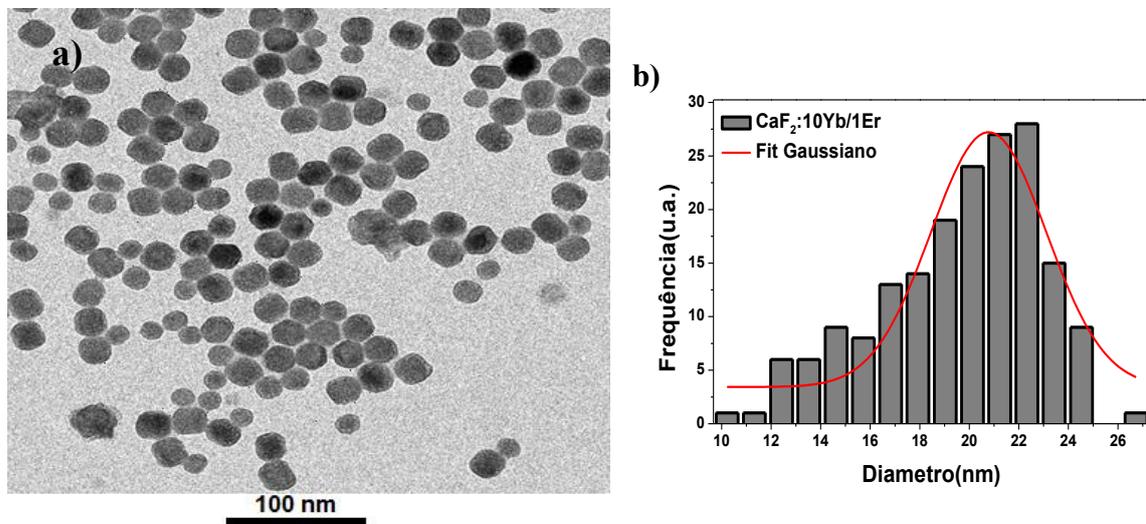
Fonte: Autor (2019)

5.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O tamanho e a morfologia das NPs foram observados usando medidas de MET. As Fig. 31, 32, 33 e 34 mostram as imagens de MET (a) e os histogramas de distribuição de tamanhos (b) das NPs de CaF_2 , SrF_2 , NaYF_4 e SrYF_5 , respectivamente. Todas as amostras foram co-dopadas com $1\text{Er}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}$ e as medidas foram feitas nas NPs sem tratamento térmico.

A imagem de MET mostrada na Fig. 31-a indica que as NPs de $\text{CaF}_2:\text{Er}/\text{Yb}$ apresentam morfologia hexagonal, alta monodispersibilidade. Enquanto que a Fig. 31-b indica que as NPs apresentam um diâmetro médio de cerca de 21 nm e uma distribuição estreita de tamanho, indicando boa uniformidade de tamanho de NPs.

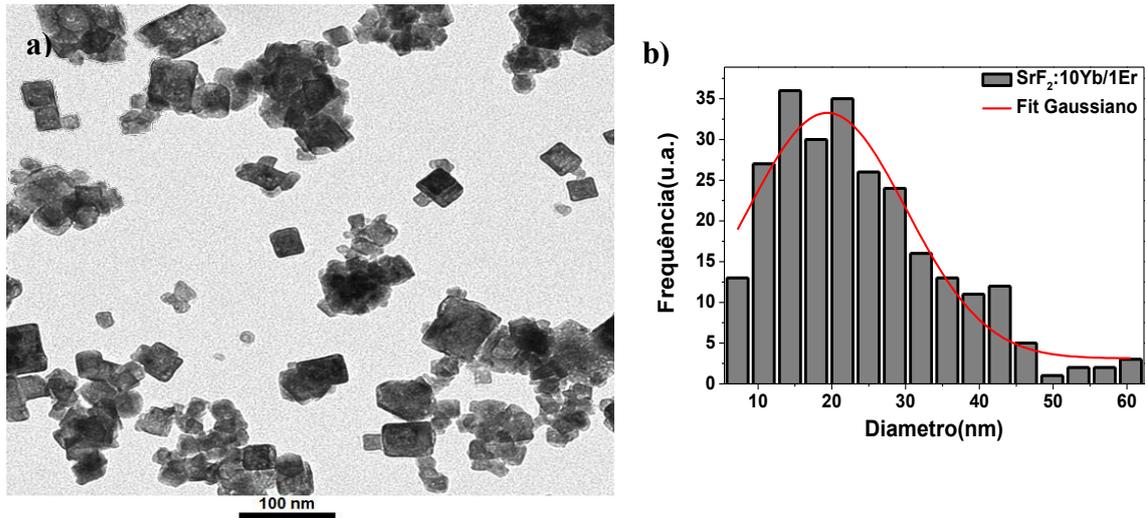
Fig. 31 - a) Imagem de MET e b) Diagrama de distribuição de tamanhos das NPs de CaF_2 co-dopadas com Er/Yb.



Fonte: Autor (2019)

Na Fig. 32-a pode-se observar que as NPs de $\text{SrF}_2:\text{Er}/\text{Yb}$ apresentam morfologia cúbica. Pela Fig. 32-b tem-se que as NPs apresentam um diâmetro médio de 21 nm e uma distribuição bastante larga de tamanho, com cristais cerca de 60 nm, provavelmente devido a formação de aglomerados. No entanto, apesar dos grandes aglomerados observados na imagem ainda é possível observar cristais individuais com morfologia cúbica.

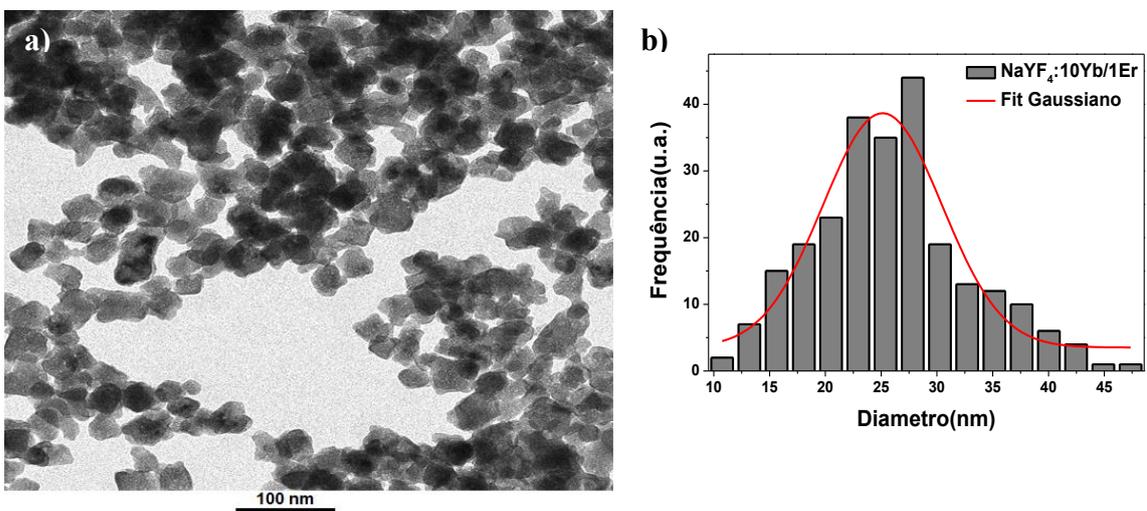
Fig. 32 - a) Imagem de MET e b) Diagrama de distribuição de tamanhos das NPs de SrF_2 co-dopadas com Er/Yb.



Fonte: Autor (2019)

A Fig. 33-a mostra a imagem de MET das NPs de $\text{NaYF}_4:\text{Er}/\text{Yb}$, e as partículas sintetizadas em geral não apresentam uma morfologia bem definida, com a presença de cubos e esferas simultaneamente. Pela Fig. 33-b, o tamanho das NPs está em torno de 26 nm, também com uma larga distribuição de tamanho e alto grau de aglomeração, indicando baixa monodispersibilidade das NPs.

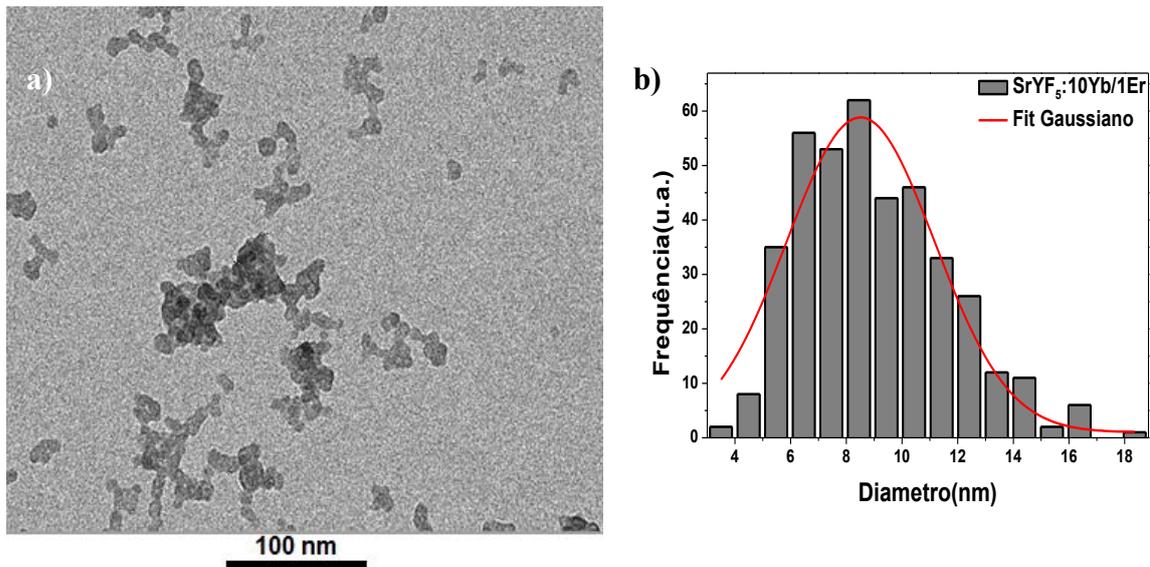
Fig. 33 - a) Imagem de MET e b) Diagrama de distribuição de tamanhos das NPs de NaYF_2 co-dopadas com Er/Yb.



Fonte: Autor (2019)

A Fig. 34 mostra que as NPs de $\text{SrYF}_5:\text{Er}/\text{Yb}$ apresentam morfologia esférica, com um tamanho de cerca de 8 nm e uma distribuição de tamanho estreita.

Fig. 34 - a) Imagem de MET e b) Diagrama de distribuição de tamanhos das NPs de SrYF₅ co-dopadas com Er/Yb.



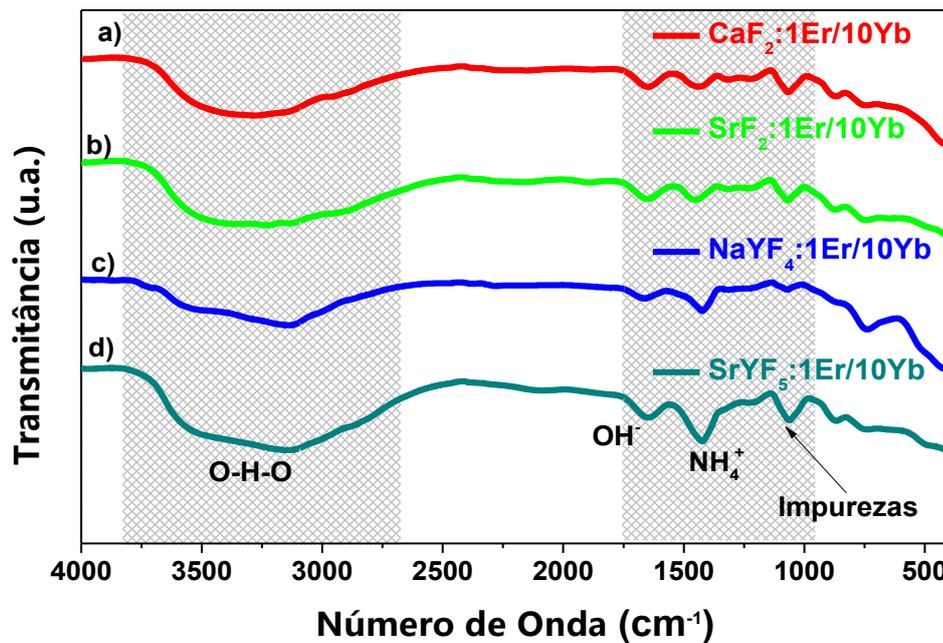
Fonte: Autor (2019)

Uma das razões para o efeito de agregação observado nas NPs de SrF₂:Er/Yb, NaYF₄:Er/Yb e SrYF₅:Er/Y foi o uso de EG como solvente e sem a presença de um agente de revestimento.

5.3.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR foi usada para caracterizar a presença de impurezas nas NPs. A Fig. 35 mostra os espectros de FTIR das NPs de CaF₂, SrF₂, NaYF₄ e SrYF₅ co-dopadas com Er³⁺/Yb³⁺. A banda em aproximadamente 1427cm⁻¹ foi identificada e está relacionada com a presença de cátions de amônia NH⁴⁺ adsorvidos na superfície das partículas [51]. A intensidade relativamente baixa desta banda (NH⁴⁺) para NPs de CaF₂ e SrF₂ podem ser atribuídos à menor quantidade do precursor NH₄F que foi utilizado nas sínteses. A absorbância proeminente observada em 1638 cm⁻¹ é atribuída as vibrações por flexão da molécula de O–H da água residual que é fisicamente adsorvida na superfície das partículas, revelando a presença de grupos de hidroxilas em todas as amostras. O uso do EG como solvente de reação na síntese induziu a formação da banda de absorção larga em 3456 cm⁻¹ que é atribuída à vibração por estiramento da água residual absorvida.

Fig. 35 - Espectros de FTIR das NPs de a) CaF_2 , b) SrF_2 , c) NaYF_4 e d) SrYF_5 co-dopadas com Er/Yb.



Fonte: Autor (2019)

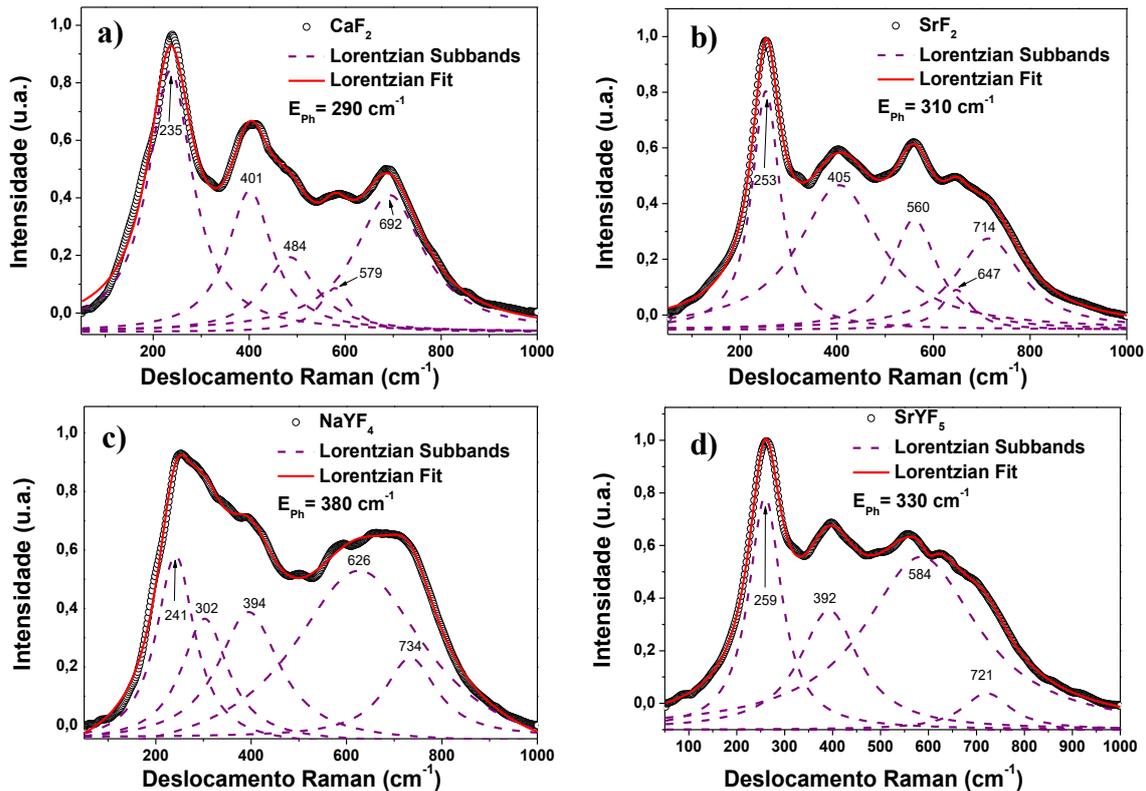
5.3.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para estimar a energia de fônon efetiva de cada matriz e para isso os espectros Raman foram medidos em NPs sem dopantes, para evitar presença de luminescência no sinal Raman. A Fig. 36 mostra os espectros Raman das NPs de CaF_2 , SrF_2 , NaYF_4 e SrYF_5 . Para cada amostra, deconvoluções do espectro com Lorentzianas foram feitas e dessas foram reveladas a presença de sub-bandas centradas em posições específicas. Tendo em conta as posições, as larguras a meia altura - FWHMs e as intensidades correspondente de cada sub-banda, foi possível calcular a energia de fônon efetiva para cada amostra a partir da equação 5.1:

$$E_{Ph} = \frac{\sum_i \lambda_i w_i I_i}{\sum_i w_i I_i}, \quad \text{Equação 5.1}$$

onde λ_i , w_i , e I_i são a posição, a FWHM e a intensidade relativa de cada sub-banda, respectivamente.

Fig. 36 - Espectros Raman das NPs de a) CaF_2 , b) SrF_2 , c) NaYF_4 e d) SrYF_5 sem dopantes.



Fonte: Autor (2019)

Os valores das energias de fônon efetivas obtidos para cada amostra foram de 290, 310, 380 e 330 cm^{-1} para as NPs de CaF_2 , SrF_2 , NaYF_4 e SrYF_5 , respectivamente e estão de acordo com os encontrados na literatura. Como podemos ver, os fluoretos apresentam energia de fônon muito baixa e isso é muito importante na tentativa de se obter materiais com emissões mais eficientes.

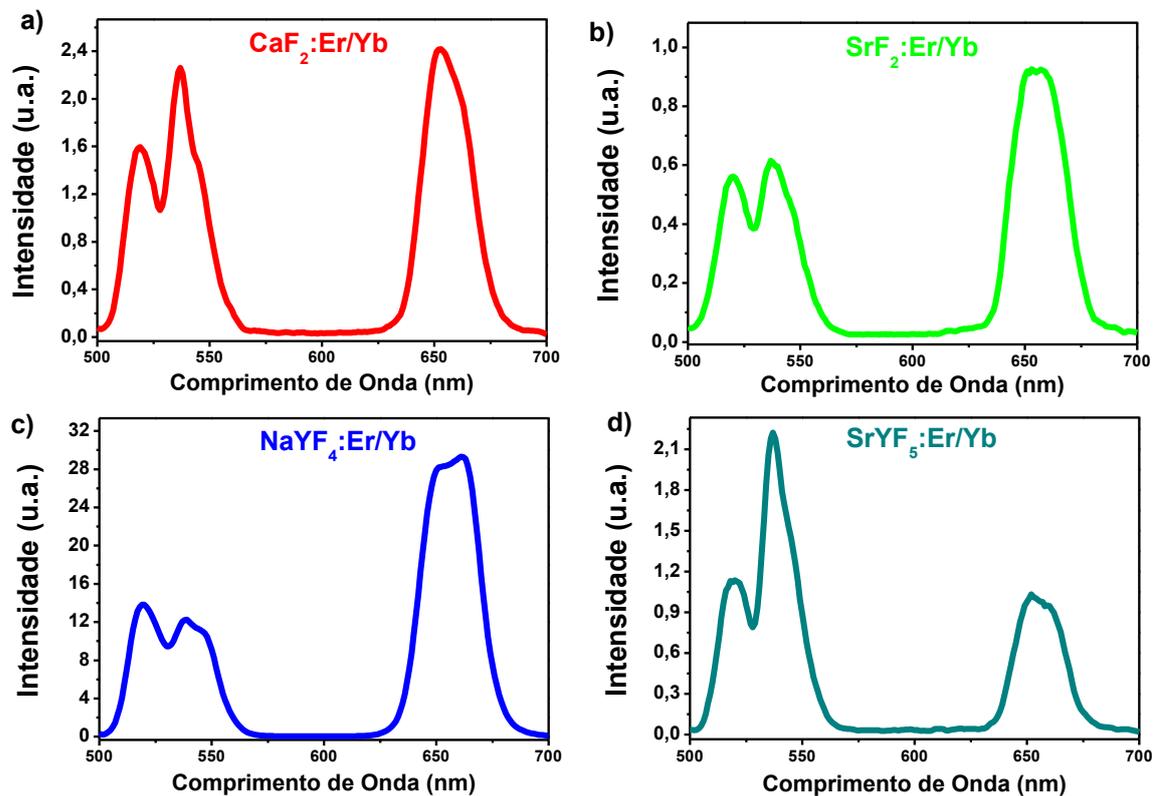
5.4. Caracterização espectroscópica

5.4.1. Luminescência

Medidas de luminescência foram realizadas para investigar os efeitos da matriz hospedeira nas propriedades luminescentes das NPs. A partir da combinação dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} foi possível observar duas bandas de emissão características do íon de Er^{3+} , uma na região do verde com dois picos centrados em 520 e 540 nm, atribuída as transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, e uma na região do vermelho com um pico centrado em 660 nm, atribuída a transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. A utilização do íon de Yb^{3+} se justifica pelo fato do mesmo apresentar uma banda de absorção larga localizada em torno de 980 nm devido à transição ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$, que também é bastante ressonante com muitas transições de outros íons lantanídeos típicos

(Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+}), facilitando a transferência de energia e tornando o Yb^{3+} um íon muito adequado para uso como sensibilizador nos processos de CAE por transferência de energia. A concentração de sensibilizador foi mantida a 10 mol %, enquanto o conteúdo do ativador de 1 mol %, no intuito de minimizar perdas por transferência de energia entre os íons de Er^{3+} (self-quenching). Na Fig.37-a-d comparamos os espectros de luminescência das NPs de $\text{CaF}_2:\text{Er}/\text{Yb}$, $\text{SrF}_2:\text{Er}/\text{Yb}$, $\text{NaYF}_4:\text{Er}/\text{Yb}$ e $\text{SrYF}_5:\text{Er}/\text{Yb}$, sob excitação por um laser de diodo contínuo (CW) em 980 nm com potência de 1,3 W. Como é possível observar na Fig.37-a-d, as matrizes hospedeiras apresentam forte influência na intensidade luminescente das NPs. As NPs de NaYF_4 apresentam uma luminescência cerca 14 vezes maior em relação as demais (Fig.37-c).

