



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

CAMILA DE SOUSA OLIVEIRA

Efeitos da concentração do sensibilizador e da temperatura na luminescência de nanocristais fluoretos co-dopados com Yb^{3+}/Tm^{3+} sob excitação anti-Stokes

Maceió - AL

2020

CAMILA DE SOUSA OLIVEIRA

Efeitos da concentração do sensibilizador e da temperatura na luminescência de nanocristais fluoretos co-dopados com Yb^{3+}/Tm^{3+} sob excitação anti-Stokes

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Carlos Jacinto da Silva

Maceió - AL
2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Cláudio César Temóteo Galvino – CRB4/1459

- O48e Oliveira, Camila de Sousa.
Efeitos da concentração do sensibilizador e da temperatura na luminescência de nanocristais fluoretos co-dopados com $Y b3+/Tm3+$ sob excitação anti-Stokes / Camila de Sousa Oliveira. – 2020.
106 f.: il.
- Orientador: Calos Jacinto da Silva.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2020.
- Bibliografia: f. 99-106.
1. Luminescência. 2. Transparência de energia. 3. Conversão ascendente de energia. 4. Terras-raras. I. Título.

CDU: 544.313



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

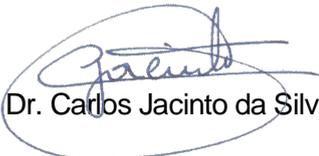
“Efeitos da concentração do sensibilizador e da temperatura na luminescência de nanocristais fluoretos co-dopados com Yb^{3+}/Tm^{3+} sob excitação anti-Stokes”

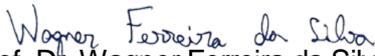
por

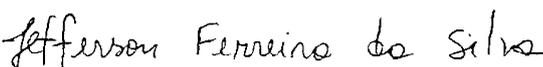
Camila de Sousa Oliveira

A Banca Examinadora composta pelos professores Carlos Jacinto da Silva (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Wagner Ferreira da Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Jefferson Ferreira da Silva, da Universidade Federal de Alagoas, Campus Arapiraca, consideram **a candidata aprovado com grau “A”**.

Maceió, 17 de dezembro de 2020.


Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva


Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva


Prof. Dr. Jefferson Ferreira da Silva

*Dedico este trabalho aos meus pais Rosimar de Sousa Oliveira e Edson João de Oliveira,
às minhas irmãs Karina de Sousa Oliveira e Karolina de Sousa Oliveira e também ao
meu esposo Gabriel Nascimento Nogueira.*

Agradecimentos

Meus agradecimentos são primeiramente aos meus pais Rosimar de Sousa Oliveira e Edson João de Oliveira por sempre me apoiarem e ter dado a base para eu seguir com meus estudos, pois sem eles eu não estaria aqui.

Ao meu esposo Gabriel Nascimento Nogueira por sempre me apoiar, principalmente nessa fase do mestrado, obrigado por ser meu amigo e companheiro de todas as horas.

Às minhas irmãs Karina de Sousa Oliveira e Karolina de Sousa Oliveira por serem irmãs maravilhosas, mas nem sempre.

Ao meu orientador professor Carlos Jacinto da Silva por ter sido um bom orientador, graças a você eu adquiri mais conhecimentos e vou carregá-los pelo resto da minha vida.

Ao Tasso por me ajudar nesse trabalho, foi quase meu segundo orientador. Obrigada pela assistência nos experimentos e por tirar minhas dúvidas sempre que podia.

Aos professores do IF que contribuíram para minha formação como profissional.

À Monique e Bárbara por sua amizade. Vocês estarão para sempre em meu coração.

Aos colegas do grupo de Nano-Fotônica e Imagens que me ajudaram sempre que precisei.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Por fim, agradeço à FAPEAL pelo suporte financeiro durante meu mestrado.

*“Se podemos sonhar,
também podemos tornar nossos sonhos realidade.”
(Walt Disney)*

Resumo

Neste trabalho, investigamos os efeitos do aumento da concentração de Yb^{3+} e da temperatura nas propriedades estruturais e ópticas de nanocristais (NCs) à base de fluoretos (CaF_2 , LaF_3 e $NaYF_4$) co-dopados com Yb^{3+}/Tm^{3+} sob excitação anti-Stokes em 1064 nm. Para isso, foram sintetizados conjuntos de amostras variando a concentração de Yb^{3+} (2, 10, 20 e 40 mol%) e mantendo fixa a de Tm^{3+} em 0,5 mol%. Inicialmente analisamos as propriedades estruturais por meio de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na sequência, os processos de Conversão Ascendente de Energia (CAE) na região espectral de 400 a 900 nm foram investigados, onde observamos o efeito da concentração de Yb^{3+} sob excitação anti-Stokes. Comparativamente, os espectros de emissão por CAE das amostras de CaF_2 e $NaYF_4$ tiveram comportamentos parecidos com o aumento da concentração de Yb^{3+} , sendo as amostras dopadas com 10 e 20 mol% as melhores para CAE, ou seja, esses NCs apresentaram *quenching* de concentração, o que não ocorreu com os NCs de LaF_3 . Uma observação importante foi o aumento das emissões por CAE com a temperatura para todas as concentrações, o que potencializa aplicações como imageamentos fluorescente e térmico. Por fim, investigamos o potencial dos NCs como nanosensores térmicos com base nas propriedades ópticas, usando a abordagem de razão de intensidade de fluorescência (RIF), no intervalo de temperatura de 313 a 473 K (40 °C a 200 °C), sob excitação anti-Stokes. Em relação aos resultados de nanotermometria, todas as bandas de emissão aumentaram com a temperatura, sendo esse aumento da CAE atribuído ao processo de excitação anti-Stokes assistido por fônons, o qual é fortemente dependente da temperatura. RIF de várias bandas foram investigadas com o propósito de obter o melhor sensor térmico e, por fim, não foram encontradas grandes diferenças na sensibilidade térmica relativa (S_r) dos nanotermômetros ópticos, com o aumento da concentração de Yb^{3+} , mas sim evoluções distintas com a temperatura. Acreditamos que tais resultados se devem ao fato desses NCs apresentarem energias de fônons muito parecidas (são todos fluoretos), embora apresentem rendimentos fluorescentes bem distintos.

Palavras-chaves: Luminescência. Transferência de energia. Conversão ascendente de energia. Terras-raras.

Abstract

In this work, we investigated the effects of Yb^{3+} concentration and temperature on the structural and optical properties of nanocrystals (NCs) based on fluorides (CaF_2 , LaF_3 and $NaYF_4$) co-doped with Yb^{3+}/Tm^{3+} under anti-Stokes excitation at 1064 nm. For that, sets of samples were synthesized varying the Yb^{3+} concentration (2, 10, 20 and 40 mol%) and keeping that of Tm^{3+} fixed at 0.5 mol%. We initially analyzed the structural properties by means of X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Subsequently, the Upconversion (UC) processes in the 400 to 900 nm spectral region were investigated, where we observed the effect of the Yb^{3+} concentration under anti-Stokes excitation. Comparatively, the UC emission spectra of the CaF_2 and $NaYF_4$ samples had similar behaviors with the Yb^{3+} concentration increasing, with the samples doped with 10 and 20 mol% being the best for UC, i.e., these NCs showed concentration quenching, which did not happen with the LaF_3 NC. An important observation was the increase in the UC emissions with temperature for all concentrations, which enhances applications such as fluorescent and thermal imaging. Finally, we investigate the potential of the investigated NCs as thermal nanosensors based on optical properties, using the fluorescence intensity ratio (FIR) approach, in the temperature range from 313 to 473 K (40 °C to 200 °C), under anti-Stokes excitation. Regarding the results of nanothermometry, all emission bands increased with temperature, and this increase in the UC was attributed to the phonon-assisted anti-Stokes excitation process, which is strongly dependent on temperature. FIRs of several bands were investigated with the purpose of obtaining the best thermal sensor and, finally, no major differences were found in the relative thermal sensitivity (S_r) of the optical nanothermometers, with the increase in the Yb^{3+} concentration, but obtained different evolutions with the temperature. We believe that these results are due to the fact that these NCs have very similar phonon energies (they are all fluorides), although they present very different fluorescent yields.

Key-words: Luminescence. Energy transfer. Upconversion of energy. Rare earth ions.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Função de distribuição radial do Pr^{3+}	25
Figura 2 – Espectro dos íons terras-raras.	28
Figura 3 – Diagrama de níveis do íon Yb^{3+}	29
Figura 4 – Diagrama do íon Tm^{3+}	30
Figura 5 – Diagrama TE	33
Figura 6 – Formas de excitação TRs	34
Figura 7 – TE Stokes e anti-Stokes	35
Figura 8 – CAE envolvendo um íon.	37
Figura 9 – Processos cooperativos de CAE	38
Figura 10 – Excitação não ressonante Stokes e anti-Stokes.	39
Figura 11 – Amostra de CaF_2 co-dopada com Yb^{3+}/Tm^{3+} aquecida de $40^\circ C$ até $150^\circ C$ e excitada em (a) 980nm (ressonante) e em (b) 1064nm (Anti-Stokes).	40
Figura 12 – Possíveis efeitos causados pelo aumento da temperatura no espectro de luminescência.	41
Figura 13 – Diagrama simplificado de energia para níveis termicamente acoplados.	43
Figura 14 – Derivação geométrica da lei de Bragg	45
Figura 15 – Estruturas cristalinas da matriz $NaYF_4$	47
Figura 16 – Estrutura cristalina da matriz LaF_3 com fase hexagonal.	47
Figura 17 – Estrutura cristalina da matriz CaF_2 com fase cúbica.	48
Figura 18 – Fluxograma de rota do método de co-precipitação para síntese de nanocristais.	53
Figura 19 – Aparato experimental	54
Figura 20 – Difratoograma de DRX das amostras de $CaF_2:Yb/Tm$	56
Figura 21 – Difratoograma de DRX das amostras de $LaF_3:Yb/Tm$	57
Figura 22 – Difratoograma de DRX das amostras de $NaYF_4:Yb/Tm$	58
Figura 23 – Imagem de MET e diagrama de distribuição dos NCs de $CaF_2:10Yb/0,5Tm$	59
Figura 24 – Imagem de MET e diagrama de distribuição dos NCs de $LaF_3:10Yb/0,5Tm$	59
Figura 25 – Imagem de MET e diagrama de distribuição dos NCs de $NaYF_4:10Yb/0,5Tm$	60
Figura 26 – Espectros de emissão por CAE das amostras de CaF_2	61
Figura 27 – Diagrama de níveis de energia simplificado do sistema Yb/Tm	62
Figura 28 – Gráfico log-log das emissões em 480, 650, 700 e 800 nm para as amostras de CaF_2	63
Figura 29 – Espectros de emissão por CAE das amostras de LaF_3	64

Figura 30	– Gráfico log-log das emissões em 480, 700 e 800 nm para as amostras de LaF_3	65
Figura 31	– Espectros de emissão por CAE das amostras de $NaYF_4$	66
Figura 32	– Gráfico log-log das emissões em 480, 650, 700 e 800 nm para as amostras de $NaYF_4$	67
Figura 33	– Espectro de emissão das amostras de CaF_2 co-dopadas com Yb/Tm em 313 K e 473 K.	70
Figura 34	– Intensidades integradas das emissões das amostras de CaF_2 em função da temperatura.	71
Figura 35	– RIF das emissões em 700 nm e 480 nm e sensibilidade térmica relativa para as amostras de $CaF_2:Yb/Tm$ em função da temperatura.	73
Figura 36	– (a) RIF das emissões de 700 nm e 650 nm e (b) sensibilidade térmica relativa para as amostras de $CaF_2 : Yb/Tm$ em função da temperatura.	73
Figura 37	– (a) RIF das emissões de 700 nm e 800 nm e em (b) sensibilidade térmica relativa para as amostras de $CaF_2 : Yb/Tm$ em função da temperatura.	75
Figura 38	– S_r nas temperaturas de 313 K, 400 K e 473 K, em função da concentração de Yb^{3+} para as amostras de CaF_2	78
Figura 39	– Produto da S_r com o pico de emissão em 700 nm nas temperaturas de 313 K, 400 K e 473 K, em função da concentração de Yb^{3+} para as amostras de CaF_2	80
Figura 40	– Espectro de emissão das amostras de $NaYF_4$ co-dopadas com Yb/Tm em 313 K e 473 K.	81
Figura 41	– Intensidades integradas das emissões das amostras de $NaYF_4 : Yb/Tm$ em função da temperatura.	82
Figura 42	– RIF das emissões em 700 nm e 480 nm e sensibilidade térmica relativa para as amostras de $NaYF_4 : Yb/Tm$, em função da temperatura.	83
Figura 43	– RIF das emissões em 700 nm e 650 nm e sensibilidade térmica relativa para as amostras de $NaYF_4 : Yb/Tm$ em função da temperatura.	85
Figura 44	– RIF das emissões em 700 nm e 800 nm e sensibilidade térmica relativa para as amostras de $NaYF_4 : Yb/Tm$ em função da temperatura.	86
Figura 45	– S_r nas temperaturas de 313 K, 400 K e 473 K, em função da concentração de Yb^{3+} para as amostras de $NaYF_4$	88
Figura 46	– Produto da S_r com o pico de emissão em 700 nm nas temperaturas de 313 K, 400 K e 473 K, em função da concentração de Yb^{3+} para as amostras de $NaYF_4$	89
Figura 47	– Intensidades integradas das emissões das amostras de $LaF_3:Yb/Tm$ em função da temperatura.	91
Figura 48	– RIF das emissões em 700 nm e 480 nm e sensibilidade térmica relativa para as amostras de $LaF_3:Yb/Tm$ em função da temperatura.	92

Figura 49 –(a) RIF das emissões em 700 nm e 800 nm e em (b) sensibilidade térmica relativa para as amostras de $LaF_3:Yb/Tm$, em função da temperatura.	93
Figura 50 – S_r nas temperaturas de 313 K, 400 K e 473 K, em função da concentração de Yb^{3+} para as amostras de LaF_3	94
Figura 51 –Produto da S_r com o pico de emissão em 700 nm nas temperaturas de 313 K, 400 K e 473 K, em função da concentração de Yb^{3+} para as amostras de LaF_3	95

Lista de tabelas

Tabela 1 – Terras-raras, número atômico e abundância	24
Tabela 2 – Estrutura eletrônica dos terras-raras	24
Tabela 3 – Reagentes e solventes utilizados na síntese dos nanocristais de CaF_2 , LaF_3 e $NaYF_4$	49
Tabela 4 – Amostras sintetizadas de CaF_2 , LaF_3 e $NaYF_4$ co-dopadas com Yb^{3+} e Tm^{3+}	51

Sumário

1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
1.1	ÍONS TERRAS-RARAS	23
1.1.1	Características gerais	23
1.1.2	Propriedades espectroscópicas dos terras-raras	26
1.1.3	O íon Itérbio: Yb^{3+}	29
1.1.4	O íon Túlio: Tm^{3+}	30
1.2	TRANSIÇÕES RADIATIVAS E NÃO RADIATIVAS	31
1.2.1	Transições radiativas	31
1.2.2	Transições não radiativas	32
1.3	TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA	32
1.3.1	Transferência de energia entre íons terras-raras	33
1.3.2	Transferência assistida por fônons	34
1.4	CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA	36
1.4.1	CAE envolvendo apenas um íon	36
1.4.2	Processos CAE cooperativos	37
1.5	PROCESSO DE EXCITAÇÃO ANTI-STOKES E SUA DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA	38
1.6	NANOTERMOMETRIA LUMINESCENTE	41
1.6.1	Razão de Intensidade de Fluorescência (RIF)	42
1.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	44
1.7.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	44
1.7.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	45
1.8	MATRIZES HOSPEDEIRAS DE ÍONS TERRAS-RARAS	45
1.8.1	MATRIZ $NaYF_4$	46
1.8.2	MATRIZ LaF_3	47
1.8.3	MATRIZ CaF_2	48
2	MATERIAIS E MÉTODOS	49
2.1	REAGENTES E ESTEQUIOMETRIA	49
2.2	MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO E PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DAS AMOSTRAS	51
2.3	APARATO EXPERIMENTAL	53
3	CAE EM NCs CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+} SOB EXCITAÇÃO ANTI-STOKES	55
3.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	55

3.1.1	Difração de raios-X (DRX)	55
3.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	58
3.2	PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS NCs DE CaF_2 CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+}	60
3.3	PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS NCs DE LaF_3 CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+}	63
3.4	PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS NCs DE $NaYF_4$ CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+}	65
3.5	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	68
4	NANOTERMOMETRIA ÓPTICA DE NCs CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+} SOB EXCITAÇÃO ANTI-STOKES	69
4.1	NANOTERMOMETRIA ÓPTICA DE NANOCRISTAIS DE CaF_2 CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+}	69
4.2	NANOTERMOMETRIA ÓPTICA DE NANOCRISTAIS DE $NaYF_4$ CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+}	80
4.3	NANOTERMOMETRIA ÓPTICA DE NANOCRISTAIS DE LaF_3 CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+}	90
4.4	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	95
5	CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS GERAIS	97
	Referências	99

INTRODUÇÃO GERAL

Materiais luminescentes dopados com íons terras-raras têm atraído cada vez mais a atenção devido às suas diversas aplicações, tais como sensores de temperatura [1], displays [2], células solares [3], diodos emissores de luz branca (LEDs) [4] e outras. Entre essas aplicações, os termômetros ópticos baseados em conversão ascendente de energia vem se tornando uma das técnicas de medição de temperatura cada vez mais importante. As vantagens desta técnica que podemos destacar são: capacidade de medição sem contato, é minimamente invasiva, resposta rápida, alta precisão e características de resolução espacial superior [5]. Tais vantagens permitem o uso adequado destes termômetros em diversas áreas de aplicação, inclusive na área biológica e médica, devido ao seu potencial em medidas localizadas de temperaturas, por exemplo, intracelular, em microcanal, etc [6, 7].

Uma das formas eficientes de se utilizar os terras-raras para CAE consiste em produzir nanocristais dopados com dois íons diferentes, onde um possui o papel de atuar como íon sensibilizador e o outro como ativador. Os íons de Er^{3+} , Ho^{3+} e Tm^{3+} , por exemplo, normalmente são usados como ativadores em materiais para o estudo de CAE, pois seus estados excitados são abundantes. Como são limitados quanto à fonte de bombeamento, geralmente é utilizado o íon de Yb^{3+} , já que este apresenta um diagrama simplificado de níveis de energia além de seções de choque de absorção e emissão espectralmente largas e intensas.

Existem vários princípios de detecção óptica de temperatura que são utilizados e dentre esses podemos destacar a técnica de razão de intensidade de fluorescência (RIF). Essa técnica permite realizar medições precisas porque não depende de perdas de espectros e flutuações da intensidade de excitação, fornecendo uma termometria mais precisa [8]. Uma das escolhas mais utilizadas, para a técnica RIF, são os materiais dopados com íons terras-raras. Nesse caso, um termômetro óptico sem contato, depende da mudança da razão de intensidade relativa de dois níveis de energia acoplados termicamente com separações de energia que devem estar na faixa de 200 a 2.000 cm^{-1} [9]. Pode-se utilizar para esta técnica níveis de emissão não acoplados termicamente.

A sensibilidade térmica relativa (S_r) é um importante parâmetro utilizado para avaliar a precisão de termômetros ópticos. Quando usamos termômetros ópticos baseados em níveis de energia termicamente acoplados, a técnica RIF segue a lei de distribuição de Boltzmann, então, S_r é proporcional ao *gap* de energia destes níveis correspondentes [8].

Trabalhos recentes vem fazendo o uso de excitação anti-Stokes em matrizes hospedeiras dopadas com íons terras-raras [10, 11, 12]. Estes mostram que a matriz hospedeira participa de modo efetivo do processo de excitação anti-Stokes com a assistência de fô-

nons gerando ganho na eficiência de CAE dos íons presentes no hospedeiro. Mas qual a vantagem de se ter esse ganho no processo de CAE? Primeiramente há possibilidades de se obter fluorescência e imagens térmicas com melhores resoluções. Outra vantagem é que esse tipo de processo evita que o sinal de luminescência diminua com a temperatura. Apesar dessas vantagens, ainda há pouco estudos sobre esse tipo de processo de CAE sob excitação anti-Stokes.

Diante disso, nosso trabalho tem como objetivo estudar o efeito da concentração do sensibilizador (Yb^{3+}) nas propriedades estruturais e espectroscópicas dos fluoretos CaF_2 , LaF_3 e $NaYF_4$ e o estudo de nanotermometria para verificar o potencial dessas matrizes a base de fluoretos sintetizadas via uma rota muito simples, co-dopados com Yb^{3+}/Tm^{3+} sob excitação anti-Stokes.

A dissertação está dividida da seguinte forma:

No capítulo 1 falaremos um pouco sobre os íons terras-raras, além de apresentarmos alguns conceitos básicos tais como tipos de transições, transferências de energia, CAE, nanotermometria luminescente e também sobre as matrizes utilizadas nesse trabalho.

No capítulo 2 será abordado quais os métodos e materiais utilizados para o desenvolvimento desse trabalho.

No capítulo 3, apresentamos a conversão ascendente de energia (CAE) em nanocristais co-dopados com Yb^{3+}/Tm^{3+} , ou seja, discutiremos sobre a caracterização estrutural e propriedades ópticas das amostras estudadas.

No capítulo 4 falaremos sobre a nanotermometria das amostras utilizadas co-dopadas com Yb^{3+}/Tm^{3+} . Nesse capítulo será mostrado o comportamento das bandas de emissão conforme aumentamos a temperatura. Além disso, utilizamos a técnica FIR para encontrarmos a sensibilidade térmica relativa dos possíveis nanotermômetros.

Para finalizar, apresentaremos as conclusões e comentários gerais do nosso trabalho.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 ÍONS TERRAS-RARAS

1.1.1 Características gerais

Segundo a IUPAC¹, os terras-raras são compostos por 17 elementos químicos (tabela 1), dos quais 15 pertencem ao grupo dos lantanídeos, começando no Lantânio até o Lutécio, e outros dois sendo o Escândio e o Ítrio [13]. Esses elementos começaram a ser estudados em 1794 por um químico chamado Johann Gadolin que obteve uma "terra" (óxido) de um mineral preto chamado de *yttria*. Pouco depois, M.H. Klaproth, J. J. Berzelius e W. Hisinger encontraram outra terra e deu o nome de *céria*. O *yttria* inicialmente foi separado em três substâncias chamadas de érbia, térbia e ítria. Já a *céria* deu origem aos óxidos cério, lantânio e um óxido misto chamado de *didymia* (que era uma mistura do Pr e do Gd) [14]. Porém, foi somente no início do século XIX e no século XX que os terras-raras foram completamente isolados e descobertos. Apesar do nome, eles não são raros, só receberam esse nome pela dificuldade de isolar estes de seu mineral. Todos eles, com exceção do Promécio, são mais abundantes na crosta terrestre do que a prata e o ouro, por exemplo [15]. A tabela 1 mostra a abundância e o ano de descoberta de cada um dos terras-raras.

Os lantanídeos podem adotar dois tipos de configuração eletrônica no estado fundamental: $[Xe]4f^n6s^2$ ou $[Xe]4f^{n-1}5d^16s^2$, com n variando de 1 a 14. Aqui [Xe] representa a configuração eletrônica do elemento Xenônio, que é $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24d^{10}5s^25p^6$. Já o Escândio e o Ítrio não tem elétrons na subcamada $4f$, mesmo assim, possuem propriedades químicas semelhantes aos lantanídeos. A configuração eletrônica destes é dada por $(n-1)d^1ns^2$. Em sólidos, na forma de íons, a configuração trivalente é a mais comum por ser a mais estável. Na tabela 2 apresentamos a estrutura eletrônica neutra e trivalente dos terras-raras.

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

Tabela 1 – Informações sobre os íons terras-raras.

Elemento químico	Nº atômico	Abundância ¹	Descobrimto
Sc (Escândio)	21	26	1879
Y (Ítrio)	39	29	1843
La (Lantânio)	57	30	1839
Ce (Cério)	58	60	1839
Pr (Praseodímio)	59	6.7	1885
Nd (Neodímio)	60	27	1885
Pm (Promécio)	61	10 ⁻¹⁸	1947
Sm (Samário)	62	5.3	1879
Eu (Európio)	63	1.3	1901
Gd (Gadolínio)	64	4.0	1880
Tb (Térbio)	65	0.7	1843
Dy (Disprósio)	66	3.8	1886
Ho (Hólmio)	67	0.8	1879
Er (Érbio)	68	2.1	1843
Tm (Túlio)	69	0.3	1879
Yb (Itérbio)	70	2.0	1878
Lu (Lutécio)	71	0.4	1907

¹Os valores são dados em ppm (partes por milhão). Fonte: Tabela elaborada com base em [16].

Tabela 2 – Elemento químico, raio iônico, configuração eletrônica neutra e trivalente para os terras-raras[14, 15]. [Xe] representa a configuração eletrônica do elemento Xenônio, [Ar] do Argônio: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ e [Kr] do Criptônio: $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6$.

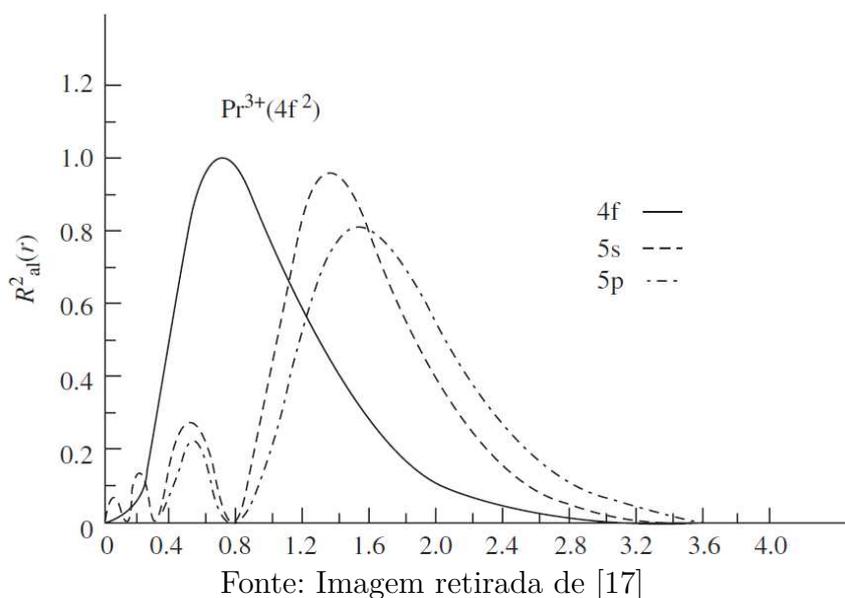
Elemento	Configuração eletrônica neutra	TR^{+3}	Raio iônico (pm)
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]	103.2
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	101.0
Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	99.0
Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	98.3
Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	97.3
Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	95.8
Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	94.7
Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	93.8
Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	92.3
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	91.2
Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	90.1
Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹	89.0
Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²	88.0
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³	86.8
Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	86.1
Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	[Ar]	74.5
Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Kr]	90.0

Fonte: Dados retirados de [15].

Uma propriedade marcante dos íons terras-raras é a contração lantanídea. Essa contração ocorre ao longo da série e a medida que o número atômico aumenta, os elétrons mais externos tendem a ser atraídos para mais perto do núcleo, dessa forma os átomos ficam menores. Tal fenômeno fica ainda mais visível na forma iônica dos lantanídeos podendo ser visto na tabela 2.

Na ionização trivalente são removidos os dois elétrons da subcamada $6s$ e um da $5d$ ou $4f$. As camadas $5s$ e $5p$ são totalmente preenchidas e são mais externas que a camada $4f$. Em virtude disso há o que chamamos de blindagem, ou seja, essas camadas protegem parcialmente a subcamada $4f$ de interações com o meio exterior. É justamente essa camada $4f$ a responsável por ter elétrons opticamente ativos. A figura 1 mostra a função de distribuição radial para o íon Pr^{3+} . Nessa figura vemos que a probabilidade de encontrar elétrons após a camada $5p$ é muito pequena e essa situação ocorre de forma semelhante para os outros terras-raras.

Figura 1 – Função de distribuição radial das camadas $4f$, $5s$ e $5p$ do íon Pr^{3+} .



Como os elétrons da camada $4f$ sofrem pouca influência do meio externo, tais como vibrações ou variação do campo cristalino da rede, o íon trivalente se comporta como um íon isolado e considera-se apenas interações entre os próprios elétrons desse nível. Esse isolamento produz linhas espectrais muito estreitas, aproximadamente 10 nm [18], com espectros de absorção e emissão característicos, desde o infravermelho até o ultravioleta. A primeira observação dos espectros dos terras-raras foi feita em 1908 [19] e chamou a atenção dos pesquisadores, pois linhas espectrais tão finas tinham sido vistas somente em espectros de átomos e moléculas livres.

Todas as características citadas acima, permitem que os íons terras-raras sejam utilizados em diversas aplicações, das quais podemos citar: catalisadores [20, 21], aplicações

biológicas [22, 11], sensores térmicos [5], células solares [23] entre outras. Na área industrial os elementos mais consumidos são o Cério (45%), Lantânio (39%) e o Ítrio (8.0%) [24]. O restante dos terras-raras ocupam apenas 7% do total consumido neste setor. Entendido um pouco sobre os terras-raras vamos estudar as propriedades espectroscópicas destes elementos na próxima seção.

1.1.2 Propriedades espectroscópicas dos terras-raras

Como foi visto anteriormente a camada $4f$ produz linhas espectrais muito finas. Estas linhas surgem devido às transições eletrônicas que ocorrem dentro desta camada. Estamos interessados em obter os níveis de energia dos elétrons $4f$. Para isso, vamos considerar apenas as interações entre os elétrons da camada $4f$ e que todas as outras camadas eletrônicas estão completamente preenchidas e possuem simetria esférica. Desta forma, elas não contribuem para as posições relativas de forma significativa para determinar os níveis de energia $4f$. O Hamiltoniano que descreve os níveis de energia dos elétrons desta camada é dado por:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \zeta(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i \quad (1.1)$$

onde $n = 1 \dots 14$ é o número de elétrons da camada $4f$, Z^* é a carga nuclear efetiva, ou seja, é a carga blindada do núcleo devido às camadas eletrônicas fechadas, r_i é a distância entre o núcleo e o elétron i , r_{ij} é a distância entre dois elétrons i e j , \vec{S}_i é o spin do elétron i , \vec{L}_i é o momento angular do elétron e $\zeta(r_i)$ é a função de acoplamento spin-órbita dada por:

$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m_e c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (1.2)$$

onde m_e representa a massa do elétron, c é a velocidade da luz e $U(r_i)$ é o potencial no qual o elétron i está se movendo. A abordagem para analisar H é feita usando a aproximação de campo central, na qual cada elétron move-se de forma independente em um potencial esférico simétrico formado pelo núcleo e pelo potencial médio de todos os outros elétrons. Essa aproximação é chamada de ordem zero, (mais detalhes ver [18]). Na equação 1.1 o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons $4f$ e o segundo termo suas interações Coulombiana com o núcleo. Esses dois primeiros termos são esféricamente simétricos, logo não há degenerescência removida dentro da configuração dos elétrons da camada $4f$. Os dois últimos termos da equação 1.1 é que serão os responsáveis por determinar a estrutura dos níveis de energia dos terras-raras. Eles representam as interações Coulombianas entre os elétrons $4f$ (H_C) e a interação spin-órbita (H_{SO}).

Há dois casos limites que envolve as interações H_C e H_{SO} [19]: O primeiro caso é quando $H_C \gg H_{SO}$, chamado de acoplamento de Russell-Saunders, onde a interação

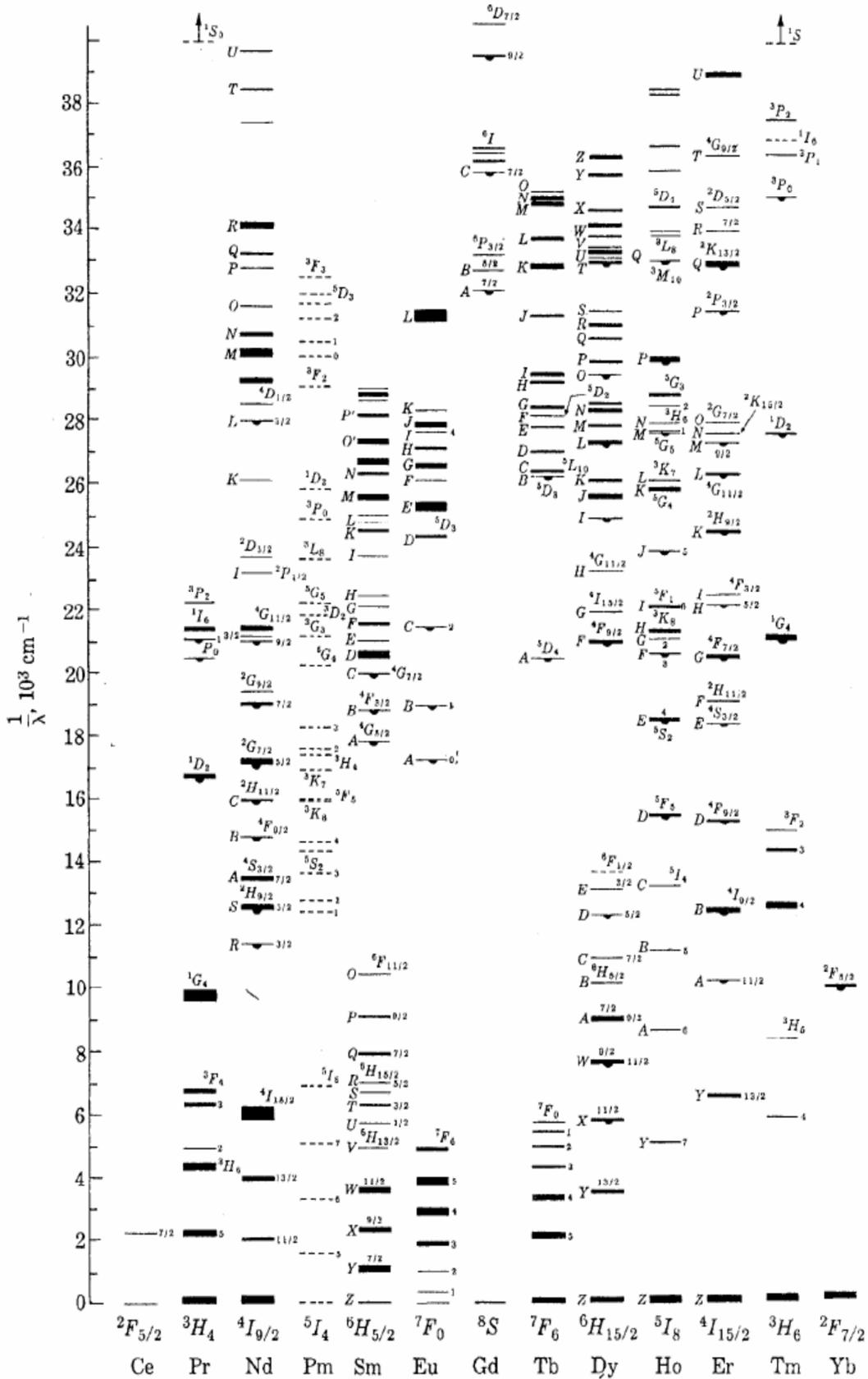
spin-órbita é apenas uma pequena perturbação na estrutura dos níveis de energia. E o segundo caso é quando $H_{SO} \gg H_C$, a interação spin-órbita é muito maior que a interação Coulombiana, chamado de acoplamento $j - j$. No caso dos íons terras-raras $H_C \sim H_{SO}$, chamado de acoplamento intermediário.

É importante lembrar que as propriedades ópticas dos terras-raras não sofrem forte influência do campo cristalino, porém seu efeito não é desprezível. Por mais que seja fraca a interação do campo cristalino, ela age como se fosse uma perturbação dentro dos níveis de energia da camada $4f$ causando o desdobramento das linhas espectrais. Esse efeito recebe o nome de efeito Stark [25].

Quando inseridos em matrizes hospedeiras diferentes, a largura das linhas espectrais dos terras-raras podem sofrer pequenas alterações, mesmo não sendo tão significativas. Isso pode ser visto experimentalmente e ocorre devido aos átomos interagirem entre si e com a vizinhança, causando um efeito de alargamento das linhas medidas. Por exemplo, se for uma rede hospedeira amorfa (vidro) a largura de linha será maior do que numa rede cristalina, pois cada íon vai sentir a perturbação do campo ao seu redor de maneira diferente sentida por um outro íon na mesma rede. Já num cristal, a perturbação sentida pelos íons são iguais por causa da simetria da rede.

Em 1963 Dieke e Crosswhite montaram o espectro dos níveis de energia da camada $4f$ dos íons terras-raras [26]. Eles estudaram qual a influência do campo cristalino nos níveis de energia e consideraram as interações entre os momentos angulares orbital e de spin de cada elétron, juntamente com a regra de Hund para distribuir os níveis de energia dentro da camada em que estes elétrons estão inseridos. Na figura 2 podemos ver o espectro obtido por Dieke e Crosswhite da camada $4f$ para vários terras-raras trivalentes inseridos num cristal de $LaCl_3$.

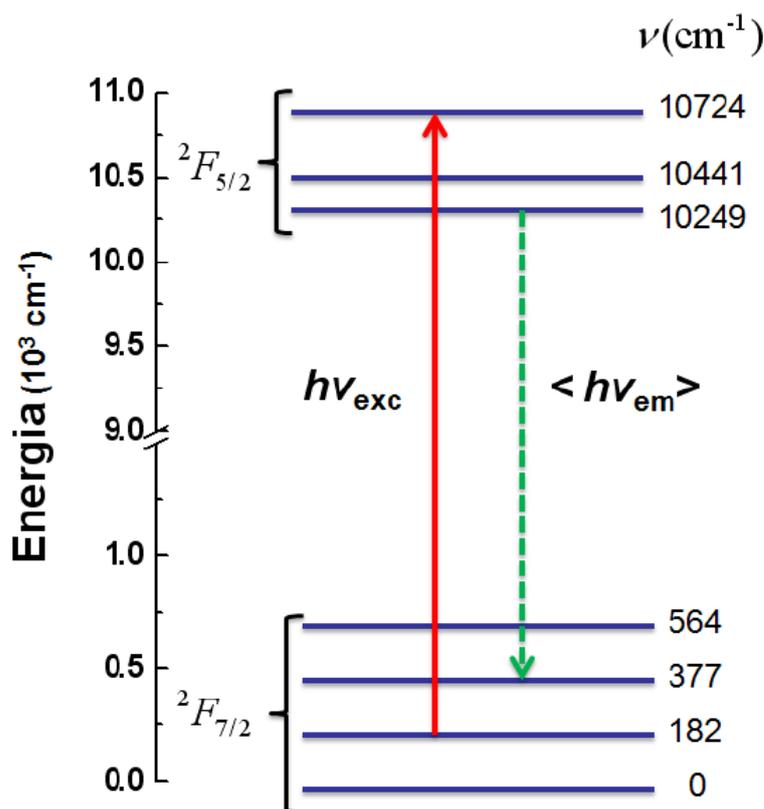
Figura 2 – Diagrama de níveis de energia obtido por Dieke e Crosswhite para alguns íons terras-raras na forma trivalente em um cristal de $LaCl_3$ [26].



1.1.3 O íon Itérbio: Yb^{3+}

O íon de Itérbio (Yb^{3+}) possui 13 elétrons na camada $4f$, faltando apenas um para o preenchimento completo da camada. Entre os terras-raras, ele apresenta um diagrama de níveis mais simples, tendo apenas dois estados eletrônicos associados à camada $4f$, que possui uma separação de aproximadamente 10.000 cm^{-1} (980 nm) entre os níveis ${}^2F_{7/2}$ e ${}^2F_{5/2}$. O nível fundamental se desdobra em 4 subníveis Stark enquanto o estado excitado em três, isso pode ser visto na figura 3. Por conta da simplicidade dos níveis eletrônicos e por apresentar seção de choque grande $9.11 \times 10^{-21}\text{ cm}^{-2}$, (976 nm, ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$)[27], é utilizado como sensibilizador (doador) para outros íons, ou seja, ele transfere energia de modo bastante eficiente para outros íons terras-raras.

Figura 3 – Diagrama de níveis do íon Yb^{3+} . A seta para cima indica a excitação e a seta para baixo a emissão.



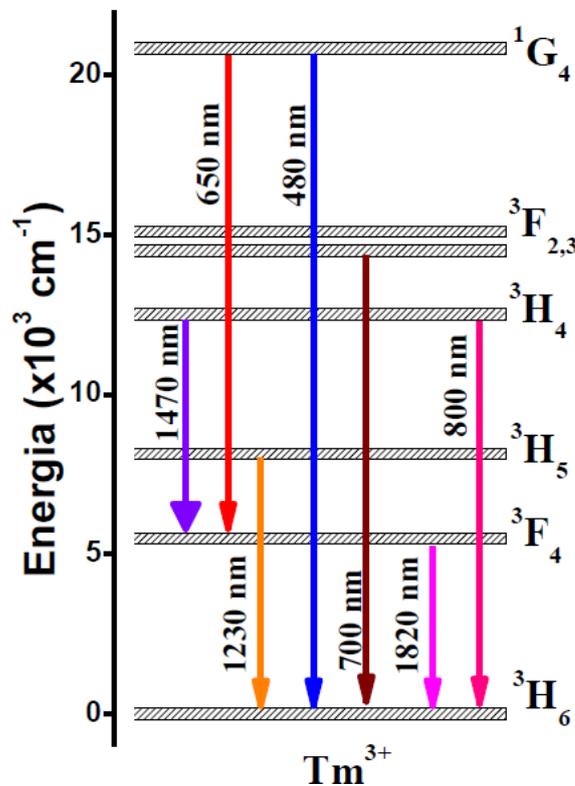
Fonte: Figura adaptada de [28].

O íon de Itérbio também é utilizado em aplicações lasers [29, 30]. O desdobramento dos seus níveis de energia permite que esse íon seja tratado como um sistema de laser quase três níveis. Além disso, ele não apresenta absorção de estado excitado, fazendo com que os processos de relaxação cruzada sejam desprezíveis. Desta forma, ele pode ser usado em altas concentrações de dopagens aumentando a probabilidade de absorção dos fótons no infravermelho próximo.

1.1.4 O íon Túlio: Tm^{3+}

O íon de Túlio (Tm^{3+}) possui 12 elétrons na camada $4f$ e apresenta uma estrutura com vários níveis de energia nesta configuração. O diagrama simplificado de energia pode ser visto na figura 4. Sua principal característica é a transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, emissão fluorescente na região do infravermelho médio em torno de $1,8\mu m$. Esta transição é importante pois apresenta uma banda de emissão larga podendo ser utilizada na fabricação de laser e outros dispositivos fotônicos [28].

Figura 4 – Diagrama de energia simplificado do íon Tm^{3+} .



Fonte: Figura adaptada de [31].

Outras transições do íon de Tm^{3+} também são importantes, como a ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ ($800nm$), a ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ que gera luz azul ($480nm$), uma mais fraca em $650nm$ que corresponde à transição ${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_6$ e/ou ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$. Além destas, há uma outra transição que vem ganhando destaque e sendo estudada em nanotermometria, emitindo em $700nm$, a ${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_6$. Estudos têm mostrado que a intensidade integrada aumenta com a temperatura e a possível origem desse fenômeno se dá por conta dos efeitos térmicos que causam redistribuição dos elétrons do íon devido os níveis 3H_4 e ${}^3F_{2,3}$ serem termicamente acoplados [11]. Depois dessa breve discussão sobre os íons terras-raras, vamos falar sobre as transições radiativas e não radiativas na próxima seção.

1.2 TRANSIÇÕES RADIATIVAS E NÃO RADIATIVAS

Quando inseridos em sólidos, os íons terras-raras podem absorver ou emitir radiação eletromagnética na região óptica do espectro. Tais efeitos estão associados às transições eletrônicas dos elétrons da camada $4f$, que são permitidas pela interação dos íons terras-raras e o campo cristalino da matriz hospedeira. Se as transições ocorrem envolvendo fótons são chamadas de transições radiativas. Porém, se as transições ocorrem por modos de vibração da rede hospedeira (fônons) e transferência de energia, são chamadas de transições não radiativas. A seguir vamos dar mais detalhes sobre cada uma dessas transições.

1.2.1 Transições radiativas

A descrição matemática das transições eletrônicas entre os estados $4f$ foi desenvolvida por Judd [32] e Ofelt [33] em 1962 e ficou conhecida como Teoria de Judd-Ofelt. Esta teoria é um método teórico-experimental que iguala as forças de oscilador experimental, originado do espectro de absorção do íon terra-rara, com a expressão da força de oscilador teórico, que resulta em um sistema de equações que possui a quantidade de equações equivalentes ao número de bandas de absorção observadas [34]. A partir dessas equações são obtidos os parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) por meio de um ajuste de mínimos quadrados que satisfaçam todas as equações [33]. Sabendo os valores desses parâmetros, é possível calcular a taxa de transição radiativa (W_{rad}), o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) e a eficiência quântica de fluorescência (η), por exemplo.

A taxa de transição radiativa por dipolo elétrico é dada por [34]:

$$W_{rad}^{J-J'} = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda U_\lambda \quad (1.3)$$

onde J e J' são os momentos angulares dos níveis emissor e final respectivamente, $\bar{\nu}$ é a energia da emissão em cm^{-1} , h é a constante de Planck, n é o índice de refração, e é a carga do elétron e U_λ são os elementos de matriz reduzidos, os quais foram obtidos por Carnall et al [35]. Obtendo as taxas radiativas podemos calcular o tempo de vida radiativo do nível J , com a seguinte equação:

$$\tau_{rad}^J = \frac{1}{W_{rad}} \quad (1.4)$$

Já a eficiência quântica da emissão (η) para um nível J , é dada pela razão do tempo de vida experimental deste nível e seu tempo radiativo:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}^J}{\tau_{rad}^J} = \frac{W_{rad}^J}{W_{rad}^J + W_{nrad}^J} \quad (1.5)$$

onde W_{rad}^J e W_{nrad}^J representam as taxas de decaimento radiativo e não radiativo. A taxa de decaimento W_{nrad}^J envolve processos por multifônons e por transferência de energia que serão explicados a seguir.

1.2.2 Transições não radiativas

Em alguns casos, a transição de íons de um nível mais alto de energia para um nível mais baixo, ou vice-versa, pode ocorrer de forma não-radiativa. Transições desse tipo podem ser feitas por processos que envolvem multifônons ou por transferência de energia. Ambos fazem com que as transições ocorram de forma mais rápida, resultando na redução dos tempos de vida dos níveis eletrônicos [28].

Em sistemas co-dopados com dois íons diferentes, por exemplo Yb/Tm (é o caso do nosso trabalho), o íon de Itérbio transfere energia de forma não radiativa para o íon de Túlio. Já os processos de transições por multifônons, ocorrem quando há necessidade dos íons absorverem ou dissiparem energia na forma de fônons da matriz hospedeira.

Para o cálculo da taxa de transição não radiativa entre dois níveis eletrônicos cálculos complexos são utilizados e levam em conta os modos vibracionais da rede e estados eletrônicos intermediários. Contudo, podemos usar o trabalho de Riseberg e Moos [36], que consideraram uma aproximação fenomenológica para expressar a taxa de transição não radiativa (W_{nrad}), para qualquer íon terra-rara, da seguinte forma:

$$W_{nrad} = Ce^{\alpha\Delta E} \quad (1.6)$$

no qual C e α são parâmetros característicos da matriz hospedeira e ΔE é a diferença de energia (gap) entre os níveis eletrônico considerados. Essa relação é válida para baixas temperaturas. Para a transferência de energia, a probabilidade (P_{TE}) é dada por [28]:

$$P_{TE} = P_{TE}(0)e^{-\beta\Delta E} \quad (1.7)$$

onde $P_{TE}(0)$ é a probabilidade de transferência de energia para o caso ressonante e β é dado por:

$$\beta = \alpha - \frac{\ln(1 + S_1/S_2)}{h\nu} \quad (1.8)$$

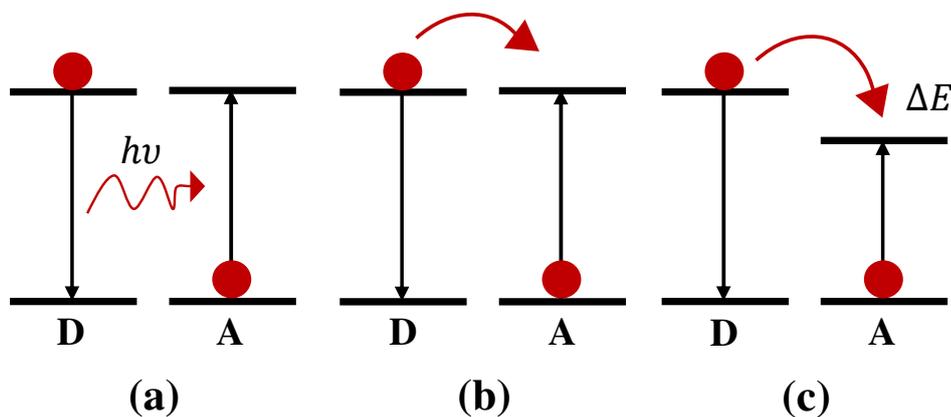
sendo S_1 e S_2 parâmetros de acoplamento elétron-fônon (Huang-Rhys). Na próxima seção vamos abordar sobre transferência de energia.

1.3 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

Quando um íon se encontra em um estado excitado e transfere sua energia para outro íon próximo, chamamos essa interação de transferência de energia (TE). O íon que doa a energia é chamado de doador ou sensibilizador, enquanto o que recebe é chamado de ativador ou aceitador. Se o ativador estiver no estado fundamental, ao receber a energia do doador, vai para um estado excitado. Mas, se ele já se encontra no estado excitado, ele é promovido à outro nível de maior energia. Após um certo tempo o íon ativador decai emitindo a energia absorvida.

A TE pode ser radiativa ou não radiativa. É dita ser radiativa se a energia emitida do doador é absorvida na forma de fótons pelo aceitador. E a TE não radiativa pode ser classificada em dois tipos: ressonante e não ressonante [37]. A TE não radiativa ressonante ocorre quando o espectro de emissão do doador se sobrepõe ao espectro de absorção do aceitador. Uma TE não ressonante ocorre se houver participação da matriz hospedeira que vai produzir ou aniquilar fônons necessários para a transferência, chamamos esse processo de transferência de energia assistida por fônons. A figura 5 mostra como ocorre esses três tipos de TE:

Figura 5 – Diagrama mostrando os tipos de transferência de energia possíveis. Na figura (a) temos a TE radiativa, em (b) TE não radiativa ressonante e (c) TE não radiativa não ressonante. D representa o íon doador e A o íon aceitador. A energia do fóton é dada por $h\nu$ e ΔE é a diferença de energia entre os níveis dos íons D e A que representa uma transferência assistida por fônon, ou seja, a matriz hospedeira está absorvendo ΔE .



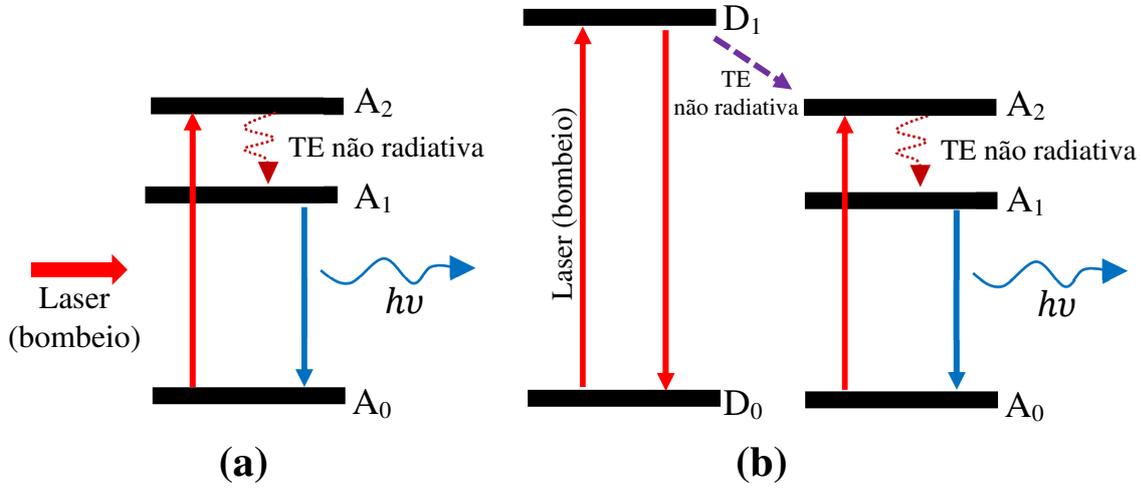
Fonte: Figura adaptada de [37].

1.3.1 Transferência de energia entre íons terras-raras

Föster e Dexter foram os primeiros a estudarem sobre transferência de energia entre os íons terras-raras. Förster [38] desenvolveu um modelo de interação dipolo-dipolo e Dexter [39] incluiu as interações multipolares de mais alta ordem. O modelo se baseia na existência de íons doadores e aceitadores, podendo estes serem do mesmo tipo ou não. A ideia é que os íons doadores são excitados (via laser, por exemplo) e transfere sua energia para o aceitador. Também consideraram que as interações ocorrem apenas entre íons isolados do hospedeiro, ou seja, as concentrações dos doadores e ativadores são pequenas de modo que não formam aglomerados de íons.

De forma geral, a excitação de um íon pode ocorrer de duas formas: via excitação externa ou por transferência de energia não radiativa entre íons. As duas formas estão representadas na figura 6.

Figura 6 – Formas de excitação de íons terras-raras. Em (a) vemos um esquema de excitação via laser e em (b) um esquema de excitação via íon doador para o íon ativador. A energia do fóton é representado por $h\nu$.



Fonte: Autora.

Na figura 6 (a) um laser é incidido sobre um íon que se encontra no estado fundamental A_0 fazendo com que este íon passe para um estado excitado A_2 . Em seguida este íon pode decair de forma não radiativa para A_1 e por último voltar ao estado A_0 emitindo um fóton. Já na figura 6 (b) temos um sistema composto por dois íons. O primeiro sendo chamado de doador e o segundo de ativador. O íon doador é excitado por um laser passando do nível D_0 para D_1 . Após isso, ele transfere sua energia de forma não radiativa para o ativador, levando-o do estado A_0 para A_2 e a partir daí o processo se repete da mesma forma que na figura 6 (a).

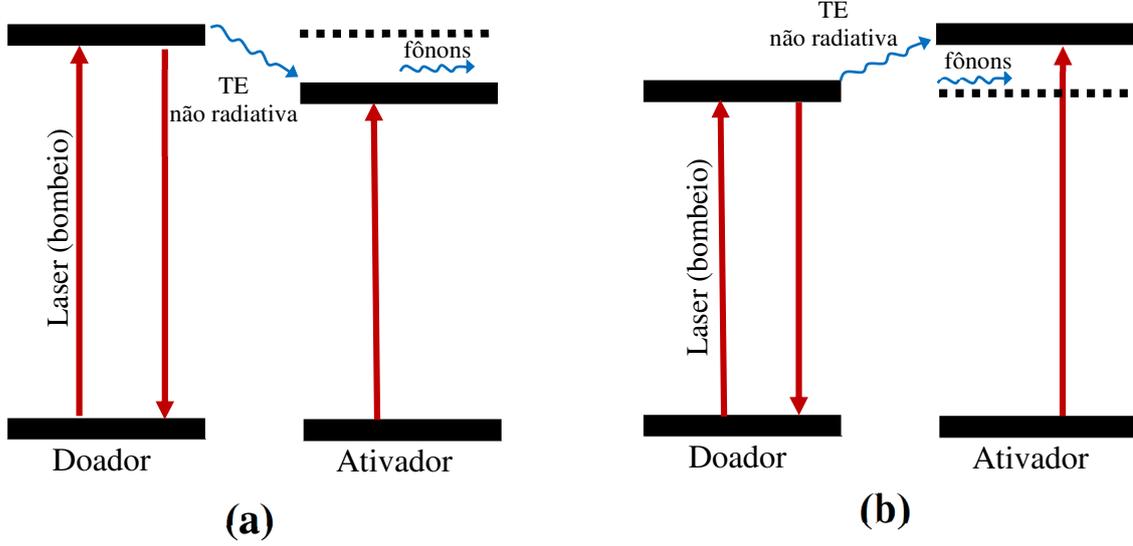
O processo de transferência de energia é utilizado com a finalidade de aumentar a eficiência de absorção ou para melhorar as características da emissão espontânea. A dopagem do íon ativador deve ser baixa ($< 2 \text{ mol}\%$), pois além desses íons possuírem quantidade de níveis eletrônicos densos e complicados, podem ocorrer processos indesejados como relaxação cruzada [27]. Como consequência, a eficiência de um sistema dopado somente com ativador fica baixa. Para melhorar isto, é colocado altas quantidades do íon sensibilizador ($18 - 20 \text{ mol}\%$) tornando o sistema bastante eficiente. Em sistemas dopados com íons ativadores como Er^{3+} e Tm^{3+} , por exemplo, usa-se o íon Yb^{3+} como sensibilizador.

1.3.2 Transferência assistida por fônons

Como já foi dito no início desta seção, quando o nível de emissão do doador está em ressonância com o nível de absorção do ativador dizemos que é uma transferência de energia ressonante. Caso contrário, na qual a diferença de energia entre seus níveis

de energia não são iguais é chamada de transferência de energia não ressonante, sendo necessário a assistência de fônons para conservação de energia. Existem dois tipos de transferência de energia (TE) assistida por fônons e estão representados na figura 7.

Figura 7 – TE assistida por fônons (a) Stokes e (b) anti-Stokes.



Fonte: Autora.

A figura 7 (a) mostra que a energia transferida em excesso do doador para o ativador é absorvida pelo hospedeiro (criação de fônons), sendo esse processo chamado de TE Stokes. Na figura 7 (b) o hospedeiro precisa fornecer energia para que a TE ocorra (aniquilação de fônons) e é chamada de TE anti-Stokes.