Fig. 37 - Espectros de emissão a temperatura ambiente das NPs a) CaF_2 , b) SrF_2 , c) NaYF_4 e d) SrYF_5 co-dopadas com Er/Yb.

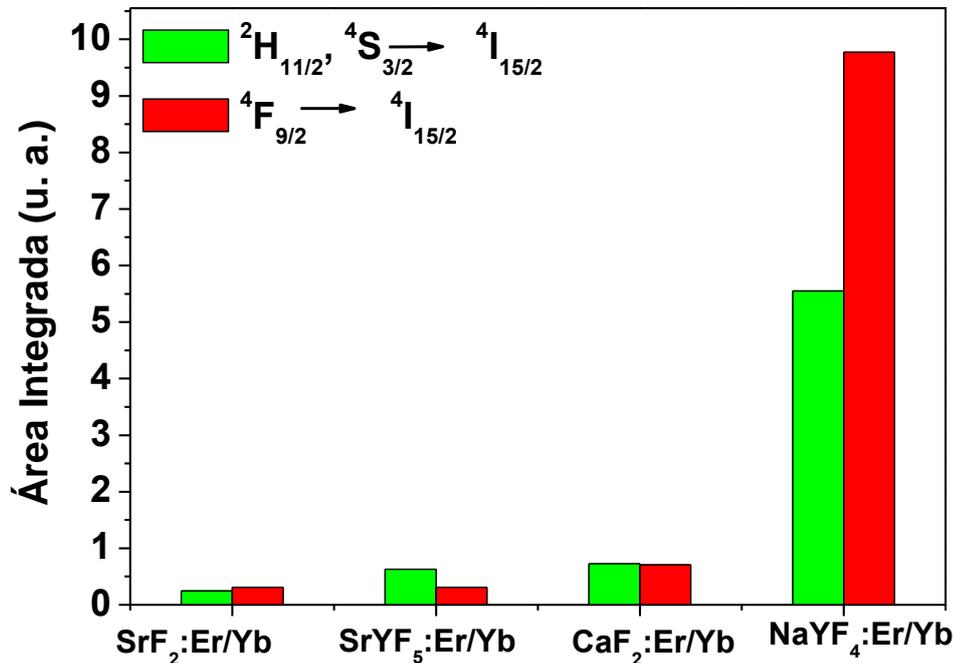


Fonte: Autor (2019)

Com relação a influência das matrizes hospedeiras na forma e relação das bandas de emissão verde/vermelha, é possível observar pela Fig. 38 que para a matriz de SrYF_5 a emissão predominante é a verde, para a matriz de NaYF_4 é a vermelha e para as matrizes de CaF_2 e SrF_2 as emissões verde e vermelha apresentam praticamente a mesma intensidade. A forte emissão do vermelho em relação ao verde da matriz de NaYF_4 pode estar relacionada a presença de aglomerados de íons de Er^{3+} , justificada pela ausência de tratamento térmico nas NPs, que

possibilita relaxações cruzadas entre os íons de Er^{3+} , que por sua vez aumentam a população do nível $^4\text{F}_{9/2}$ emissor no vermelho.

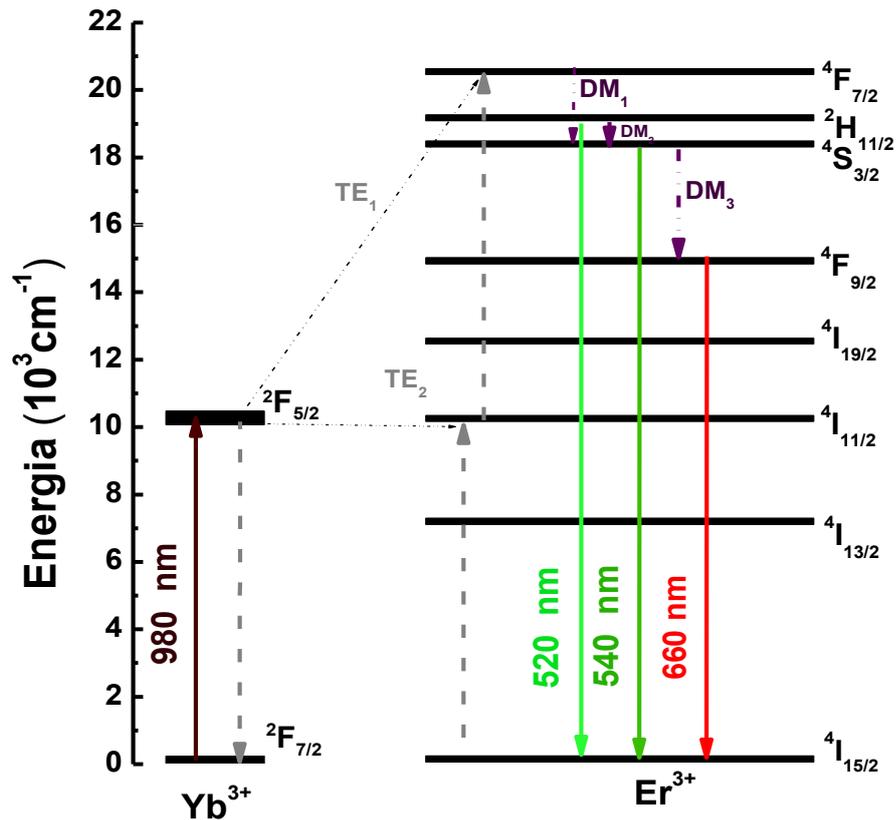
Fig. 38 - Área integrada das bandas de emissão observadas no verde e no vermelho.



Fonte: Autor (2019)

Na Fig. 39 são apresentados os diagramas de níveis de energia dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} e os possíveis mecanismos de transferências de energia entre estes. Quando o sistema é bombeado pela radiação laser em 980nm o íon de Yb^{3+} absorve um fóton, sai do estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ e passa a ocupar o estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$. Em seguida, o primeiro processo de transferência (TE_1) permite que o íon de Er^{3+} seja promovido a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para o estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$, uma segunda transferência de energia (TE_2) proveniente do mesmo ou de outro íon de Yb^{3+} excitado permite que o íon de Er^{3+} seja levado do estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ para o estado excitado de mais alta energia $^4\text{F}_{7/2}$ e com isso o íon Er^{3+} pode relaxar não radiativamente por decaimentos por multifônons e popular os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ (DM_1) e $^4\text{S}_{3/2}$ (DM_2), que geram as emissões no verde por meio das transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Decaimentos por multifônon a partir desses níveis podem ainda popular o nível $^4\text{F}_{9/2}$ (DM_3) levando a emissão no vermelho por meio da transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

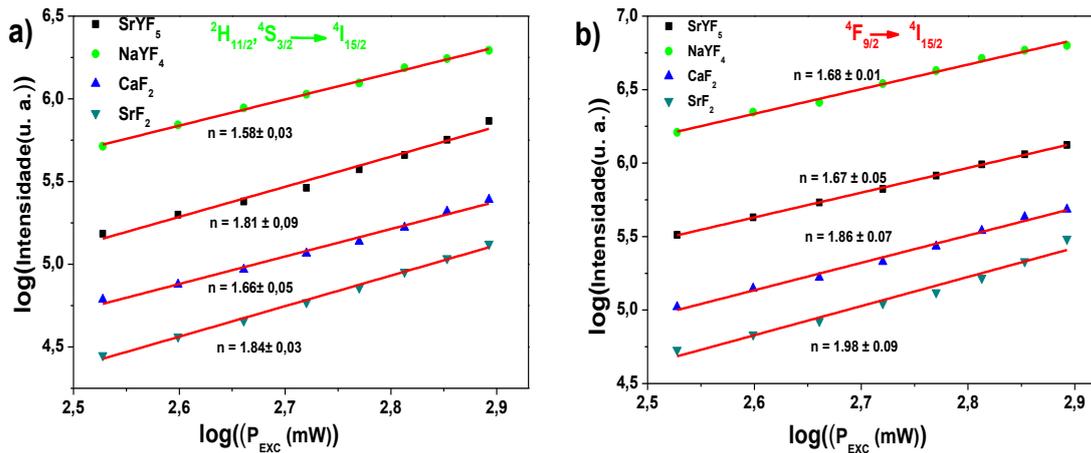
Fig. 39 - Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , mostrando os possíveis mecanismos de transferência de energia para geração das emissões por CAE.



Fonte: Autor (2019)

Nos processos de emissão por CAE é conhecido que a intensidade emitida pelas NPs (I_{CAE}) apresenta uma dependência com a potência de excitação (P_{exc}) dada por $I_{\text{UC}} \propto (P_{\text{exc}})^n$, onde n é um número de fótons necessários para excitar o nível emissor. Para determinar o número de fótons responsáveis pelo mecanismo de upconversion em cada matriz hospedeira, as intensidades das emissões por upconversion foram colocadas em função da potência de excitação do laser e, como pode ser visto na Fig. 40 - a e b, as emissões do Er^{3+} no verde e no vermelho demonstraram dependência quadrática em baixas densidades de excitação indicando que o mecanismo de excitação é realizado através da absorção de dois fótons.

Fig. 40 - Dependência com a potência das emissões por Upconversion no a) verde e b) vermelho das NPs de CaF₂, SrF₂, NaYF₄ e SrYF₅ co-dopadas com Er³⁺/Yb³⁺ sob excitação laser em 980 nm.



Fonte: Autor (2019)

5.5. Conclusões do Capítulo

Neste trabalho, NPs de CaF₂, SrF₂, NaYF₄ e SrYF₅ co-dopadas com 1mol% de Er³⁺ e 10mol% de Yb³⁺ foram preparadas pela rota de síntese de co-precipitação rápida, fácil e sustentável. Todas as matrizes investigadas apresentaram alta cristalinidade com estrutura cristalina cúbica, dimensões dentro da escala nanométrica e baixa energia fônon efetiva. Através das medidas de luminescência foi possível observar que, sob excitação laser em 980nm, todas as NPs apresentaram as duas bandas de emissão por upconversion do Er³⁺ na região visível, sem a necessidade de tratamentos térmicos.

Os resultados comparativos das intensidades das emissões demonstram claramente que as NPs mais eficientes são as formadas pela matriz NaYF₄, que demonstraram uma eficiência 14 vezes maior do que as NPs de CaF₂, SrF₂, que possuem aproximadamente o mesmo tamanho, ~20 nm, e de SrYF₅ com cristais de dimensões bem menores ~ 9 nm. Estes resultados apontam que as NPs desenvolvidas ao longo do estudo possuem alta qualidade estrutural e eficiência na luminescente, tornando possível seu uso nas mais diversas aplicações tecnológicas ou biomédicas.

**6. EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO
TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
LUMINESCENTES DE DIFERENTES
HOSPEDEIROS FLUORETOS CO-DOPADOS COM
OS ÍONS $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$**

6.1. Introdução

Dentre os processos de otimização pós-síntese das propriedades estruturais e luminescentes de NPs-Ln³⁺, o tratamento térmico (TT) em temperatura específica é o mais comum nas pesquisas científicas devido ao baixo custo e facilidade de sua realização e aos vários benefícios que este promove [73, 74, 156]. Nesta parte do trabalho foi investigada a influência do TT nas propriedades estruturais e espectroscópicas das matrizes Fluoreto de Estrôncio (SrF₂), Fluoreto de Cálcio (CaF₂), Fluoreto de Lantânio (LaF₃), Fluoreto de Ítrio e Sódio (NaYF₄) e Fluoreto de Ítrio e Estrôncio (SrYF₅) co-dopadas com Er³⁺/Yb³⁺, na proporção 1:10. Através desse estudo será possível determinar a temperatura de TT que otimiza a luminescência dessas NPs-Ln³⁺ levando em conta as alterações estruturais sofridas pelas mesmas. Para observar as alterações sofridas pela estrutura das NPs-Ln³⁺ foram realizadas medidas de DRX, FT-IR e MEV, enquanto que o estudo das propriedades ópticas foi realizado por meio de medidas de luminescência. Foram analisadas cinco amostras, sendo quatro destas tratadas, respectivamente, em 300, 500, 700 e 900 °C e uma mantida sem TT (Room Temperature - RT). Para efeito de simplicidade, daqui em diante as NPs serão referidas como: CaF₂:Er/Yb, SrF₂:Er/Yb, LaF₃:Er/Yb, NaYF₄:Er/Yb e SrYF₅:Er/Yb.

6.2. Síntese

A síntese das NPs-Ln³⁺ foi realizada utilizando o método de co-precipitação, reportado nos capítulos 4 e 5. Aqui cinco tipos de NPs a base de flúor foram sintetizadas para o estudo incluindo CaF₂, SrF₂, LaF₃, NaYF₄ e SrYF₅, todas co-dopadas com 1mol% de Er³⁺ e 10mol% de Yb³⁺. Para todas as NPs foi utilizado na síntese o solvente EG, com uma temperatura de síntese de 90°C e após preparação das NPs, essas foram separadas em cinco partes, onde quatro foram tratadas termicamente nas temperaturas 300, 500, 700 e 900 °C durante 3 horas.

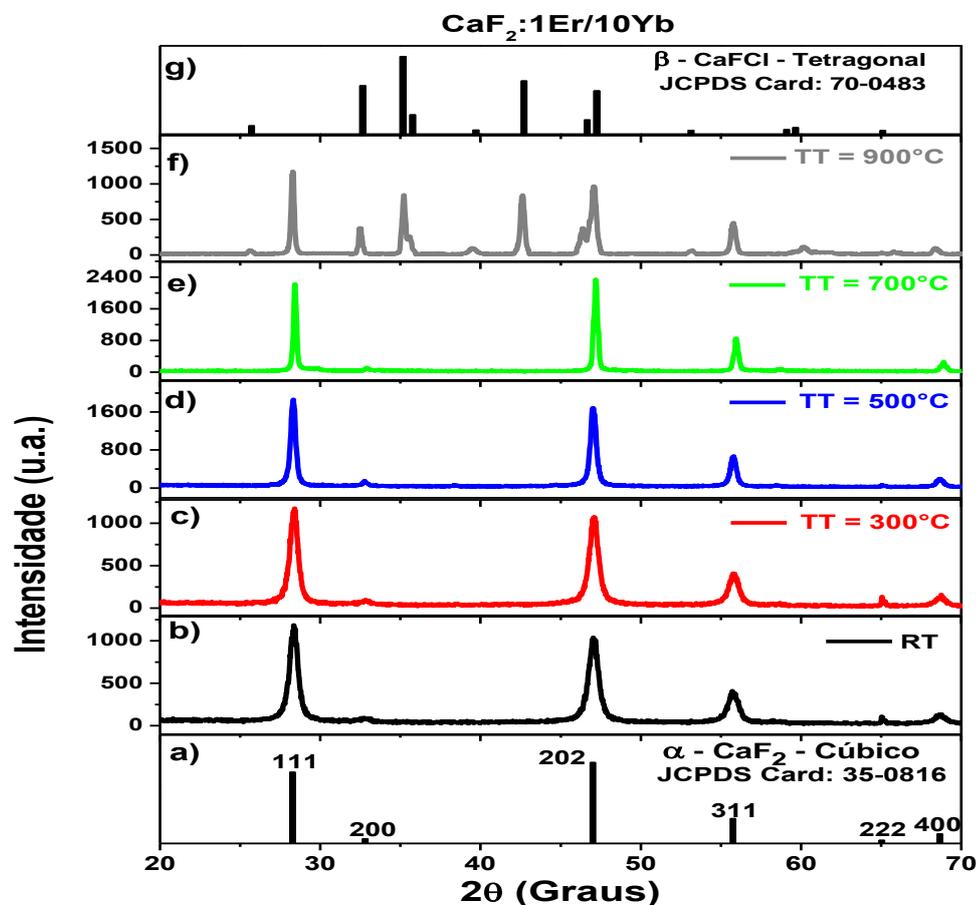
6.3. Caracterização estrutural

6.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

A composição de fases e a cristalinidade das NPs obtidas para as diferentes matrizes e nas diferentes temperaturas de TT foram identificadas por DRX. Na Fig. 41 está apresentado os resultados das medidas de DRX das NPs de CaF₂:Er/Yb em diferentes temperaturas de TT (Fig. 41-b-f) e os cartões cristalográficos do CaF₂ (Fig. 41-a) e do CaFCl (Fig. 41-g). Os resultados mostrados na Fig. 41 indicam que as NPs de CaF₂:Er/Yb em RT (Fig. 41-b) apresentam uma fase puramente cúbica de CaF₂, com grupo espacial Fm3m e consistentes com o padrão de difração do cartão JCPDS N° 35-0816 (Fig. 41-a). Com o TT em 300°C (Fig.41-

c), 500°C (Fig. 41-d) e 700°C (Fig. 41-e) observa-se um aumento na cristalinidade das NPs, sendo o máximo apresentado nas NPs com TT em 700°C, com nenhum pico associado a outras fases cristalinas. Para as NPs TT em 900°C (Fig. 41-f), a evaporação dos ânions de Flúor (F⁻) provoca uma vacância na superfície das NPs e a sua estrutura sofre uma cloração devido a presença de íons de Cloro (Cl⁺) que se ligaram na superfície das NPs durante o processo de síntese [121, 133], com isso surge uma segunda fase cristalina identificada como sendo tetragonal de β -CaFCl, com grupo espacial P4/nmm e consistente com o padrão de difração do cartão JCPDS N° 70-0483 (Fig. 41-g). No caso das NPs de CaF₂:Er/Yb, tem-se então que a temperatura de TT ideal é a de 700°C, pois nessa temperatura de TT a fase cristalina das NPs não sofre modificações e apresentam a mais alta cristalinidade.

Fig. 41: (a) Padrão do cartão cristalográfico de CaF₂ cúbico (JCPDS 35-0816), difratogramas das amostras de CaF₂:Er/Yb em (b) RT e tratadas termicamente em (c) 300°C, (d) 500°C, (e) 700°C, (f) 900°C e (g) Padrão do cartão cristalográfico de β -CaFCl tetragonal (JCPDS 70-0483).



Fonte: Autor (2019)

O tamanho dos cristalitos formados pelas NPs de CaF₂:Er/Yb foram estimados em todas as temperaturas de TT e os resultados estão inseridos na Tabela 6. A partir desses

resultados é possível observar que com o TT os cristalitos sofrem um aumento de tamanho, indo de 19,13 nm em RT para 63,90 nm para a amostra TT em 900°C.