Miyakawa e Dexter [40] desenvolveram cálculos para TE não ressonante. Baseando-se no trabalho destes, Tarelho et al [41] apresentou as equações para a probabilidade de TE Stokes e anti-Stokes, sendo dadas como:

$$W_{DA}^{dd-(S)} = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2 R^6} \frac{g_{inf}}{g_{sup}} \sum_{N=0}^{\infty} \left(\sum_{k=0}^N P_{N-k}^+ P_k^- P_k^+ \right) \int \sigma_{em}^D(\lambda_{N-k}^+) \sigma_{abs}^A(\lambda_k^-) d\lambda \quad (1.9)$$

e

$$W_{DA}^{dd-(AS)} = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2 R^6} \frac{g_{inf}}{g_{sup}} \sum_{N=0}^{\infty} \left(\sum_{k=0}^N P_{N-k}^- P_k^+ P_k^- \right) \int \sigma_{em}^D(\lambda_{N-k}^+) \sigma_{abs}^A(\lambda_k^-) d\lambda \quad (1.10)$$

onde N é o número de fótons, k é o número de fônons aniquilados pelo aceitador, σ_{em}^D e σ_{abs}^A representam os espectros de seção de choque de emissão do doador e de absorção do ativador, respectivamente, medidos experimentalmente. As degenerescências dos estados inferior e superior do doador são g_{inf} e g_{sup} , respectivamente, λ_{N-k}^+ denota a translação do comprimento de onda da seção de choque de emissão pela emissão de $(N - k)$ -fônon do doador e λ_k^- representa a translação do comprimento de onda do espectro da seção

de choque de absorção do ativador devido à aniquilação de k -fônon. P_{N-k}^+ e P_N^- são as probabilidades de criação de $(N - k)$ e aniquilação de k fônons respectivamente e são dadas por:

$$P_{N-k}^+ \cong \exp[-(2\bar{n} + 1)S_0] \frac{S_0^{(N-k)}}{(N-k)!} (\bar{n} + 1)^{(N-k)} \quad (1.11)$$

e

$$P_k^- \cong \exp[-2\bar{n}S_0] \frac{S_0^k}{k!} (\bar{n})^k \quad (1.12)$$

no qual $S_0 = \Delta E/2\hbar\omega_f$ é o fator de Huang-Rhys e \bar{n} é o número de ocupação médio de fônons à temperatura T dado por:

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{(\hbar\omega_f/KT)} - 1}. \quad (1.13)$$

Após falarmos um pouco sobre TE, vamos estudar um pouco sobre processos de conversão ascendente de energia.

1.4 CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA

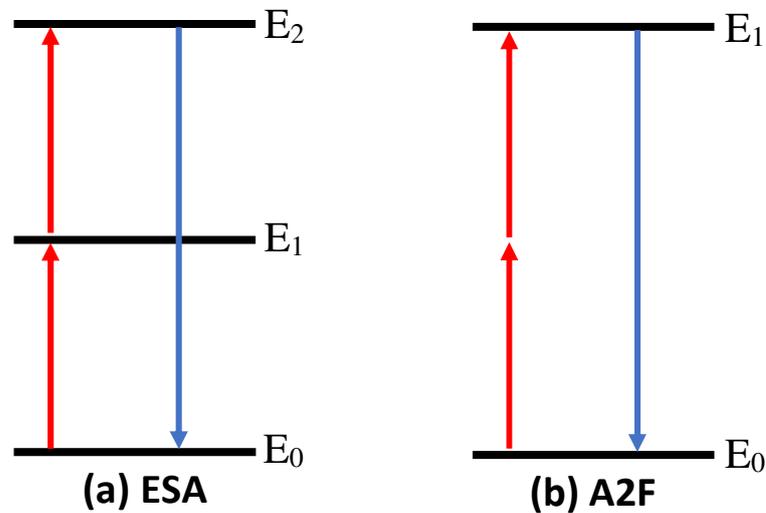
Proposto inicialmente por N. Bloembergen em 1959 [42], Conversão Ascendente de Energia (CAE) ou *upconversion* em inglês, é um processo óptico não linear que requer dois ou mais fótons para gerar um fóton com energia maior. Em outras palavras, a emissão gerada tem comprimento de onda menor do que a do fóton de bombeio ($\lambda_{emis} < \lambda_{exc}$) [27].

Existem diversos mecanismos físicos que dão origem ao efeito de CAE. Entre esses processos podem haver CAE envolvendo um único tipo de íon, dos quais podemos destacar absorção de estado excitado (ESA) e absorção simultânea de dois fótons (A2F). Com mais de um íon temos os processos como conversão ascendente por transferência de energia (ETU), sensibilização cooperativa e luminescência cooperativa, entre outros. Todos esses processos podem ser ressonantes ou não, ou seja, quando há necessidade de fônons para satisfazer o equilíbrio energético. Entre os principais processos de CAE citados aqui, os mais prováveis de ocorrer são ESA e ETU. A seguir serão explicados cada um desses processos.

1.4.1 CAE envolvendo apenas um íon

Os processos de CAE envolvendo apenas um íon estão representados na figura 8:

Figura 8 – Processos de CAE envolvendo apenas um íon. Em (a) está representado o mecanismo absorção de estado excitado (ESA) e em (b) a absorção simultânea de dois fótons (A2F).



Fonte: Autora.

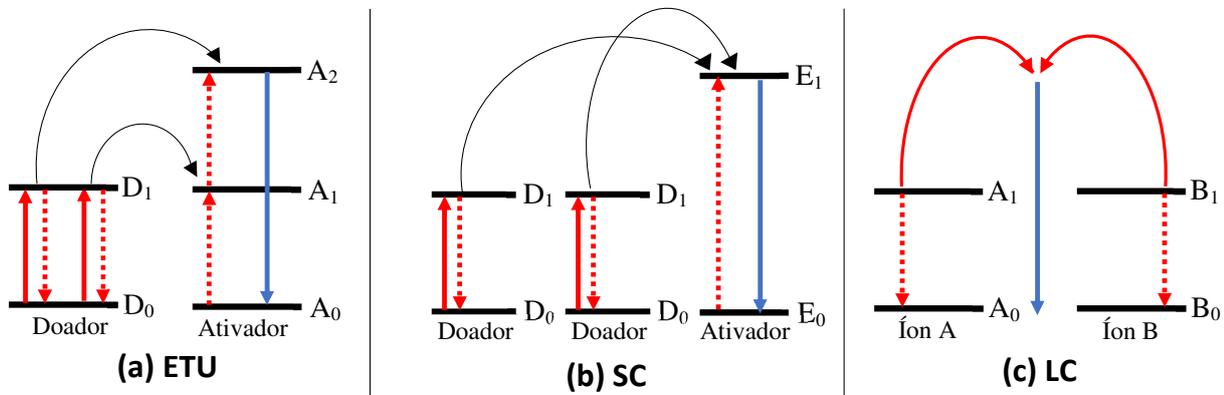
Absorção de estado excitado (ESA) ou absorção sequencial de dois fótons: um íon é excitado para um nível E_1 e em seguida absorve outro fóton indo para o nível E_2 . Depois é emitido um fóton do nível E_2 para o estado E_0 com energia igual a soma dos dois fótons absorvidos (ver figura 8 (a)).

Absorção simultânea de dois fótons (A2F): um íon no estado E_0 é excitado para o estado E_1 absorvendo dois fótons simultaneamente, podendo estes ter energias iguais ou diferentes e em seguida é emitido um fóton do nível E_1 para E_0 com energia igual a soma dos dois fótons. Esse processo está representado na figura 8 (b).

1.4.2 Processos CAE cooperativos

Ao utilizar dois íons terras-raras diferentes, um destes íons será o sensibilizador que tem a função de absorver o fóton de excitação e transferir sua energia ao outro terra-rara. Este último é o aceitador que possui estados metaestáveis, sendo responsáveis por armazenar a energia transferida e assim emitir fótons de maior energia. Os processos cooperativos são mostrados na figura 9:

Figura 9 – Mecanismos de CAE envolvendo dois íons. Em (a) Conversão ascendente por transferência de energia (ETU), (b) Sensibilização cooperativa (SC) e (c) Luminescência cooperativa (LC).



Fonte: Autora.

Conversão ascendente por transferência de energia (ETU): esse processo é realizado com dois íons iguais ou diferentes. O íon sensibilizador é excitado para o nível A_1 , depois, transfere parte ou toda sua energia para o íon ativador, que é excitado para um nível de energia superior. Se o íon ativador estiver no estado fundamental ele poderá ir para um nível excitado, e se já estiver no estado excitado poderá ir para outro mais excitado ainda. A partir desse nível, o ativador pode decair de forma radiativa ou não para estados inferiores emitindo fótons com energia maior que a dos fótons incidentes. Esse processo pode ser visto na figura 9 (a).

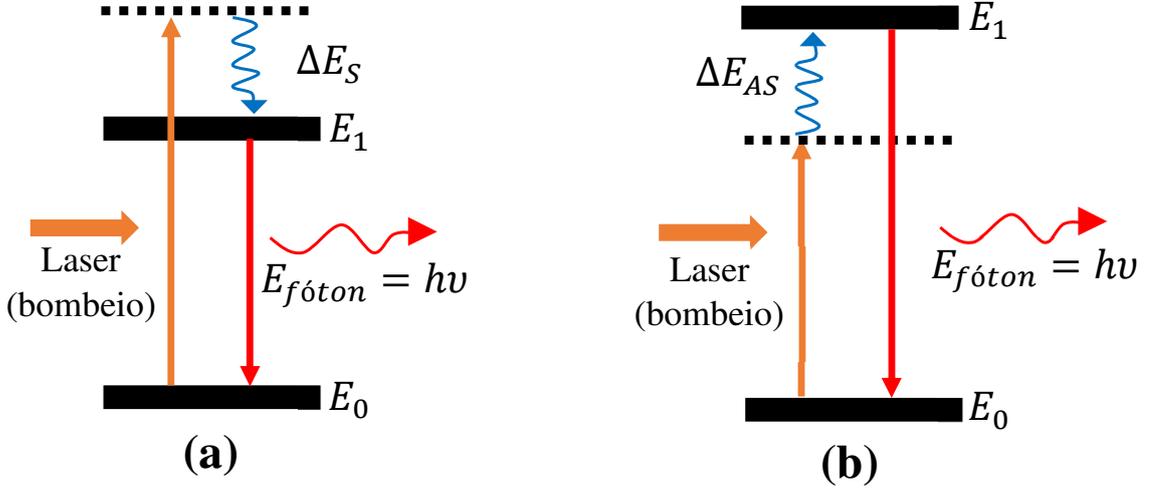
Sensibilização cooperativa (SC): mecanismo no qual dois ou mais íons sensibilizadores transferem sua energia simultaneamente para um íon ativador excitando-o para um estado de maior energia (figura 9 (b)).

Luminescência cooperativa (LC): dois íons, A e B, estão inicialmente nos estados excitados A_1 e B_1 e então decaem simultaneamente gerando luminescência com energia maior que a energia da transição inicial de cada íon isolado. Ver figura 9 (c).

1.5 PROCESSO DE EXCITAÇÃO ANTI-STOKES E SUA DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA

Quando a energia de excitação não coincide com a diferença de energia dos níveis eletrônicos do íon excitado, dizemos que é um processo de excitação não ressonante. O primeiro a estudar este tipo de processo em materiais dopados com terras-raras foi Auzel [43] em 1976. Dois tipos de excitações não ressonantes estão representados na figura 10:

Figura 10 – Excitação não ressonante (a) Stokes, que ocorre quando fônons são absorvidos pela rede (criação de fônons) e (b) anti-Stokes, ocorre quando fônons são absorvidos da rede (aniquilação de fônons).



Fonte: Autora.

Na figura 10 (a) a energia do fóton incidido é maior que a diferença de energia da transição E_0 para E_1 , sendo nesse caso necessário que a matriz hospedeira absorva essa “sobra” de energia na forma de fônons (criação de fônons). Chamamos esse processo de excitação Stokes. Já na figura 10 (b) o fóton incidido é menor que a diferença de energia entre E_0 e E_1 , e então a matriz vai fornecer a energia que “falta” na forma de fônons (aniquilação de fônons) para que a transição do íon ocorra. Chamamos esse processo de excitação anti-Stokes. Tais mecanismos de excitação são parecidos com os que ocorrem na transferência de energia que vimos anteriormente.

Auzel mostrou experimentalmente que a probabilidade de excitação dos terras-raras fora da ressonância depende exponencialmente da diferença de energia entre a excitação e a transição eletrônica de interesse. As probabilidades de excitação Stokes e anti-Stokes são dadas por [43]:

$$W_S(\Delta E) = W_S(0) \exp(-\alpha_S \Delta E) \quad (1.14)$$

$$W_{AS}(\Delta E) = W_{AS}(0) \exp(-\alpha_{AS} \Delta E) \quad (1.15)$$

onde $W_S(0)$ e $W_{AS}(0)$ é a probabilidade de transição extrapolada quando $\Delta E = 0$ [11]. Os parâmetros α_S e α_{AS} foram calculados de forma semi-empírica sendo dados por:

$$\alpha_S = \frac{1}{\hbar\omega_m} [\log \bar{N} / (S_0(\bar{n} + 1) - 1)] \quad (1.16)$$

$$\alpha_{AS} = \alpha_S + (1/KT) \quad (1.17)$$

onde S_0 é o fator de Huang-Rhys, \bar{n} o número de ocupação médio de fônons com energia $\hbar\omega_m$ e \bar{N} é o número de média de fônons. Quando ocorre absorção não ressonante de estado excitado em um íon qualquer, a seção de choque que descreve o processo vai depender da temperatura através do número de ocupação de fônons da matriz hospedeira [18]. A seção de choque para esse caso é escrita como:

$$\sigma(T) = \sigma_0 [\exp(E_{f\acute{o}non}/KT) - 1]^{-p} \quad (1.18)$$

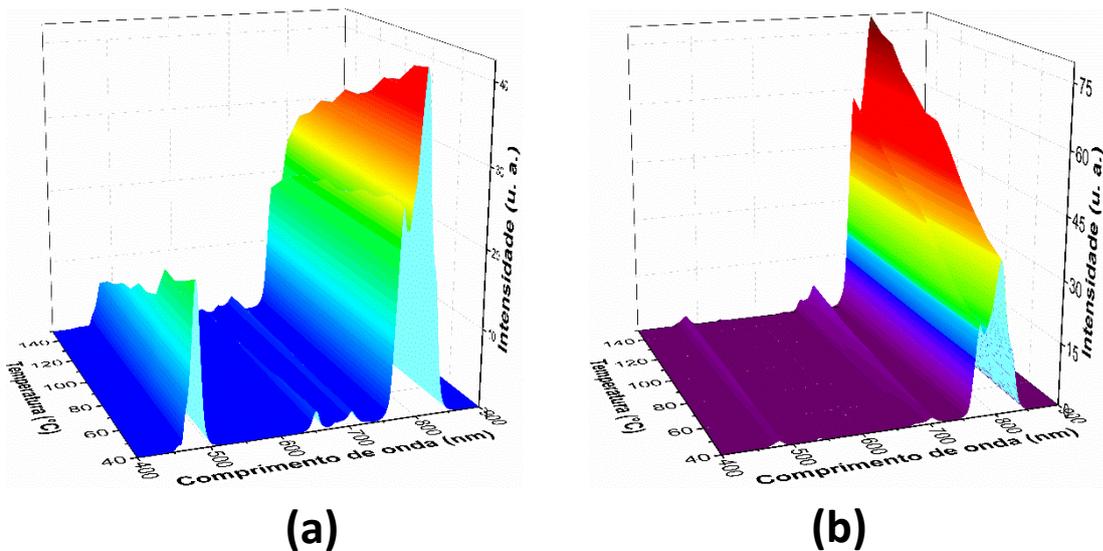
onde σ_0 é a seção de choque de absorção na ressonância, $E_{f\acute{o}non}$ é a energia de fônon, K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e p é o número de fônons envolvido no processo de excitação entre os níveis considerados e é dado por:

$$p = \frac{\Delta E}{E_{f_{max}}} \quad (1.19)$$

no qual ΔE é a diferença de energia dos níveis da transição considerada e $E_{f_{max}}$ é a energia de fônon máxima.

Muitos trabalhos apontaram melhoramento no ganho na eficiência de conversão ascendente de energia com o efeito da temperatura utilizando excitação anti-Stokes [44, 45, 46]. Além disso, quando usamos excitação anti-Stokes percebemos um aumento da intensidade conforme aumentamos a temperatura, fenômeno não visualizado quando se usa excitação ressonante. Isso pode ser visto na figura abaixo, onde podemos visualizar uma amostra de CaF_2 dopada com $2\%Yb^{3+}/0.5\%Tm^{3+}$ e aquecida num intervalo de temperatura de $40^\circ C$ até $150^\circ C$:

Figura 11 – Amostra de CaF_2 aquecida de $40^\circ C$ até $150^\circ C$ e excitada em (a) 980nm e em (b) 1064nm.



Fonte: Autora.

Como podemos observar na figura 11 (a) quando a amostra é excitada na ressonância (980 nm) a intensidade dos picos vai diminuindo com o aumento da temperatura. Já na

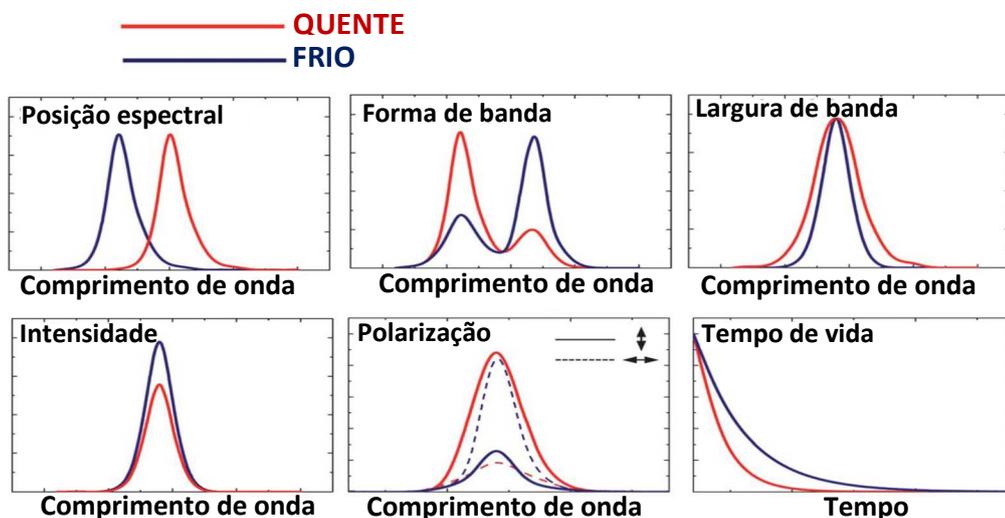
figura 11 (b) vemos a mesma amostra sendo excitada fora da ressonância (1064 nm) e percebemos que conforme a temperatura aumenta a intensidade dos picos vai aumentando também. Por esses fatores é que vamos utilizar excitação anti-Stokes no nosso trabalho.

1.6 NANOTERMOMETRIA LUMINESCENTE

Como já vimos, a luminescência de nanocristais dopados com terras-raras não depende tanto do meio e isso é devido às transições eletrônicas ocorrerem dentro da sub-camada $4f$. Porém, a luminescência é fortemente dependente da temperatura. Por conta disso, nanocristais podem ser utilizados como sensores de temperatura oferecendo diversas vantagens para a termometria óptica, passando nesse caso a ser chamada de nanotermometria. Entre as vantagens podemos citar maior resolução e sensibilidade espacial e óptica do que os materiais volumétricos com menor custo e podem ser incorporadas em vários meios ou camadas de revestimento mais finas, etc.

Há vários parâmetros que determinam as propriedades luminescentes de um material [47]: posição espectral, forma de banda, largura de banda, intensidade, polarização, tempo de vida, entre outros. Na figura 12 podemos observar como o espectro de luminescência é modificado com a temperatura. Entre esses a intensidade e a forma de banda são os mais utilizados para definir as propriedades de luminescência em nanocristais de CAE dopadas com terras-raras para termossensores. Na seção a seguir falaremos sobre a forma de banda já que foi este parâmetro utilizado em nosso trabalho.

Figura 12 – Representação dos possíveis efeitos causados pelo aumento da temperatura no espectro de luminescência. A linha azul representa temperaturas mais baixas e a linha vermelha temperaturas altas.



Fonte: Imagem retirada e adaptada de [47].

1.6.1 Razão de Intensidade de Fluorescência (RIF)

A **razão de intensidade de fluorescência (RIF)** conhecida por ser **autorreferência**, refere-se à intensidade relativa entre as diferentes linhas espectrais de um espectro de luminescência [48], ou seja, baseia-se na medição da intensidade de fluorescência de dois níveis de energia que podem ou não serem acoplados termicamente. A técnica RIF possui algumas vantagens tais como alta confiabilidade, maior precisão na medição e fácil operação. Além disso, pode ser aplicada em alguns ambientes especiais como detecção de incêndio em edifícios, meios corrosivos, medições de temperatura nanoscópica e sistemas de imagem biológica [49].

Quando se trabalha com níveis de energia não acoplados termicamente, geralmente se utiliza emissores derivados de um ou dois íons luminescentes. Pode ser obtido uma relação linear entre a razão de intensidade de fluorescência e a temperatura para pequenos intervalos de temperatura, porém é comum obter uma relação não linear em grandes intervalos de temperatura. O método RIF para níveis não acoplados termicamente tem a vantagem de evitar a sobreposição espectral de maneira mais eficaz garantindo uma melhor precisão para o termômetro óptico [50].

Quando dois níveis de energia que geram emissão são próximos, as variações termicamente induzidas na forma de banda geralmente ocorrem e dizemos que estes níveis são “termicamente acoplados”. A população relativa desses níveis termicamente acoplados segue uma distribuição populacional do tipo Boltzmann [51]. Um parâmetro muito importante para níveis termicamente acoplados é o *gap* de energia (ΔE), pois se este não for adequado pode afetar o desempenho do sensor óptico de temperatura especialmente para a sensibilidade relativa [52]. Na técnica RIF, o *gap* de energia entre os níveis termicamente acoplados dos íons terras raras geralmente varia entre 200 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} [53].

Alguns íons terras-raras com níveis termicamente acoplados são utilizados como centros ativos em sensores de temperatura baseados na técnica RIF, são eles: Er^{3+} , Ho^{3+} , Eu^{3+} e Tm^{3+} [54, 53, 55]. Os níveis do íon de Tm^{3+} que são considerados termicamente acoplados são ${}^3F_{2,3}$ e 3H_4 e possui um grande espaçamento de energia, aproximadamente 2000 cm^{-1} , o qual pode evitar a sobreposição espectral das bandas de emissão [50].

Como as intensidades emitidas são proporcionais à população de cada nível de energia, a RIF de dois níveis termicamente acoplados é dada por [56, 57]:

$$RIF = \frac{N_2}{N_1} = \frac{I_2}{I_1} = B \exp\left[\frac{-\Delta E}{KT}\right] \quad (1.20)$$

onde N_i é o número de íons, I_i a intensidade, ΔE a diferença de energia entre os estados superior ($i = 2$) e inferior ($i = 1$) dos níveis termicamente acoplados, K é a constante de

Boltzmann, T a temperatura absoluta e B é dado por:

$$B = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} \quad (1.21)$$

onde g representa a degenerescência dos níveis 1 e 2, σ a seção de choque de emissão e ω a frequência angular. Para aplicações de detecção, é importante saber a taxa na qual a razão de intensidade de fluorescência muda para uma determinada variação de temperatura, chamamos esse valor de sensibilidade térmica relativa (S_r) e é dada por:

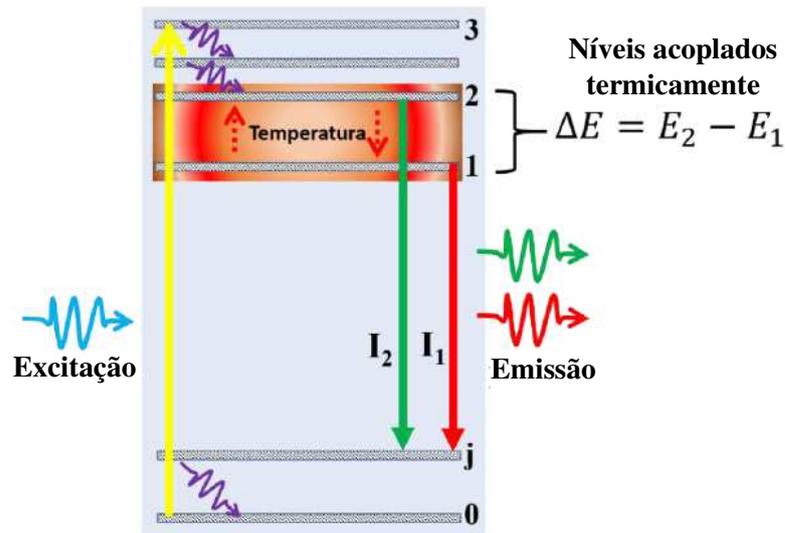
$$S_r = \frac{1}{RIF} \frac{dRIF}{dT} = \frac{\Delta E}{KT^2} \quad (1.22)$$

Esta equação mostra que para a uma dada temperatura, a S_r depende apenas da diferença de energia (ΔE) dos pares de níveis de energia termicamente acoplados. Então a sensibilidade térmica relativa de um sensor de temperatura é dado por:

$$S_r = 100\% \frac{\Delta E}{KT^2} \quad (1.23)$$

Na figura 13 é apresentado um diagrama de energia simplificado (genérico) que mostra os níveis de energia termicamente acoplados e as transições de interesse para a técnica RIF.

Figura 13 – Diagrama de energia simplificado, mostrando os níveis de energia e transições de interesse na técnica RIF para detecção de temperatura. As setas curvadas na cor roxa representam decaimento não-radiativo, enquanto as setas sólidas, rotuladas I_2 e I_1 , representam as transições de fluorescência usadas para medir a razão de intensidade de fluorescência.



Fonte: Imagem retirada de [31].

O uso dos níveis termicamente acoplados na técnica RIF possui vantagens em relação ao uso de níveis não acoplados termicamente. Primeiro que a teoria RIF é relativamente bem compreendida e, portanto, o comportamento é mais fácil de prever. Em

segundo lugar, a população dos níveis individuais termicamente acoplados é diretamente proporcional à população total. Isso quer dizer que se ocorrer quaisquer mudanças na população total, mudança na potência de excitação por exemplo, afetará a população dos níveis individuais na mesma medida [56]. Graças à essas vantagens, a técnica RIF tem sido muito utilizada na nanotermometria de óptica. A seguir vamos conhecer as técnicas de caracterização utilizadas em nosso trabalho.

1.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

1.7.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) é muito importante para o estudo e caracterização das estruturas atômicas de materiais cristalinos. Chamamos de raios-X as ondas eletromagnéticas que possui comprimento de onda da ordem de 10^{-10} m. Quando estas ondas são incididas sobre um material cristalino por exemplo, o campo elétrico dos raios-X interage com as cargas de todos os elétrons de um átomo que difrata ondas com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente e assim fornecem informações sobre sua estrutura cristalina.

Cada elemento ou substância possui uma característica única, quanto à posição angular e intensidade do perfil de difração, ou seja, sua impressão digital. Com estas informações podemos obter um difratograma que é único para cada estrutura [58]. A partir deste difratograma obtido pela interferência dos raios-X refletidos pelos planos cristalinos da amostra é feito a comparação da 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*), entre outros e assim a estrutura cristalina do material pode ser identificada.

A difração de raios-X ocorre com condições que satisfaçam a lei de Bragg [59]. Podemos obter esta lei da seguinte forma: Considere dois feixes de raios-X que são refletidos de planos atômicos adjacentes de um cristal como mostrado na figura 14. O feixe 2 tem que viajar uma distância bem maior em relação ao feixe 1 e deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda do feixe ($n\lambda$). A distância perpendicular entre os pares dos planos adjacentes, o ângulo de incidência e o espaçamento d estão relacionados com a distância a_1 pela seguinte relação:

$$a_1 = a_2 = d \sin \theta \quad (1.24)$$

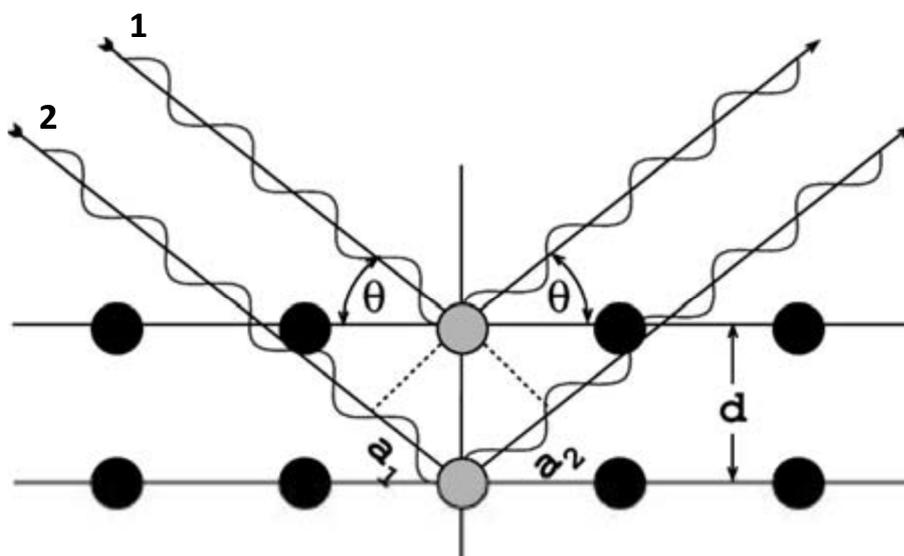
$$a_1 + a_2 = 2d \sin \theta \quad (1.25)$$

Como a distância $a_1 + a_2 = n\lambda$, temos:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.26)$$

Então, quando a lei de Bragg é satisfeita, os feixes refletidos estão em fase e interferem construtivamente formando os picos de difração. Esses picos têm uma diferença de 2θ entre os dois planos consecutivos da rede. E são esses raios difratados que fornecem as informações sobre as posições atômicas e da estrutura cristalina [59].

Figura 14 – Derivação geométrica da lei de Bragg: a interferência construtiva ocorre quando o atraso entre as ondas dispersas dos planos de rede adjacentes dados por $a_1 + a_2$ é um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ .



Fonte: Imagem retirada de [59].

1.7.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma técnica microscópica capaz de obter imagens com resolução maior que as dos microscópios ópticos devido ao pequeno comprimento de onda de de Broglie dos elétrons. 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. A técnica MET pode apresentar dois tipos de imagens: de campo claro e de campo escuro. As imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio. Já as imagens de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material [60].

1.8 MATRIZES HOSPEDEIRAS DE ÍONS TERRAS-RARAS

A escolha da matriz hospedeira apropriada é essencial na síntese de nanocristais (NCs) dopados com lantanídeos para processos de conversão ascendente de energia (CAE).

A escolha desta determina a distância entre os íons dopantes, sua posição espacial relativa, seus números de coordenação e o tipo de ânions em torno do dopante [61]. Uma matriz hospedeira ideal deve conter quatro propriedades importantes: (i) alta tolerância para centros luminescentes, (ii) baixa energia de fônon para minimizar processos de relaxamento não radiativos que podem prejudicar a eficiência do sistema, isso é válido quando não se deseja o aparecimento desses processos, (iii) alta transparência para a migração livre de fótons na faixa do infravermelho na rede e (iv) alta estabilidade térmica e química para conservar as estruturas cristalinas originais [27].

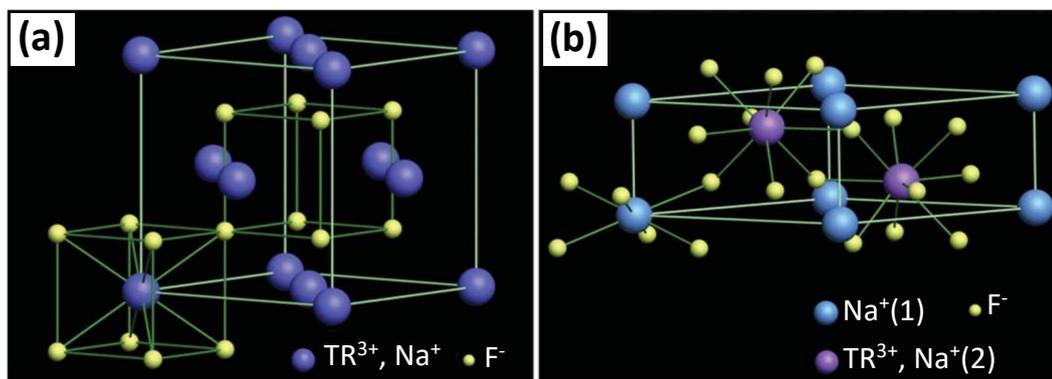
Devido os íons terras-raras exibirem tamanho iônico e propriedades químicas e físicas semelhantes, seus compostos inorgânicos são usados na síntese de matrizes hospedeiras. Pode ser utilizados também materiais alcalinos como o Cálcio (Ca^{2+}) na fabricação de redes hospedeiras, pois estes exibem tamanho iônico próximo dos terras-raras. É comum utilizar como matrizes hospedeiras óxidos e fluoretos. Os óxidos exibem alta estabilidade química mas apresentam energia de fônon alta em torno de 500 cm^{-1} . Enquanto que os fluoretos geralmente exibem baixa energia de fônon ($\sim 300\text{ cm}^{-1}$) e alta estabilidade química sendo então mais favoráveis para uso como matrizes hospedeiras para CAE [62]. Por esses motivos escolhemos os fluoretos como redes hospedeiras para realização do nosso trabalho. A seguir vamos descrever as características das matrizes hospedeiras utilizadas nessa dissertação.

1.8.1 MATRIZ $NaYF_4$

Fluoreto de Ítrio e Sódio ($NaYF_4$) vem sendo considerada uma das matrizes mais eficientes entre os fluoretos para estudos de CAE, principalmente usando sistemas codopados com Yb^{3+}/Er^{3+} e Yb^{3+}/Tm^{3+} [63]. Suas principais características são a baixa energia de fônon ($\sim 400\text{ cm}^{-1}$), baixas taxas de decaimento não radiativo e altas taxas de emissões radiativas. Pode apresentar dois tipos de estrutura cristalinas: cúbica e hexagonal, ambas representadas na figura 15. 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.

Em nanocristais luminescentes dopados com terras-raras de $NaYF_4$ com fase cúbica, os íons de Y^{3+} e Na^+ são distribuídos aleatoriamente nos locais dos cátions do material hospedeiro, porém no caso da fase hexagonal existem apenas três locais catiônicos: um para íon de Y^{3+} , um para íon de Na^+ e um último para íons de Y^{3+} e Na^+ [64]. Estudos indicam que os nanocristais de $NaYF_4$ na fase hexagonal são mais eficientes como nanopartículas luminescentes dopadas com terras-raras do que na fase cúbica [65].

Figura 15 – Estruturas cristalinas da matriz $NaYF_4$ em (a) fase cúbica e em (b) fase hexagonal.

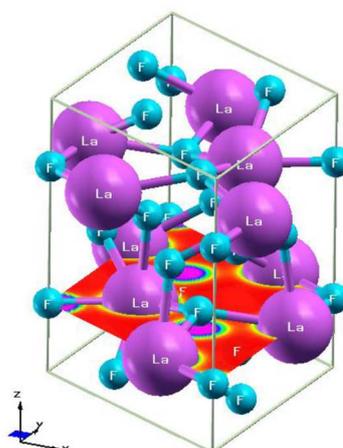


Fonte: Imagem retirada e adaptada de [66].

1.8.2 MATRIZ LaF_3

A matriz de fluoreto de Lantânio (LaF_3) tem sido indicada como excelente promissora para o estudo de conversão ascendente de energia (CAE). Essa matriz possui baixa energia de fônon (350 cm^{-1} [60]) devido à alta ionicidade da ligação do íon de La^{3+} com o íon de flúor e consequentemente o *quenching* de estados excitados também é minimizado [67, 68]. Por causa dessas características a matriz LaF_3 pode ser utilizada como eletrólito sólido com potencial aplicação na indústria de baterias [69] e nanotermometria [70, 71]. O LaF_3 apresenta uma fase hexagonal pura com estrutura cristalina trigonal do grupo espacial $P3c1$. A figura 16 mostra a estrutura cristalina da matriz 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^- [68].

Figura 16 – Estrutura cristalina da matriz LaF_3 com fase hexagonal.



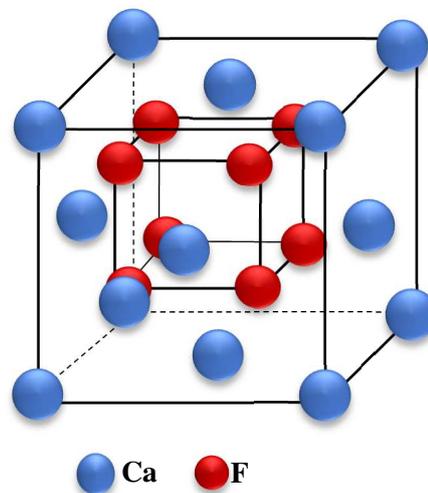
Fonte: Imagem retirada de [69].

1.8.3 MATRIZ CaF_2

O fluoreto de Cálcio (CaF_2) é um representante dos fluoretos de alcalinos terrosos, possui alta transparência em uma ampla faixa espectral indo do ultravioleta até o infravermelho e baixa energia de fônon ($300-400\text{ cm}^{-1}$) que reduz a ocorrência de relaxações não radiativas [72, 73]. Com essas características essa matriz tem atraído muita atenção e vem sendo utilizada para o estudo de CAE [74]. O raio iônico do íon de Ca^{2+} é muito próximo dos íons terras-raras então a formação de defeitos no cristal e estresse na rede são reduzidos.

A matriz CaF_2 faz parte das fluoritas e possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e um parâmetro de rede de $a = 5,4355\text{Å}$, no qual os íons Ca^{2+} ocupam os vértices da estrutura, enquanto os íons de F^- estão nos centros dos octantes. Na figura 17 podemos ver a estrutura cristalina do CaF_2 [31]. A dopagem de um íon terra-rara trivalente na matriz CaF_2 faz com que o íon terra-rara ocupe o lugar do íon de Ca^{2+} . Essa ocupação provoca um desequilíbrio de cargas. Como a vacância intersticial de íons e cátions de F^- na tentativa de compensar as cargas excessivas, acaba gerando uma distribuição não uniforme e a formação de aglomerados que chamamos de *clusters* de íons terras-raras no cristal [75, 76].

Figura 17 – Estrutura cristalina da matriz CaF_2 com fase cúbica.



Fonte: Imagem retirada de [60].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho sintetizamos os seguintes fluoretos: CaF_2 , LaF_3 e $NaYF_4$ co-dopados com Yb^{3+}/Tm^{3+} . Utilizamos o método de co-precipitação para sintetizarmos esses nanocristais. Variamos a concentração de Yb^{3+} (2, 10, 20 e 40 mol%) e mantivemos a de Tm^{3+} fixa (0,5 mol%). Ao todo foram sintetizadas 12 amostras. A seguir daremos mais detalhes sobre o procedimento de síntese.

2.1 REAGENTES E ESTEQUIOMETRIA

Os reagentes e os solventes utilizados na síntese dos nanocristais de CaF_2 , LaF_3 e $NaYF_4$ co-dopados com Yb^{3+}/Tm^{3+} são mostrados na tabela 3. Eles foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich e utilizados sem nenhuma purificação adicional. O grau de pureza mínima dos reagentes foi de 99,99%.

Tabela 3 – Reagentes e solventes utilizados na síntese dos nanocristais de CaF_2 , LaF_3 e $NaYF_4$ co-dopadas com Yb^{3+}/Tm^{3+} , composição química e massa molar.

Reagente	Composição química	Massa Molar (g/mol)
Hidróxido de Sódio	NaOH	40,00
Cloreto de Cálcio	$CaCl_2$	147,01
Cloreto de Lantânio	$LaCl_3$	245,26
Cloreto de Ítrio	YCl_3	195,26
Cloreto de Itérbio	$YbCl_3$	279,40
Cloreto de Túlio	$TmCl_3$	275,29
Fluoreto de Amônia	NH_4F	37,04
Solvente	Composição química	Ponto de Ebulição (°C)
Água tri-destilada (Milli-Q)	H_2O	100

Fonte: Dados retirado de [60, 77].

Para prepararmos as amostras foi preciso fazer o cálculo de estequiometria. A equação balanceada para a reação de formação de cada uma das matrizes estudadas é descrita a seguir:

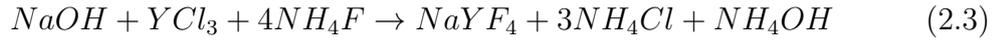
- Para CaF_2 usamos Cloreto de Cálcio e Fluoreto de Amônia:



- Para LaF_3 usamos Cloreto de Lantânio e Fluoreto de Amônia:

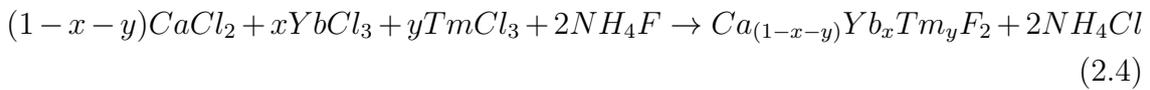


- Para $NaYF_4$ usamos Cloreto de Ítrio, Hidróxido de Sódio e Fluoreto de Amônia:

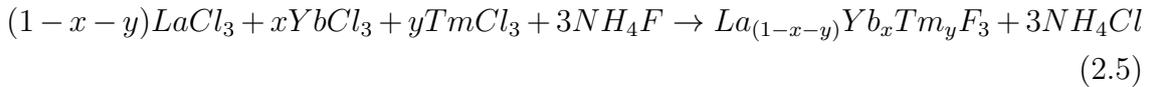


Como queremos dopar todas as matrizes acima com íons de Yb^{3+} e Tm^{3+} , precisamos retirar uma parte do Cloreto de Cálcio, do Cloreto de Lantânio e do Cloreto de Ítrio de cada uma das matrizes e substituir pelos Cloretos de Itérbio e Túlio. As equações balanceadas para a reação modificadas para dopagem e co-dopagem ficam da seguinte forma:

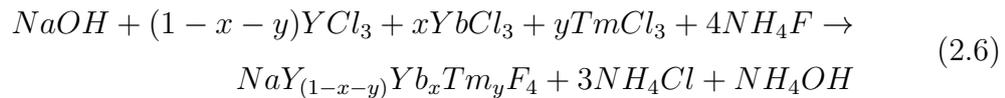
- Para CaF_2 temos:



- Para LaF_3 temos:



- E para a $NaYF_4$:



A partir das equações descritas acima, podemos dopar com a porcentagem desejada de massa molar em gramas de cada composto e realizar a síntese. Estes compostos foram pesados em uma balança analítica com precisão de 0,00001. Na tabela 4 mostramos as equações de dopagem das amostras sintetizadas para nosso trabalho:

Tabela 4 – Equações das amostras sintetizadas de CaF_2 , LaF_3 e $NaYF_4$ co-dopadas com Yb^{3+}/Tm^{3+} e as concentrações utilizadas.

Composição	Equação de co-dopagem
$CaF_2 : 97,5mol\%Ca - 2mol\%Yb - 0,5mol\%Tm$	$Ca_{0,975}Yb_{0,02}Tm_{0,005}F_2$
$CaF_2 : 89,5mol\%Ca - 10mol\%Yb - 0,5mol\%Tm$	$Ca_{0,895}Yb_{0,1}Tm_{0,005}F_2$
$CaF_2 : 79,5mol\%Ca - 20mol\%Yb - 0,5mol\%Tm$	$Ca_{0,795}Yb_{0,2}Tm_{0,005}F_2$
$CaF_2 : 59,5mol\%Ca - 40mol\%Yb - 0,5mol\%Tm$	$Ca_{0,595}Yb_{0,4}Tm_{0,005}F_2$
$LaF_3 : 97,5mol\%La - 2mol\%Yb - 0,5mol\%Tm$	$La_{0,975}Yb_{0,02}Tm_{0,005}F_3$
$LaF_3 : 89,5mol\%La - 10mol\%Yb - 0,5mol\%Tm$	$La_{0,895}Yb_{0,1}Tm_{0,005}F_3$
$LaF_3 : 79,5mol\%La - 20mol\%Yb - 0,5mol\%Tm$	$La_{0,795}Yb_{0,2}Tm_{0,005}F_3$
$LaF_3 : 59,5mol\%La - 40mol\%Yb - 0,5mol\%Tm$	$La_{0,595}Yb_{0,4}Tm_{0,005}F_3$
$NaYF_4 : Na - 97,5mol\%Y - 2mol\%Yb - 0,5mol\%Tm$	$NaY_{0,975}Yb_{0,02}Tm_{0,005}F_4$
$NaYF_4 : Na - 89,5mol\%Y - 10mol\%Yb - 0,5mol\%Tm$	$NaY_{0,895}Yb_{0,1}Tm_{0,005}F_4$
$NaYF_4 : Na - 79,5mol\%Y - 20mol\%Yb - 0,5mol\%Tm$	$NaY_{0,795}Yb_{0,2}Tm_{0,005}F_4$
$NaYF_4 : Na - 59,5mol\%Y - 40mol\%Yb - 0,5mol\%Tm$	$NaY_{0,595}Yb_{0,4}Tm_{0,005}F_4$

Fonte: Autora.

2.2 MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO E PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DAS AMOSTRAS

O método de co-precipitação consiste na preparação de uma solução contendo reagentes que resultam em um composto sólido que precipita possibilitando a sua separação por meio de lavagem e centrifugação [77]. Esta técnica possibilita maior controle da morfologia e homogeneidade dos nanocristais e não precisa de equipamentos sofisticados. Além dessas vantagens, é um método apropriado para sintetizar fluoretos dopados com Terras-raras [78].

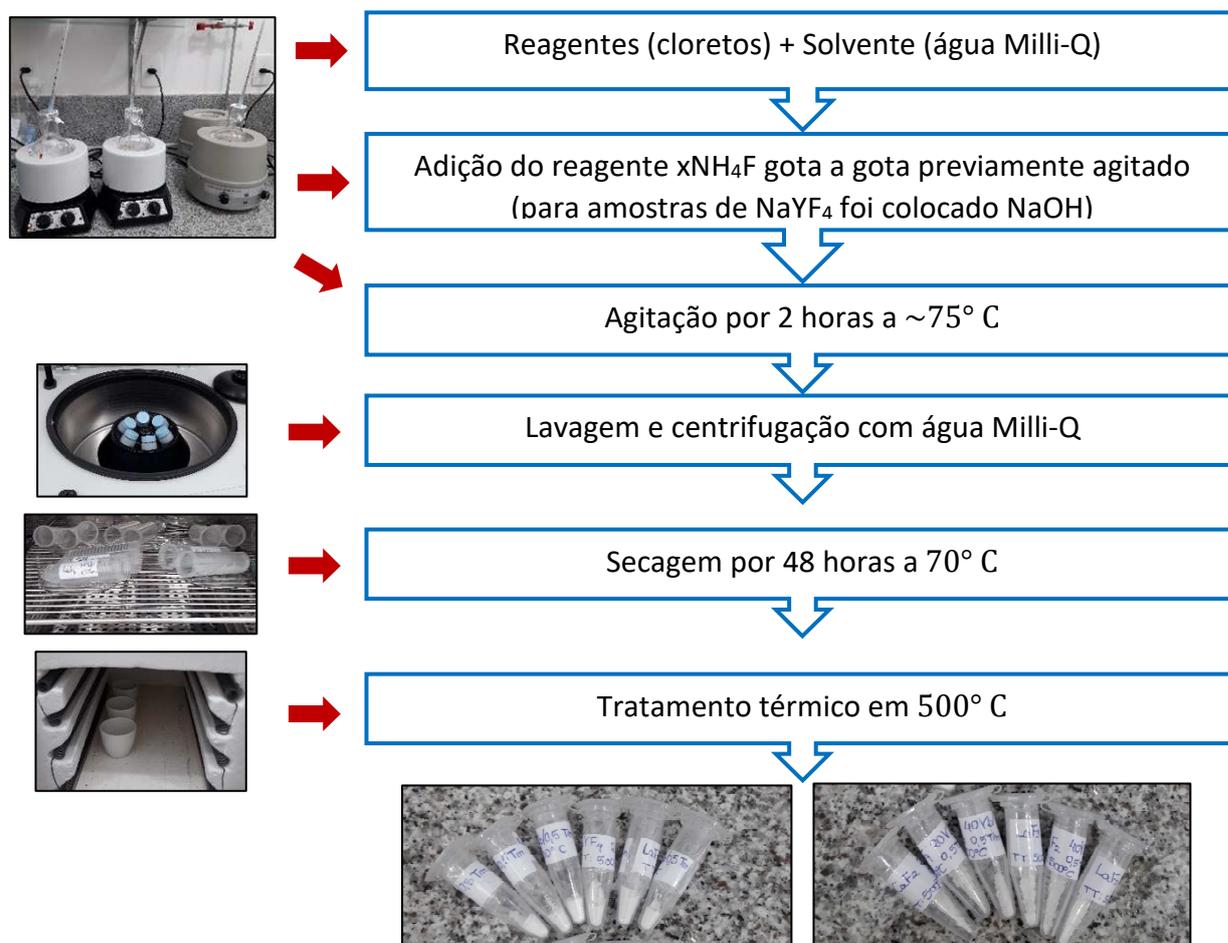
Em 1973 Rao e Bakare [79] propuseram a técnica de co-precipitação, mas foram van Veggel et al. que prepararam nanocristais de fluoreto de Lantânio (LaF_3) dopados com Eu, Er, Nd e Ho [80]. Depois Chow e colaboradores usaram este método para sintetizar nanocristais de LaF_3 co-dopadas com Yb^{3+}/Er^{3+} , Yb^{3+}/Ho^{3+} e Yb^{3+}/Tm^{3+} que apresentaram luminescência por transferência de energia [81]. Daí em diante, esta técnica ficou bem conhecida e vem sendo muito utilizada para síntese de nanocristais luminescentes.

A preparação dos nanocristais usadas em nosso trabalho foram feitas pelo método de co-precipitação. Vamos descrever o processo de síntese das amostras $LaF_3 : 10mol\%Yb/0,5mol\%Tm$, $CaF_2 : 10mol\%Yb/0,5mol\%Tm$ e $NaYF_4 : 10mol\%Yb/0,5mol\%Tm$. Chamaremos essas amostras de $LaF_3 : 10Yb/0,5Tm$, $CaF_2 : 10Yb/0,5Tm$ e $NaYF_4 : 10Yb/0,5Tm$ respectivamente. As outras amostras foram feitas da mesma forma mudando apenas a concentração dos reagentes.

Primeiramente fizemos os cálculos de estequiometria para sabermos as quantidades necessárias dos reagentes. Utilizamos balão de fundo redondo de 250 ml de único bico com 40 ml de água Milli-Q para cada uma das amostras. O balão foi colocado em uma manta aquecedora com agitação magnética sendo aquecido lentamente até que a temperatura ficasse em torno de 75 °C. Quando a temperatura ficou estabilizada começamos adicionar os reagentes, para $LaF_3 : 10Yb/0,5Tm$ colocamos: 0,895 mmol de $LaCl_3$, 0,1 mmol de $YbCl_3$ e 0,005 mmol de $TmCl_3$. A quantidade de $YbCl_3$ e $TmCl_3$ foram a mesmas, em mmol, para as amostras $CaF_2 : 10Yb/0,5Tm$ e $NaYF_4 : 10Yb/0,5Tm$. Para a amostra $CaF_2 : 10Yb/0,5Tm$ foi adicionado 0,895 mmol de $CaCl_2$ e 0,895 de mmol de YCl_3 para $NaYF_4 : 10Yb/0,5Tm$. Cada vez que um reagente de terra-rara era colocado, era adicionado 5 ml de água Milli-Q. O tempo de adição de cada um destes compostos foi aproximadamente 10 minutos.

Em paralelo, colocamos 3 mmol de NH_4F para $LaF_3 : 10Yb/0,5Tm$, 2 mmol de NH_4F para $CaF_2 : 10Yb/0,5Tm$ e na amostra $NaYF_4 : 10Yb/0,5Tm$ colocamos 4 mmol de NH_4F junto com 1 mmol de $NaOH$ em 5 ml de água Milli-Q à temperatura ambiente e agitamos até a solução ficar homogênea. Essas soluções foram injetadas gota a gota em cada uma das amostras, provocando uma aceleração da reação entre os cloretos de terras-raras e NH_4F . Após colocar todos os reagentes, a temperatura foi mantida aproximadamente 75 °C e agitada por duas horas. Depois deixamos esfriar até a temperatura ambiente formando um precipitado de nanopartículas no fundo do balão. O material precipitado foi coletado por centrifugação com quatro lavagens em água Milli-Q a 8000 rpm por 8 min, 9000 rpm por 9 min, 10 000 rpm por 10 min e 12 000 rpm por 15 min. Depois de lavado, o produto foi para uma estufa e secado numa temperatura de 70 °C por 48 horas. Por último, os nanocristais passaram por um tratamento térmico a 500 °C por 3 horas. Na figura 18 podemos ver um fluxograma que descreve passo a passo o processo de síntese.

Figura 18 – Fluxograma de rota do método de co-precipitação para síntese de nanocristais.



Fonte: Autora.

2.3 APARATO EXPERIMENTAL

Para obter os espectros de luminescência apresentado nessa dissertação utilizamos como fonte de excitação um laser *LUMICS* de diodo sintonizado em 1064 nm e um espectrofluorímetro modelo NanoLog da empresa Horiba (figura 19 (a)) equipado com uma fotomultiplicadora R928-P da *Hamamatsu* que operou em temperatura ambiente cujo intervalo de detecção é de 190 nm a 900 nm .

As amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo com espessura de 1 mm e foram aquecidas num intervalo de 40°C a 150°C por um forno aquecedor construído no nosso laboratório do Grupo de Nano-Fotônica e Imagens (GNFI-UFAL) onde aumentamos a temperatura de 10 em 10°C e esperamos um intervalo de 5 a 10 minutos para estabilizar a temperatura e medirmos o espectro de luminescência. Também usamos um controlador de temperatura da *Thorlabs* TC200. Na figura 19 (b) podemos ver o aparato de aquecimento utilizado neste trabalho.

Figura 19 – Aparato experimental utilizado para aquisição dos espectros de luminescência em (a) Espectrofluorímetro NanoLog da Horiba e (b) Aparato de aquecimento da amostra.



Fonte: Autora.

Todos os dados de DRX apresentados neste trabalho 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 $Cu - K\alpha$ obtida a partir de um tubo de raios-X de cobre ($\lambda = 1,5405\text{\AA}$, Potência de $30kV \times 20mA$), no intervalo entre 20° - 70° , com uma taxa de varredura de $2^\circ/min$ 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. Já as medidas de MET foram realizadas na Espanha, com o auxílio do pós-doutorando Uéslen Rocha e a partir das imagens de MET foi possível obter a distribuição de tamanho das partículas analisadas.

3 CAE EM NCs CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+} SOB EXCITAÇÃO ANTI-STOKES

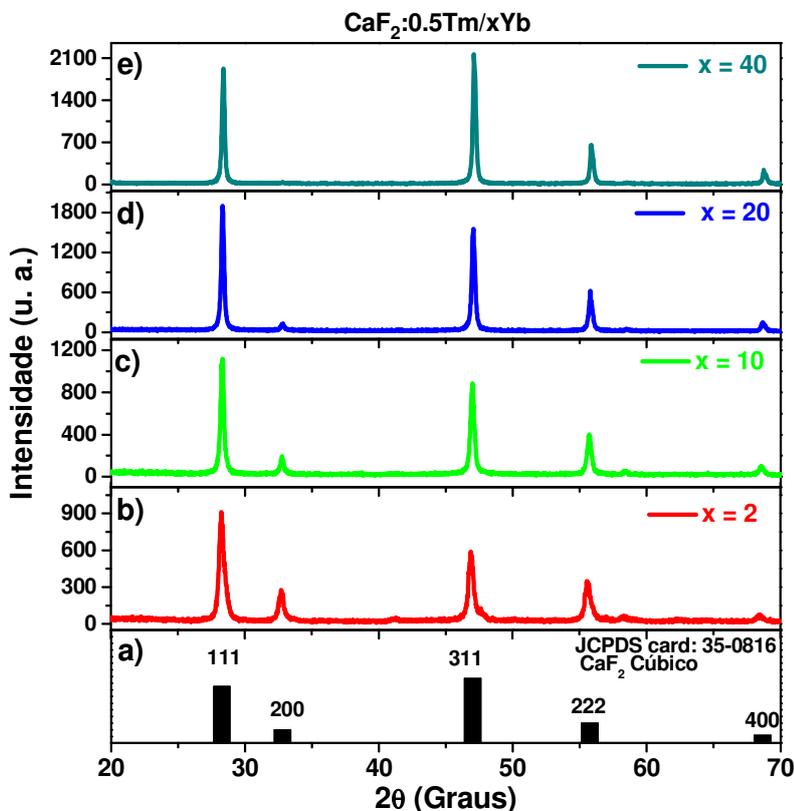
Neste capítulo analisamos os processos de conversão ascendente de energia (CAE) das matrizes cristalinas CaF_2 , LaF_3 e $NaYF_4$ co-dopadas com Yb^{3+}/Tm^{3+} . No total, foram 12 amostras investigadas onde variamos a concentração de Yb^{3+} e fixamos a de Tm^{3+} . Investigamos a influência da concentração de Yb^{3+} nas propriedades estruturais e espectroscópicas dessas matrizes. As alterações nas estruturas das amostras foram observadas através de medidas de difração de raio-X (DRX). Além disso, foram observados os tamanhos e as morfologias dos nanocristais de algumas amostras. O estudo das propriedades ópticas foram realizados a partir de medidas de luminescência.

3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.1.1 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das amostras $CaF_2:Yb/Tm$ para diferentes concentrações de Yb^{3+} são mostrados na Figura 20. Como podemos ver, os picos de raios-X das amostras estão em concordância com o cartão JCPDS número: 35-0816, e correspondem a uma fase cúbica pura com grupo espacial Fm3m. Podemos observar que o pico 200 vai diminuindo com o aumento de Yb^{3+} até a amostra dopada com 20 $mol\%$ e desaparece para a amostra com 40 $mol\%$ de Yb^{3+} . Isso indica que a alta concentração do íon de Yb^{3+} causou mudança de fase para essa matriz.