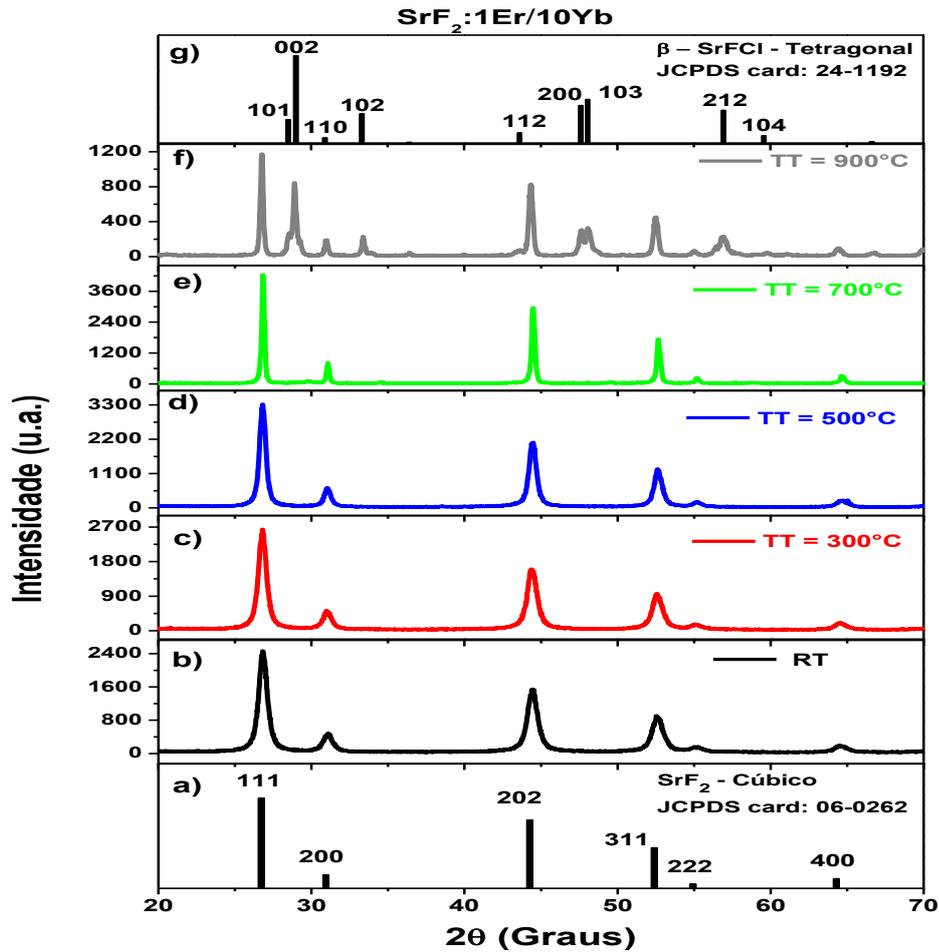
Tabela 6 - Posição angular do pico de máxima intensidade, sua FWHM e o tamanho calculado do cristalito.

Amostras	Pico Máx. (°)	FWHM (°)	D (nm)
CaF ₂ :Er/Yb-RT	28,4	0,45	~19
CaF ₂ :Er/Yb-300°C	28,4	0,42	~20
CaF ₂ :Er/Yb-500°C	28,4	0,36	~24
CaF ₂ :Er/Yb-700°C	28,4	0,22	~48
CaF ₂ :Er/Yb-900°C	28,4	0,20	~ 64

Fonte: Autor (2019)

Os resultados apresentados na Fig. 42-a-g referem-se às NPs de SrF₂:Er/Yb. Para as NPs de SrF₂:Er/Yb em RT (Fig. 42-b) observou-se uma fase puramente cúbica de SrF₂, com grupo espacial Fm3m e consistente com o padrão de difração do cartão JCPDS N° 06-0262 (Fig. 42-a). Com o TT em 300 (Fig. 42-c), 500°C (Fig. 42-d) e 700°C (Fig. 42-e) a cristalinidade aumenta, tendo um máximo em 700°C, e a fase cristalina permanece inalterada. Com o TT em 900°C (Fig. 42-f), tem-se o mesmo efeito ocorrido para as NPs de CaF₂:Er/Yb, mas aqui a cloração induziu a formação da fase cristalina tetragonal de β-SrFCl, com grupo espacial P4/nmm e consistente com o padrão de difração do cartão JCPDS N° 24-1192 (Fig. 42:g) [121, 164]. Dessa forma, é possível afirmar que o TT em 700°C é o ideal para as NPs de SrF₂:Er/Yb, pois até essa temperatura a fase cristalina não sofre modificações e as NPs apresentam alta cristalinidade em comparação as demais.

Fig. 42: (a) Padrão do cartão cristalográfico de SrF_2 cúbico (JCPDS 06-0262), difratogramas das amostras de $\text{SrF}_2:\text{Er}/\text{Yb}$ (b) em RT e tratadas termicamente em (c) 300°C , (d) 500°C , (e) 700°C , (f) 900°C e (g) Padrão do cartão cristalográfico de $\beta\text{-SrFCl}$ tetragonal (JCPDS 24-1192).



Fonte: Autor (2019)

No caso das NPs de $\text{SrF}_2:\text{Er}/\text{Yb}$ os tamanhos dos cristalitos obtidos em todas as temperaturas de TT estão inseridos na Tabela 7. Aqui os cristalitos em RT apresentam um diâmetro de 17,39 nm e crescem em todas as temperaturas de TT, tendo o tamanho de 66,37 nm para o TT em 900°C .

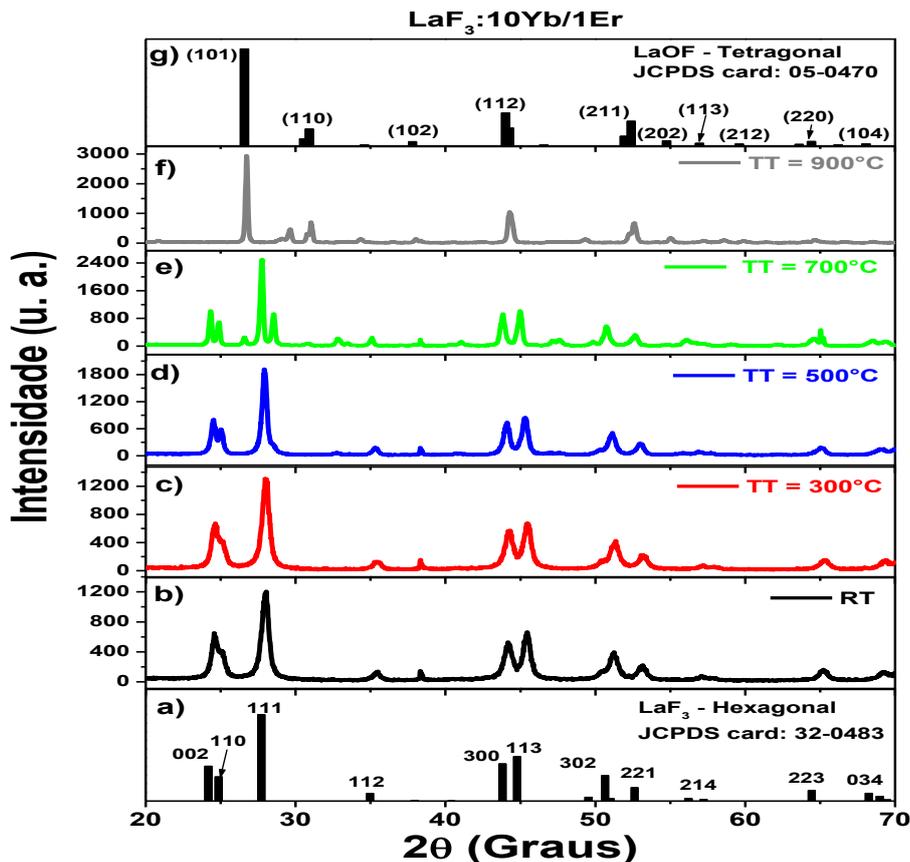
Tabela 7 - Posição angular do pico de máxima intensidade, sua FWHM e o tamanho calculado do cristalito.

Amostras	Pico Máx. ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	D (nm)
$\text{SrF}_2:\text{Er}/\text{Yb}\text{-RT}$	26,8	0,48	~17
$\text{SrF}_2:\text{Er}/\text{Yb}\text{-}300^\circ\text{C}$	26,8	0,40	~21
$\text{SrF}_2:\text{Er}/\text{Yb}\text{-}500^\circ\text{C}$	26,8	0,36	~24
$\text{SrF}_2:\text{Er}/\text{Yb}\text{-}700^\circ\text{C}$	26,8	0,22	~48
$\text{SrF}_2:\text{Er}/\text{Yb}\text{-}900^\circ\text{C}$	26,8	0,19	~66

Fonte: Autor (2019)

Na Fig. 43-a-g estão apresentados os resultados de DRX referente às NPs de $\text{LaF}_3\text{:Er/Yb}$. No caso das NPs como preparadas (Fig. 43-b) é possível observar que essas apresentam uma fase puramente hexagonal de LaF_3 , pertencente ao grupo espacial $P3c1$ e consistente com o padrão de difração do cartão JCPDS N° 32-0483 (Fig. 43-a). No caso das NPs sob TT em 300 (Fig. 43-c) e 500°C (Fig. 43-d) a cristalinidade aumenta com a temperatura de TT e a fase cristalina permanece inalterada. Mas com o aumento da temperatura de TT para 700°C (Fig. 43-e) é possível observar a presença da fase hexagonal de LaF_3 , assim como novos picos de difração que caracterizam o surgimento da fase tetragonal de LaOF , pertencente ao grupo espacial $P4/nmm$ e consistente com o padrão de difração do cartão JCPDS N° 05-0470 (Fig. 43-g). Essa transformação de fase foi possível devido à evaporação dos ânions de Flúor (F^-), que provoca a formação de uma vacância na superfície das NPs e uma contaminação pelo íons de Oxigênio (O^{2+}) presentes na atmosfera do TT. Para as NPs tratadas em 900°C (Fig. 43-f), observa-se a extinção da fase hexagonal de LaF_3 e o aparecimento da fase puramente tetragonal de LaOF com alto nível de cristalinidade [155, 156].

Fig. 43: (a) Padrão do cartão cristalográfico de LaF_3 cúbico (JCPDS 32-0483), difratogramas das amostras de $\text{LaF}_3\text{:Er/Yb}$ (b) em RT e tratadas termicamente em (c) 300°C, (d) 500°C, (e) 700°C, (f) 900°C e (g) Padrão do cartão cristalográfico de LaOF tetragonal (JCPDS 05-0470).



Fonte: Autor (2019)

Para as NPs de LaF₃:Er/Yb os tamanhos dos cristalitos em todas as temperaturas de TT foram obtidos e estão inseridos na Tabela 8. Aqui os cristalitos em RT apresentam um diâmetro de 16,99 nm e com o TT a posição do pico máximo muda e o tamanho do diâmetro cresce, de modo que em 900°C é de 70,64 nm.

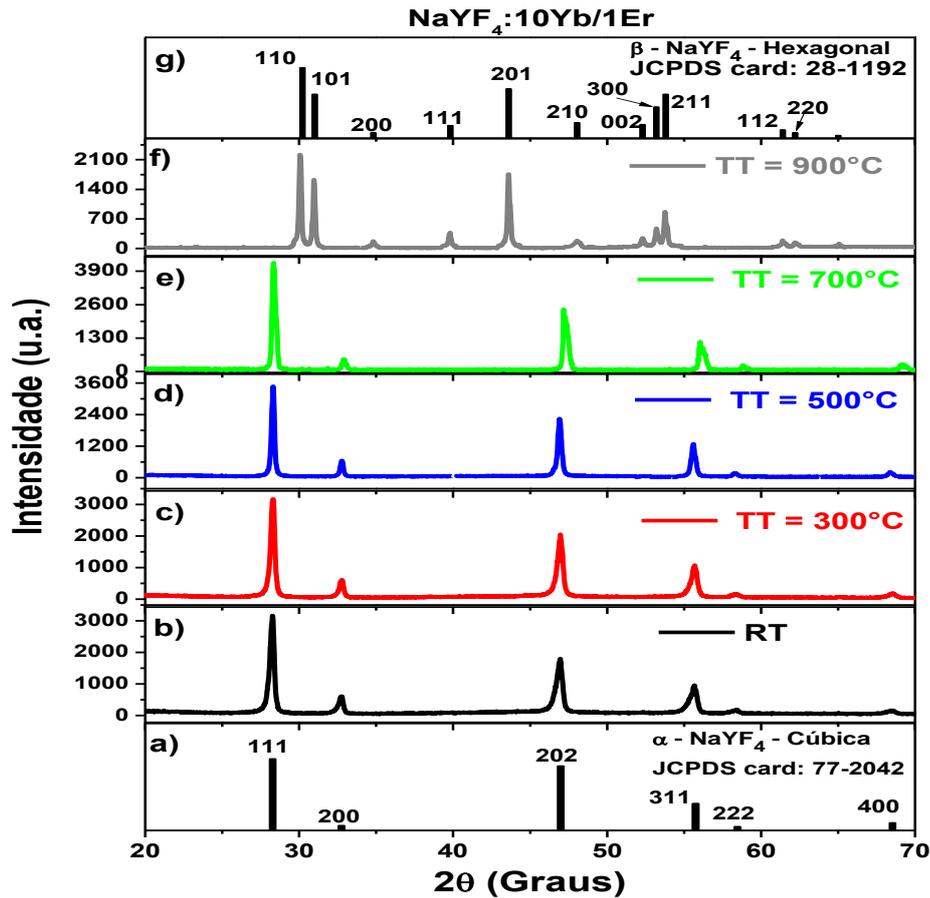
Tabela 8 - Posição angular do pico de máxima intensidade, sua FWHM e o tamanho do cristalito calculado.

Amostras	Pico Máx. (°)	FWHM (°)	D (nm)
LaF ₃ :Er/Yb-RT	27,9	0,50	~16
LaF ₃ :Er/Yb-300°C	27,9	0,47	~18
LaF ₃ :Er/Yb-500°C	27,9	0,41	~21
LaF ₃ :Er/Yb-700°C	27,7	0,24	~41
LaF ₃ :Er/Yb-900°C	26,7	0,19	~70

Fonte: Autor (2019)

A Fig. 44-a-g mostra os resultados de DRX referente às NPs de NaYF₄:Er/Yb. No caso das NPs como preparadas (Fig. 44-b) observa-se a presença da fase puramente cúbica de NaYF₄, com grupo espacial Fm3m e consistente com o padrão de difração do cartão JCPDS N° 77-2042 (Fig. 44-a). No caso das NPs sob TT em 300 (Fig. 44-c) e 500°C (Fig. 44-d) nota-se um aumento na cristalinidade e a conservação da fase puramente cúbica de NaYF₄. Para as NPs tratadas em 700°C (Fig. 44-e) a fase cristalina anterior se mantém e a cristalinidade aumenta. Com o TT em 900°C (Fig. 44-f) a fase cúbica de NaYF₄ ainda é observada, mas é possível notar o surgimento de uma outra fase cristalina referente a uma transformação de fase da estrutura para a fase cristalina hexagonal de NaYF₄, com grupo espacial P6₃/m e consistente com o padrão de difração do cartão JCPDS N° 28-1192 (Fig. 44-g) [74, 165].

Fig. 44: (a) Padrão do cartão cristalográfico de NaYF₄ cúbico (JCPDS 77-2042), difratogramas das amostras de NaYF₄:Er/Yb (b) em RT e tratadas termicamente em (c) 300°C, (d) 500°C, (e) 700°C, (f) 900°C e (g) Padrão do cartão cristalográfico de NaYF₄ hexagonal (JCPDS 28-1192).



Fonte: Autor (2019)

Com relação às NPs de NaYF₄:Er/Yb os tamanhos dos cristalitos obtidos em todas as temperaturas de TT estão inseridos na Tabela 9. Aqui os cristalitos em RT apresentam um diâmetro de 24,55 nm e com o TT a posição do pico máximo muda e o tamanho do diâmetro cresce, de modo que com o TT em 900°C, esse diâmetro é de 65,10 nm.

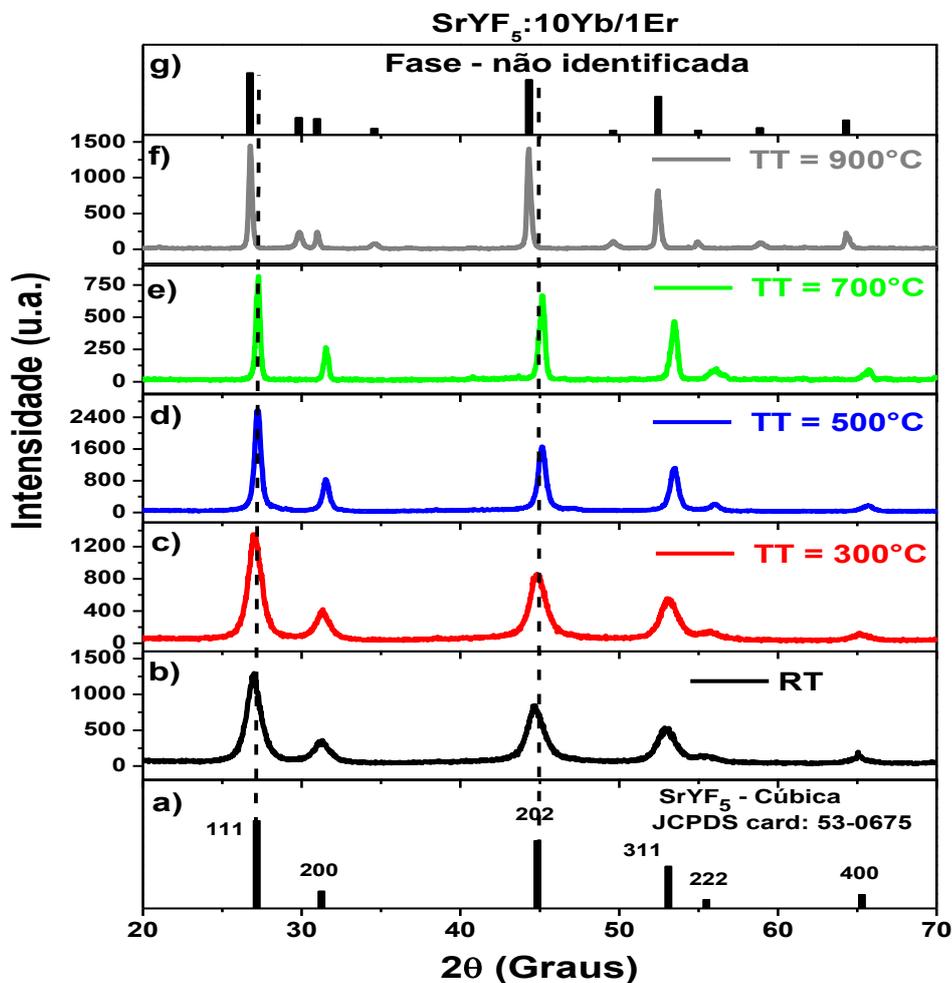
Tabela 9 - Posição angular do pico de máxima intensidade, sua FWHM e o tamanho do cristalito calculado.

Amostras	Pico Máx. (°)	FWHM (°)	D (nm)
NaYF ₄ :Er/Yb-RT	28,2	0,36475	24,55
NaYF ₄ :Er/Yb-300°C	28,2	0,33439	27,36
NaYF ₄ :Er/Yb-500°C	28,3	0,23895	44,61
NaYF ₄ :Er/Yb-700°C	28,6	0,21972	52,16
NaYF ₄ :Er/Yb-900°C	30,0	0,19933	65,10

Fonte: Autor (2019)

Os resultados da Fig. 45-a-g referem-se aos dados de DRX das NPs de $\text{SrYF}_5\text{:Er/Yb}$. Para as NPs como preparadas (Fig. 45-b) tem-se a presença da fase puramente cúbica de SrYF_5 , com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ e consistente com o padrão de difração do cartão JCPDS N° 56-0375 (Fig. 45-a). Sob TT em 300 (Fig. 45-c) e 500°C (Fig. 45-d), as NPs apresentam um aumento na cristalinidade e conservam a fase puramente cúbica de SrYF_5 . Com o TT em 700°C (Fig. 45-e) a fase cristalina anterior se mantém, mas ocorre uma significativa redução na cristalinidade. No caso das NPs tratadas em 900°C (Fig. 45-f) a fase cúbica de SrYF_5 ainda é observada, mas é possível observar o surgimento de uma outra fase cristalina referente a uma transformação de fase, mas neste caso a fase contaminante não foi identificada com nenhum banco de dados de difração (Fig. 45-g).

Fig. 45: (a) Padrão do cartão cristalográfico de SrYF_5 cúbico (JCPDS 53-0675), difratogramas das amostras de $\text{SrYF}_5\text{:Er/Yb}$ (b) em RT e tratadas termicamente em (c) 300°C, (d) 500°C, (e) 700°C, (f) 900°C e (g) Padrão do cartão cristalográfico não localizado.



Fonte: Autor (2019)

No caso das NPs de SrYF₅:Er/Yb os tamanhos dos cristalitos obtidos em todas as temperaturas de TT estão inseridos na Tabela 10. Aqui os cristalitos em RT apresentam um diâmetro de 7,24 nm e com o TT em 900°C, esse diâmetro cresce para 39,66 nm.

Tabela 10 - Posição angular do pico de máxima intensidade, sua FWHM e o tamanho do cristalito calculado.