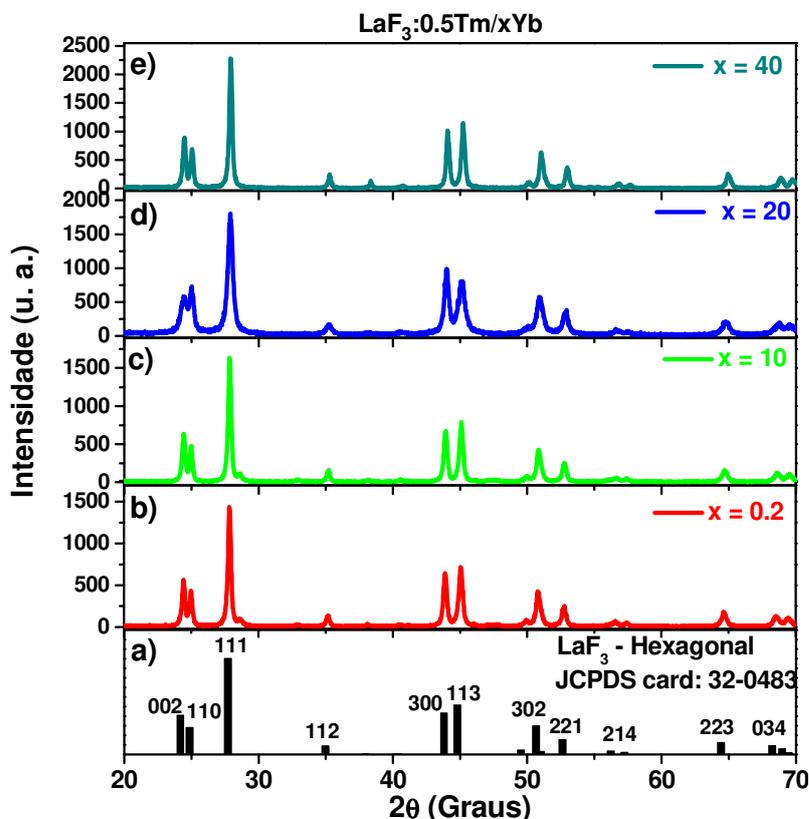
Figura 20 – Difratomogramas de DRX dos NCs de $CaF_2:Yb/Tm$ para diferentes concentrações de Yb^{3+} ($x=2, 10, 20$ e 40 mol%).



Fonte: Autora.

Para as amostras de $LaF_3:Yb/Tm$ são apresentados os difratogramas de raios-X na Figura 21. Os resultados indicam que as quatro amostras dessa matriz apresentam estrutura cristalina bem definida e que os padrões de difração obtidos dos nanocristais de $LaF_3:Yb/Tm$ correspondem à uma fase hexagonal com grupo espacial $P3c1$, com base na comparação com o cartão JPCDS número: 32-0483. Não houve alteração dos picos conforme aumentamos a concentração de Yb^{3+} .

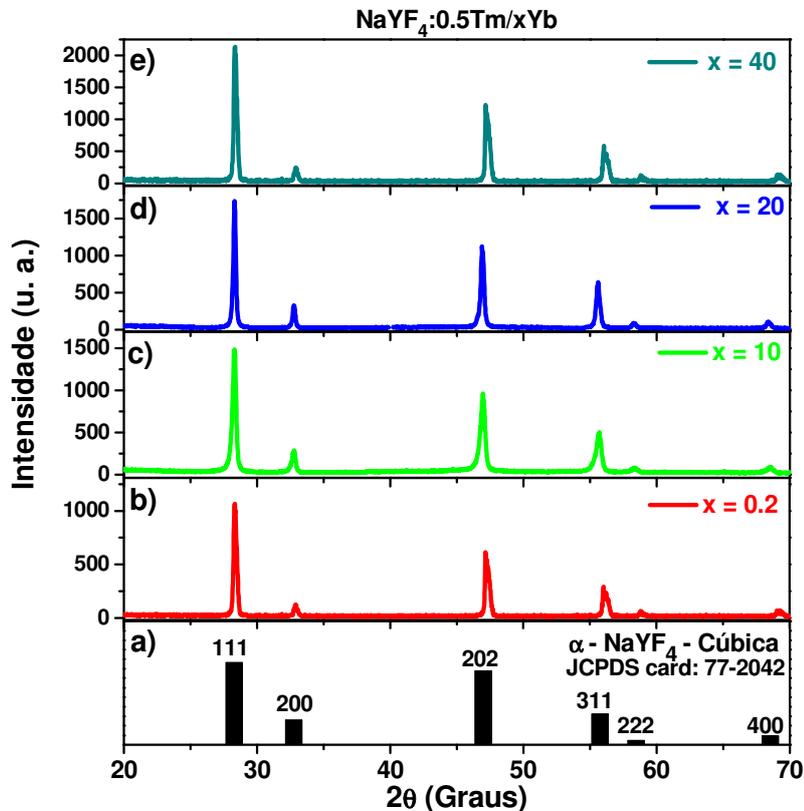
Figura 21 – Difratomogramas de DRX dos NCs $LaF_3:Yb/Tm$ para diferentes concentrações de Yb^{3+} ($x=2, 10, 20$ e 40 mol%).



Fonte: Autora.

Também foram feitos os difratogramas para as amostras da matriz $NaYF_4:Yb/Tm$ e são mostrados na Figura 22. As medidas de DRX indicam que as amostras apresentam fase cúbica pura com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e estão em concordância com o cartão JCPDS número: 77-2042. Todas as amostras apresentaram estrutura cristalina bem definida, não houve mudanças significativas nos picos à medida em que a concentração de Yb^{3+} aumentou. Em todas as amostras não foi detectado nenhum pico associado à outras fases cristalinas, indicando o alto grau de pureza para estas amostras.

Figura 22 – Difratomogramas de DRX dos NCs de $NaYF_4:Yb/Tm$ para diferentes concentrações de Yb^{3+} ($x=2, 10, 20$ e $40 mol\%$).



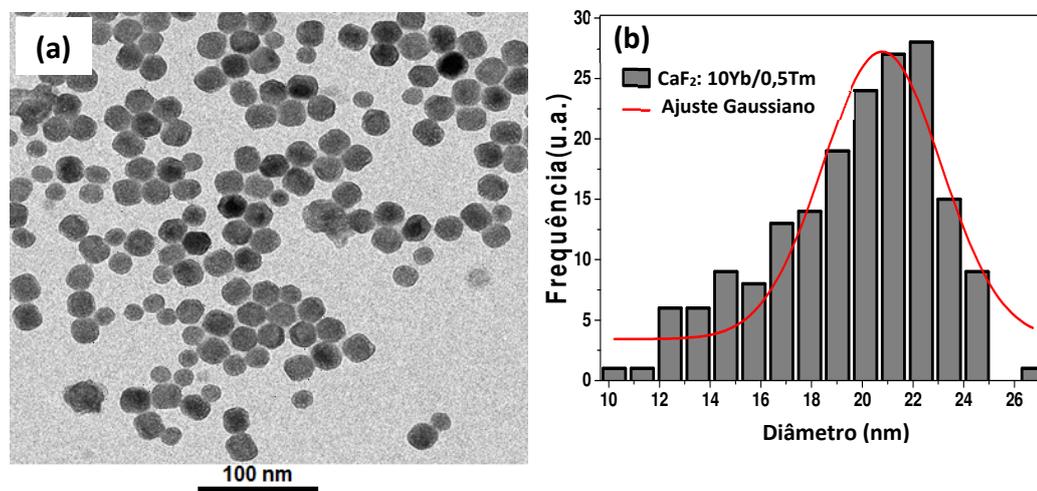
3.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foram analisados também o tamanho e a morfologia de algumas amostras estudadas nessa dissertação, usando medidas de MET. As amostras escolhidas para este estudo foram: $CaF_2:10Yb/0,5Tm$, $LaF_3:10Yb/0,5Tm$ e $NaYF_4:10Yb/0,5Tm$. O resultado de cada uma delas é descrito a seguir.

Na Figura 23 (a) é apresentada a imagem de MET dos NCs $CaF_2:10Yb/0,5Tm$, podemos observar que grande parte dos NCs apresentam morfologia hexagonal com alta monodispersibilidade. Na Figura 23 (b) é mostrado um histograma de distribuição de tamanho indicando que o diâmetro médio dos NCs é de aproximadamente $21 nm$, com distribuição de tamanho estreita e apresentando boa uniformidade de tamanho.

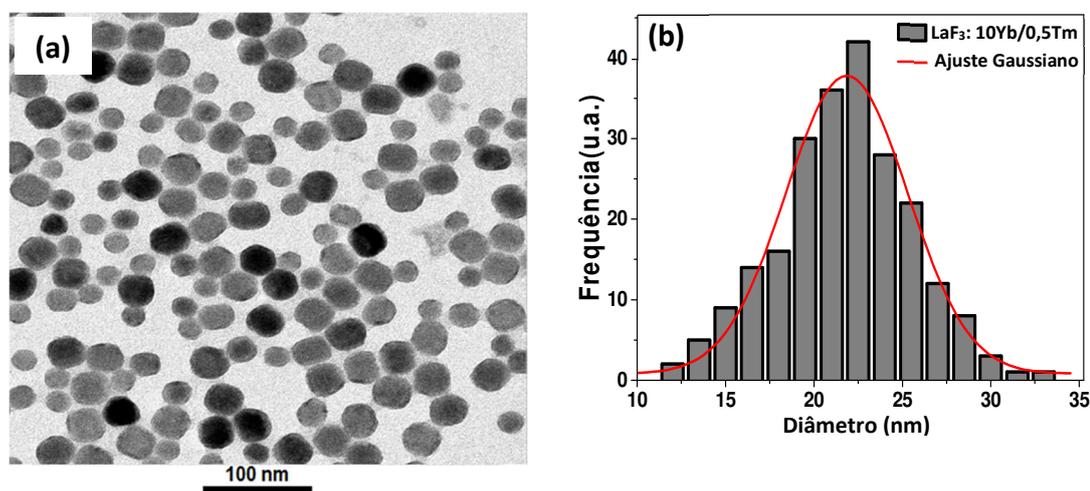
A imagem de MET dos NCs $LaF_3:10Yb/0,5Tm$ pode ser vista na Figura 24 (a). Vemos que os nanocristais dessa amostra apresentam morfologia hexagonal bem definida, indicando alta monodispersibilidade. O diâmetro médio dos NCs é em torno de $22.5 nm$, apresentando distribuição de tamanho estreita e tendo boa uniformidade de tamanho, como observado na Figura 24 (b).

Figura 23 – (a) Imagem de MET e (b) diagrama de distribuição de tamanhos dos NCs de $\text{CaF}_2:10\text{Yb}/0,5\text{Tm}$.



Fonte: Autora.

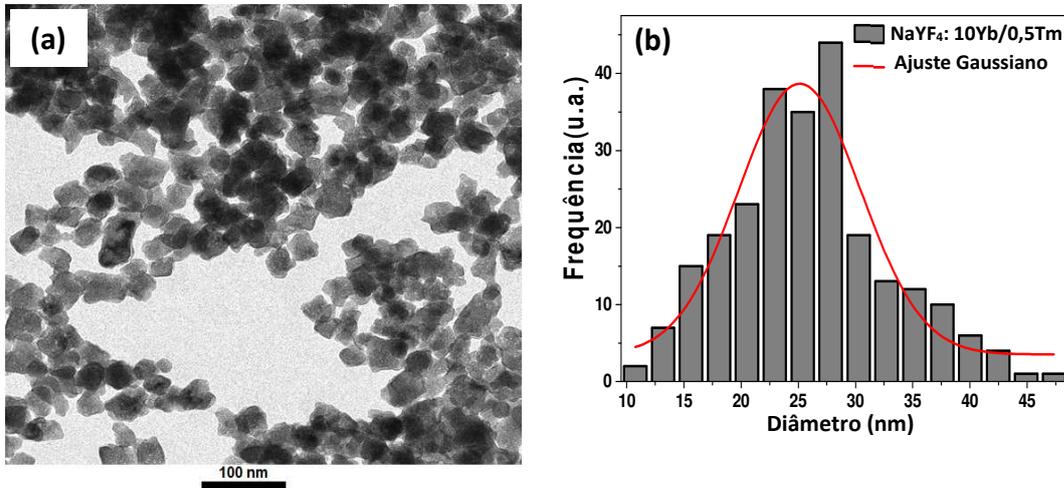
Figura 24 – (a) Imagem de MET e (b) diagrama de distribuição de tamanhos dos NCs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/0,5\text{Tm}$.



Fonte: Autora.

A Figura 25 (a) mostra a imagem de MET dos NCs de $\text{NaYF}_4:10\text{Yb}/0,5\text{Tm}$. Os NCs dessa amostra não apresentam uma morfologia bem definida em geral, apresentando formato cúbico e esférico simultaneamente. Na Figura 25 (b) podemos ver que o tamanho das partículas está em torno de 26 nm, com uma larga distribuição de tamanho e alto grau de aglomeração indicando baixa monodispersibilidade.

Figura 25 – (a) Imagem de MET e (b) diagrama de distribuição de tamanhos dos NCs de $NaYF_4:10Yb/0,5Tm$.



Fonte: Autora.

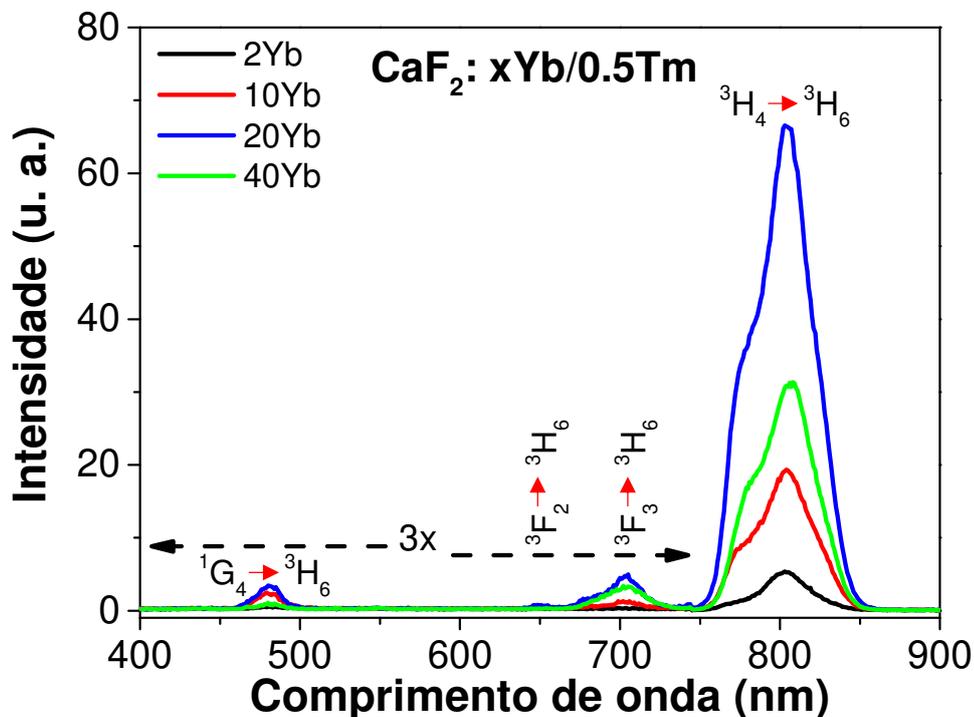
3.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS NCs DE CaF_2 CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+}

A Figura 26 mostra os espectros de emissão por conversão ascendente de energia das amostras de fluoreto de Cálcio (CaF_2) dopadas com $xmol\%Yb^{3+}/0,5mol\%Tm^{3+}$ com $x = 2, 10, 20$ e 40 , que designaremos por $CaF_2:xYb/0,5Tm$. As amostras foram excitadas em 1064 nm , com potência de $1,713\text{ W}$ à temperatura ambiente. Os espectros exibem quatro bandas de emissão centradas em 480 nm , 650 nm , 700 nm e em 800 nm (a mais intensa dentre elas), originadas das transições eletrônicas $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ou da $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ e $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$, respectivamente mostradas na Figura 27. Todas essas emissões são resultantes das transições entre os níveis de energia dos íons de Tm^{3+} .

Como podemos ver na Figura 26, há mudanças nas intensidades de CAE conforme aumentamos a concentração de Yb^{3+} . Vemos um comportamento crescente na intensidade das bandas de emissão até a concentração de $20\text{ mol}\%$ de Yb^{3+} e depois um decréscimo na intensidade dos picos para a amostra de $40\text{ mol}\%$ de Yb^{3+} . Isso se deve provavelmente à transferência de energia reversa, ou seja, do Tm^{3+} ($^3F_{2,3} \rightarrow ^3F_4$) para o Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$), que então reduz todas as emissões por CAE. Pode ser também devido essa matriz não suportar grandes concentrações de Yb^{3+} , já que é conhecido que essa matriz gera aglomerados de íons (*clusters*) [76], fazendo com que a eficiência do processo de TE seja prejudicado. A amostra de $40\text{ mol}\%$ foi a única que não apresentou emissão da banda de 650 nm . Além disso, observamos que a amostra dopada com $20\text{ mol}\%$ de Yb^{3+} é a que apresenta maior intensidade para todos os picos, tal resultado concorda com a literatura [27], a qual afirma que a concentração ideal para o sensibilizador é de aproximadamente

18-20 mol% para o estudo de conversão ascendente de energia.

Figura 26 – Espectros de emissão por CAE das amostras de CaF_2 dopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ excitada em 1064 nm e com potência de 1,713 W. A região de 400 a 750 nm, indicada por uma seta pontilhada, foi multiplicada 3x para melhorar a visualização dos picos.

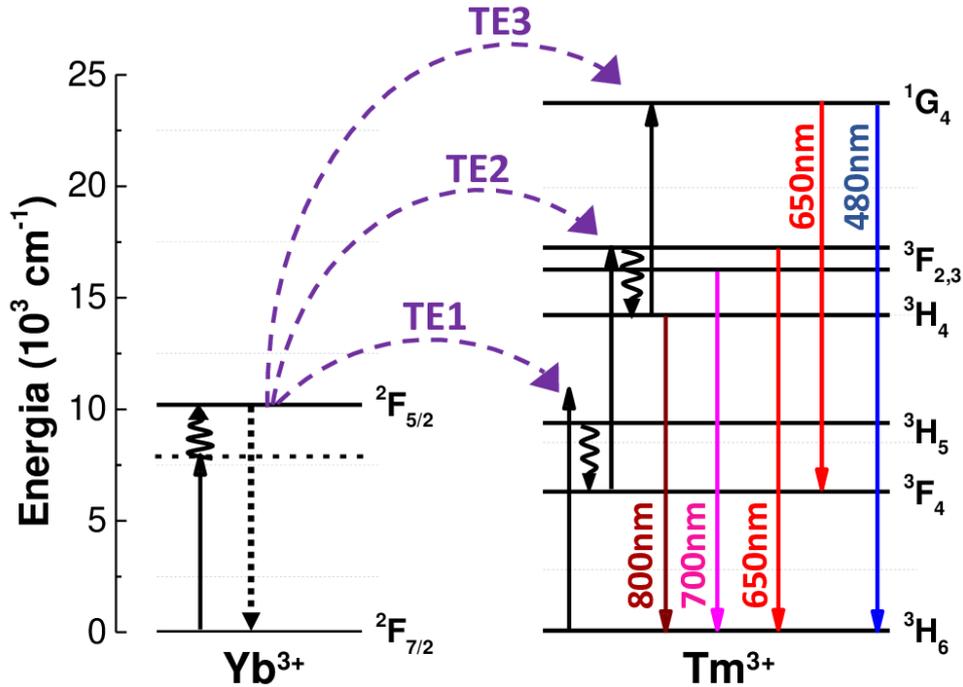


Fonte: Autora.

Na Figura 27 vemos o diagrama de energia simplificado mostrando os possíveis mecanismos de transferência de energia e as prováveis emissões. A população dos níveis de energia dos íons de Tm^{3+} ocorre via transferência de energia dos íons de Yb^{3+} . Inicialmente, um íon de Yb^{3+} que se encontra no estado fundamental $^2F_{7/2}$ absorve um fóton por excitação anti-Stokes, ou seja, a matriz auxilia fornecendo fônons para que a transição ocorra, sendo elevado para o estado excitado $^2F_{5/2}$. Em seguida, o íon de Yb^{3+} relaxa de forma não radiativa e transfere sua energia (TE1) para o íon de Tm^{3+} excitando-o do estado fundamental 3H_6 para o estado 3H_5 . A partir desse nível ocorre relaxação não radiativa para o estado metaestável 3F_4 . Novamente, um íon de Yb^{3+} absorve outro fóton de forma não ressonante e transfere sua energia (TE2) para o mesmo íon de Tm^{3+} excitando-o do nível 3F_4 para o nível $^3F_{2,3}$; em seguida relaxa por um processo assistido por fônon até o estado 3H_4 . Desse nível, ele pode decair para o estado 3H_6 emitindo fluorescência em torno de 800 nm. Do nível $^3F_{2,3}$ pode ser gerada a emissão em 700 nm. Por último, um terceiro íon de Yb^{3+} é excitado de forma anti-Stokes e transfere novamente sua energia para o íon de Tm^{3+} elevando-o do nível 3H_4 para o 1G_4 de onde ele pode decair radiativamente para o nível 3H_6 gerando emissão em 480 nm ou para o estado 3F_4

gerando a emissão em 650 nm . A emissão da banda 650 nm também pode ocorrer da transição ${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$.

Figura 27 – Diagrama de níveis de energia simplificado do sistema Yb/Tm mostrando os possíveis processos de TE sob excitação em 1064 nm . As setas cheias para cima (baixo) indicam excitação (emissão) e as setas onduladas para baixo decaimentos por multifônons.



Fonte: Autora.

A dependência da intensidade com a potência também foi investigada, uma vez que é conhecido que fora do regime de saturação a intensidade de luminescência por CAE (I_{CAE}) cresce proporcionalmente com a n -ésima potência (P) de excitação obedecendo a seguinte relação [82]:

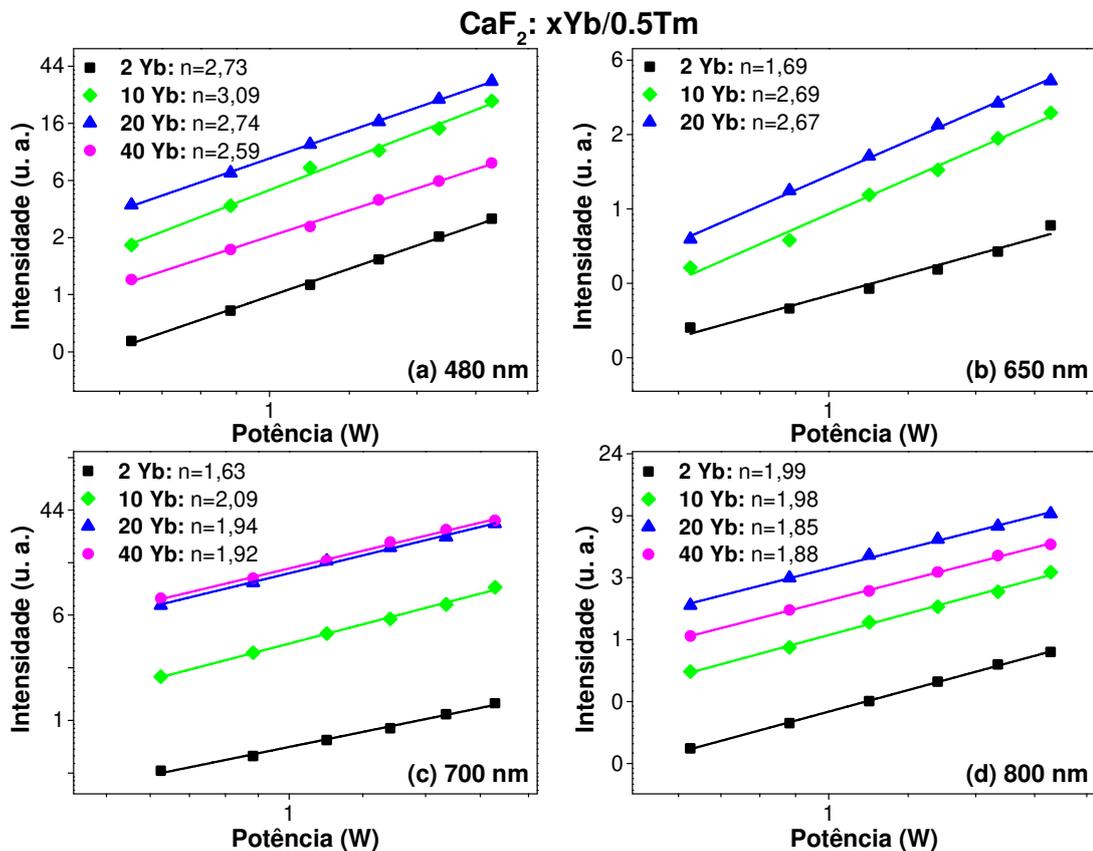
$$I_{CAE} \propto P^n \quad (3.1)$$

onde n representa o número de fótons de bombeio. Para determinar o valor de "n", um gráfico log-log é plotado fazendo a intensidade de luminescência por CAE versus a potência de bombeio numa escala logarítmica. Este tipo de gráfico produz uma linha reta com inclinação n , cujo valor é o número de fótons absorvidos necessários para emissão de determinado comprimento de onda. Na Figura 28 podemos observar os gráficos log-log das emissões em 480 nm , 650 nm , 700 nm e 800 nm para todas as concentrações de Yb^{3+} aqui estudadas, sob excitação em 1064 nm .

A Figura 28 (a) indica um processo de TE envolvendo três fótons para a emissão em 480 nm , para todas as concentrações estudadas aqui. Já para a emissão em 650 nm o

valor de $n = 1,69$, para a concentração de $2 \text{ mol}\%$ de Yb^{3+} , indica que a emissão ocorre da transição $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ enquanto que para as concentrações de 10 e $20 \text{ mol}\%$ de Yb^{3+} o valor de n é bem próximo de 3 fótons, podendo ser atribuída à transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ (ver Figura 28 (b)). Esse resultado mostra que quando a concentração do íon de Yb^{3+} é muito baixa fica difícil popular o nível 1G_4 . Para a emissão com pico em 700 nm o valor de n obtido indica que é um processo de dois fótons para todas as concentrações. Por fim, a Figura 28 (d) mostra que são necessários 2 fótons para popular o estado 3H_4 , de onde sai a emissão em 800 nm .

Figura 28 – Gráfico log-log das emissões em 480 , 650 , 700 e 800 nm em função da potência de excitação em 1064 nm para as amostras de CaF_2 dopadas com 2 , 10 , 20 e $40 \text{ mol}\%$ de Yb^{3+} e $0,5 \text{ mol}\%$ de Tm^{3+} .



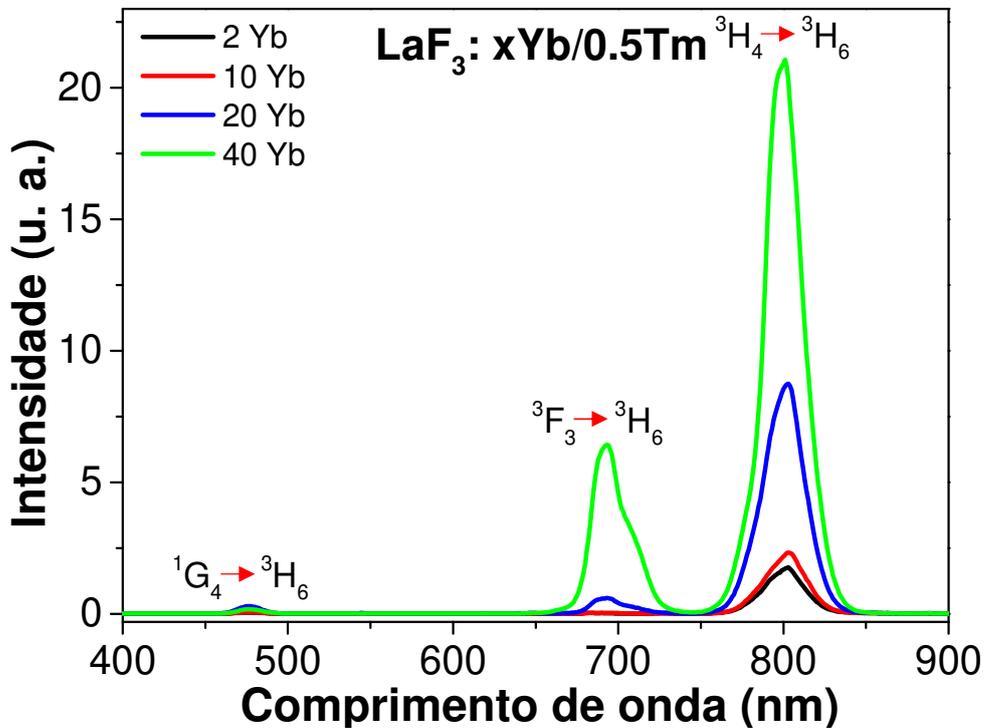
Fonte: Autora.