Amostras	Pico Máx. (°)	FWHM (°)	D (nm)
SrYF ₅ :Er/Yb-RT	27,0	1,12	~7
SrYF ₅ :Er/Yb-300°C	27,0	1,03	~9
SrYF ₅ :Er/Yb-500°C	27,2	0,50	~16
SrYF ₅ :Er/Yb-700°C	27,2	0,327	~28
SrYF ₅ :Er/Yb-900°C	26,7	0,25	~39

Fonte: Autor (2019)

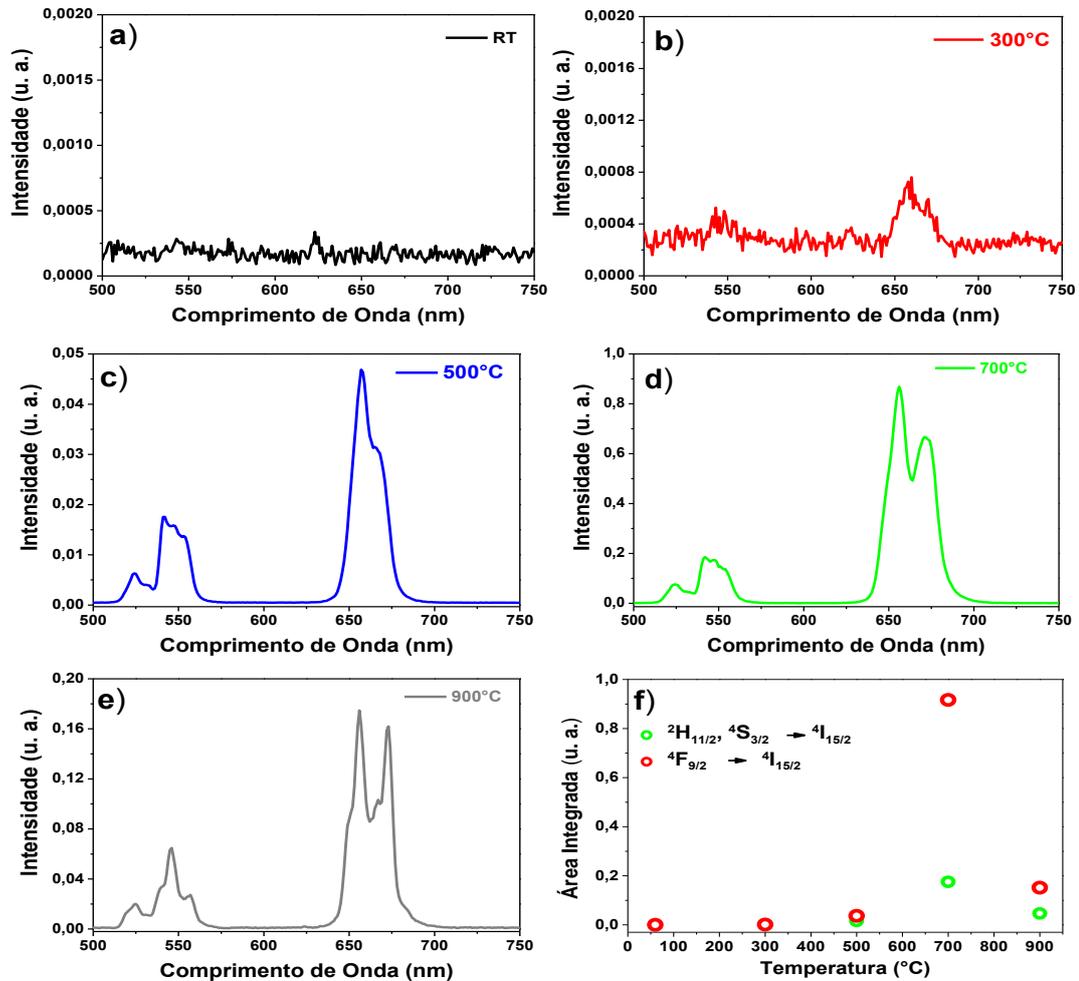
6.4. Caracterização Espectroscópica

6.4.1. Luminescência

Medidas de luminescência foram realizadas com as NPs de cada matriz em RT e sob TT em 300, 500, 700 e 900 °C, no intuito de investigar os efeitos das alterações sofridas por cada matriz hospedeira, devido ao tratamento térmico, nas suas características luminescentes. Como foi visto na seção 6.3.1, esses efeitos incluem uma mudança na fase cristalina de cada matriz estudada e, portanto, esse estudo também visa identificar a temperatura de tratamento térmico que maximiza as características luminescentes de cada fase cristalina observada em cada matriz. Em todas as matrizes investigadas a combinação dos íons de Er³⁺ e Yb³⁺ possibilitou a observação de duas bandas de emissão características do íon de Er³⁺, uma na região do verde com dois picos centrados em 520 e 540nm, atribuída às transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, e uma na região do vermelho com um pico centrado em 660 nm, atribuída à transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, com o íon Yb³⁺ atuando como sensibilizador no processo de excitação do Er³⁺ (Fig. 46). As concentrações dos íons de Yb³⁺ (10 mol %) e Er³⁺ (1 mol %) foram estabelecidas com base nos estudos de concentração realizados por T. O. Sales em seu trabalho de dissertação de mestrado [166]. Todas as medidas foram realizadas com excitação usando um laser contínuo (CW) de diodo em 980nm, com potência ajustada em 840mW e no intervalo de 500 a 750 nm.

A Fig. 46-a-e mostra os espectros de luminescência das NPs de $\text{CaF}_2:\text{Er}/\text{Yb}$ em RT e tratadas termicamente nas temperaturas 300, 500, 700 e 900°C. A primeira observação a ser feita aqui, é a de que o aumento da temperatura de TT possui uma forte influência na luminescência das NPs, provocando tanto um aumento na intensidade de emissão, como uma alteração na forma da banda de emissão do Er^{3+} em altas temperaturas, como pode ser visto na Fig. 46-f. Em RT, devido ao uso de uma potência relativamente baixa ($P_{\text{exc}}=840\text{mW}$), as NPs não apresentaram emissão (Fig. 46-a). Nas NPs sob TT em 300°C a luminescência, apesar de fraca, já se torna visível (Fig. 46-b). Com o TT em 500°C é possível observar todas as bandas de emissão pertencentes ao Er^{3+} na região investigada, contudo a banda de emissão no vermelho é nitidamente mais intensa que a banda de emissão do verde, o que é incoerente, pois como a matriz de CaF_2 possui uma energia de fônon efetiva baixa ($\sim 290\text{ cm}^{-1}$, calculado no Cap. 5), os decaimentos por multifônons para o estado $^4\text{F}_{9/2}$ são menos prováveis que para os estados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$. A justificativa para esse efeito pode ser atribuída à segregação e posterior formação de aglomerados (clusters) de íons de Er^{3+} em sítios iônicos da matriz de CaF_2 durante o seu processo de síntese. Esse efeito foi observado e explicado por Drazic e colaboradores [132] para as NPs de CaF_2 dopadas com Tm^{3+} , onde demonstraram que a flutuação da densidade iônica, causada pelo potencial eletrostático no cristal de CaF_2 , provoca uma distribuição não homogênea e a formação de clusters de íons de Tm^{3+} . No caso do íon de Er^{3+} , esses clusters levam ao surgimento ou aumento de processos de relaxação cruzada (RC) entre esses íons.

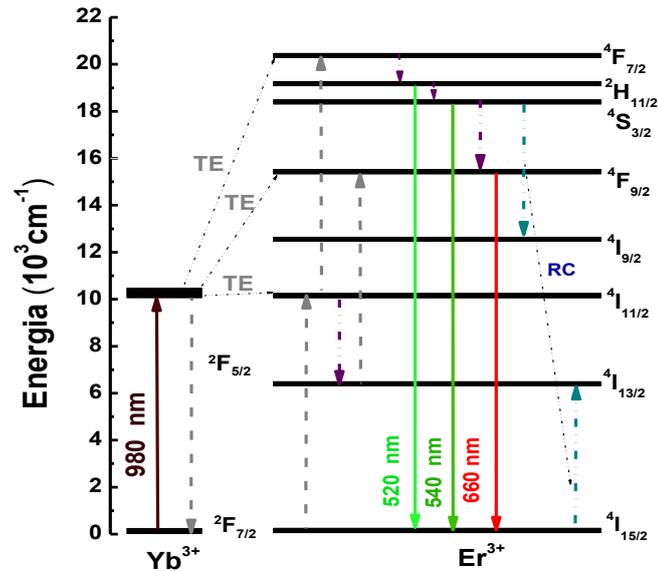
Fig. 46 Espectros de emissão das NPs de $\text{CaF}_2:\text{Er}/\text{Yb}$ em a) RT, tratadas termicamente em b) 300 °C, c) 500 °C, d) 700 °C e e) 900 °C e f) comparação da área integrada das intensidades emitidas pelas bandas no verde e no vermelho em cada temperatura de tratamento térmico.



Fonte: Autor (2019)

Como descrito no diagrama de níveis de energia da Fig. 47, a RC reduz a densidade de população dos níveis emissores no verde (${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$) e aumenta a densidade de população do nível ${}^4\text{I}_{13/2}$ e consequentemente do nível ${}^4\text{F}_{9/2}$, por meio de uma transferência de energia do Yb^{3+} . Para as NPs com TT em 700°C as emissões aumentam consideravelmente (Fig. 46-d), sendo a intensidade da banda no vermelho cerca de 80 vezes maior que à mesma banda das NPs com TT em 500°C e tornando-se ainda mais intensa que a verde (como mostrado na Fig. 46-f). No caso das NPs com TT em 900°C, ocorre uma redução nas emissões e uma modificação da forma espectral das bandas (Fig. 46-e), ambos os efeitos estão relacionados a mudança da fase cristalina de CaF_2 para CaFCl , que por sua vez possui um caráter mais amorfo que a fase CaF_2 [121, 133].

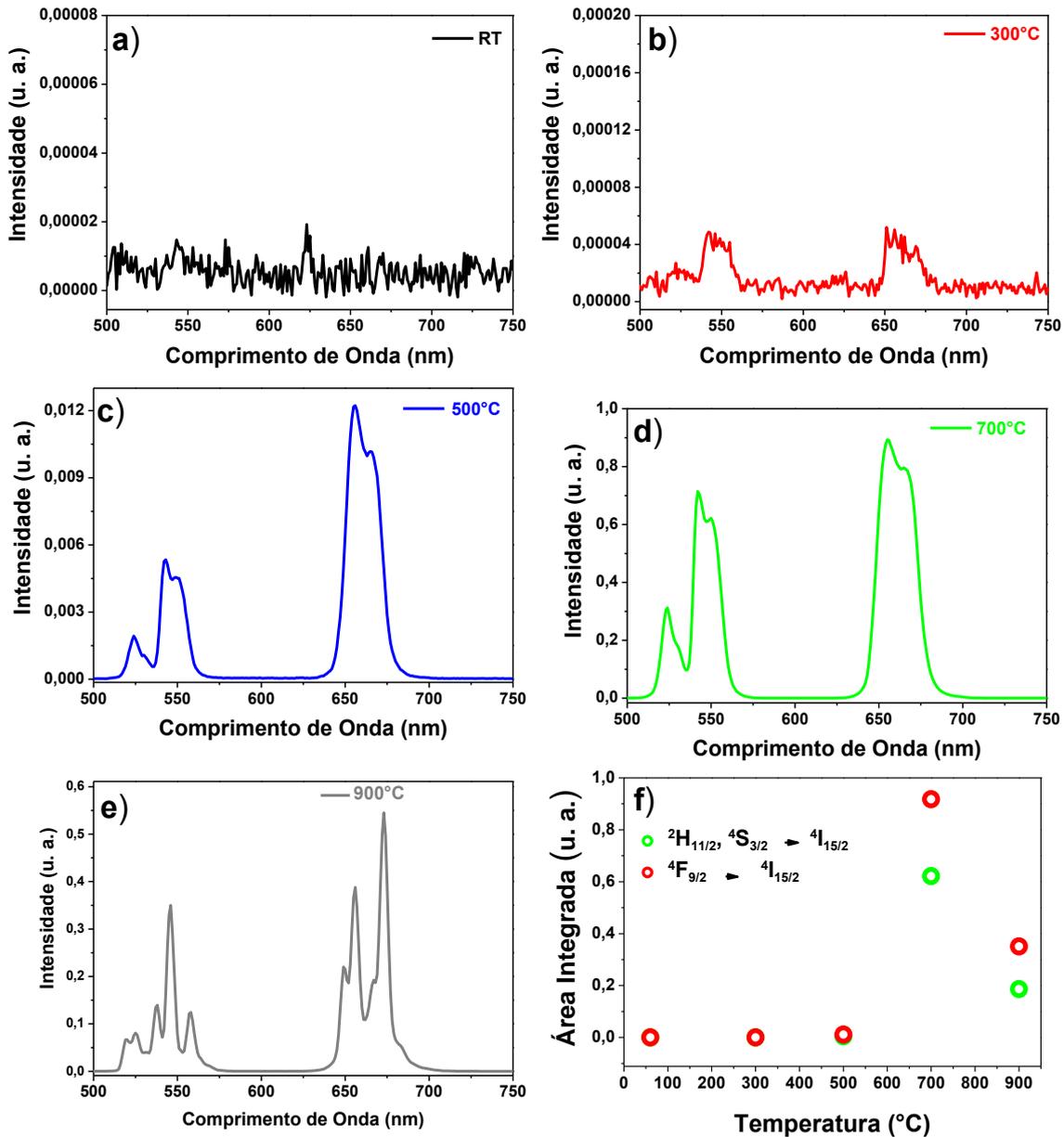
Fig. 47: Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , mostrando os possíveis mecanismos de transferência de energia.



Fonte: Autor (2019)

Na Fig. 48-a-e estão apresentados os espectros de emissão das NPs de $\text{SrF}_2:\text{Er}/\text{Yb}$ em RT e com TT em 300, 500, 700 e 900°C. Novamente, tem-se que o aumento da temperatura de TT induz uma forte influência na luminescência das NPs. Em RT, devido ao uso de uma potência relativamente baixa ($P_{\text{exc}}=840\text{mW}$), as NPs não apresentaram emissão (Fig. 48-a). Com o TT em 300°C a luminescência, apesar de fraca, já se torna visível (Fig. 48-b). Para as NPs sob TT em 500°C o espectro de emissão possui todas as bandas referentes ao íon de Er^{3+} na região investigada. Analogamente ao observado com a matriz de CaF_2 , na matriz de SrF_2 a emissão no vermelho é mais intensa que a no verde (Fig. 48-c). Como o SrF_2 pertence a mesma classe de cristais de alcalinos terrosos a base de flúor que o CaF_2 (que incluem CaF_2 , SrF_2 e BaF_2), o seu potencial eletrostático também provoca flutuações da densidade iônica de Er^{3+} , a formação de clusters do mesmo e, conseqüentemente, o mesmo efeito nas suas emissões. Com TT em 700°C todas as emissões sofrem um aumento absurdo (Fig. 48-d). Uma dimensão desse aumento pode ser observada na Fig. 48-f, onde a emissão da banda do vermelho tem um aumento de cerca de 100 vezes em relação à mesma banda das NPs com TT em 500°C. Outra observação importante aqui, é a redução da razão entre as emissões no vermelho e no verde observada com aumento do TT nas NPs de 500 °C para 700 °C que ocorre, principalmente, devido a dispersão dos clusters formados com o crescimento das NPs em 700 °C. Para as NPs com TT em 900°C a emissão sofre uma redução e ocorre uma modificação da forma espectral das bandas de emissão (Fig. 48-d), assim como na matriz de CaF_2 , ambos os efeitos estão relacionados a mudança da fase cristalina de SrF_2 para a fase amorfa de SrFCl .

Fig. 48: Espectros de emissão das NPs de SrF₂:Er/Yb em a) RT, tratadas termicamente em b) 300 °C, c) 500 °C, d) 700 °C e e) 900 °C e f) comparação da área integrada das intensidades emitidas pelas bandas no verde e no vermelho em cada temperatura de tratamento térmico.

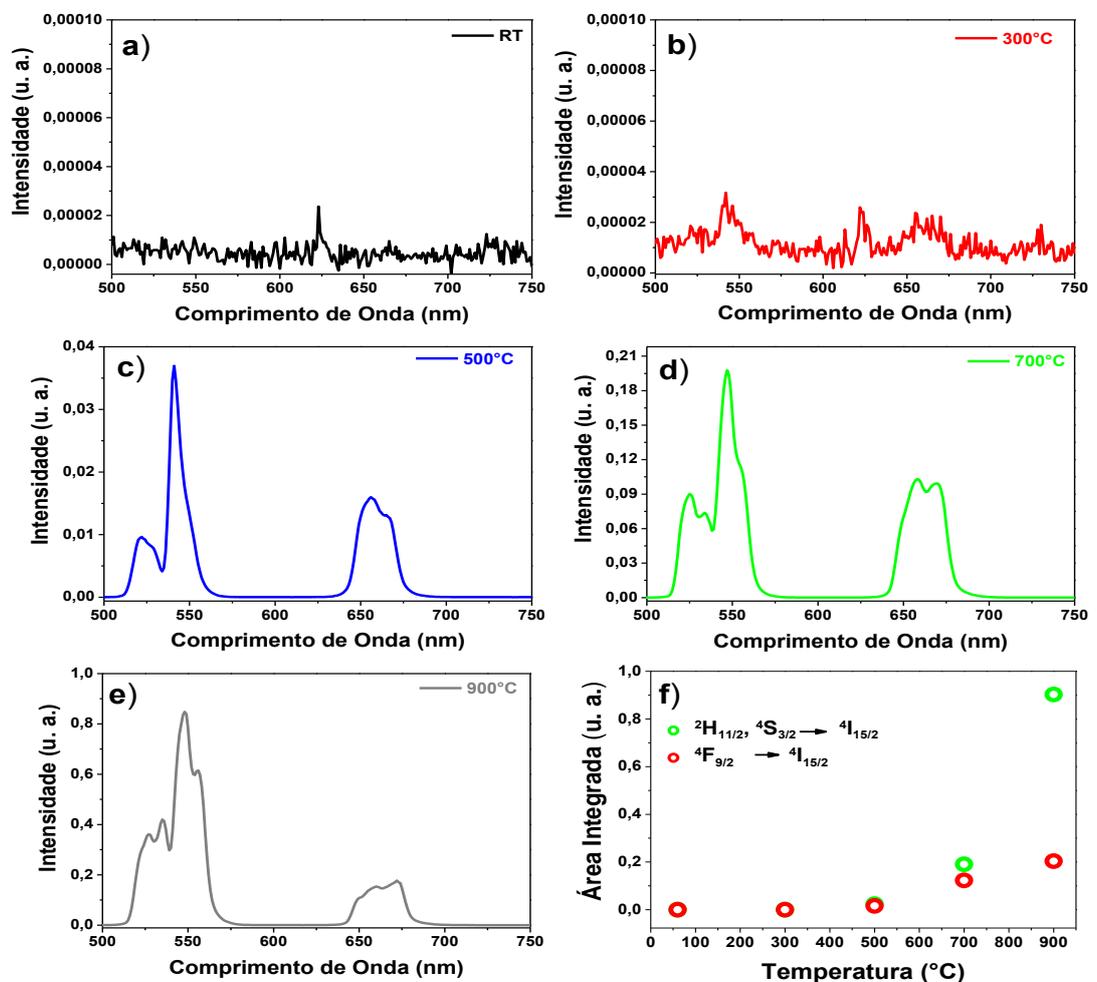


Fonte: Autor (2019)

Os resultados de luminescência para as NPs de LaF₃:Er/Yb em RT e com TT em 300, 500, 700 e 900 °C estão mostrados na Fig. 49: a-e. No caso das NPs em RT nenhuma emissão é observada (Fig. 49-a). Quando o TT é realizado em 300 °C a cristalinidade das NPs aumenta e surge uma fraca emissão (Fig. 49-b). Com TT em 500 °C o espectro de emissão das NPs apresenta todas as emissões referentes ao íon de Er³⁺ e a intensidade dessas emissões aumenta consideravelmente, comparada a das NPs com TT em 300 °C (Fig. 49-c). Como foi observado nas análises de DRX, na temperatura de 700 °C o TT induz o início do surgimento de uma nova

fase cristalina devido à contaminação por O_2 presente da atmosfera do TT e como resultado, a forma da banda espectral é alterada e a intensidade da luminescência sofre um aumento (Fig.49-d). Na temperatura de TT de $900^\circ C$ a fase cristalina muda completamente de LaF_3 para $LaOF$ e a alteração na forma da banda torna-se ainda mais evidente e a intensidade da luminescência é ainda maior (Fig. 49-e). O aumento na intensidade luminescente está relacionado principalmente com aumento do tamanho dos cristais com o TT. Portanto, no caso da matriz de LaF_3 a temperatura mais indicada para realizar o TT, sem que a estrutura seja alterada, é $500^\circ C$, pois embora as emissões sejam mais fracas em relação às apresentadas nas NPs com TT em 700 e $900^\circ C$ (Fig. 49-f), a fase cristalina de LaF_3 é conservada.

Fig. 49: Espectros de emissão das NPs de $LaF_3:Er/Yb$ em a) RT, tratadas termicamente em b) $300^\circ C$, c) $500^\circ C$, d) $700^\circ C$ e e) $900^\circ C$ e f) comparação da área integrada das intensidades emitidas pelas bandas no verde e no vermelho em cada temperatura de tratamento térmico.