3.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS NCs DE LaF_3 CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+}

Os espectros de emissão por conversão ascendente de energia das amostras de fluoreto de Lantânio (LaF_3) co-dopadas com $x \text{ mol}\% Yb^{3+}/0,5 \text{ mol}\% Tm^{3+}$, onde $x = 2, 10, 20$ e 40 são mostrados na Figura 29. Todas as amostras foram bombeadas em 1064 nm à temperatura ambiente e a potência de bombeio utilizada foi de $1,713 \text{ W}$. As bandas de

emissão que apareceram nesses espectros são em 480 nm , 700 nm e 800 nm , associadas as transições eletrônicas ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, ${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$ e ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$, respectivamente. Contudo, o pico de 650 nm não apareceu em nenhuma delas. Para essa matriz a intensidade das emissões teve comportamento crescente conforme foi aumentado a concentração de Yb^{3+} . Isso evidencia que não houve efeito de perdas devido à concentração para esses nanocristais, indicando que essa matriz suporta grandes quantidades de Yb^{3+} . Os picos em 700 nm e em 800 nm mostraram ser muito mais intensos que o pico em 480 nm , o que justifica a ausência da emissão em 650 nm , mostrando que para essa matriz é difícil popular o nível 1G_4 . A forma como são populados os níveis de energia já foi explicado na seção anterior e pode ser visualizado na Figura 27.

Figura 29 – Espectros de emissão por CAE das amostras de LaF_3 co-dopadas com Yb^{3+}/Tm^{3+} , excitadas em 1064 nm e com potência de bombeio de $1,713\text{ W}$.

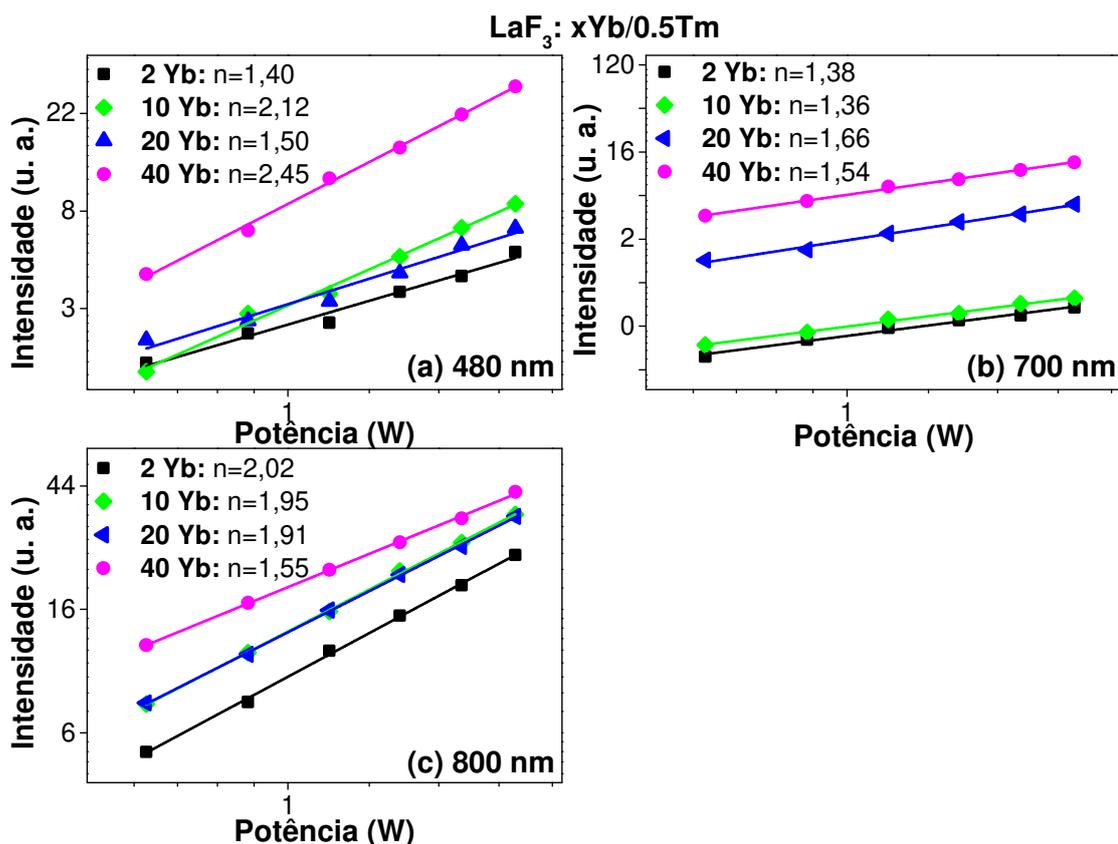


Fonte: Autora.

A dependência da intensidade com a potência foi investigada e os resultados são mostrados na Figura 30 para as emissões em 480 nm , 700 nm e 800 nm para todas as concentrações de Yb^{3+} , sob excitação em 1064 nm . Na Figura 30 (a) vemos que os valores de n deram muito baixos, próximos de dois fótons para ocorrer a emissão em 480 nm . Isso é muito comum em diversos materiais co-dopados com Yb^{3+}/Tm^{3+} e é atribuído a saturação dos níveis emissores intermediários, principalmente os níveis 3F_4 e 3H_4 [82]. Para a emissão em 700 nm os valores de n foram baixos, principalmente para as concentrações de 2 e 10 $mol\%$ de Yb^{3+} . Portanto, temos uma saturação ocorrendo em ambos os casos. Esperávamos ocorrer o mesmo com a banda em 800 nm , mas não ocorreu, pois vemos que

os valores de n deram próximos de dois, ou seja, deu o valor que era esperado. Isso pode ser visto na Figura 30 (c).

Figura 30 – Gráfico log-log das emissões em 480, 700 e 800 nm em função da potência de excitação para as amostras de LaF_3 dopadas com 2, 10, 20 e 40 mol% de Yb^{3+} e 0,5 mol% de Tm^{3+} , sob excitação em 1064 nm.

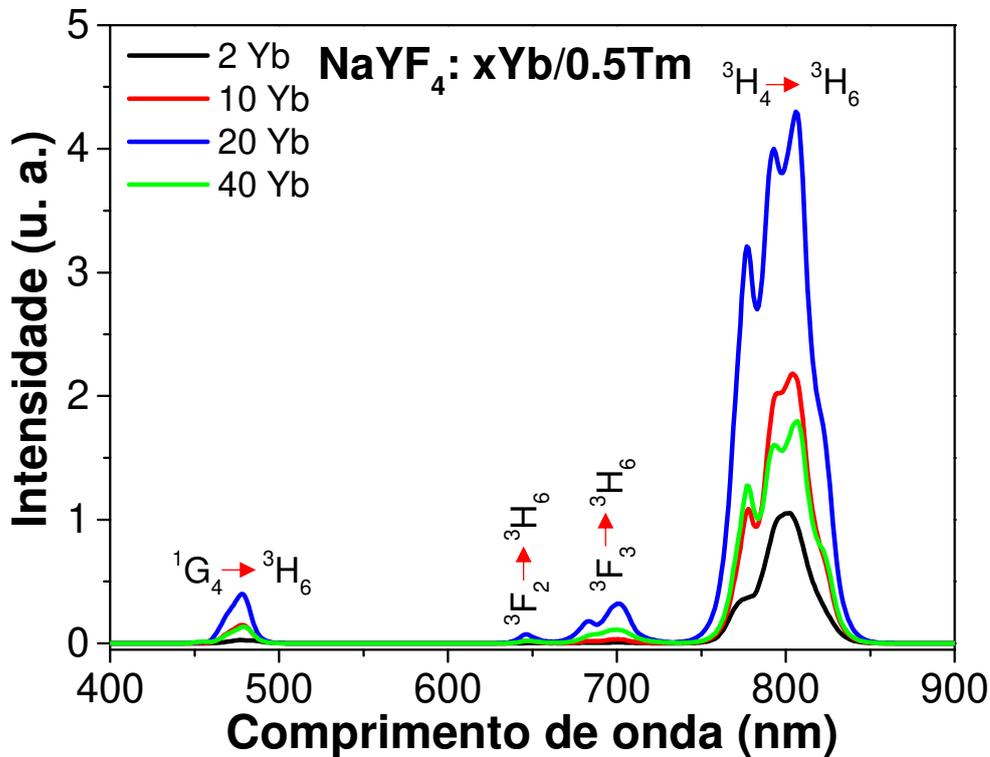


Fonte: Autora.

3.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS NCs DE $NaYF_4$ CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+}

Os espectros por CAE das amostras de fluoreto de Sódio e Ítrio ($NaYF_4$) dopadas com $xmol\%Yb^{3+}/0,5mol\%Tm^{3+}$ onde $x = 2, 10, 20$ e 40 estão representados na Figura 31. Todas as amostras foram excitadas em 1064 nm e com potência de bombeio de $1,713\text{ W}$, à temperatura ambiente. Os espectros exibem quatro bandas de emissão centradas em 480 nm , 650 nm , 700 nm e 800 nm .

Figura 31 – Espectros de emissão por CAE das amostras de $NaYF_4$ dopadas com Yb^{3+}/Tm^{3+} , excitadas em 1064 nm e com potência de bombeio de $1,713\text{ W}$.



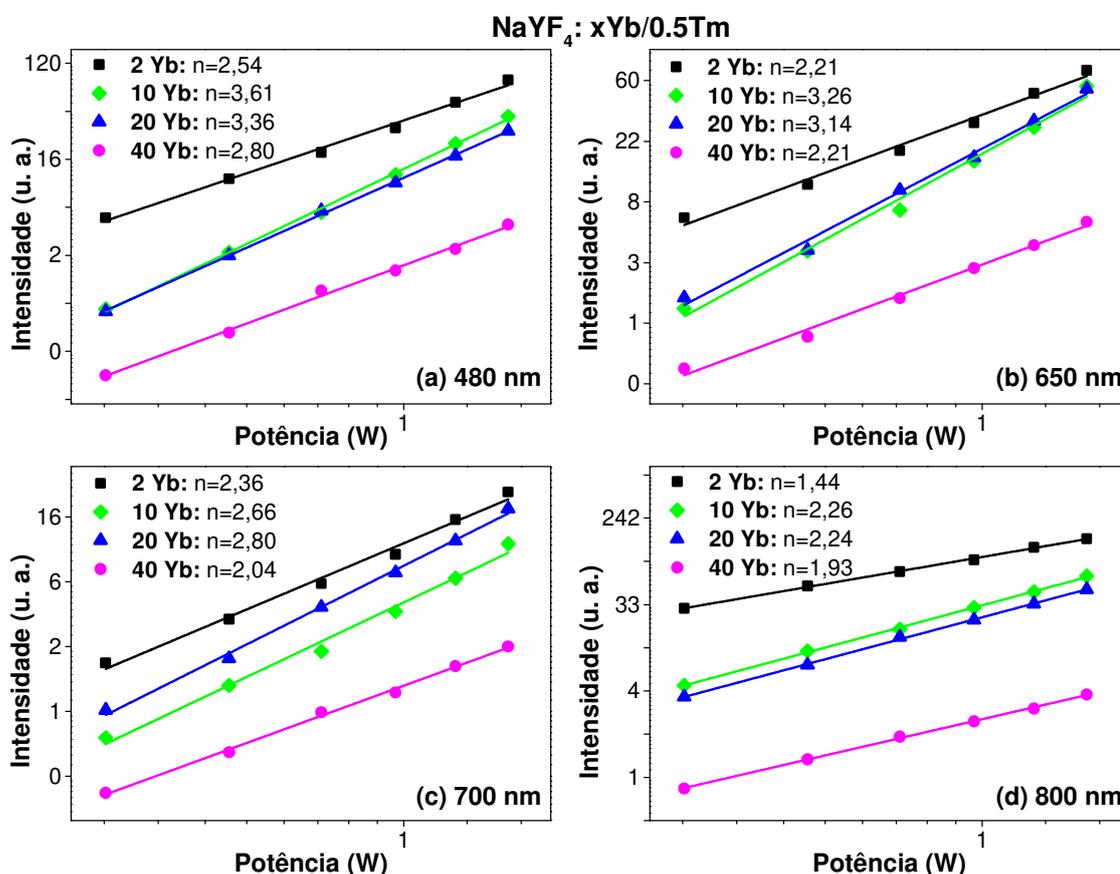
Fonte: Autora.

Na Figura 31 vemos que o comportamento dos espectros quando variadas as concentrações de Yb^{3+} foram bem parecidos com os espectros das amostras de CaF_2 . As intensidades dos picos aumentaram de forma crescente até a concentração de $20\text{ mol}\%$ de Yb^{3+} , porém, a intensidade dos picos ficaram menores para a concentração de $40\text{ mol}\%$ de Yb^{3+} . Para essa matriz, vemos novamente que ocorreu o efeito da transferência de energia reversa ou que essa matriz não suporta grandes concentrações de sensibilizador, sendo prejudicado o processo de TE. Podemos observar também que as formas das bandas de emissão em 700 nm e em 800 nm foram modificadas quando aumentamos a concentração de Yb^{3+} , pois surgiram picos secundários em torno do pico central. Os processos como são populados os níveis de energia do Tm^{3+} já foi explicado na Figura 27.

Fizemos os gráficos log-log para verificarmos a quantidade de fótons necessários para as emissões em 480 nm , 650 nm , 700 nm e 800 nm para todas as concentrações de Yb^{3+} , sob excitação em 1064 nm , os resultados são mostrados na Figura 32. Para a emissão de 480 nm (ver Figura 32 (a)) o valor de $n \approx 3$, indica que para todas as concentrações, estudadas, tivemos a absorção de três fótons para gerar esta emissão, como era esperado. Na Figura 32 (b) os valores de n para as concentrações de 10 e $20\text{ mol}\%$ de Yb^{3+} é de aproximadamente três fótons para a emissão de 650 nm indicando que a emissão ocorre do nível 1G_4 para o nível 3F_4 enquanto que para as concentrações de 2 e $40\text{ mol}\%$ de

Yb^{3+} são próximas de dois fótons indicando provavelmente ser a transição $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$, a responsável em gerar essa emissão. Como para o pico em 480 nm obtivemos $n = 3$ para todas as concentrações, desprezamos a possibilidade de saturação de níveis intermediários. Isso evidencia que para a menor concentração ($2 \text{ mol}\%$) de Yb^{3+} é difícil popular o nível 1G_4 já que esta precisa de mais fótons para ocorrer as emissões em 480 nm e 650 nm . Contudo, conforme aumentamos a concentração de Yb^{3+} vemos que o nível 1G_4 é populado mais facilmente, porém, quando a concentração de Yb^{3+} é muito alta ($40 \text{ mol}\%$), volta a dificuldade de popular tal nível devido a transferência de energia reversa, que ocorre. Para a emissão em 700 nm vemos que é um processo envolvendo dois fótons, da mesma forma que para a emissão em 800 nm (Figura 32 (c) e (d)), como era esperado. Entretanto, outras análises, tais como medidas de decaimento da luminescência, são necessárias para entender melhor esses comportamentos.

Figura 32 – Gráfico log-log das emissões em 480 , 650 , 700 e 800 nm em função da potência de excitação em 1064 nm para as amostras de NaYF_4 dopadas com 2 , 10 , 20 e $40 \text{ mol}\%$ de Yb^{3+} e $0.5 \text{ mol}\%$ de Tm^{3+} .



Fonte: Autora.

3.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Neste capítulo investigamos os resultados obtidos da geração de conversão ascendente de energia em matrizes à base de fluoretos co-dopadas com Yb^{3+}/Tm^{3+} excitadas em 1064 nm, com potência de bombeio de 1,713 W, onde aumentamos a concentração do sensibilizador e mantivemos a concentração do ativador fixa. Como resultado, a partir das medidas de DRX, obtivemos que todas as amostras estavam em concordância com seus respectivos padrões de DRX e que elas apresentaram alto grau de pureza e estrutura cristalina bem definida. Além disso, concluímos que a alta concentração do íon de Yb^{3+} não altera as fases cristalinas das matrizes hospedeiras dopadas com Yb^{3+}/Tm^{3+} , até as concentrações estudadas.

Em relação ao MET, as amostras $CaF_2 : 10Yb/0.5Tm$ e $LaF_3 : 10Yb/0.5Tm$ apresentaram morfologia hexagonal e distribuição de tamanho estreita, indicando boa uniformidade de tamanho das amostras. Já a amostra $NaYF_4 : 10Yb/0.5Tm$ não apresentou uma morfologia bem definida, alternando entre NCs esféricos e cúbicos, apresentando também alto grau de aglomeração e distribuição de tamanho larga.

Das medidas de luminescência, obtivemos que a maioria das amostras apresentaram emissões em torno de 480 nm, 650 nm, 700 nm e 800 nm. As transições eletrônicas responsáveis pelo surgimento dessas bandas são $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ou $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$, $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ e $^1H_4 \rightarrow ^3H_6$, respectivamente. A geração dessas bandas de emissão foi via transferência de energia, dos íons de Yb^{3+} para os íons de Tm^{3+} , com excitação assistida por fônons.

Os NCs de CaF_2 e $NaYF_4$ co-dopados com Yb^{3+}/Tm^{3+} apresentaram comportamento semelhante em relação ao aumento da concentração de Yb^{3+} , quando comparados os espectros de emissão por CAE. A amostra de CaF_2 com 20 mol% de Yb^{3+} foi a que apresentou melhor emissão, e o mesmo ocorreu para os NCs de $NaYF_4$. As amostras da matriz LaF_3 não apresentaram redução das emissões conforme aumentamos a concentração de Yb^{3+} . Assim, a melhor emissão foi para a amostra de 40 mol%. As amostras da matriz $NaYF_4$ apresentaram surgimento de picos secundários em torno do pico central para as concentrações acima de 10 mol% nas bandas de emissão em 700 nm e 800 nm. A matriz LaF_3 mostrou fraca emissão do pico em 480 nm em todas as concentrações de Yb^{3+} analisadas, indicando a baixa quantidade de fótons absorvidos. Portanto, essa matriz não é muito indicada para estudos de conversão ascendente de energia com excitação fora da ressonância (em 1064 nm).

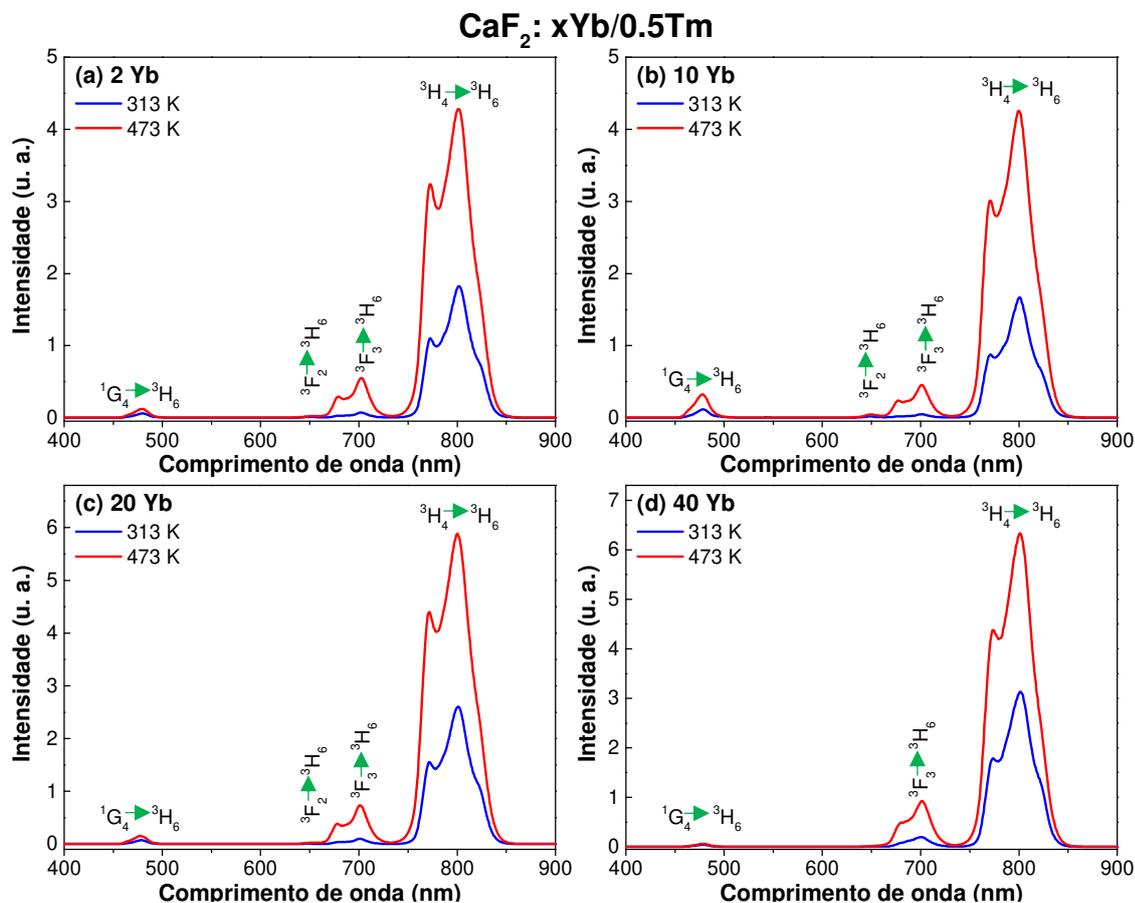
4 NANOTERMOMETRIA ÓPTICA DE NCs CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+} SOB EXCITAÇÃO ANTI-STOKES

Neste capítulo mostraremos os resultados de nanotermometria óptica dos fluoretos CaF_2 , LaF_3 e $NaYF_4$ co-dopados com Yb^{3+}/Tm^{3+} sob excitação anti-Stokes em 1064 nm, e potência fixada em 1,713 W. Todas as amostras foram aquecidas num intervalo de temperatura de 313 K a 473 K (40 °C a 200 °C), variando de 10 K em 10 K. Para observar a dependência da eficiência de CAE com a temperatura, obtivemos um espectro de emissão da amostra para cada temperatura escolhida. As emissões detectadas foram num intervalo de 400-900 nm, e as intensidades integradas das bandas de emissão em função da temperatura foram analisadas. Também fizemos a razão de intensidade de fluorescência das bandas de algumas emissões e a partir destas obtivemos sensibilidades térmicas relativas.

4.1 NANOTERMOMETRIA ÓPTICA DE NANOCRISTAIS DE CaF_2 CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+}

A Figura 33 mostra dois espectros de emissão de cada uma das amostras sintetizadas dessa matriz em duas temperaturas diferentes, 313 K e 473 K. As bandas de emissão geradas por CAE estão centradas em 480, 650, 700 e 800 nm e já discutimos os possíveis processos de TE no capítulo anterior. Podemos observar claramente um aumento na eficiência de CAE conforme aumentamos a temperatura. Vemos que as bandas de emissões centradas em 700 e 800 nm de todas as amostras tiveram comportamento crescente nas suas intensidades a medida que foram aquecidas. Para a emissão centrada em 480 nm, a amostra dopada com 10 mol% de Yb^{3+} foi a que teve um comportamento crescente da intensidade mais visível.

Figura 33 – Espectro de emissão das amostras de CaF_2 co-dopadas com Yb/Tm em 313 K (40 °C) e 473 K (200 °C) excitadas em 1064 nm e potência em 1,713 W.

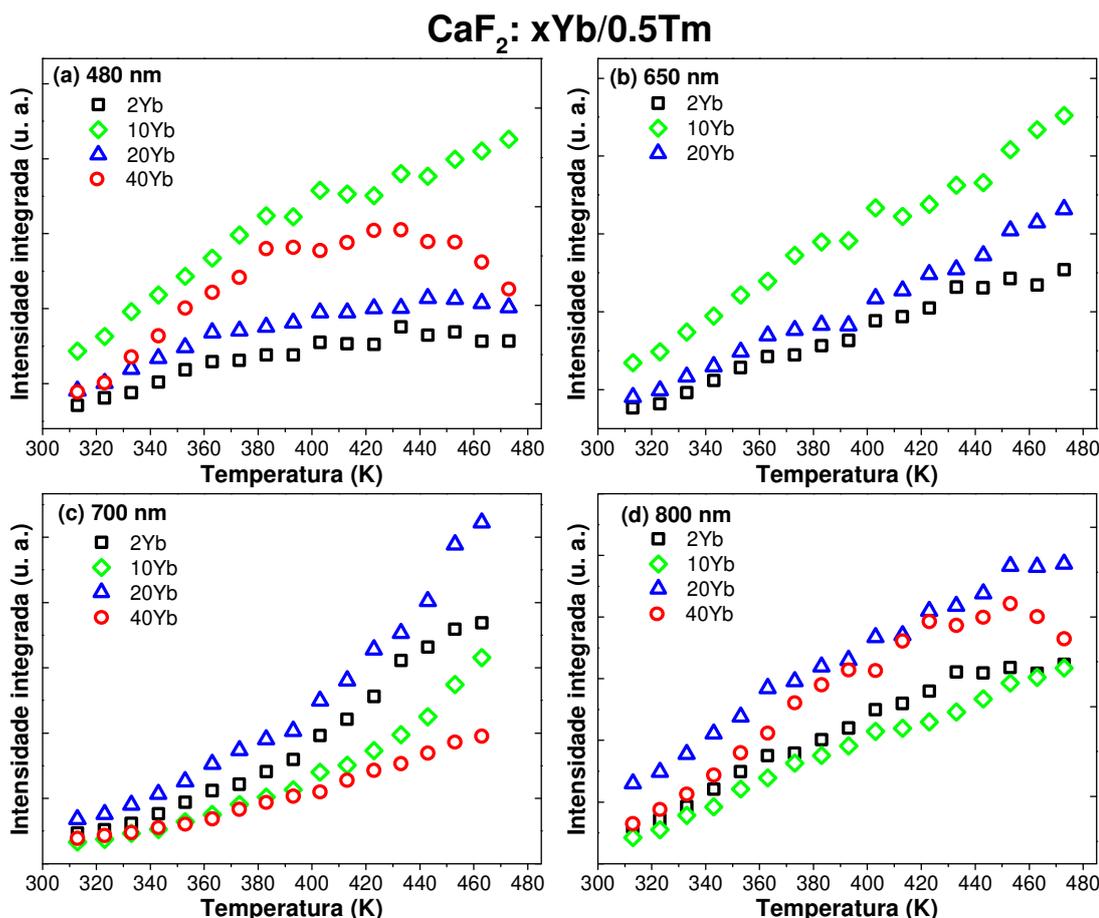


Na Figura 34 apresentamos os gráficos das intensidades integradas, ou seja, calculamos a área embaixo das curvas de emissão, das bandas centradas em 480, 650, 700 e 800 nm em função da temperatura para os NCs $CaF_2:Yb/Tm$. Para a banda de emissão em 480 nm (Figura 34 (a)), vemos que as concentrações de 2, 20 e 40 mol% de Yb^{3+} apresentaram comportamentos parecidos. No caso houve um aumento na intensidade conforme aumentamos a temperatura, começando a ter uma leve diminuição próximo de 450 K. A amostra com 10 mol% de Yb^{3+} foi a única que apresentou um comportamento crescente da intensidade durante todo o intervalo de aquecimento analisado. Na Figura 34 (b) é mostrado as intensidades integradas da emissão de 650 nm em função da temperatura. Podemos observar que o aumento da temperatura favoreceu a CAE para esta emissão em todas as concentrações de Yb^{3+} . Para a emissão em torno de 700 nm que se encontra na Figura 34 (c), observamos que todas as concentrações apresentaram comportamento crescente com o aumento da temperatura. E por fim, na Figura 34 (d), referente a emissão em 800 nm, vemos que as amostras com concentrações de 2 e 20 mol% de Yb^{3+} tiveram comportamento parecidos, as intensidades foram crescentes na maior parte do aquecimento e se manteve constante próximo de 430 K para a concentração de 2 mol%, e 450 K para a concentração de 20 mol%. A amostra com concentração de 40 mol% foi

a que apresentou maior queda da intensidade conforme aumentamos a temperatura; e a amostra de 10 mol% de Yb^{3+} o comportamento da intensidade foi crescente durante todo o aquecimento. O pico de 650 nm não apareceu para a amostra dopada com 40 mol% de Yb^{3+} .

Como estamos fazendo o uso de excitação anti-Stokes, para que os íons de Yb^{3+} sejam excitados de forma eficiente é necessário usar a energia da matriz hospedeira. Esse efeito é fortemente dependente da temperatura, então quando aquecemos as amostras, mais fônons são criados na matriz e como consequência há um melhoramento na eficiência do mecanismo de excitação dessas amostras favorecendo a CAE. Vemos também que houve redução das intensidades para algumas emissões, principalmente nas emissões de 480 nm e 800 nm, isso ocorre devido ao efeito do acoplamento térmico entre os níveis de energia 3H_4 e $^3F_{2,3}$, tal efeito será explicado com mais detalhes na próxima seção.

Figura 34 – Intensidades integradas das emissões centradas em 480 nm, 650 nm, 700 nm e 800 nm das amostras de CaF_2 em função da temperatura.



Fonte: autora.

Ao observar o efeito da concentração de Yb^{3+} nessa matriz observamos que mesmo sendo favorecido a CAE para todas as amostras durante o intervalo de aquecimento, a amostra de 40 mol% foi a que apresentou menor eficiência em relação ao aumento da intensidade, uma provável causa desse efeito é que pode estar ocorrendo competição. Já a amostra de 10 mol% de Yb^{3+} foi a que apresentou ser mais favorável para CAE, pois todas as bandas tiveram comportamento crescente nas intensidades integradas com o aumento da temperatura.