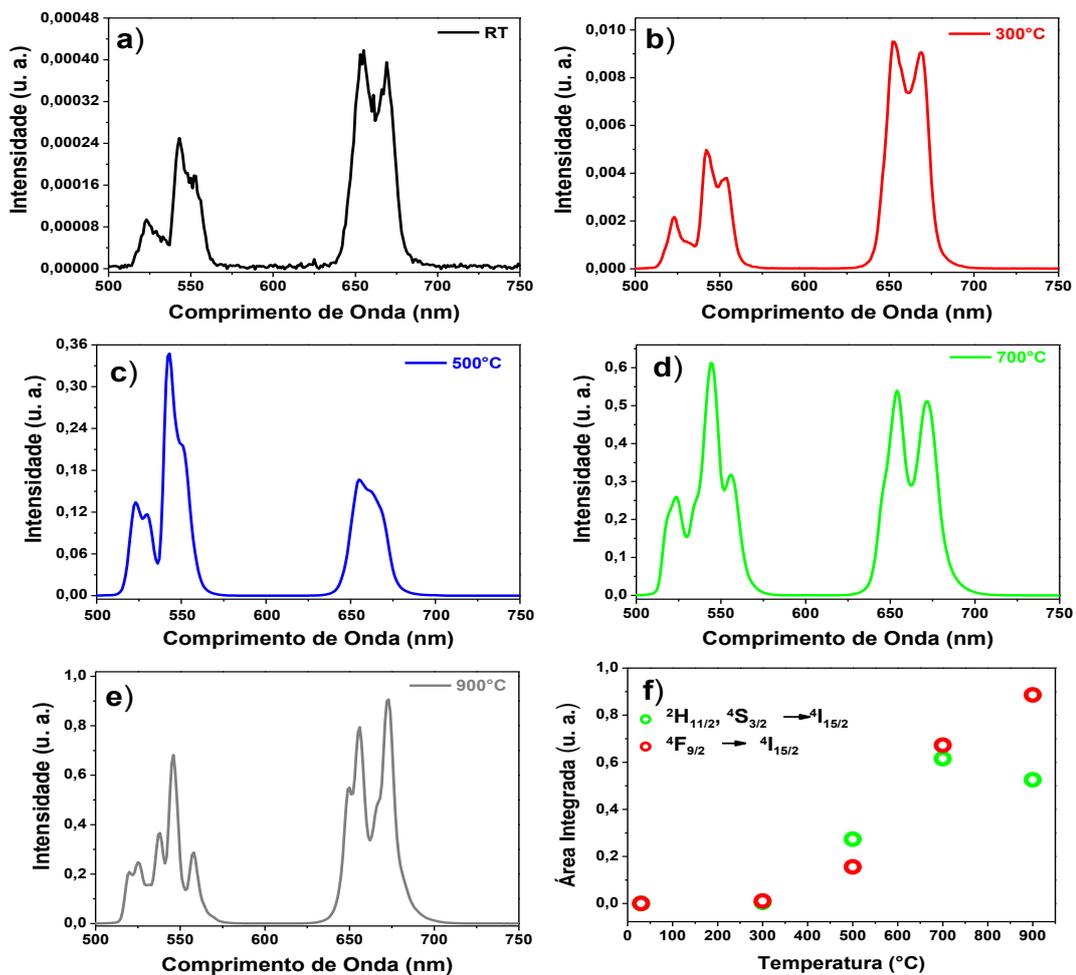


Fonte: Autor (2019)

Para as NPs de $NaYF_4:Er/Yb$ em RT e com TT em 300 , 500 , 700 e $900^\circ C$ os resultados de luminescência estão mostrados na Fig. 50-a-e. Em RT as NPs de $NaYF_4:Er/Yb$, com fase cristalina cúbica, já apresentaram uma emissão com todas as bandas referentes ao íon de Er^{3+}

bem definidas (Fig. 50-a). Quando o TT é realizado em 300°C a emissão das NPs aumenta em relação às em RT (Fig. 50-b) e, para o TT em 500°C a intensidade de todas as bandas observadas continua a aumentar (Fig. 50-c). Com o TT em 700°C a intensidade da luminescência aumenta, mas a forma de ambas as bandas de emissão muda indicando o início do surgimento de uma nova fase cristalina [74] (Fig. 50-d). Para o TT em 900°C a luminescência da banda vermelha aumenta e a da verde diminui em relação as das NPs com TT em 700°C (Fig. 50-e). O comportamento das emissões em cada temperatura de TT pode ser observado na Fig. 50-f.

Fig. 50: Espectros de emissão das NPs de NaYF₄:Er/Yb em a) RT, tratadas termicamente em b) 300 °C, c) 500 °C, d) 700 °C e e) 900 °C e f) comparação da área integrada das intensidades emitidas pelas bandas no verde e no vermelho em cada temperatura de tratamento térmico.

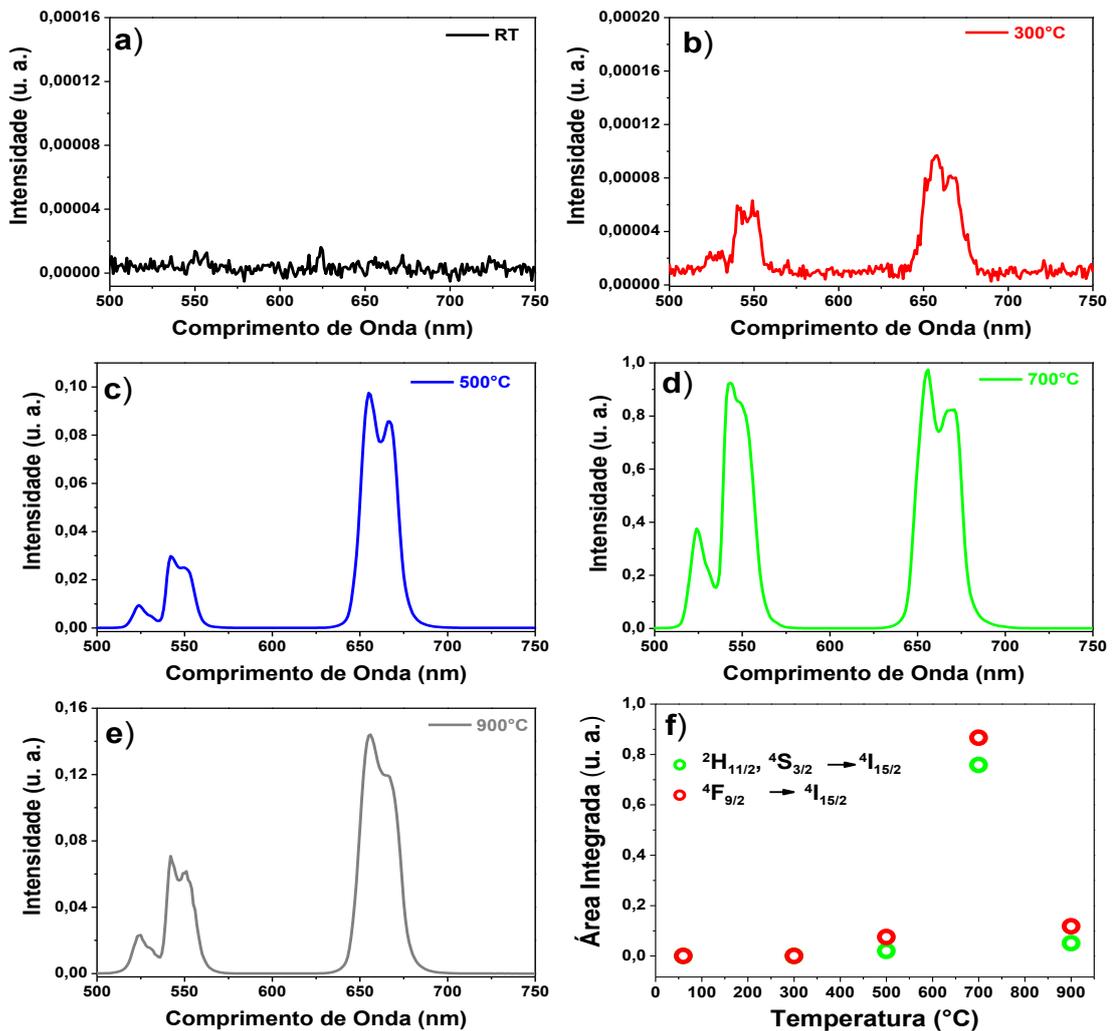


Fonte: Autor (2019)

A Fig. 51-a-e mostra os espectros de emissão das NPs de SrYF₅:Er/Yb em RT e com TT em 300, 500, 700 e 900°C. Assim como em todas as matrizes anteriores o aumento da temperatura de TT provoca uma forte influência nas emissões das NPs. Em RT as NPs ainda não apresentaram emissão (Fig. 51-a). Para o TT em 300°C as NPs mostram uma fraca emissão (Fig. 51-b), em 500°C o espectro de emissão possui todas as bandas referentes ao íon de Er³⁺

bem definidas (Fig. 51-c), com o TT em 700°C as emissões das NPs sofrem um aumento absurdo (Fig. 51-d), sendo ambas as bandas de emissão quase 100 vezes maior que as das NPs com TT em 500°C (Fig. 51-f) e para as NPs com TT em 900°C a emissão sofre uma redução bastante significativa e uma modificação da forma espectral dessas bandas é observada (Fig. 51-e).

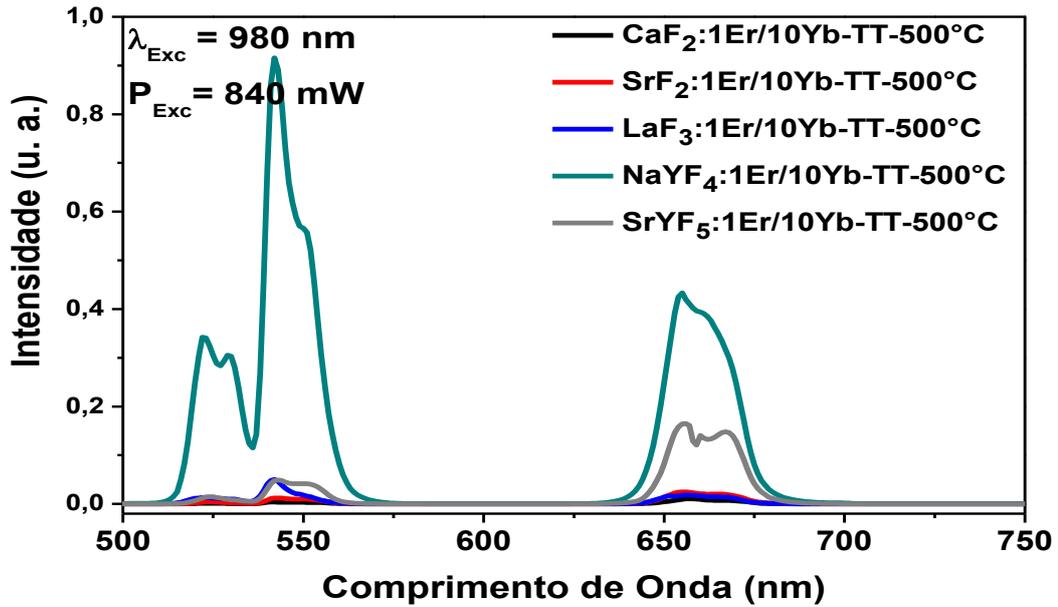
Fig. 51: Espectros de emissão das NPs de SrYF₅:Er/Yb em a) RT, tratadas termicamente em b) 300 °C, c) 500 °C, d) 700 °C e e) 900 °C e f) comparação da área integrada das intensidades emitidas pelas bandas no verde e no vermelho em cada temperatura de tratamento térmico.



Fonte: Autor (2019)

Na Fig. 52 realizamos uma comparação entre os espectros de emissão das NPs de CaF₂, SrF₂, LaF₃, NaYF₄ e SrYF₅ co-dopadas com 1%Er³⁺ e 10%Yb³⁺ e com TT em 500°C. A partir da figura pode-se afirmar que as NPs obtidas com a matriz de NaYF₄ apresentam a maior intensidade de emissão.

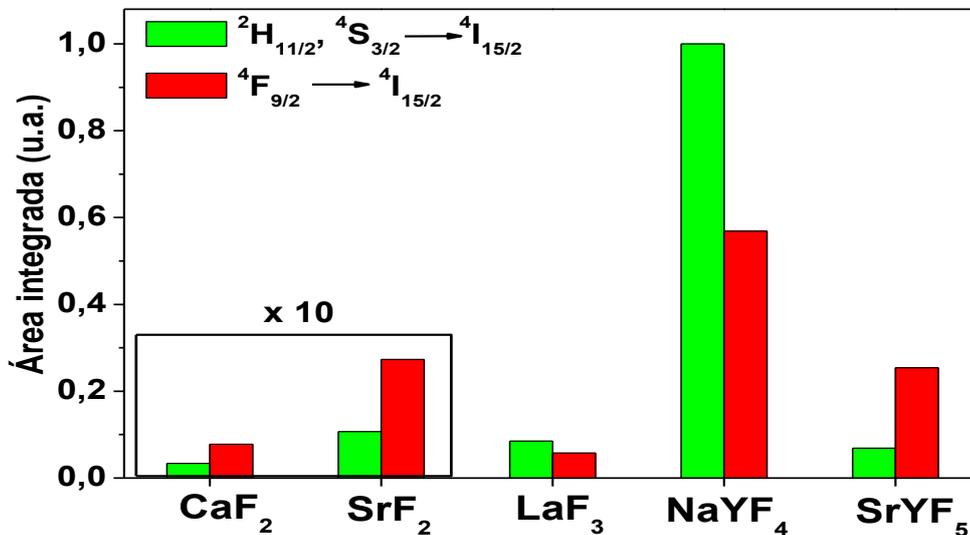
Fig. 52: Espectros de emissão das NPs de CaF_2 , SrF_2 , LaF_3 , NaYF_4 e SrYF_5 co-dopadas com 1% Er^{3+} e 10% Yb^{3+} com TT em 500°C.



Fonte: Autor (2019)

O efeito da matriz hospedeira sobre a relação das bandas de emissão verde/vermelho, pode ser observado na Fig. 53, onde realizou-se integração da área baixo das curvas. Como pode-se observar cada matriz apresenta uma relação distinta com os íons dopantes e isso, como foi discutido em cada caso, é refletido diretamente na relação entre as bandas de emissão no verde e no vermelho. Para as matrizes de CaF_2 , SrF_2 e SrYF_5 a emissão predominante é a vermelha, enquanto que as matrizes de LaF_3 e NaYF_4 é a verde.

Fig. 53: Área integrada das bandas de emissão observadas no verde e no vermelho das NPs de CaF_2 , SrF_2 , LaF_3 , NaYF_4 e SrYF_5 co-dopadas com 1% Er^{3+} e 10% Yb^{3+} com TT em 500°C



Fonte: Autor (2019)

6.5. Conclusões do Capítulo

Ao longo deste capítulo investigou-se a influência do TT nas fases cristalinas de cada matriz e a respectiva luminescência apresentada por elas. Com isso foi possível observar nas NPs de $\text{CaF}_2\text{:Er/Yb}$ que com o aumento da temperatura de TT, os íons de Flúor (F^-) evaporam provocando uma vacância na superfície das NPs e ocorre uma cloração devido à presença de íons de Cloro (Cl^{+1}) nessa superfície e com isso o material sofre uma mudança de $\alpha\text{-CaF}_2$ cúbica para $\beta\text{-CaFCl}$ tetragonal. Esses efeitos têm influência direta na luminescência que, além da variação na sua intensidade devido à alteração na cristalinidade, sofrem uma mudança na forma da banda de emissão. Como na temperatura de TT de 700°C as NPs de $\text{CaF}_2\text{:Er/Yb}$ ainda se encontram na fase pura de CaF_2 cúbico e apresentam os melhores resultados de luminescência, essa é a temperatura mais indicada para se realizar o TT. Além disso, o TT provocou um aumento no tamanho dos cristalitos formados pelos cristais. Esses mesmos resultados foram observados para as NPs de $\text{SrF}_2\text{:Er/Yb}$, sendo que a mudança observada na fase cristalina foi da $\alpha\text{-SrF}_2$ cúbica para a $\beta\text{-SrFCl}$ tetragonal.

No caso das NPs de $\text{LaF}_3\text{:Er/Yb}$, os dados de DRX mostraram uma alteração na estrutura da fase da matriz de LaF_3 a partir da temperatura de tratamento de 700°C , que está associada a contaminação da matriz por O_2 e o surgimento de um novo composto, identificado como sendo de LaOF . Na temperatura de tratamento térmico de 900°C , as NPs apresentam unicamente a fase LaOF , com um aumento significativo no tamanho do cristalito formado pelos cristais e a luminescência é relativamente muito mais forte. Desse modo, conclui-se que as NPs com TT em 500°C possuem a maior eficiência luminescente sem formação de outro composto.

Para as NPs de $\text{NaYF}_4\text{:Er/Yb}$, uma contaminação com fase $\beta\text{-NaYF}_4$ hexagonal foi observada apenas com TT em 900°C , assim como uma forte mudança na forma espectral das suas emissões. Nesse caso a temperatura mais indicada para se realizar TT é 500°C , tendo em vista que a fase cristalina e a forma das bandas espectrais não foram alteradas.

Para as NPs de $\text{SrYF}_5\text{:Er/Yb}$ o TT em 700°C induz uma forte melhoria na luminescência das NPs e a fase cristalina original (SrYF_5 cúbica), a essa temperatura, permanece pura.

Por fim, a partir da comparação realizada entre as NPs de diferentes matrizes sob TT em 500°C foi possível determinar que a matriz de NaYF_4 apresenta uma luminescência cerca de 8 vezes mais forte em relação às demais e que a relação de intensidade entre as bandas no verde e vermelho é fortemente influenciada pelo hospedeiro em que os íons se encontram.

7. INFLUÊNCIA DE HOSPEDEIROS FLUORETOS NA
NANOTERMOMETRIA LUMINESCENTE NO
INFRAVERMELHO DOS ÍONS DE Tm^{3+} E Yb^{3+}

7.1. Introdução

Uma das principais aplicações de NPs-Ln³⁺ no campo da biomedicina é em nanotermometria luminescente. Como descrito na introdução, para se ter um nanotermômetro luminescente (NTL) eficiente é necessário que o mesmo seja excitado por um comprimento de onda dentro de uma das JBs e que suas emissões estejam localizadas na região do infravermelho próximo da I-JB ou ao longo de toda a extensão da II-JB e da III-JB. Uma demonstração disso, foi realizada por Ximendes e colaboradores ao desenvolverem um NTL baseado em uma NP com estrutura núcleo/casca constituída de um núcleo formado pela matriz de LaF₃ co-dopada com os íons de Er³⁺/Yb³⁺ e uma casca formada pela matriz de LaF₃ co-dopada com os íons de Tm³⁺/Yb³⁺ (LaF₃:Er³⁺/Yb³⁺@ LaF₃:Tm³⁺/Yb³⁺), sintetizada pelo autor desta tese, em que a partir de uma excitação de único feixe em 690 nm no Tm³⁺ foi possível observar uma forte dependência com a temperatura da razão entre as emissões em 1000 nm do Yb³⁺, localizada na II-JB, e em 1530 nm do Er³⁺, localizada na III-JB. O uso de uma estrutura com separação espacial entre Tm³⁺ e Er³⁺ foi proposto a fim de evitar a extinção da luminescência por meio de transferências de energia do Er³⁺ para o Tm³⁺ [66]. A partir dos resultados de Ximendes, verificou-se a possibilidade de desenvolver um NTL operando na I-JB e II-JB com NPs co-dopadas com os íons de Tm³⁺/Yb³⁺, excitadas em 690 nm. Por tanto, fecharemos os resultados desse trabalho de tese com uma aplicação para as NPs luminescentes investigadas, que foi testá-las como NTLs. Para isso utilizamos as matrizes hospedeiras SrF₂, CaF₂, LaF₃, NaYF₄ e SrYF₅ co-dopadas com os íons Tm³⁺/Yb³⁺, em concentração molar na proporção de 1:10, respectivamente. Para efeito de simplicidade as NPs serão referidas, daqui em diante, como SrF₂:Tm/Yb, CaF₂:Tm/Yb, LaF₃:Tm/Yb, NaYF₄:Tm/Yb e SrYF₅:Tm/Yb.

7.2. Síntese

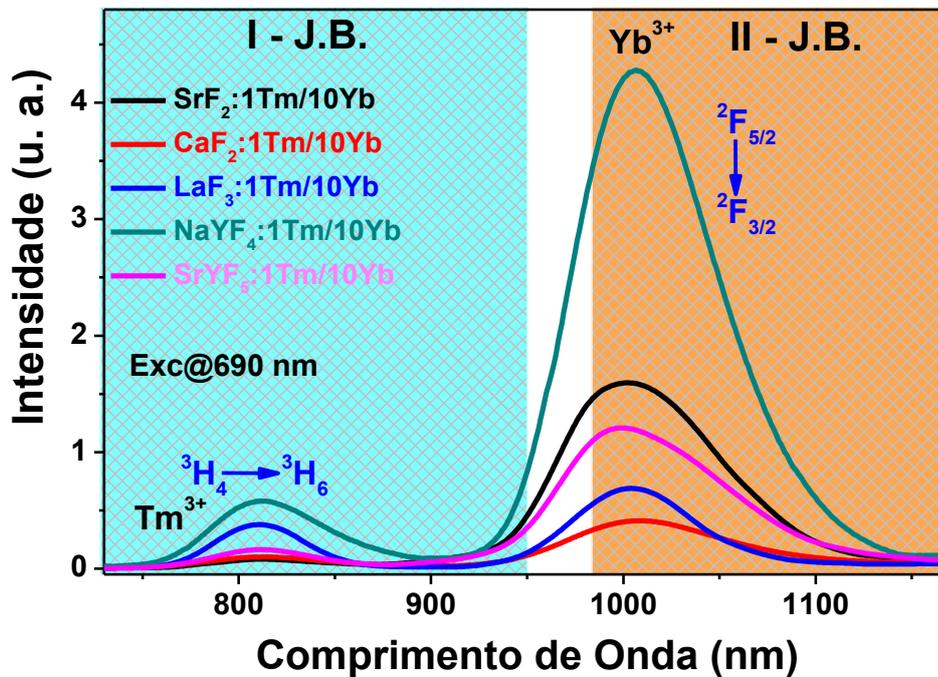
A síntese das NPs-Ln³⁺ foi realizada utilizando o método de co-precipitação, reportado nos capítulos 4 e 5. Aqui cinco tipos de NPs a base de flúor foram sintetizadas para o estudo, incluindo CaF₂, SrF₂, LaF₃, NaYF₄ e SrYF₅ todas co-dopadas com 1 mol% de Tm³⁺ e 10 mol% de Yb³⁺. Para todas as NPs foi utilizado na síntese o solvente EG, com uma temperatura de síntese de 90°C e após preparação das NPs essas foram tratadas termicamente à 500°C durante 3 horas.

7.3. Caracterização espectroscópica

7.3.1. Luminescência

Medidas de luminescência na região do infravermelho próximo, no intervalo de 730 – 1170nm, foram realizadas com as NPs de $\text{SrF}_2\text{:Tm/Yb}$, $\text{CaF}_2\text{:Tm/Yb}$, $\text{LaF}_3\text{:Tm/Yb}$, $\text{NaYF}_4\text{:Tm/Yb}$ e $\text{SrYF}_5\text{:Tm/Yb}$. Para isso as NPs foram excitadas por um laser em $\lambda = 690 \text{ nm}$ com potência de $\sim 580 \text{ mW}$. Os resultados destas medidas podem ser observados na Fig. 54, onde é possível identificar duas bandas de emissão para ambas as NPs. A primeira é referente a transição ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ do íon de Tm^{3+} , com emissão centrada em torno de 810 nm e a segunda referente à transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{3/2}$ do íon de Yb^{3+} , com emissão centrada em torno de 1000 nm. Com relação as janelas biológicas, temos que a emissão do Tm^{3+} está localizada na I-JB, enquanto que a emissão do Yb^{3+} na II-JB. As intensidades de emissão das NPs foram comparadas e a emissão do Yb^{3+} em torno de 1000 nm é mais eficiente que a do Tm^{3+} em torno de 810 nm, para todas as NPs estudadas (Fig. 54). Observando comparativamente a emissão do Yb^{3+} em 1000 nm para cada uma das matrizes, tem-se que as NPs de $\text{NaYF}_4\text{:Tm/Yb}$ apresentam a melhor eficiência luminescente, seguidas pelas NPs de $\text{SrF}_2\text{:Tm/Yb}$, $\text{SrYF}_5\text{:Tm/10Yb}$, $\text{LaF}_3\text{:Tm/Yb}$ e por último, com menor eficiência luminescente, as NPs de $\text{CaF}_2\text{:Tm/Yb}$.

Fig. 54 - Espectros de emissão das NPs de $\text{SrF}_2\text{:Tm/Yb}$, $\text{CaF}_2\text{:Tm/Yb}$, $\text{LaF}_3\text{:Tm/Yb}$, $\text{NaYF}_4\text{:Tm/Yb}$ e $\text{SrYF}_5\text{:Tm/Yb}$ com distinção das janelas biológicas.



Fonte: Autor (2019)

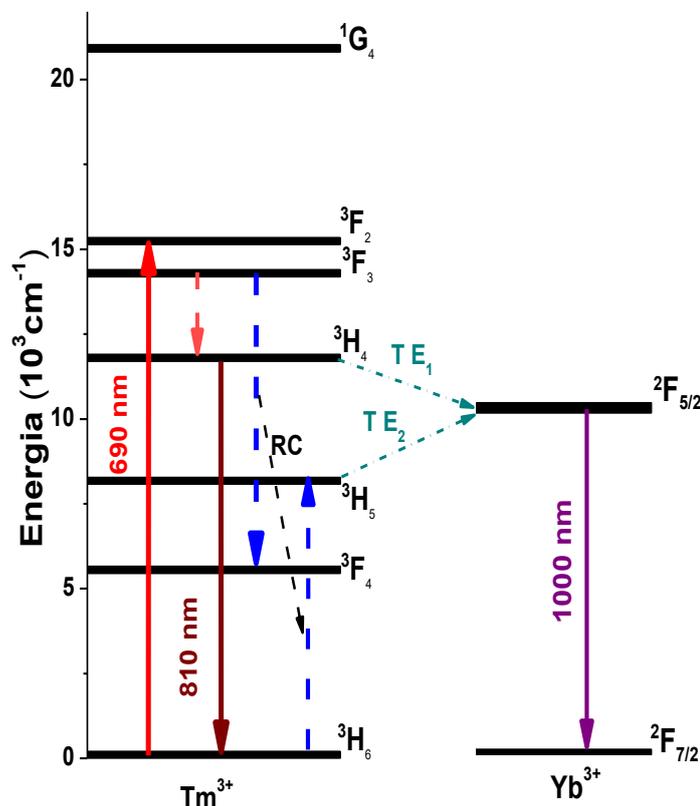
Na Fig. 55 estão apresentados os diagramas de níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+} , assim como a esquematização do processo de emissão desses íons quando são excitados por uma fonte laser em 690 nm. Para isso, o íon de Tm^{3+} que funciona como sensibilizador, absorve a radiação de 690 nm, saindo do seu estado fundamental ${}^3\text{H}_6$ para os estados excitados ${}^3\text{F}_{2,3}$. A

partir desses níveis o íon de Tm^{3+} pode sofrer uma relaxação por multifônon para o nível $^3\text{H}_4$, tornando possível dois processos:

- i- O íon de Tm^{3+} decai radiativamente para o estado fundamental ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), gerando a emissão em 810nm;
- ii- Por meio de uma transferência de energia assistida por fônons (TE_1) do Tm^{3+} para o Yb^{3+} , este último é levado do seu estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ para o excitado $^2\text{F}_{5/2}$, resultando em um decaimento radiativo de volta para o estado fundamental ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) responsável pela emissão em 1000 nm.

A partir do nível $^3\text{F}_3$ o íon de Tm^{3+} também pode sofrer uma relaxação cruzada (RC) que o levaria ao nível $^3\text{H}_5$ de onde sofreria uma transferência de energia assistida por fônons (TE_2) do Tm^{3+} para o Yb^{3+} , resultando na emissão em 1000 nm.

Fig. 55 - Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+} , mostrando os possíveis mecanismos de transferência de energia para geração das emissões por CDE.



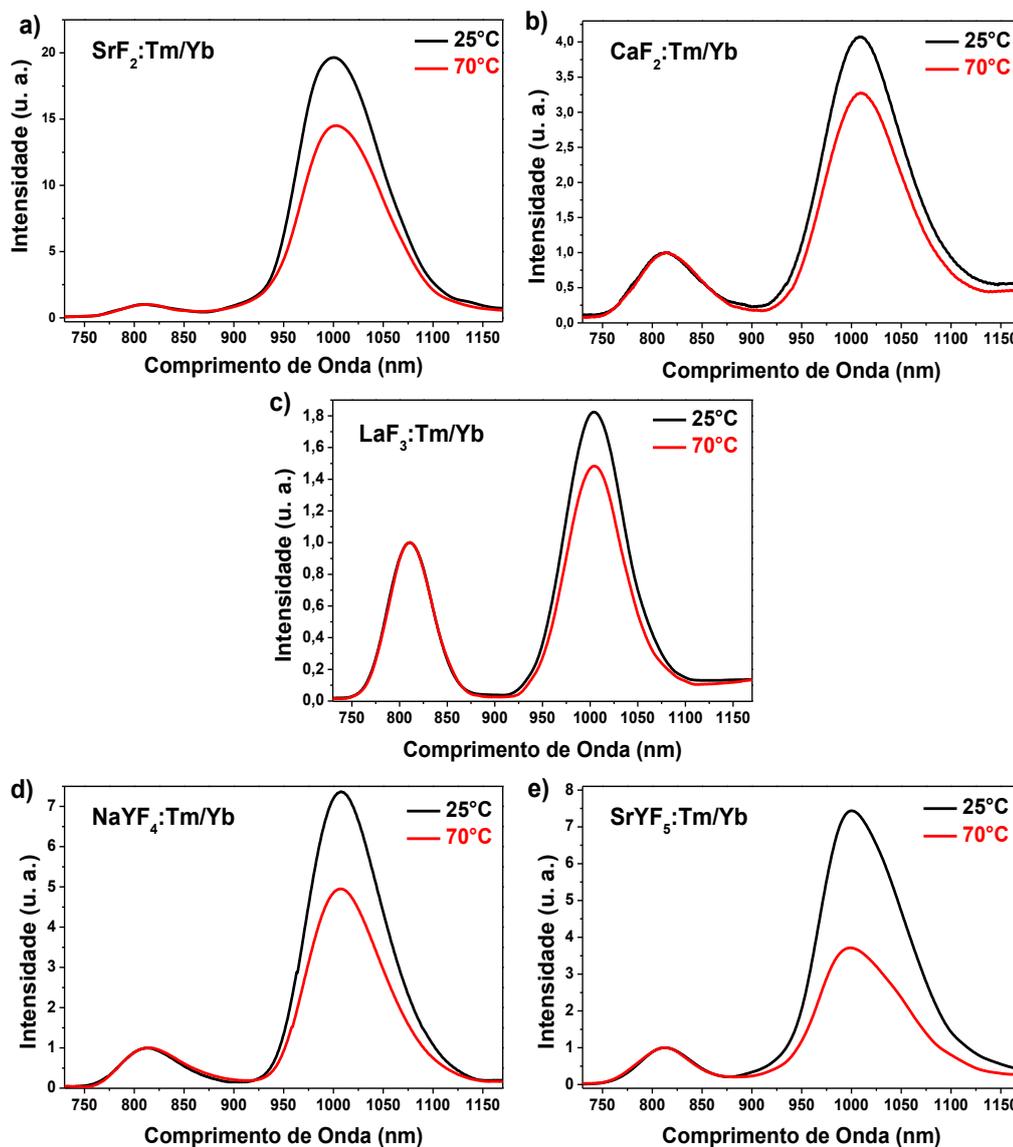
Fonte: Autor (2019)

7.4. Termometria por Razão de Intensidade de Fluorescência - RIF

Para verificar a eficiência das NPs como NTLs dentro da I-JB e II-JB, foram realizadas medidas de luminescência em função da temperatura dentro da faixa de temperatura fisiológica (25-70°C) com as NPs de $\text{SrF}_2:\text{Tm}/\text{Yb}$, $\text{CaF}_2:\text{Tm}/\text{Yb}$, $\text{LaF}_3:\text{Tm}/\text{Yb}$, $\text{NaYF}_4:\text{Tm}/\text{Yb}$ e

SrYF₅:Tm/Yb sob excitação laser em 690 nm, potência de excitação de 580 mW e no intervalo espectral de 730 - 1170nm. A Fig. 56- a-e mostra a modificação nos espectros de luminescência normalizados em 810 nm das NPs de SrF₂:Tm/Yb (Fig: 7.3-a), CaF₂:Tm/Yb (Fig: 7.3-b), LaF₃:Tm/Yb (Fig: 7.3-c), NaYF₄:Tm/Yb (Fig: 7.3-d) e SrYF₅:Tm/Yb (Fig: 7.3-e) devido a variação da temperatura de 25 até 70°C.

Fig. 56 - Espectros de emissão normalizados da NPs de a) SrF₂:Tm/Yb, b) CaF₂:Tm/Yb, c) LaF₃:Tm/Yb, d) NaYF₄:Tm/Yb e e) SrYF₅:Tm/Yb nas temperatura de 25 e 70 °C.

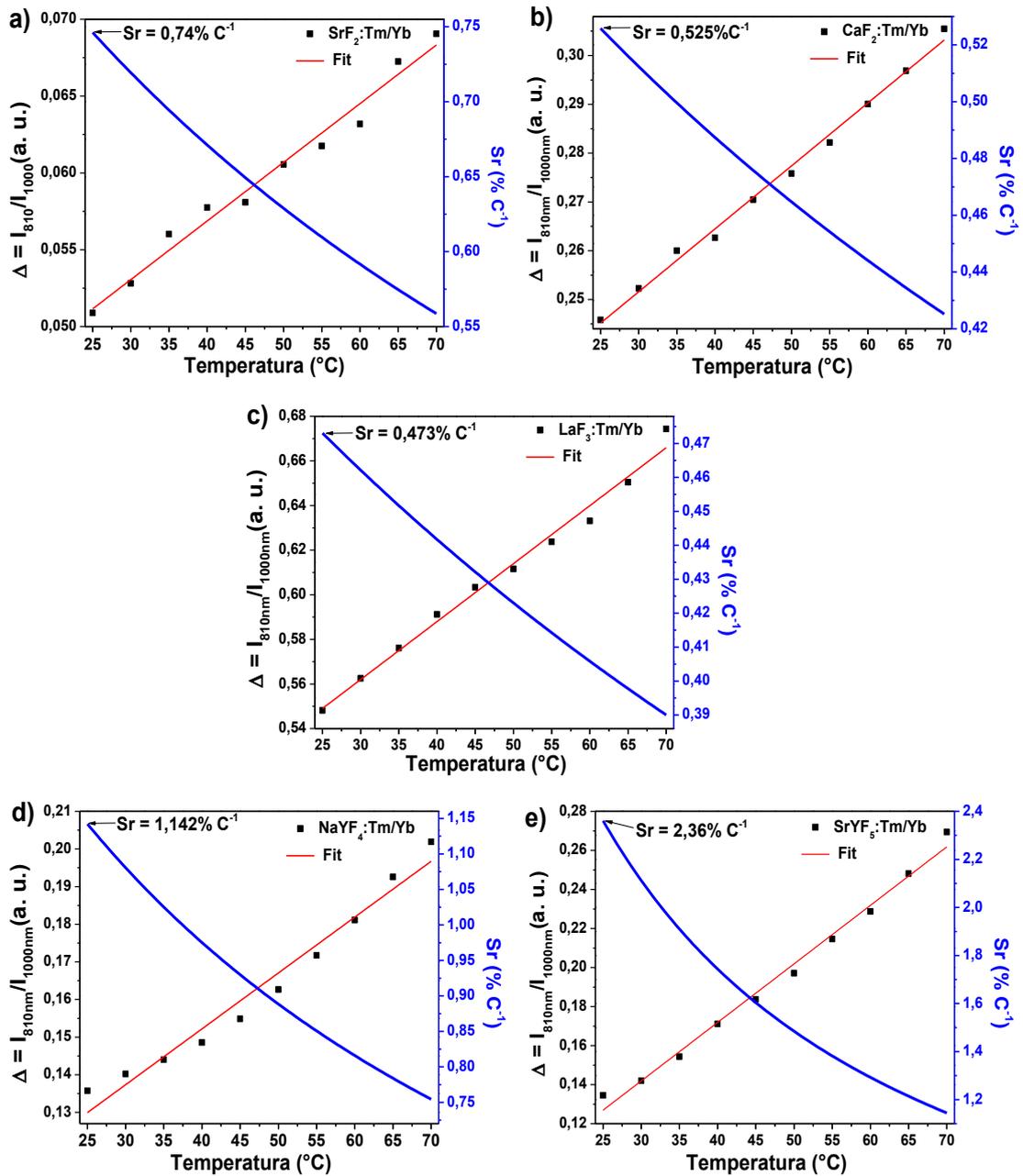


Fonte: Autor (2019)

Como observado no mecanismo de excitação do sistema Tm³⁺/Yb³⁺ descrito na seção anterior, as duas prováveis transferências de energia do Tm³⁺ para o Yb³⁺ (TE₁ e TE₂) sofrem interferência da energia de fônon da rede cristalina da matriz. Portanto, é de se esperar que a forma das bandas de emissão, quando normalizadas, sejam dependentes da temperatura e neste caso particular a probabilidade de TE do Tm³⁺ para o Yb³⁺ diminui com aumento da temperatura

e a razão de intensidade das emissões dos íons de Tm^{3+} e de Yb^{3+} aumenta linearmente com a temperatura para todas as matrizes estudadas, como pode ser observado na Fig.57-a-e, a partir de análises pela razão das intensidades emitidas em 810 nm pelo íon de Tm^{3+} ($I_{810 \text{ nm}}$) e em 1000 nm pelo íon de Yb^{3+} ($I_{1000 \text{ nm}}$). A partir dessa relação linear e da Equação 1.5 ($S_r = \frac{1}{\Delta} \frac{d\Delta}{dT}$, onde Δ é a razão das intensidades $I_{810 \text{ nm}}$ e $I_{1000 \text{ nm}}$) foi determinada a sensibilidade térmica relativa em função da temperatura para cada matriz investigada e o resultado também está apresentado na Fig. 57-a-e. Como podemos observar, a matriz com maior sensibilidade térmica relativa em temperatura ambiente foi a de SrYF_5 , com $S_r = 2,36\% \text{C}^{-1}$ (Fig. 57-e), seguida da matriz de NaYF_4 com $S_r = 1,14\% \text{C}^{-1}$ (Fig. 57-d), SrF_2 com $S_r = 0,74\% \text{C}^{-1}$ (Fig. 57-a), CaF_2 com $S_r = 0,52\% \text{C}^{-1}$ (Fig. 57-b) e a de LaF_3 com a menor sensibilidade térmica relativa em temperatura ambiente $S_r = 0,47\% \text{C}^{-1}$.

Fig. 57 - Variação da razão entre as intensidades $I_{810\text{ nm}}$ e $I_{1000\text{ nm}}$ e da sensibilidade térmica relativa com a temperatura no intervalo de 25 e 70 °C para as NPs de a) $\text{SrF}_2:\text{Tm}/\text{Yb}$, b) $\text{CaF}_2:\text{Tm}/\text{Yb}$, c) $\text{LaF}_3:\text{Tm}/\text{Yb}$, d) $\text{NaYF}_4:\text{Tm}/\text{Yb}$ e e) $\text{SrYF}_5:\text{Tm}/\text{Yb}$.

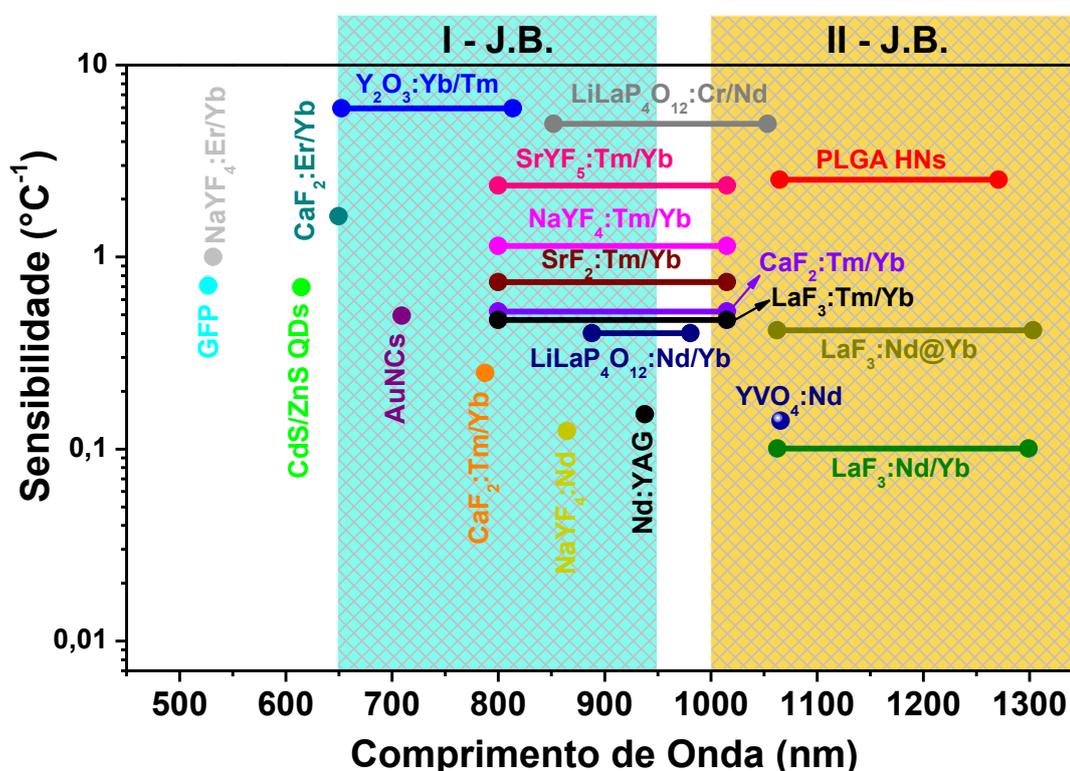


Fonte: Autor (2019)

Na Fig. 58, temos a sensibilidade térmica relativa de diferentes NTLs reportados na literaturas que trabalham dentro da mesma faixa espectral que os NTLs desenvolvidos ao longo desta tese. Vale salientar aqui a importância dos NTLs operando dentro das JBs, pois apresentam menos, ou quase desprezíveis, interações com o sistema sob análise (biológico). Ademais, os NTLs desenvolvidos nesta tese utilizam duas bandas de emissão, o que reduz o

erro nas medidas e apresentam alta sensibilidade térmica relativa, no caso das NPs de $\text{SrYF}_5:\text{Tm/Yb}$.