Nós analisamos a razão entre duas bandas de emissão no intervalo de temperatura de 313-473 K. Na Figura 35 é possível visualizar a razão da intensidade de fluorescência (RIF) das emissões em 700 nm e em 480 nm para os NCs $CaF_2:Yb/Tm$. A linha sólida na Figura 35 (a) e (b) representa os ajustes não lineares. Nós obtivemos um ajuste para a RIF usando uma exponencial do tipo, que é parecida com a exponencial usada para níveis termicamente acoplados, a menos da adição de uma constante, no caso, usamos:

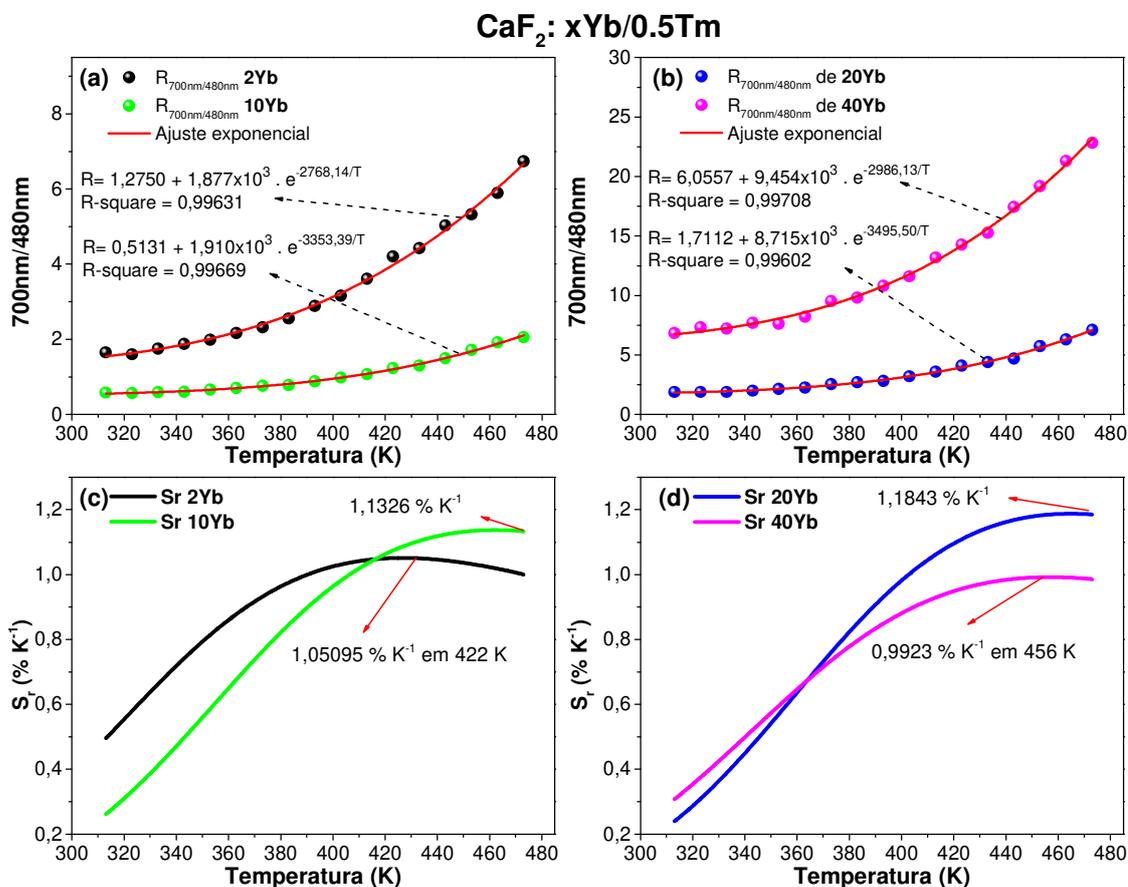
$$R(T) = A + Bexp^{-C/T} \quad (4.1)$$

onde A, B e C são constantes e T é a temperatura absoluta. Os valores das constantes que melhor se ajustaram aos dados experimentais estão escritos na Figura 35. A partir das curvas obtidas pela técnica RIF nós obtemos a sensibilidade térmica relativa (S_r), lembrando que esta é dada por:

$$S_r = \frac{1}{R(T)} \left| \frac{dR(T)}{dT} \right| \times 100\%, \quad (4.2)$$

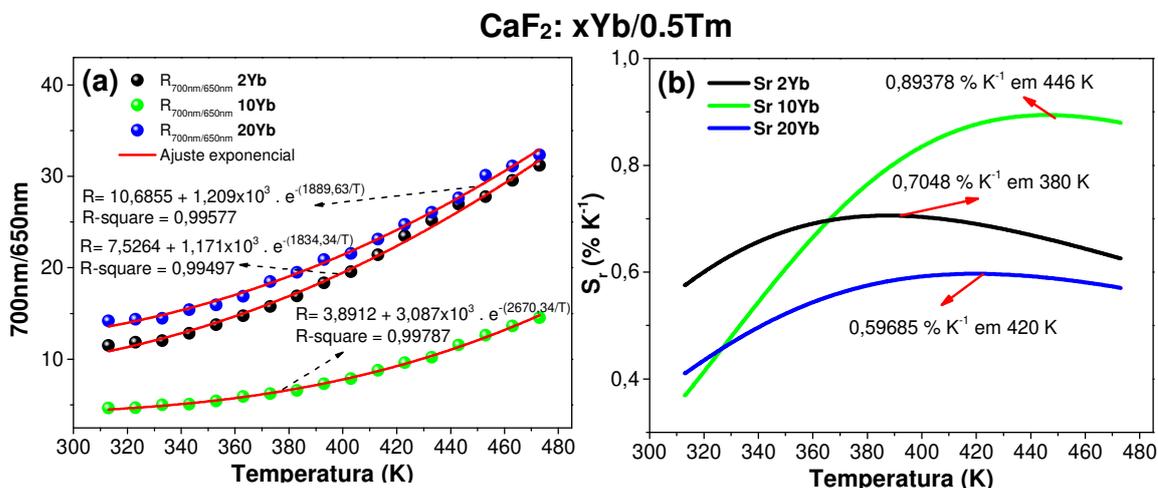
e os valores para as sensibilidades térmicas relativas para estas amostras são mostradas na Figura 35 (c) e (d). Como podemos ver na Figura 35, os valores máximos da S_r deram bem próximos para todas as concentrações.

Figura 35 – RIF das emissões em 700 e 480 nm para as amostras de $CaF_2:Yb/Tm$. Em (a) e (b) e estão o ajuste não linear para as razões das emissões; em (c) e (d) a S_r , em função da temperatura.



Fonte: autora.

Figura 36 – (a) RIF das emissões em 700 nm e 650 nm e em (b) sensibilidade térmica relativa para as amostras de $CaF_2 : Yb/Tm$ em função da temperatura em.



Fonte: Autora.

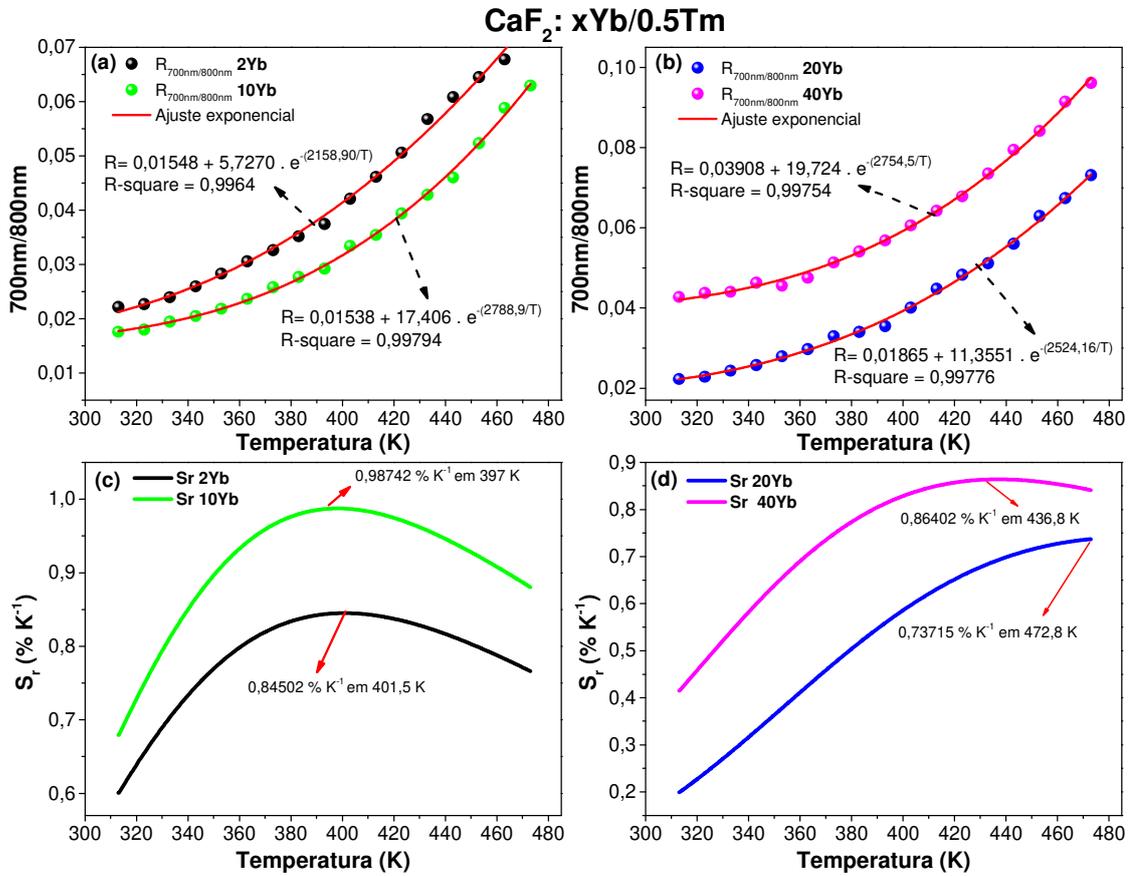
Aplicamos a técnica RIF para as emissões em 700 nm e 650 nm para as amostras de CaF_2 com diferentes concentrações de Yb^{3+} . A equação 4.1 foi utilizada para fazer o ajuste das curvas e os valores que se ajustaram com os dados experimentais podem ser visualizados na Figura 36 (a) e os valores para a sensibilidade térmica relativa na Figura 36 (b). Podemos ver que a sensibilidade térmica relativa aumenta até certa temperatura e decresce em seguida para todas as amostras. A amostra dopada com 10 mol% de Yb^{3+} foi a que apresentou maior valor para S_r , próximo de $0,9\%K^{-1}$ em 446 K. Enquanto as demais foram $0,70\%K^{-1}$ em 380 K; e $0,6\%K^{-1}$ em 420 para as amostras dopadas com 2 e 20 mol% de Yb^{3+} , respectivamente. Do ponto de vista da Estatística os valores máximos da S_r deram próximos, mesmo sendo em temperaturas diferentes.

Como vimos na seção 1.6 do capítulo 1, alguns íons terras-raras apresentam níveis de energia termicamente acoplados. O íon de Tm^{3+} , estudado nessa dissertação, apresenta os níveis de energia $^3F_{2,3}$ e 3H_4 como acoplados termicamente. Esses níveis correspondem às emissões de 650, 700 e 800 nm, respectivamente. Vimos também que estes níveis termicamente acoplados seguem uma distribuição do tipo Boltzmann [83]. Sabendo disso, usamos a técnica RIF para fazermos a razão das bandas de emissão de 700 nm e 800 nm no intervalo de temperatura de 313 a 413 K, para as amostras $CaF_2 : Yb/Tm$.

O ajuste não linear foi feito com a exponencial da equação 5.3. Muitos trabalhos utilizam a equação dos níveis termicamente acoplados com a adição de uma constante como escrito na equação 4.1 [83, 84], pois a equação dessa forma se ajusta melhor aos resultados experimentais. Para o nosso trabalho tivemos que usar esta equação, pois foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais. As razões das emissões em 700 e em 800 nm podem ser vistas na Figura 37 (a) e (b) e os valores das equações da curvas de ajuste também são mostrados.

A partir da técnica RIF obtivemos a sensibilidade térmica relativa de cada uma das amostras que podem ser vistas na Figura 37 (c) e (d). Como podemos ver, a sensibilidade térmica relativa decresce com a temperatura para as amostras dopadas com 2, 10 e 40 mol% de Yb^{3+} . Enquanto que a amostra de 20 mol% de Yb^{3+} foi a única que teve a sensibilidade térmica crescente conforme a temperatura aumentou sendo seu valor máximo próximo de 473 K. Apesar disso, os valores da sensibilidade térmica não apresentaram grandes diferenças com o aumento da concentração do sensibilizador, tiveram somente os valores máximo da sensibilidade térmica em diferentes temperaturas, como já era esperado, pois a S_r não depende da concentração do sensibilizador. A seguir mostraremos os resultados de nanotermometria óptica para as amostras da matriz LaF_3 co-dopadas com Yb/Tm .

Figura 37 – (a) RIF das emissões de 700 nm e 800 nm, e em (b) sensibilidade térmica relativa para as amostras de $CaF_2 : Yb/Tm$ em função da temperatura.



Fonte: Autora.

Para aplicações em nanotermômetros ópticos luminescentes duas coisas são importantes: a S_r e o brilho. A S_r nos indica o quão sensível será o nanotermômetro e o brilho indica se o material possui facilidade de emissão. Este último é dado pelo produto da $S_r \cdot I$.

Na Figura 38 é mostrada a sensibilidade térmica relativa S_r , em função da concentração de Yb^{3+} , referente a razão das intensidades das emissões em três temperaturas (313 K, 400 K e 473 K) para as amostras de CaF_2 . Em (a), (b) e (c) para a razão das intensidades em 700 nm e 480 nm (I_{700nm}/I_{480nm}); em (d), (e) e (f) para a razão das intensidades de 700 nm e 650 nm (I_{700nm}/I_{650nm}); e em (g), (h) e (i) para a razão das intensidades em 700 nm e 800 nm (I_{700nm}/I_{800nm}).

Analisando inicialmente o comportamento da S_r referente a razão I_{700nm}/I_{480nm} vemos que o comportamento referente as temperaturas de 313 e 400 K, Figuras 38 (a) e (b), respectivamente, é bastante similar, inicialmente há uma diminuição da S_r à medida em que a concentração de Yb^{3+} aumenta, até o valor de aproximadamente 10 mol%. Após este valor o comportamento da S_r muda, ou seja, à medida em que a concentração de Yb^{3+}

aumenta, a S_r também aumenta, até que após a concentração de aproximadamente 35 mol% de Yb^{3+} , ela volta a diminuir com o aumento da concentração de Yb^{3+} . Já quando a temperatura da amostra foi de 473 K, o comportamento da S_r foi bem distinto daqueles vistos nas Figuras 38 (a) e (b). Primeiro, quando a concentração de Yb^{3+} cresceu, o valor da S_r também aumentou até a concentração de aproximadamente 20 mol% de Yb^{3+} . Em seguida, à medida em que a concentração de Yb^{3+} foi aumentada, o valor da S_r diminuiu continuamente.

Com relação ao comportamento da S_r referente a razão I_{700nm}/I_{650nm} (Figuras 38 (d), (e) e (f)), vemos que o comportamento da S_r para as temperaturas de 313 e 400 K é bem diferente daquele visto para a razão I_{700nm}/I_{480nm} , que discutimos no parágrafo anterior. No caso, para a temperatura de 313 K a S_r diminui até a concentração de aproximadamente 10 mol% e depois cresce à medida em que a concentração de Yb^{3+} aumenta. Contudo, na temperatura de 400 K e 473 K, o comportamento da S_r é bem similar àquele visto na Figura 38 (c), referente a razão I_{700nm}/I_{480nm} , ou seja, S_r aumenta até atingir um valor máximo e depois diminui continuamente. Uma das diferenças agora é que o valor máximo para S_r é alcançado numa concentração menor de Yb^{3+} , no caso, 10 mol% (na Figura 38 (c) o máximo foi em 20 mol% de Yb^{3+}).

Provavelmente o comportamento visto nas Figuras 38 (c), (e) e (f) são similares por causa do fato de que a emissão em 650 nm é proveniente de dois níveis de energia, os níveis 3F_2 e 1G_4 (que é responsável pelas emissões também em 480 nm), como esquematizado no diagrama de níveis de energia da Figura 27. Assim, em baixas temperaturas (313 K) a emissão em 650 nm deve ser mais devido a transição $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$, já que ele é um processo de dois fótons. Como a excitação dos íons de Yb^{3+} é anti-Stokes (1064 nm), há pouca população no nível 1G_4 em baixas temperaturas, fazendo com que a contribuição das emissões em 650 nm seja pequena referente a este nível de energia. Isto então gera o comportamento distinto entre as curvas da S_r vista nas Figuras 38 (a) e (d).

Por outro lado, no caso das Figuras 38 (e) e (f) temos altas temperaturas (400 e 473 K), e assim, há bastante energia absorvida pelos íons de Yb^{3+} , fazendo então com que haja um aumento considerável na população do nível 1G_4 . Logo, este nível de energia irá contribuir de forma considerável para as emissões em 650 nm, e não apenas o nível 3F_2 . O aumento da emissão em 480 nm devido ao aumento da temperatura, num sistema Yb^{3+}/Tm^{3+} sob excitação anti-Stokes em 1064 nm, já é algo bem conhecido na literatura [12]. Assim, na temperatura de 400 K e 473 K provavelmente a emissão em 650 nm é mais devido as emissões provenientes da transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$. Isto faz então com que nestas temperaturas o comportamento visto nas Figuras 38 (c) e (f) seja similar, já que, estará associado a razão de emissões que basicamente partem do mesmo nível (3F_3 e 1G_4). As emissões em 650 nm obtidas nestas amostras são muito fracas (ver Figura 33). Portanto, será muito sensível a pequenas variações que ocorram, como o surgimento de

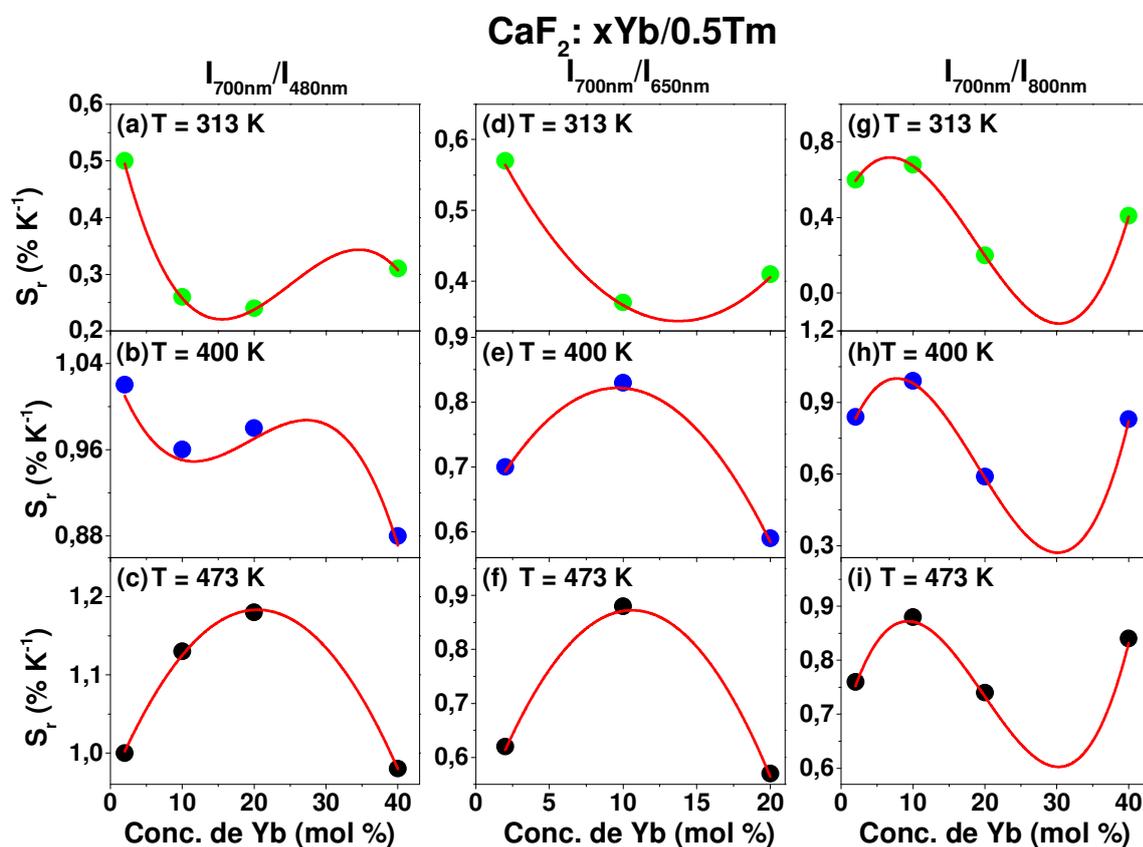
novas contribuições de emissões devido ao nível 1G_4 .

O fato de que na Figura 38 (c) o valor máximo da S_r ocorre para uma concentração de aproximadamente 20 mol%, e na Figura 38 (e) e (f) para uma concentração menor (10 mol%) pode estar associada ao fato de que, como falamos anteriormente, a emissão em 650 nm não é proveniente apenas da transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, mas, é proveniente também da transição $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$. Assim, é esperado que o ponto de máximo não ocorra para a mesma concentração de Yb^{3+} . Portanto, o comportamento visto nas Figuras 38 (d), (e) e (f), referente a razão I_{700nm}/I_{650nm} , não é assim tão distinto daquele visto nas Figuras 38 (a), (b) e (c), referente a razão I_{700nm}/I_{480nm} . Outra observação que reforça esta afirmação é o ponto de mínimo na Figura 38 (d) ocorre num valor de Yb^{3+} (15 mol%) praticamente igual ao que é visto Figura 38 (a). Contudo, como na Figura 38 (d) há apenas três pontos experimentais, não vemos o máximo local (em 35 mol% de Yb^{3+}) que é visto na Figura 38 (a) o que dá uma impressão de que são curvas completamente diferentes, o que não é verdade. Em resumo, o comportamento referente a razão I_{700nm}/I_{650nm} e I_{700nm}/I_{480nm} são bem similares, apenas ocorrem em diferentes valores de temperatura.

A S_r referente as emissões em 700 nm e 800 nm possui um mesmo comportamento para as três temperaturas analisadas (313 K, 400 K e 473 K), como se pode ver nas Figuras 38 (g), (h) e (i). No caso, a S_r aumenta até uma concentração de aproximadamente 10 mol% de Yb^{3+} , após isto, a S_r diminui até que a concentração de Yb^{3+} atinge o valor de aproximadamente 30 mol%, e depois, a S_r cresce continuamente à medida em que a concentração de Yb^{3+} aumenta.

Era esperado que o comportamento da S_r referente a razão I_{700nm}/I_{800nm} fosse bem distinto daquele referente as razões de emissões em I_{700nm}/I_{480nm} e I_{700nm}/I_{650nm} . O motivo é que, como pode ser visto no diagrama de energia da Figura 27, as emissões em 700 nm e 800 nm estão associadas à níveis que são termicamente acoplados, no caso, a emissão em 700 nm é proveniente do nível 3F_3 e a emissão em 800 nm é proveniente do nível 3H_4 . Já as outras razões de emissões analisadas (I_{700nm}/I_{650nm} e I_{700nm}/I_{480nm}) não estão associadas a níveis termicamente acoplados, como discutimos no parágrafo anterior. Embora haja um pequeno acoplamento térmico entre o nível 3F_2 (que emite em 650 nm) e o nível 3H_4 , a emissão em 650 nm é mais complexa, pois depende também do nível 1G_4 , como discutimos anteriormente.

Figura 38 – S_r nas temperaturas de 313 K, 400 K e 473 K, em função da concentração de Yb^{3+} para as amostras de CaF_2 . Em (a), (b) e (c) para a razão das intensidades de 700 nm e 480 nm (I_{700nm}/I_{480nm}); em (d), (e) e (f) para a razão das intensidades de 700 nm e 650 nm (I_{700nm}/I_{650nm}); (g), (h) e (i) para a razão das intensidades de 700 nm e 800 nm (I_{700nm}/I_{800nm}). A curva em vermelho conectando os pontos são apenas guias para os olhos.



Outro importante parâmetro a se analisar é o produto da sensibilidade térmica com a intensidade de emissão, visto, que, é desejado não apenas uma boa sensibilidade térmica, mas, também, que as NPs possuem uma boa emissão, necessitando assim de baixas potências de excitação, bem como, possibilitando uma fácil detecção das emissões. Na Figura 39 é mostrado o produto da S_r com o pico de emissão em 700 nm ($S_r \times I_{700nm}$) nas temperaturas de 313 K, 400 K e 473 K, em função da concentração de Yb^{3+} , para as amostras de CaF_2 . Para o caso da razão I_{700nm}/I_{480nm} vemos que as curvas apresentam o mesmo comportamento (Figuras 39 (a), (b) e (c)), possuem um mínimo local em torno de 10 mol% de Yb^{3+} , e um máximo local em torno de 30 mol%. Assim, caso o objetivo seja obter uma boa resolução térmica e uma boa emissão, o valor de 30 mol% é a concentração ideal de Yb^{3+} para as amostras de CaF_2 .

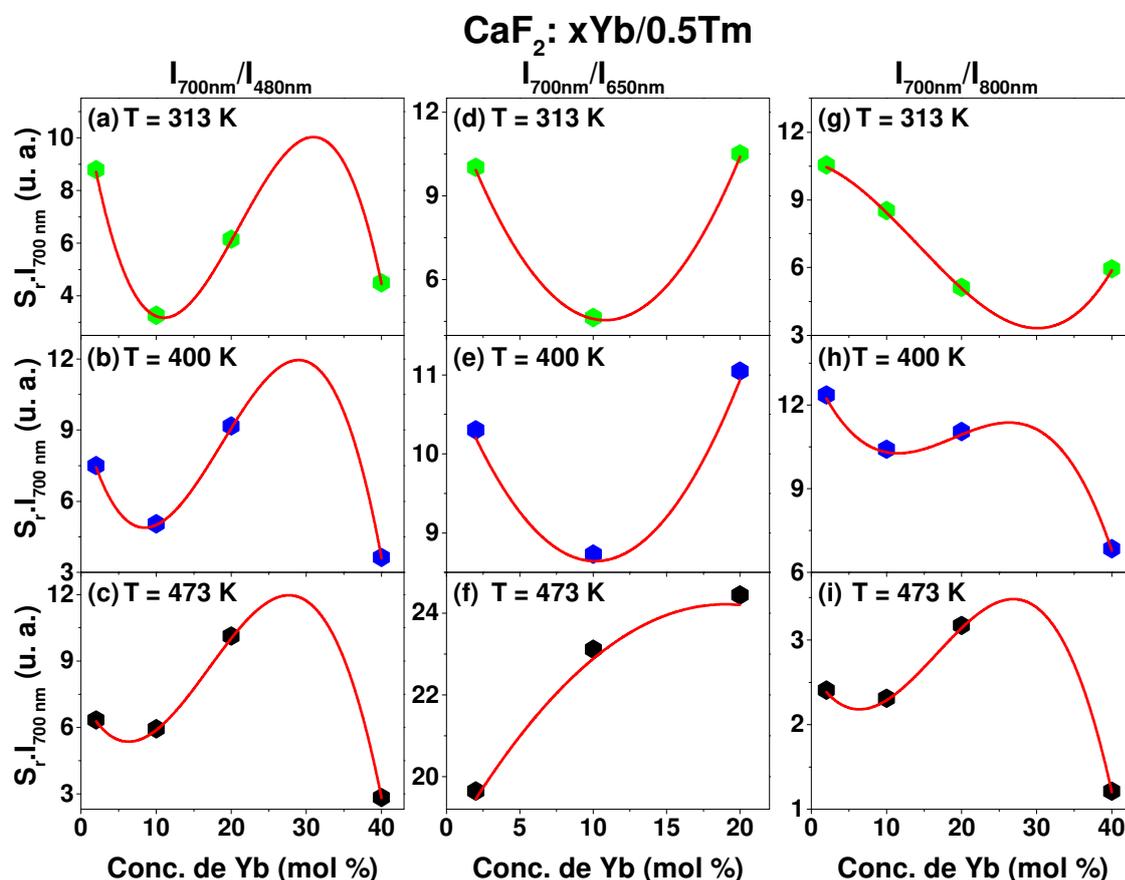
Em relação ao resultado obtido de $S_r \times I_{700nm}$ referente a razão I_{700nm}/I_{650nm} , o comportamento da curva nas temperaturas de 313 K e 400 K são similares (Figuras 39 (d)

e (e)), apresentando um mínimo local em torno de 10 *mol%*. Contudo, o comportamento da curva na temperatura 473 K é bem diferente do que nas temperaturas 313 K e 400 K, pois, vemos que não há mais um mínimo local. No caso, o valor de $S_r \times I_{700nm}$ cresce continuamente a medida em que a concentração de Yb^{3+} aumenta. Aparentemente, há um máximo local na concentração de 20 *mol%* de Yb^{3+} , mas, não foi possível confirmar isto porque para a concentração de 40 *mol%* não há emissão detectável em 650 *nm* nesta amostra, como pode ser visto na Figura 33 (d). De modo geral, fazer afirmações com relação aos resultados referente a razão I_{700nm}/I_{650nm} é algo que deve ser feito com bastante cuidado, pois, devido à baixa emissão em 650 *nm*, os erros inerentes ao processo de medida podem gerar conclusões equivocadas, e talvez, para esta emissão, mais medidas fossem necessárias para possibilitar uma melhor análise dos efeitos físicos que estão de fato ocorrendo.