Fig. 58 - Sensibilidade térmica relativa de diferentes NTLs e suas faixas de operação espectral. Para os nanotermômetros ratiométricos, como os desenvolvidos aqui nesta tese, os comprimentos de onda a partir dos quais a temperatura é calculada são representados como pontos sólidos conectados por linhas. Em todos os casos, a sensibilidade térmica representada corresponde ao maior valor alcançável em cada sistema.



Fonte: Autor (2019)

7.5. Conclusões do Capítulo

Nesse capítulo desenvolvemos NPs de $\text{SrF}_2:\text{Tm/Yb}$, $\text{CaF}_2:\text{Tm/Yb}$, $\text{LaF}_3:\text{Tm/Yb}$, $\text{NaYF}_4:\text{Tm/Yb}$ e $\text{SrYF}_5:\text{Tm/Yb}$ e investigamos seu uso como NTLs operando na I-JB e II-JB sob excitação laser em 690 nm, potência de excitação de 580 mW e no intervalo espectral de 730 -1170nm. Para isso, foram realizadas medidas de luminescência com a temperatura no intervalo de 25 a 70 $^{\circ}\text{C}$ e por meio da técnica RIL, com as emissões $I_{810\text{nm}}$, referente a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ do íon de Tm^{3+} e $I_{1000\text{nm}}$, referente a transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{3/2}$ do íon de Yb^{3+} , as sensibilidades térmicas relativas das NPs foram calculadas e a matriz com maior sensibilidade térmica relativa em temperatura ambiente foi a de SrYF_5 , com $S_r = 2,36\% ^{\circ}\text{C}^{-1}$ e com menor foi a de LaF_3 com $S_r = 0,47\% ^{\circ}\text{C}^{-1}$. De uma forma geral, todas as matrizes estudadas se demonstraram excelentes candidatos à nanotermometria luminescente.

8. CONCLUSÕES FINAIS E PESPECTIVAS

Ao longo desta tese foram realizadas sínteses e caracterizações estruturais e luminescente de vários tipos de NPs-Ln³⁺ a base de flúor. Essas medidas possibilitaram obter importantes informações com intuito de indicação dos melhores sistemas e quais as condições de suas sínteses para as suas possíveis aplicações.

Primeiramente, no Cap. 4 foi realizada uma otimização do processo de síntese das NPs, por meio de uma análise da influência do solvente de reação e da temperatura de síntese (TS) sobre as propriedades cristalinas e luminescentes das NPs. Para isso, foram utilizados os solventes Etileno Glicol (EG), Água Milli-Q, Octadeceno (ODE) e duas misturas de solventes, Água com EG, na proporção de 1:1 e Octadeceno com Ácido Oleico (AO) na proporção 4:1 e as TS de 75, 90, 110 e 130°C. Foi observado que o solvente EG e a TS de 90 °C levam a uma melhor cristalinidade e luminescência das NPs.

No Cap. 5 esses parâmetros otimizados foram utilizados na síntese de NPs de CaF₂, SrF₂, NaYF₄ e SrYF₅ co-dopadas com 1mol% de Er³⁺ e 10mol% de Yb³⁺, de modo a se propor uma rota de síntese de co-precipitação mais rápida, fácil e sustentável, pois não houve liberação de gases poluentes no processo e por meio das caracterizações realizadas foi observado que todas as matrizes apresentaram alta cristalinidade com estrutura cristalina cúbica, dimensões dentro da escala nanométrica, baixa energia fônon efetiva, emissão luminescente sem a necessidade de tratamentos térmicos e os resultados comparativos das intensidades das emissões demonstram que as NPs mais eficientes são as formadas pela matriz NaYF₄, que demonstraram uma eficiência luminescente cerca de 14 vezes maior do que as NPs de CaF₂, SrF₂, que possuem aproximadamente o mesmo tamanhos de cristalitos de ~20 nm, e de SrYF₅ com cristais de dimensões bem menores ~ 9 nm.

O tratamento térmico (TT) é uma técnica que possibilita a melhoria das propriedades estruturais e luminescentes de NPs através do aumento da cristalinidade destas. Dessa forma, no Cap. 6, investigou-se a influência do TT sobre as fases cristalinas das matrizes nas NPs de CaF₂:Er/Yb, SrF₂:Er/Yb, LaF₃:Er/Yb, NaYF₄:Er/Yb e SrYF₅:Er/Yb, assim como sobre a respectiva luminescência apresentada por elas. Para a matriz de CaF₂:Er/Yb, constatou-se que a temperatura de TT de 700°C é a mais indicada, tendo em vista as melhorias observadas sem que a fase cristalina fosse afetada. Para TT em temperaturas superiores observou-se que os íons de Flúor (F⁻) evaporam provocando uma vacância na superfície das NPs e uma cloração devido à presença de íons de Cloro (Cl⁺) na superfície das NPs, que induz uma mudança na fase cristalina de α-CaF₂ cúbica para β-CaFCl tetragonal, produzindo alterações diretas na estrutura

e na luminescência das NPs. O mesmo comportamento foi registrado para as NPs de $\text{SrF}_2:\text{Er}/\text{Yb}$, sendo que a mudança observada na fase cristalina foi $\alpha\text{-SrF}_2$ cúbica para $\beta\text{-SrF}_2$ tetragonal. No caso das NPs de $\text{LaF}_3:\text{Er}/\text{Yb}$, os dados de DRX mostraram alteração na estrutura da fase a partir da realização de TT em 700°C , que está associada a contaminação por O_2 e o surgimento de uma nova fase, identificada como sendo de LaOF , de maneira que na temperatura de tratamento de 900°C , temos unicamente a presença desta fase, assim como aumento no tamanho do cristalito formado pelos cristais e também da luminescência. Desse modo, as NPs com TT em 500°C possuem a maior eficiência luminescente sem sofrer alteração na sua estrutura cristalina. Para as NPs de $\text{NaYF}_4:\text{Er}/\text{Yb}$ uma contaminação com fase $\beta\text{-NaYF}_4$ hexagonal foi observada apenas para TT em 900°C , assim como uma forte mudança na forma espectral das suas emissões. Nesse caso, a temperatura mais indicada para se realizar um TT é 500°C , tendo em vista que a fase cristalina e a forma das bandas espectrais não foram alteradas. Para as NPs de $\text{SrYF}_5:\text{Er}/\text{Yb}$ o TT em 700°C induz uma forte melhoria na luminescência das NPs mantendo a fase cristalina original (SrYF_5 cúbica), a essa temperatura, permanece pura. Por fim, a partir da comparação realizada entre as NPs de diferentes matrizes sob TT em 500°C , foi possível determinar que a matriz de NaYF_4 apresenta uma luminescência cerca de 8 vezes mais eficiente em relação às demais e que a relação de intensidade entre as bandas de emissão no verde e no vermelho é fortemente influenciada pelo hospedeiro em que os íons se encontram.

A aplicação proposta foi investigar o potencial das NPs de $\text{SrF}_2:\text{Tm}/\text{Yb}$, $\text{CaF}_2:\text{Tm}/\text{Yb}$, $\text{LaF}_3:\text{Tm}/\text{Yb}$, $\text{NaYF}_4:\text{Tm}/\text{Yb}$ e $\text{SrYF}_5:\text{Tm}/\text{Yb}$ como nanotermômetros luminescentes operando na I-JB e II-JB. Para isso, foram realizadas medidas de luminescência que indicaram a presença de duas bandas de emissão, a primeira em 810 nm , referente à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ do íon de Tm^{3+} , e a segunda em 1000 nm , referente à transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{3/2}$ do íon de Yb^{3+} . A partir desses resultados, foram realizadas medidas de luminescência com a temperatura no intervalo de 25 a 70°C e utilizando a razão entre as intensidades de 810 nm e 1000 nm , a sensibilidade térmica relativa de cada matriz foi calculada e a matriz com maior sensibilidade térmica relativa em temperatura ambiente foi a de SrYF_5 , com $S_r = 2,36\%^\circ\text{C}^{-1}$, enquanto que a menor foi a de LaF_3 com $S_r = 0,47\%^\circ\text{C}^{-1}$. De uma forma geral, todas as matrizes estudadas se demonstraram excelentes candidatos como NTLs.

. Portanto, esse último sendo um potencial candidato para várias aplicações como nanotermômetro fluorescente.

Além dos trabalhos aqui inclusos, alguns estudos vêm sendo realizados, como:

- Com base nos resultados observados no Cap. 5, a matriz de NaYF₄ apresenta uma intensidade luminescente superior, quando comparada com as demais NPs preparadas através do método de co-precipitação, tornando esta matriz uma forte candidata no desenvolvimento de NPs para estudo de sistemas biológicos. Nessa perspectiva, o desenvolvimento e otimização de NPs com estruturas core-shell (NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺@NaYF₄:Tm³⁺/Yb³⁺) para imageamento e termometria luminescente na terceira janela biológica (III-JB) vem sendo realizado;
- Devido à alta biocompatibilidade da matriz de CaF₂, essa matriz possui um potencial aplicação no desenvolvimento ou recobrimento de NPs voltadas ao estudo de sistemas biológicos;
- Devido à distribuição de tamanho uniforme e similar, e a emissão com predominância no vermelho das NPs de CaF₂ co-dopadas com Er³⁺/Yb³⁺, em comparação às NPs de LaF₃, estas podem ser utilizadas no desenvolvimento de sistemas emissores de luz sintonizável dentro da região do visível por meio de estruturas core-shell;
- Com a identificação das matrizes que apresentam propriedades estruturais e óticas mais eficientes, estudos podem ser realizados para desenvolver NTLs mais com maior eficiência na detecção da temperatura;
- Para melhorar a eficiência das NPs, quando inseridas em meios biológicos, estudos de modificação de superfície podem ser realizados;

9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Rocha, U., et al., *Nd³⁺ doped LaF₃ nanoparticles as self-monitored photo-thermal agents*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(5): p. 053703.
2. Hemmer, E., et al., *Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm*. Nanoscale Horizons, 2016. **1**(3): p. 168-184.
3. Wang, F., et al., *Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy*. Analyst, 2010. **135**(8): p. 1839-1854.
4. Wang, C., L. Cheng, and Z. Liu, *Drug delivery with upconversion nanoparticles for multi-functional targeted cancer cell imaging and therapy*. Biomaterials, 2011. **32**(4): p. 1110-1120.
5. Chen, H., et al., *Understanding the Photothermal Conversion Efficiency of Gold Nanocrystals*. Small, 2010. **6**(20): p. 2272-2280.
6. Kelly, K.L., et al., *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(3): p. 668-677.
7. Hyeon, T., *Chemical synthesis of magnetic nanoparticles*. Chemical Communications, 2003(8): p. 927-934.
8. Nelson, B.C., et al., *Antioxidant Cerium Oxide Nanoparticles in Biology and Medicine*. Antioxidants, 2016. **5**(2): p. 15.
9. Rocha, U., et al., *Real-time deep-tissue thermal sensing with sub-degree resolution by thermally improved Nd³⁺:LaF₃ multifunctional nanoparticles*. Journal of Luminescence, 2016. **175**: p. 149-157.
10. Lin, Y.-S., et al., *Multifunctional Composite Nanoparticles: Magnetic, Luminescent, and Mesoporous*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(22): p. 5170-5172.
11. Zhang, Y., et al., *Ag₂S Quantum Dot: A Bright and Biocompatible Fluorescent Nanoprobe in the Second Near-Infrared Window*. ACS Nano, 2012. **6**(5): p. 3695-3702.
12. Hulkoti, N.I. and T.C. Taranath, *Biosynthesis of nanoparticles using microbes- a review*. Colloids Surf B Biointerfaces, 2014. **121**: p. 474-83.
13. Abdal Dayem, A., et al., *The Role of Reactive Oxygen Species (ROS) in the Biological Activities of Metallic Nanoparticles*. Int J Mol Sci, 2017. **18**(1).
14. Agotegaray, M.A. and V.L. Lassalle, *Magnetic Nanoparticles as Drug Delivery Devices*, in *Silica-coated Magnetic Nanoparticles: An Insight into Targeted Drug Delivery and Toxicology*, M.A. Agotegaray and V.L. Lassalle, Editors. 2017, Springer International Publishing: Cham. p. 9-26.
15. Gu, Z., et al., *Recent Advances in Design and Fabrication of Upconversion Nanoparticles and Their Safe Theranostic Applications*. Advanced Materials, 2013. **25**(28): p. 3758-3779.
16. Chen, J. and J.X. Zhao, *Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications in sensing*. Sensors (Basel), 2012. **12**(3): p. 2414-35.
17. Lee, S.Y., et al., *Lanthanide-Doped Nanoparticles for Diagnostic Sensing*. Nanomaterials, 2017. **7**(12): p. 411.
18. Zhou, J., Z. Liu, and F. Li, *Upconversion nanophosphors for small-animal imaging*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(3): p. 1323-1349.
19. del Rosal, B., et al., *Neodymium-doped nanoparticles for infrared fluorescence bioimaging: The role of the host*. Journal of Applied Physics, 2015. **118**(14): p. 143104.

20. Bogdan, N., et al., *Synthesis of Ligand-Free Colloidally Stable Water Dispersible Brightly Luminescent Lanthanide-Doped Upconverting Nanoparticles*. *Nano Letters*, 2011. **11**(2): p. 835-840.
21. Gouveia-Neto, A.S., et al., *1540nm fiber laser excited upconversion luminescence in erbium-doped lead-fluoride nanocrystals*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009. **355**(8): p. 488-491.
22. Zheng, K., et al., *Influence of core size on the upconversion luminescence properties of spherical Gd₂O₃:Yb³⁺/Er³⁺@SiO₂ particles with core-shell structures*. *Journal of Applied Physics*, 2013. **114**(18): p. 183109.
23. da Silva, C.J., et al., *Fourfold output power enhancement and threshold reduction through thermal effects in an Er³⁺/Yb³⁺-codoped optical fiber laser excited at 1.064 μm*. *Optics Letters*, 1999. **24**(18): p. 1287-1289.
24. Chillce, E.F., et al., *Er³⁺-Tm³⁺ co-doped tellurite fibers for broadband optical fiber amplifier around 1550 nm band*. *Optical Fiber Technology*, 2006. **12**(2): p. 185-195.
25. Trindade, C.M., et al., *Multicolor light emission in Dy³⁺/Tb³⁺-codoped LaF₃ nanocrystals under UV excitation*. *Optical Engineering*, 2017. **56**(4): p. 047101-047101.
26. Hong, G.S., et al., *Near-Infrared II Fluorescence for Imaging Hindlimb Vessel Regeneration With Dynamic Tissue Perfusion Measurement*. *Circulation-Cardiovascular Imaging*, 2014. **7**(3): p. 517-U150.
27. Poma, P.Y., et al., *Tunable light emission mediated by energy transfer in Tm³⁺/Dy³⁺ co-doped LaF₃ nanocrystals under UV excitation*. *Journal of Luminescence*, 2017. **188**: p. 18-23.
28. del Rosal, B., et al., *In vivo autofluorescence in the biological windows: the role of pigmentation*. *Journal of Biophotonics*, 2015. **9**(10): p. 1059-1067.
29. Brites, C.D.S., et al., *Thermometry at the nanoscale using lanthanide-containing organic-inorganic hybrid materials*. *Journal of Luminescence*, 2013. **133**: p. 230-232.
30. Bashkatov, A.N., et al., *Optical properties of human skin, subcutaneous and mucous tissues in the wavelength range from 400 to 2000 nm*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005. **38**(15): p. 2543.
31. König, K., *Multiphoton microscopy in life sciences*. *Journal of Microscopy*, 2000. **200**(2): p. 83-104.
32. Jaque, D., et al., *Nanoparticles for photothermal therapies*. *Nanoscale*, 2014. **6**(16): p. 9494-9530.
33. Smith, A.M., M.C. Mancini, and S. Nie, *Second window for in vivo imaging*. *Nature Nanotechnology*, 2009. **4**: p. 710.
34. Sales, T.O., *Influência de tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de nanocristais de LaF₃ co-dopado com Yb³⁺/Er³⁺*, in *Instituto de Física 2015*, Universidade Federal de Alagoas
35. Chen, X., Liu, Y., Tu, D., *Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials: From Fundamentals to Bioapplications*. *Nanomedicine and Nanotoxicology*. Vol. 1. 2014, Beijing, China: Chinese Academy of Sciences.
36. Park, J., et al., *Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007. **46**(25): p. 4630-4660.
37. Lin, Y., H.B. Yang, and F. Wang, *Preparation and Morphological Controlling of Nanophase NaNbO₃ by Sol-Gel Method*. *Key Engineering Materials*, 2008. **368-372**: p. 140-143.
38. Kumar, K.U., et al., *Two Photon Thermal Sensing in Er³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Nanocrystalline NaNbO₃*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013. **13**(10): p. 6841-6845.

39. Bai, X., et al., *Size-Dependent Upconversion Luminescence in Er³⁺/Yb³⁺-Codoped Nanocrystalline Ytria: Saturation and Thermal Effects*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(36): p. 13611-13617.
40. Zhao, J., et al., *A phase transfer assisted solvo-thermal strategy for the synthesis of REF₃ and Ln³⁺-doped REF₃ nano-/microcrystals*. Journal of Colloid and Interface Science, 2014. **436**: p. 171-178.
41. Zeng, J.H., et al., *Synthesis and Upconversion Luminescence of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb, Er³⁺ Phosphors of Controlled Size and Morphology*. Advanced Materials, 2005. **17**(17): p. 2119-2123.
42. Chang, H., et al., *Rare Earth Ion-Doped Upconversion Nanocrystals: Synthesis and Surface Modification*. Nanomaterials, 2015. **5**(1): p. 1-25.
43. Sun, T., et al., *Engineered Nanoparticles for Drug Delivery in Cancer Therapy*. Angewandte Chemie International Edition, 2014. **53**(46): p. 12320-12364.
44. Murray, C.B., C.R. Kagan, and M.G. Bawendi, *Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies*. Annual Review of Materials Science, 2000. **30**(1): p. 545-610.
45. Gao, D., et al., *Rare-earth doped LaF₃ hollow hexagonal nanoplates: hydrothermal synthesis and photoluminescence properties*. CrystEngComm, 2014. **16**(30): p. 7106-7114.
46. Wang, J., et al., *Solvothermal synthesis and down/up conversion luminescence properties of Ln³⁺-doped NaYF₄ nanocrystals*. Materials Letters, 2013. **93**: p. 297-299.
47. Zhang, X., et al., *Solvothermal synthesis of well-dispersed MF₂ (M = Ca, Sr, Ba) nanocrystals and their optical properties*. Nanotechnology, 2008. **19**(7): p. 075603.
48. Liu, X., et al., *A simple and efficient synthetic route for preparation of NaYF₄ upconversion nanoparticles by thermo-decomposition of rare-earth oleates*. CrystEngComm, 2014. **16**(25): p. 5650.
49. Kuznetsov, S.V., et al., *Phase formation in LaF₃-NaGdF₄, NaGdF₄-NaLuF₄, and NaLuF₄-NaYF₄ systems: Synthesis of powders by co-precipitation from aqueous solutions*. Journal of Fluorine Chemistry, 2014. **161**: p. 95-101.
50. Grzyb, T. and S. Lis, *Photoluminescent properties of LaF₃:Eu³⁺ and GdF₃:Eu³⁺ nanoparticles prepared by co-precipitation method*. Journal of Rare Earths, 2009. **27**(4): p. 588-592.
51. Santos, H.D.A., S.M.V. Novais, and C. Jacinto, *Roles of fluorine and annealing on optical and structural properties of Nd:YF₃ phosphor*. Journal of Luminescence, 2016. **175**: p. 237-242.
52. Wang, F. and X. Liu, *Upconversion Multicolor Fine-Tuning: Visible to Near-Infrared Emission from Lanthanide-Doped NaYF₄ Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(17): p. 5642-5643.
53. Qiu, H., et al., *Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)-controlled synthesis of multicolor lanthanide doped BaYF₅ upconversion nanocrystals*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(43): p. 17202-17208.
54. Wang, L., P. Li, and Y. Li, *Down- and Up-Conversion Luminescent Nanorods*. Advanced Materials, 2007. **19**(20): p. 3304-3307.
55. Mai, H.-X., et al., *Size- and Phase-Controlled Synthesis of Monodisperse NaYF₄:Yb, Er Nanocrystals from a Unique Delayed Nucleation Pathway Monitored with Upconversion Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(37): p. 13730-13739.
56. STOUWDAM, J.W., VAN VEGGEL, F. C. J. M. , *Near-infrared emission of redispersible Er³⁺, Nd³⁺, and Ho³⁺ doped LaF₃ nanoparticles*. Nano Letters, 2002. **2**(7): p. 733-737.

57. Yi, G.-S. and G.-M. Chow, *Colloidal LaF₃:Yb,Er, LaF₃:Yb,Ho and LaF₃:Yb,Tm nanocrystals with multicolor upconversion fluorescence*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(41): p. 4460.
58. Yi, G.S., Lu, H.C., Zhao, S.Y., Yue, G., Yang, W.J., Chen, D.P., Guo, L.H., *Synthesis, characterization, and biological application of size-controlled nanocrystalline NaYF₄:Yb, Er infrared-to-visible up-conversion phosphors*. Nano Letters, 2004. **4**: p. 2191–2196.
59. Heer, S., et al., *Highly Efficient Multicolour Upconversion Emission in Transparent Colloids of Lanthanide-Doped NaYF₄ Nanocrystals*. Advanced Materials, 2004. **16**(23-24): p. 2102-2105.
60. Heer, S., et al., *Blue, Green, and Red Upconversion Emission from Lanthanide-Doped LuPO₄ and YbPO₄ Nanocrystals in a Transparent Colloidal Solution*. Angewandte Chemie International Edition, 2003. **42**(27): p. 3179-3182.
61. Feng, W., et al., *Synthesis of polyethylenimine/NaYF₄ nanoparticles with upconversion fluorescence*. Nanotechnology, 2006. **17**(23): p. 5786.
62. Li, Z. and Y. Zhang, *Monodisperse Silica-Coated Polyvinylpyrrolidone/NaYF₄ Nanocrystals with Multicolor Upconversion Fluorescence Emission*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. **45**(46): p. 7732-7735.
63. Rocha, U., et al., *Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF₃ Nanoparticles*. ACS Nano, 2013. **7**(2): p. 1188-1199.
64. Ximendes, E.C., et al., *Self-monitored photothermal nanoparticles based on core-shell engineering*. Nanoscale, 2016. **8**(5): p. 3057-3066.
65. Ximendes, E.C., et al., *LaF₃ core/shell nanoparticles for subcutaneous heating and thermal sensing in the second biological-window*. Applied Physics Letters, 2016. **108**(25): p. 253103.
66. Ximendes, E.C., et al., *In Vivo Subcutaneous Thermal Video Recording by Supersensitive Infrared Nanothermometers*. Advanced Functional Materials, 2017. **27**(38): p. 1702249.
67. Zhao, J., et al., *Microwave-assisted solvothermal synthesis and upconversion luminescence of CaF₂:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals*. J Colloid Interface Sci, 2015. **440**: p. 39-45.
68. Yang, Z., et al., *Hydrothermal synthesis and up-conversion luminescence of Ho³⁺/Yb³⁺+co-doped CaF₂*. Chinese Physics B, 2014. **23**(6): p. 064212.
69. Li, J., et al., *Hydrothermal synthesis and upconversion luminescence properties of β-NaGdF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ and β-NaGdF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ submicron crystals with regular morphologies*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **392**: p. 206-212.
70. Byrappa, K. and T. Adschiri, *Hydrothermal technology for nanotechnology*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2007. **53**(2): p. 117-166.
71. Hao, S., et al., *Heterogeneous core/shell fluoride nanocrystals with enhanced upconversion photoluminescence for in vivo bioimaging*. Nanoscale, 2015. **7**(24): p. 10775-80.
72. Hambrock, J., et al., *A non-aqueous organometallic route to highly monodispersed copper nanoparticles using [Cu(OCH(Me)CH₂NMe₂)₂]*. Chemical Communications, 2002(1): p. 68-69.
73. Chai, G., et al., *Phase transformation and intense 2.7 μm emission from Er³⁺ doped YF₃/YOF submicron-crystals*. Sci Rep, 2013. **3**: p. 1598.
74. Yang, D., et al., *Controllable Phase Transformation and Mid-infrared Emission from Er(3+)-Doped Hexagonal-/Cubic-NaYF₄ Nanocrystals*. Sci Rep, 2016. **6**: p. 29871.
75. Ximendes, E.C., et al., *Unveiling in Vivo Subcutaneous Thermal Dynamics by Infrared Luminescent Nanothermometers*. Nano Letters, 2016. **16**(3): p. 1695-1703.

76. Jaque, D. and F. Vetrone, *Luminescence nanothermometry*. *Nanoscale*, 2012. **4**(15): p. 4301-4326.
77. Jaque, D., et al., *Fluorescent nanothermometers for intracellular thermal sensing*. *Nanomedicine*, 2014. **9**(7): p. 1047-1062.
78. Shang, L., et al., *Intracellular Thermometry by Using Fluorescent Gold Nanoclusters*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013. **52**(42): p. 11154-11157.
79. Chiu, M.J. and L.K. Chu, *Quantifying the photothermal efficiency of gold nanoparticles using tryptophan as an in situ fluorescent thermometer*. *Phys Chem Chem Phys*, 2015. **17**(26): p. 17090-100.
80. Bachmann, P.K., et al., *Near-infrared luminescent nanomaterials for in-vivo optical imaging*. *Journal of Nanophotonics*, 2008. **2**(1): p. 021920-021920-20.
81. Xu, X., et al., *α -NaYb(Mn)F₄:Er³⁺/Tm³⁺@NaYF₄ UCNPs as "Band-Shape" Luminescent Nanothermometers over a Wide Temperature Range*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. **7**(37): p. 20813-20819.
82. Wang, S., S. Westcott, and W. Chen, *Nanoparticle Luminescence Thermometry*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002. **106**(43): p. 11203-11209.
83. Zohar, O., et al., *Thermal Imaging of Receptor-Activated Heat Production in Single Cells*. *Biophysical Journal*, 1998. **74**(1): p. 82-89.
84. Maestro, L.M., et al., *CdSe Quantum Dots for Two-Photon Fluorescence Thermal Imaging*. *Nano Letters*, 2010. **10**(12): p. 5109-5115.
85. Yang, J.-M., H. Yang, and L. Lin, *Quantum Dot Nano Thermometers Reveal Heterogeneous Local Thermogenesis in Living Cells*. *ACS Nano*, 2011. **5**(6): p. 5067-5071.
86. Okabe, K., et al., *Intracellular temperature mapping with a fluorescent polymeric thermometer and fluorescence lifetime imaging microscopy*. *Nature Communications*, 2012. **3**: p. 705.
87. Collins, A.J., et al., *Quantitation of thermography in arthritis using multi-isothermal analysis. I. The thermographic index*. *Annals of the rheumatic diseases*, 1974. **33**(2): p. 113-115.
88. Ng, E.Y.K., *A review of thermography as promising non-invasive detection modality for breast tumor*. *International Journal of Thermal Sciences*, 2009. **48**(5): p. 849-859.
89. Toutouzas, K., et al., *Inflammation in lone atrial fibrillation: New insights by coronary sinus thermography*. *International Journal of Cardiology*, 2009. **134**(3): p. 345-350.
90. Liu, B., et al., *808-nm-Light-Excited Lanthanide-Doped Nanoparticles: Rational Design, Luminescence Control and Theranostic Applications*. *Advanced Materials*, 2017. **29**(18): p. 1605434.
91. Wang, C., L. Cheng, and Z. Liu, *Upconversion Nanoparticles for Photodynamic Therapy and Other Cancer Therapeutics*. *Theranostics*, 2013. **3**(5): p. 317-330.
92. Saccomandi, P., E. Schena, and S. Silvestri, *Techniques for temperature monitoring during laser-induced thermotherapy: An overview*. *International Journal of Hyperthermia*, 2013. **29**(7): p. 609-619.
93. Fischer, L.H., G.S. Harms, and O.S. Wolfbeis, *Upconverting Nanoparticles for Nanoscale Thermometry*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011. **50**(20): p. 4546-4551.
94. Brites, C.D.S., et al., *Thermometry at the nanoscale*. *Nanoscale*, 2012. **4**(16): p. 4799-4829.
95. Vetrone, F., et al., *Temperature Sensing Using Fluorescent Nanothermometers*. *ACS Nano*, 2010. **4**(6): p. 3254-3258.
96. Marta, Q., et al., *Temperature Sensing with Up-Converting Submicron-Sized LiNbO₃:Er³⁺/Yb³⁺ Particles*. *Applied Physics Express*, 2011. **4**(2): p. 022601.

97. Dong, N.-N., et al., *NIR-to-NIR Two-Photon Excited CaF₂:Tm³⁺, Yb³⁺ Nanoparticles: Multifunctional Nanoprobes for Highly Penetrating Fluorescence Bio-Imaging*. ACS Nano, 2011. **5**(11): p. 8665-8671.
98. Marciniak, L., et al., *A broadening temperature sensitivity range with a core-shell YbEr@YbNd double ratiometric optical nanothermometer*. Nanoscale, 2016. **8**(9): p. 5037-42.
99. Dong, H., L.-D. Sun, and C.-H. Yan, *Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(6): p. 1608-1634.
100. AUZEL, M., F., *ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE L'ION Er³⁺ DANS DIFFÉRENTS VERRES*. J. Phys. Colloques, 1966. **27**(C2): p. C2-141.
101. Fedorov, P.P., et al., *Nanofluorides*. Journal of Fluorine Chemistry, 2011. **132**(12): p. 1012-1039.
102. Zhi, G., et al., *Synthesis and characterization of Er³⁺ doped CaF₂ nanoparticles*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(37): p. 9133-9137.
103. Yi, G.S. and G.M. Chow, *Synthesis of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb,Er and NaYF₄:Yb,Tm Nanocrystals with Efficient Up-Conversion Fluorescence*. Advanced Functional Materials, 2006. **16**(18): p. 2324-2329.
104. Suyver, J.F., et al., *Upconversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with Er³⁺, Tm³⁺ and/or Yb³⁺*. Journal of Luminescence, 2006. **117**(1): p. 1-12.
105. Zhong, Y., et al., *Boosting the down-shifting luminescence of rare-earth nanocrystals for biological imaging beyond 1500 nm*. Nature Communications, 2017. **8**(1): p. 737.
106. Huang, X., *Realizing efficient upconversion and down-shifting dual-mode luminescence in lanthanide-doped NaGdF₄ core-shell-shell nanoparticles through gadolinium sublattice-mediated energy migration*. Dyes and Pigments, 2016. **130**: p. 99-105.
107. Guo, L., et al., *Band structure and near infrared quantum cutting investigation of GdF₃:Yb³⁺, Ln³⁺ (Ln = Ho, Tm, Er, Pr, Tb) nanoparticles*. Phys Chem Chem Phys, 2013. **15**(34): p. 14295-302.
108. Yin, X., et al., *Up-conversion luminescence properties and thermal effects of LaVO₄:Er³⁺ under 1550 nm excitation*. Materials Research Bulletin, 2017. **86**: p. 228-233.
109. Ritter, B., et al., *Nanoscale CaF₂ doped with Eu³⁺ and Tb³⁺ through fluorolytic sol-gel synthesis*. J. Mater. Chem. C, 2014. **2**(40): p. 8607-8613.
110. Van Deun, R., et al., *Strong erbium luminescence in the near-infrared telecommunication window*. Chemical Physics Letters, 2004. **397**(4-6): p. 447-450.
111. Hinklin, T.R., S.C. Rand, and R.M. Laine, *Transparent, Polycrystalline Upconverting Nanoceramics: Towards 3-D Displays*. Advanced Materials, 2008. **20**(7): p. 1270-1273.
112. Huang, F., et al., *Origin of near to middle infrared luminescence and energy transfer process of Er(3+)/Yb(3+)co-doped fluorotellurite glasses under different excitations*. Sci Rep, 2015. **5**: p. 8233.
113. Huang, F., et al., *Origin of near to middle infrared luminescence and energy transfer process of Er³⁺/Yb³⁺co-doped fluorotellurite glasses under different excitations*. Vol. 5. 2015. 8233.
114. Cao, T., et al., *Water-soluble NaYF₄:Yb/Er upconversion nanophosphors: Synthesis, characteristics and application in bioimaging*. Inorganic Chemistry Communications, 2010. **13**(3): p. 392-394.
115. Hu, J., et al., *Core/shell upconversion nanoparticles with intense fluorescence for detecting doxorubicin: In vivo*. Vol. 8. 2018. 21505-21512.
116. Ye, Y., et al., *Upconversion luminescence of NaYF₄:Yb,Er nanocrystals with high uniformity*. Journal of Rare Earths, 2014. **32**(9): p. 802-805.

117. Hu, Y., et al., *A facile synthesis of NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺nanoparticles with tunable multicolor upconversion luminescence properties for cell imaging*. RSC Adv., 2014. **4**(82): p. 43653-43660.
118. Zhou, B., H. Lin, and E.Y.-B. Pun, *Tm³⁺-doped tellurite glasses for fiber amplifiers in broadband optical communication at 1.20 μm wavelength region*. Optics Express, 2010. **18**(18): p. 18805-18810.
119. Chen, G., C. Yang, and P.N. Prasad, *Nanophotonics and Nanochemistry: Controlling the Excitation Dynamics for Frequency Up- and Down-Conversion in Lanthanide-Doped Nanoparticles*. Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(7): p. 1474-1486.
120. Chen, G., et al., *Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics*. Chemical Reviews, 2014. **114**(10): p. 5161-5214.
121. Chen, D., et al., *Monodisperse upconversion Er³⁺/Yb³⁺:MFCI (M = Ca, Sr, Ba) nanocrystals synthesized via a seed-based chlorination route*. Chem Commun (Camb), 2011. **47**(39): p. 11083-5.
122. Evanics, F., et al., *Water-Soluble GdF₃ and GdF₃/LaF₃ Nanoparticles Physical Characterization and NMR Relaxation Properties*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(10): p. 2499-2505.
123. Talik, E., et al., *Electronic and crystal structure, EPR and magnetic investigations of YF₃:1%RE (RE=Pr, Ho, Er and Tm) and LaF₃:1%Pr nanocrystals*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **616**: p. 556-568.
124. Liu, X., et al., *Synthesis and Luminescence Properties of YNbO₄:A (A = Eu³⁺ and/or Tb³⁺) Nanocrystalline Phosphors via a Sol-Gel Process*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(47): p. 27516-27524.
125. Kannan, B.R. and B.H. Venkataraman, *Effect of rare earth ion doping on the structural, microstructural and diffused phase transition characteristics of BaBi₂Nb₂O₉ relaxor ferroelectrics*. Ceramics International, 2014. **40**(10): p. 16365-16369.
126. Façanha, M.X., et al., *Up-conversion emission of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped BaBi₂Nb₂O₉ (BBN) phosphors*. Journal of Luminescence, 2017. **183**: p. 102-107.
127. Wang, R., et al., *Epitaxial Seeded Growth of Rare-Earth Nanocrystals with Efficient 800 nm Near-Infrared to 1525 nm Short-Wavelength Infrared Downconversion Photoluminescence for In Vivo Bioimaging*. Angewandte Chemie, 2014. **126**(45): p. 12282-12286.
128. Schäfer, H., et al., *Synthesis of Hexagonal Yb³⁺,Er³⁺-Doped NaYF₄Nanocrystals at Low Temperature*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**(19): p. 3091-3097.
129. Gutierrez, R.D., B.R. Furman, and C.K.U.h.w.g.c.p.U.S. Baker, *Fluoride-based luminescent phosphors*. 2015, Google Patents.
130. Li, Z., et al., *Nanoscale "fluorescent stone": Luminescent Calcium Fluoride Nanoparticles as Theranostic Platforms*. Theranostics, 2016. **6**(13): p. 2380-2393.
131. Chen, G., et al., *(alpha-NaYbF₄:Tm(3+))/CaF₂ core/shell nanoparticles with efficient near-infrared to near-infrared upconversion for high-contrast deep tissue bioimaging*. ACS Nano, 2012. **6**(9): p. 8280-7.
132. Dražić, G., et al., *Observation of nanostructured cluster formation of Tm ions in CaF₂ crystals*. Materials Science and Engineering: B, 2008. **152**(1-3): p. 119-124.
133. Kanchana, V., G. Vaitheeswaran, and M. Rajagopalan, *Structural phase stability of CaF₂ and SrF₂ under pressure*. Physica B: Condensed Matter, 2003. **328**(3-4): p. 283-290.
134. Cortelletti, P., et al., *Luminescence of Eu³⁺ Activated CaF₂ and SrF₂ Nanoparticles: Effect of the Particle Size and Codoping with Alkaline Ions*. Crystal Growth & Design, 2018. **18**(2): p. 686-694.

135. Wang, J., et al., *High-Pressure Behaviors of SrF₂ Nanocrystals with Two Morphologies*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(1): p. 615-619.
136. Singh, A.K., et al., *Photon avalanche upconversion and pump power studies in LaF₃:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor*. Applied Physics B, 2011. **104**(4): p. 1035-1041.
137. Rao, L., et al., *Monodispersed LaF₃ nanocrystals: shape-controllable synthesis, excitation-power-dependent multi-color tuning and intense near-infrared upconversion emission*. Nanotechnology, 2014. **25**(6): p. 065703.
138. A. Sarakovskis, M.V., G. Doke, D. Jankovica, J. Grube, *Synthesis of cubic and hexagonal NaYF₄:Er³⁺*. Materials Science and Engineering, 2012. **38**: p. 6.
139. Thoma, R.E., H. Insley, and G.M. Hebert, *The Sodium Fluoride-Lanthanide Trifluoride Systems*. Inorganic Chemistry, 1966. **5**(7): p. 1222-1229.
140. Wang, F., et al., *Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping*. Nature, 2010. **463**: p. 1061.
141. Liang, X., et al., *Synthesis of NaYF₄ Nanocrystals with Predictable Phase and Shape*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(15): p. 2757-2765.
142. ARRUDA, W.O., *Wilhelm Conrad Röntgen: 100 years of X-rays discovery*. Arq. Neuro-Psiquiatr, 1996. **54**(3): p. 525-531.
143. Stanjek, H.H., W., *Basics of X-ray Diffraction*. Hyperfine Interactions, 2004. **154**(1-4): p. 107-119.
144. Fujii, K., M.T. Young, and K.D.M. Harris, *Exploiting powder X-ray diffraction for direct structure determination in structural biology: The P2X₄ receptor trafficking motif YEQGL*. Journal of Structural Biology, 2011. **174**(3): p. 461-467.
145. Woolfson, M.M., *An introduction to X-ray crystallography*. Cambridge University Press 1970.
146. Lobanov, S.S., et al., *Raman spectroscopy and x-ray diffraction of CaC_2 at lower mantle pressures*. Physical Review B, 2017. **96**(10): p. 104101.
147. Chen, Z.-P., et al., *Quantitative Analysis of Powder Mixtures by Raman Spectrometry: the influence of particle size and its correction*. Analytical Chemistry, 2012. **84**(9): p. 4088-4094.
148. Ismail, A.A., F.R. van de Voort, and J. Sedman, *Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications*, in *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, J.R.J. Paré and J.M.R. Bélanger, Editors. 1997, Elsevier. p. 93-139.
149. Frank, J., *Image Analysis In Electron Microscopy*. Journal of Microscopy, 1979. **117**(1): p. 25-38.
150. Wang, L. and Y. Li, *Green upconversion nanocrystals for DNA detection*. Chem Commun (Camb), 2006(24): p. 2557-9.
151. Jung, J.Y., et al., *Identification and development of nanoscintillators for biotechnology applications*. Journal of Luminescence, 2014. **154**: p. 569-577.
152. Morgan, C.G. and A.C. Mitchell, *Prospects for applications of lanthanide-based upconverting surfaces to bioassay and detection*. Biosensors and Bioelectronics, 2007. **22**(8): p. 1769-1775.
153. Crichton, W.A., et al., *The structural behaviour of LaF(3) at high pressures*. Dalton Trans, 2010. **39**(18): p. 4302-11.
154. Wang, X., et al., *Size and shape modifications, phase transition, and enhanced luminescence of fluoride nanocrystals induced by doping*. Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(18): p. 3158.

155. He, Y., et al., *Synthesis of LaOF:Eu³⁺+Nanoparticles with Strong Luminescence Enhanced by Organic Ligands*. Journal of the American Ceramic Society, 2014. **97**(6): p. 1931-1936.
156. Luo, Y., Z. Xia, and L. Liao, *Phase formation evolution and upconversion luminescence properties of LaOF:Yb³⁺/Er³⁺ prepared via a two-step reaction*. Ceramics International, 2012. **38**(8): p. 6907-6910.
157. Thoma, R.E. and G.D. Brunton, *Equilibrium Dimorphism of the Lanthanide Trifluorides*. Inorganic Chemistry, 1966. **5**(11): p. 1937-1939.
158. Greis, O. and M.S.R. Cader, *Polymorphism of high-purity rare earth trifluorides*. Thermochemica Acta, 1985. **87**: p. 145-150.
159. Sobolev, B.P., et al., *On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides. I. The influence of oxygen on phase transition temperatures*. Journal of Solid State Chemistry, 1976. **17**(1): p. 191-199.
160. Mansmann, M., *Die Kristallstruktur von Tribariumpentaoxometallaten(IV) und isotyper Verbindungen*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1965. **339**(1-2): p. 52-56.
161. Samanta, T., et al., *Synthesis of Hexagonal-Phase Eu³⁺-Doped GdF₃Nanocrystals above Room Temperature by Controlling the Viscosity of the Solvents*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2016. **2016**(6): p. 802-807.
162. Jerome, F.S., J.T. Tseng, and L.T. Fan, *Viscosities of aqueous glycol solutions*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1968. **13**(4): p. 496-496.
163. Korson, L., W. Drost-Hansen, and F.J. Millero, *Viscosity of water at various temperatures*. The Journal of Physical Chemistry, 1969. **73**(1): p. 34-39.
164. MYA, Y., SWART, H. C. , *Luminescent properties of Pr³⁺ doped SrF₂ prepared by different synthesis techniques*. 2010.
165. Wang, M., et al., *Two-phase solvothermal synthesis of rare-earth doped NaYF₄ upconversion fluorescent nanocrystals*. Materials Letters, 2009. **63**(2): p. 325-327.
166. Sales, T.O., *Influência de Tratamento Térmico nas Propriedades Estruturais e Ópticas De Nanocrístais de LaF₃ Co-Dopados com Yb³⁺/Er³⁺*, in Instituto de Física. 2014, UFAL: Maceió-AL.