Por fim, analisamos também o comportamento da curva de $S_r \times I_{700nm}$ referente a emissão em I_{700nm}/I_{800nm} . Neste caso, o comportamento da curva na temperatura em 313 K apresenta um mínimo local em torno de 30 *mol%* (Figura 39 (g)). Na temperatura de 400 K a curva de $S_r \times I_{700nm}$ apresenta um mínimo local em torno de 10 *mol%* de Yb^{3+} e um máximo local em 30 *mol%*. E no caso na temperatura em 473 K o comportamento da curva (

39 (h)) é parecido com aquele visto na temperatura de 400 K, mas, há um máximo local em torno de 30 *mol%* de Yb^{3+} mais acentuado. Em resumo, o comportamento da curva de $S_r \times I_{700nm}$ referente a emissão em I_{700nm}/I_{800nm} é diferente em todas as temperaturas analisadas impossibilitando assim determinar de modo geral qual é a melhor concentração de Yb^{3+} para este caso. Contudo, pensando em medidas feitas até a temperatura de 400 K, podemos considerar que a amostra mais indicada para ser utilizada é aquela com 2 *mol%* de Yb^{3+} , visto que tanto na temperatura de 313 K como na temperatura de 400 K é a que apresenta o maior valor de $S_r \times I_{700nm}$.

Figura 39 – Produto da S_r com o pico de emissão em 700 nm nas temperaturas de 313 K, 400 K e 473 K, em função da concentração de Yb^{3+} para as amostras de CaF_2 . Em (a), (b) e (c) para a razão I_{700nm}/I_{480nm} ; em (d), (e) e (f) para a razão I_{700nm}/I_{650nm} ; (g), (h) e (i) para a razão I_{700nm}/I_{800nm} . A curva em vermelho conectando os pontos são apenas para guiar os olhos.



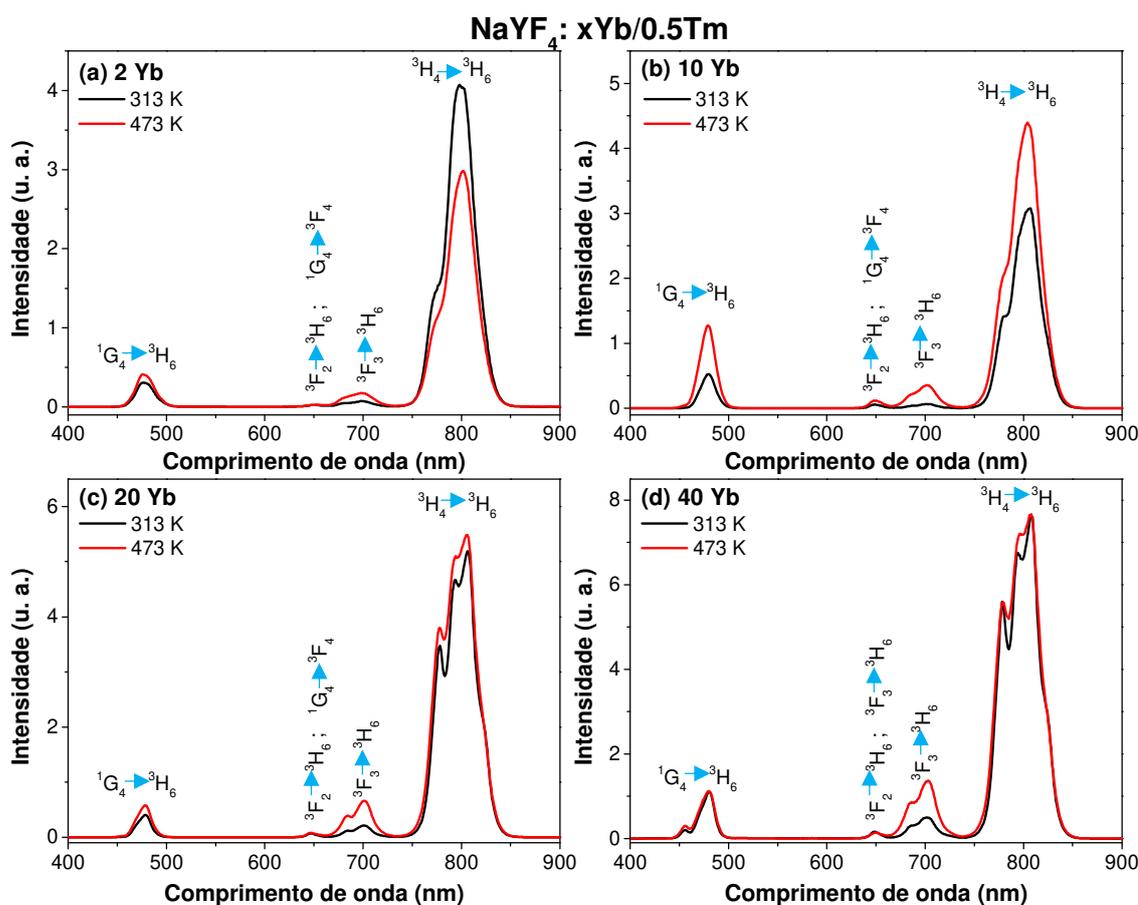
4.2 NANOTERMOMETRIA ÓPTICA DE NANOCRISTAIS DE $NaYF_4$ CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+}

A Figura 40 mostra dois espectros típicos de emissão de cada uma das amostras em duas temperaturas diferentes, em 313 K e 473 K. Podemos observar claramente um aumento na eficiência de CAE conforme aumentamos a temperatura. Na Figura 40 (a) vemos que as bandas centradas em 480 e 700 nm teve um aumento nas intensidades conforme aumentamos a temperatura, enquanto que a banda centrada em 800 nm teve uma queda na intensidade em 473 K.

Na Figura 40 (b) para a amostra de 10 mol% de Yb^{3+} , todas as bandas tiveram um aumento na intensidade em 473 K. Para a amostra dopada com 20 mol% de Yb^{3+} (40 (c)) também é possível visualizar um aumento na CAE conforme aumentamos a

temperatura. E por fim na Figura 40 (d) vemos que o pico em torno de 480 e 650 nm não sofreram variações na intensidade com o aumento da temperatura, e comportamento parecido ocorreu com o pico de 800 nm, porém o pico centrado em 700 nm foi o único que apresentou aumento na intensidade com a temperatura. Podemos visualizar melhor o comportamento dessas bandas de emissão na Figura 41, que mostra com detalhes a intensidade integrada desses picos.

Figura 40 – Espectro de emissão das amostras de $NaYF_4$ co-dopadas com Yb/Tm em 313 K (40 °C) e 473 K (200 °C), excitadas em 1064 nm e potência em 1,713 W.

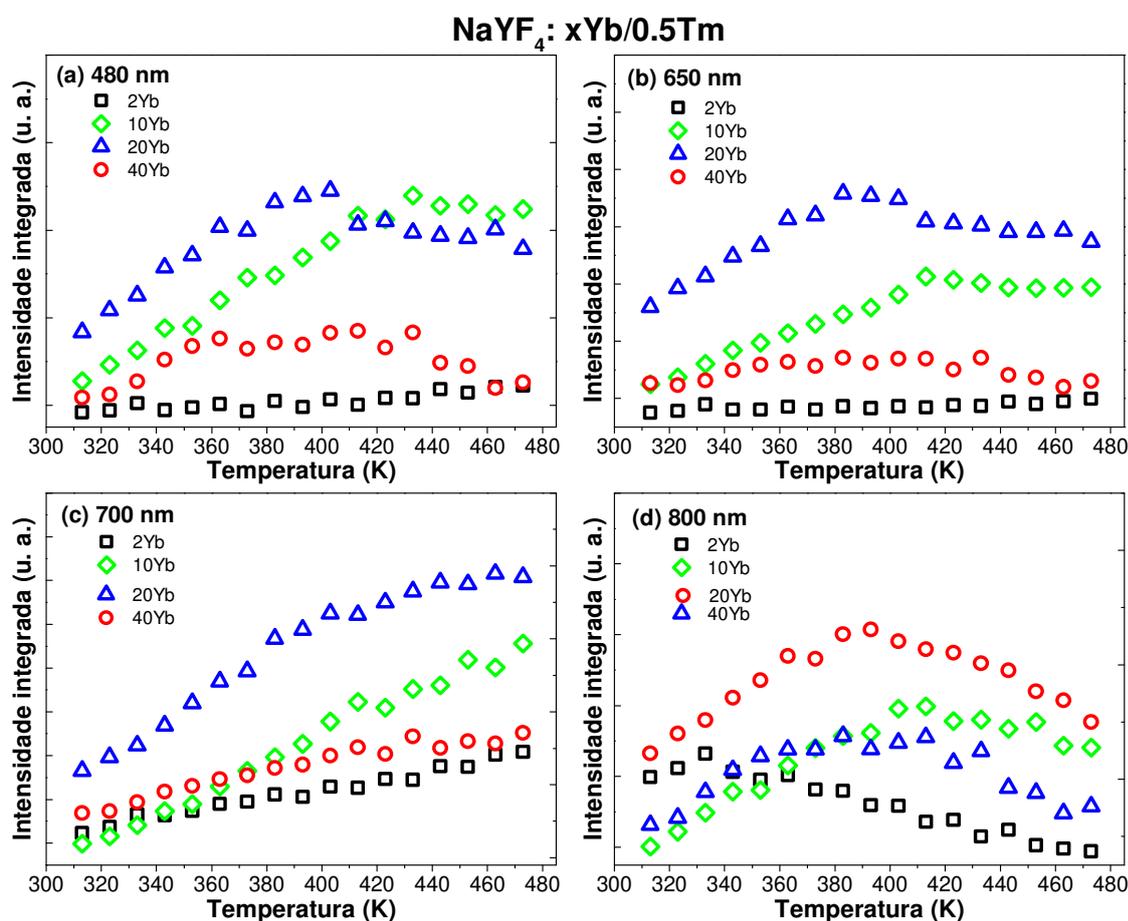


Fonte: Autora.

As intensidades em função da temperatura das principais bandas de emissão em torno de 480, 650, 700 e 800 nm para os NCs de $NaYF_4:Yb/Tm$ são mostradas na Figura 41. A Figura 41 (a) mostra as intensidades integradas da banda centrada em 480 nm para diferentes concentrações de Yb^{3+} . Pode-se ver que as amostras dopadas com 10 e 20 mol% de Yb^{3+} foram as que tiveram um aumento na CAE de forma bem visível, já as amostras dopadas com 2 e 40 mol% de Yb^{3+} não tiveram tanta eficiência na CAE quanto as outras. Um comportamento parecido pode ser visto para as intensidades integradas da banda de emissão centrada em 650 nm (Figura 41 (b)) e isso pode ser compreendido por essas duas bandas surgirem do mesmo nível emissor $1G_4$.

O pico em 700 nm apresentou comportamento crescente nas intensidades integradas para todas as amostras à medida que aumentamos a temperatura, isso pode ser visto na Figura 41 (c). E por último podemos observar o comportamento das intensidades integradas da banda de emissão centrada em 800 nm , onde vemos que houve um crescimento muito pequeno na intensidade para a amostra dopada com $2\text{ mol}\%$ de Yb^{3+} , seguido de uma diminuição da intensidade em quase todo intervalo de aquecimento. Para a amostra dopada com $10\text{ mol}\%$ de Yb^{3+} houve um crescimento na intensidade com o aumento da temperatura, porém depois de 400 K a intensidade teve um comportamento quase constante, ou seja, sofreu pouca variação. Para as amostras dopadas com 20 e $40\text{ mol}\%$ de Yb^{3+} os comportamentos foram bem parecidos, onde observamos um aumento na intensidade e logo em seguida as intensidades começam a diminuir.

Figura 41 – Intensidades integradas das emissões centradas em 480 nm , 650 nm , 700 nm e 800 nm das amostras de $NaYF_4:Yb/Tm$ em função da temperatura.



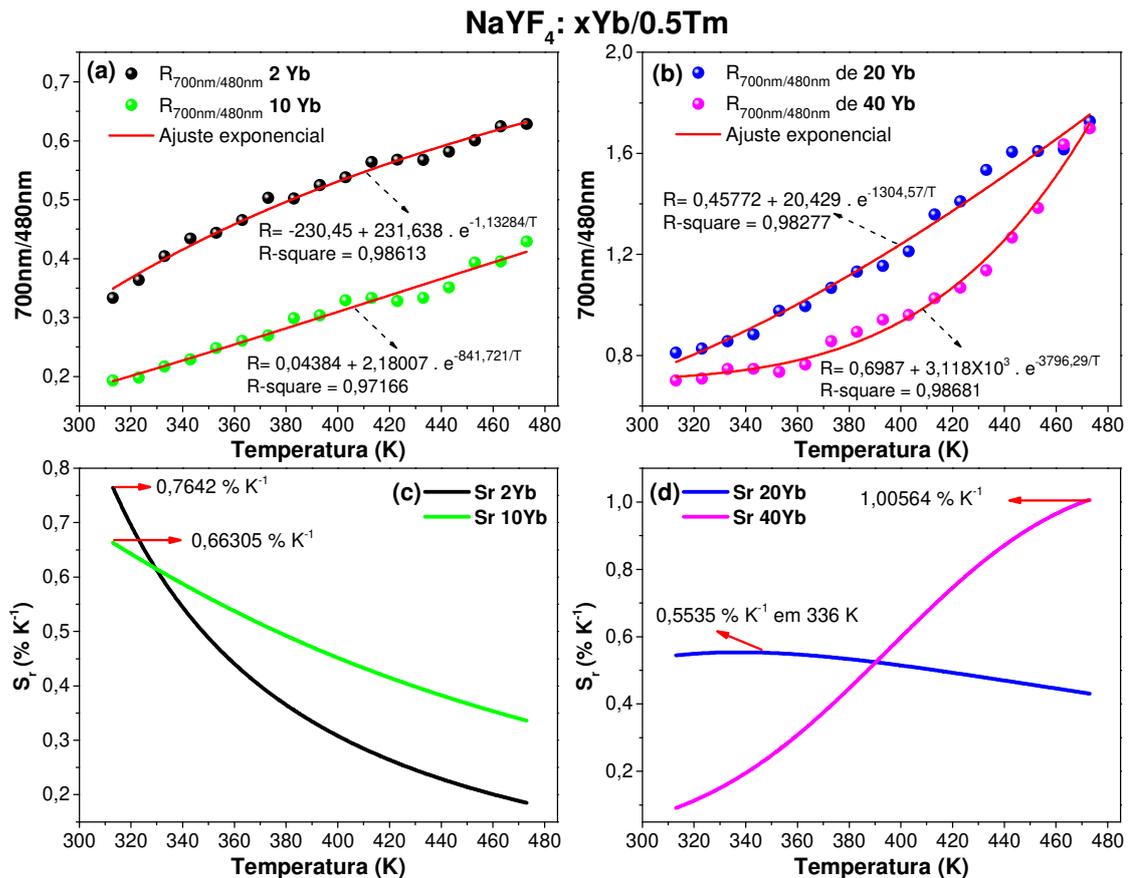
Fonte: Autora.

O comportamento crescente das intensidades da banda de 700 nm e a diminuição das intensidades das bandas de 480 , 650 e 800 nm para todas as amostras é provável ser devido aos efeitos térmicos que causam uma redistribuição dos elétrons do íon de Tm^{3+} . Considerando os níveis 3H_4 e $^3F_{2,3}$ como termicamente acoplados, cuja diferença de energia

desses níveis é de 2.000 cm^{-1} , eles irão seguir a distribuição de Maxwell-Boltzmann, e como vimos anteriormente, é fortemente dependente da temperatura. Então, quando aquecemos as amostras, os íons de Tm^{3+} que se encontram no nível 3H_4 são excitados para o nível $^3F_{2,3}$ por aquecimento fazendo com que estes níveis fiquem cada vez mais populados, ou seja, a probabilidade de ocorrer a emissão de 700 nm só aumenta e faz a intensidade cada vez mais crescente. Já as intensidades de 480 e 650 nm diminuem conforme são aquecidas as amostras. Isso ocorre porque o nível 1G_4 (nível responsável pela emissão das bandas de 480 e 650 nm) depende da excitação do estado 3H_4 e como este nível transfere seus íons para o estado $^3F_{2,3}$ as emissões da banda de 480 e 650 nm se tornam menores.

Analisadas as intensidades integradas, vamos agora discutir sobre a abordagem FIR que foi calculada para os picos centrados em 700 nm e 480 nm no intervalo de 313 a 473 K . Os resultados se encontram na Figura 42.

Figura 42 – (a) e (b) RIF das emissões em 700 nm e 480 nm ; e em (c) e (d) é a sensibilidade térmica relativa para as amostras de $NaYF_4 : Yb/Tm$, em função da temperatura.



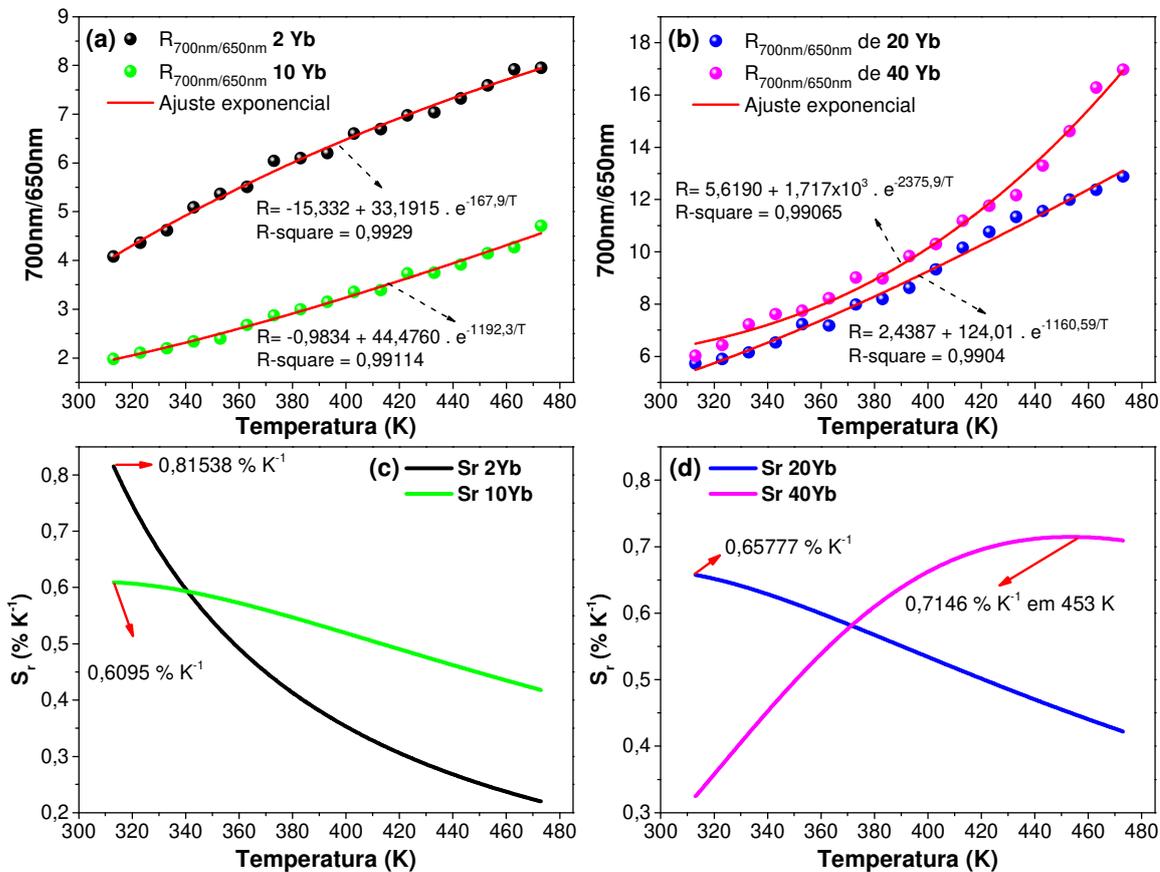
Fonte: Autora.

A equação de ajuste utilizada foi a equação 4.1 e os valores obtidos nas equações estão na Figura 42 (a) e (b). A partir das equações de ajuste calculamos a sensibilidade térmica relativa S_r . O valor máximo de S_r para as amostras de $NaYF_4 : Yb/Tm$ foram em

temperaturas diferentes. Para as amostras dopadas com 2 e 10 *mol%* de Yb o valor máximo da S_r foi em 313 K sendo aproximadamente $0,75 \%K^{-1}$ e $0,67 \%K^{-1}$, respectivamente (Figura 42 (c)). Para a amostra dopada com 40 *mol%* o valor máximo foi aproximadamente $1 \%K^{-1}$ em 473 K. Por fim, a amostra de 20 *mol%* foi a que apresentou menor valor de S_r (Figura 42 (d)).

Também fizemos a razão das bandas em 700 *nm* e 650 *nm*, os resultados da razão das intensidades integradas e a sensibilidade térmica relativa são mostrados na Figura 43. A equação 5.3 foi utilizada para fazer o ajuste dos dados experimentais e os valores da equação de ajuste encontram-se na Figura 43 (a) e (b). A partir das equações de ajuste calculamos a sensibilidade térmica relativa para cada uma das amostras, seus valores estão descritos na Figura 43 (c) e (d). Como podemos observar, o valor máximo para a sensibilidade térmica relativa foi em diferentes temperaturas para cada uma das amostras. A amostra dopada com 2 e 40 *mol%* de Yb^{3+} foram as que apresentaram os maiores valores para S_r , $0,81 \%K^{-1}$ em 313 K (diminuindo o valor com o aumento da temperatura) e $0,71 \%K^{-1}$ em 453 K (aumentando o valor com a temperatura), respectivamente. As outras amostras o valor encontrado foi próximo de $0,65 \%K^{-1}$, ambas foram diminuindo o valor da S_r com o aumento da temperatura.

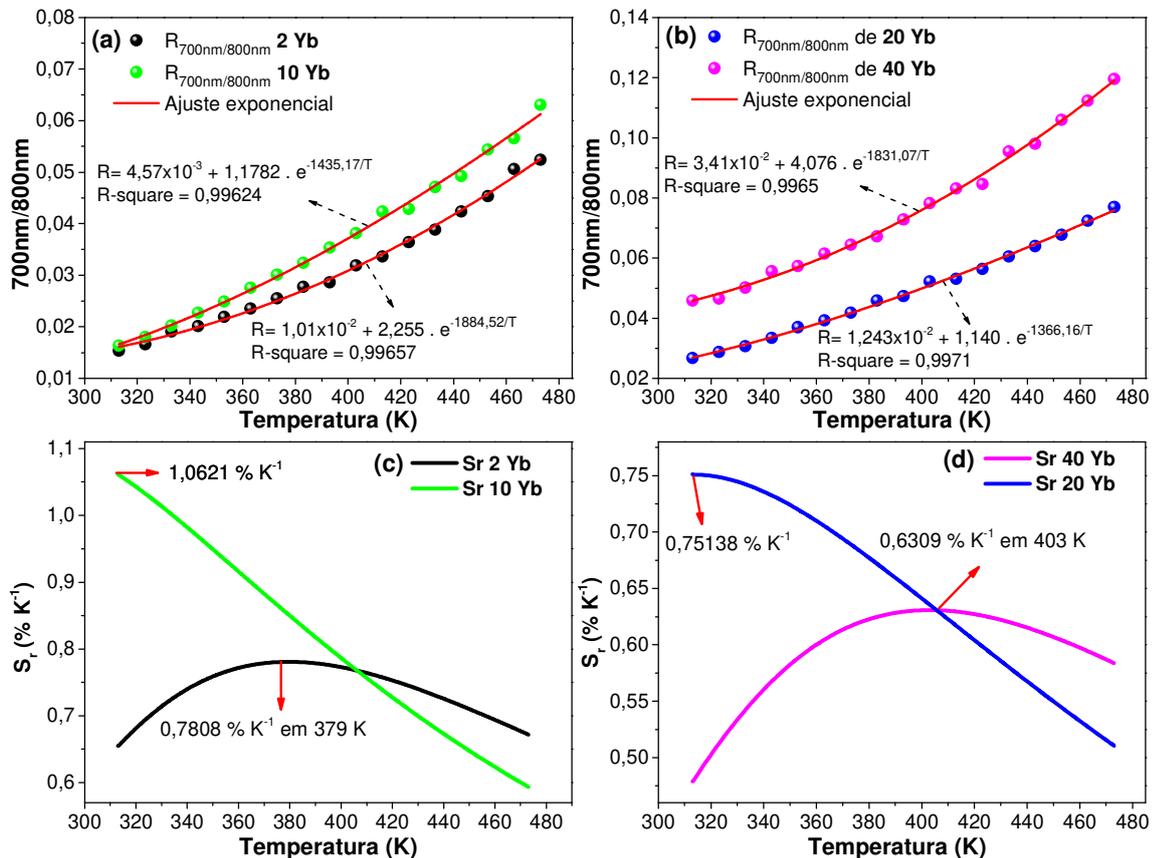
Figura 43 – (a) e (b) RIF das emissões em 700 nm e 650 nm; e em (c) e (d) sensibilidade térmica relativa para as amostras de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Tm}$, em função da temperatura.



Fonte: Autora.

A técnica RIF também foi aplicada para as bandas centradas em 700 e 800 nm e os resultados são mostrados na Figura 44 (a) e (b). A equação 4.1 foi utilizada para ajustar os dados experimentais e os valores das equações de ajuste não linear estão nessa Figura. Em seguida, calculamos a sensibilidade térmica relativa e os valores máximos são mostrados na Figura 44 (c) e (d). Podemos observar que os valores máximos para a sensibilidade térmica relativa foram maiores no início do aquecimento e diminuindo conforme fomos aumentando a temperatura para a maioria das amostras com exceção da amostra dopada com 40 mol% de Yb^{3+} . A amostra dopada com 10 mol% foi a que apresentou maior valor para a S_r (1,06 %K⁻¹) seguida da amostra dopada com 2 e 20 mol% de Yb^{3+} com valores de S_r próximos de 0,8 %K⁻¹. Já a amostra dopada com 40 mol% de Yb foi a que apresentou menor valor máximo para S_r , apenas 0,63 %K⁻¹.

Figura 44 – (a) e (b) RIF das emissões em 700 nm e 800 nm; e em (c) e (d) sensibilidade térmica relativa para as amostras de $NaYF_4 : Yb/Tm$, em função da temperatura.



Fonte: Autora.

Na Figura 45 é mostrado a sensibilidade térmica relativa S_r em função da concentração de Yb^{3+} referente a razão de intensidades das emissões em três temperaturas 313 K, 400 K e 473 K, para as amostras de $NaYF_4$. Analisando a razão das emissões em 700 nm e 480 nm (I_{700nm}/I_{480nm}) vemos que o comportamento da S_r (Figuras 45 (a), (b) e (c)) é diferente daquele visto para a amostra CaF_2 (Figuras 38 (a), (b) e (c)),

que discutimos anteriormente. Vemos agora que na temperatura de 313 K o valor da S_r diminui continuamente à medida em que a concentração de Yb^{3+} aumenta. Na temperatura de 400 K o comportamento da curva da S_r muda completamente, agora, à medida em que a concentração de Yb^{3+} cresce, o valor da S_r sempre aumenta (Figura 45 (b)). O mesmo comportamento é observado na temperatura de 473 K (Figura 45 (c)), o valor da S_r aumenta continuamente. Contudo, a taxa de crescimento de cada curva não é a mesma, por exemplo, vemos que em baixas concentrações de Yb^{3+} o crescimento da curva é mais acentuado na temperatura em 400 K do que em 473 K.

Com relação a razão das emissões em 700 nm e 650 nm (I_{700nm}/I_{650nm}) vemos que o comportamento da S_r (Figura 45 (d), (e) e (f)) é novamente diferente daquele observado para a amostra CaF_2 (Figura 38 (d), (e) e (f)). Contudo, quando comparamos com a curva da S_r referente a razão I_{700nm}/I_{480nm} , vista na Figura 45 (d), (e) e (f), vemos um comportamento um pouco similar. No caso, na temperatura 313 K o maior valor de S_r é na menor concentração Yb^{3+} , sendo que agora é visto um máximo local em torno de 30 mol% (Figura 45 (d)), que não é visto na Figura 45 (a). Na temperatura de 400 K e 473 K vemos novamente que, comparando com as Figuras 45 (b) e (c), o maior valor da S_r é para a maior concentração de Yb^{3+} (40 mol%), com a diferença do aparecimento de um mínimo local em torno de 30 mol% de Yb^{3+} que não é visto nas Figuras 45 (b) e (c). O fato de que vemos um comportamento similar das curvas referente a razão em I_{700nm}/I_{650nm} e I_{700nm}/I_{480nm} , já foi discutido anteriormente para o caso da amostra CaF_2 , ou seja, é devido ao fato de que parte da emissão em 650 nm é proveniente do nível 1G_4 , que também é responsável pela emissão em torno de 480 nm.

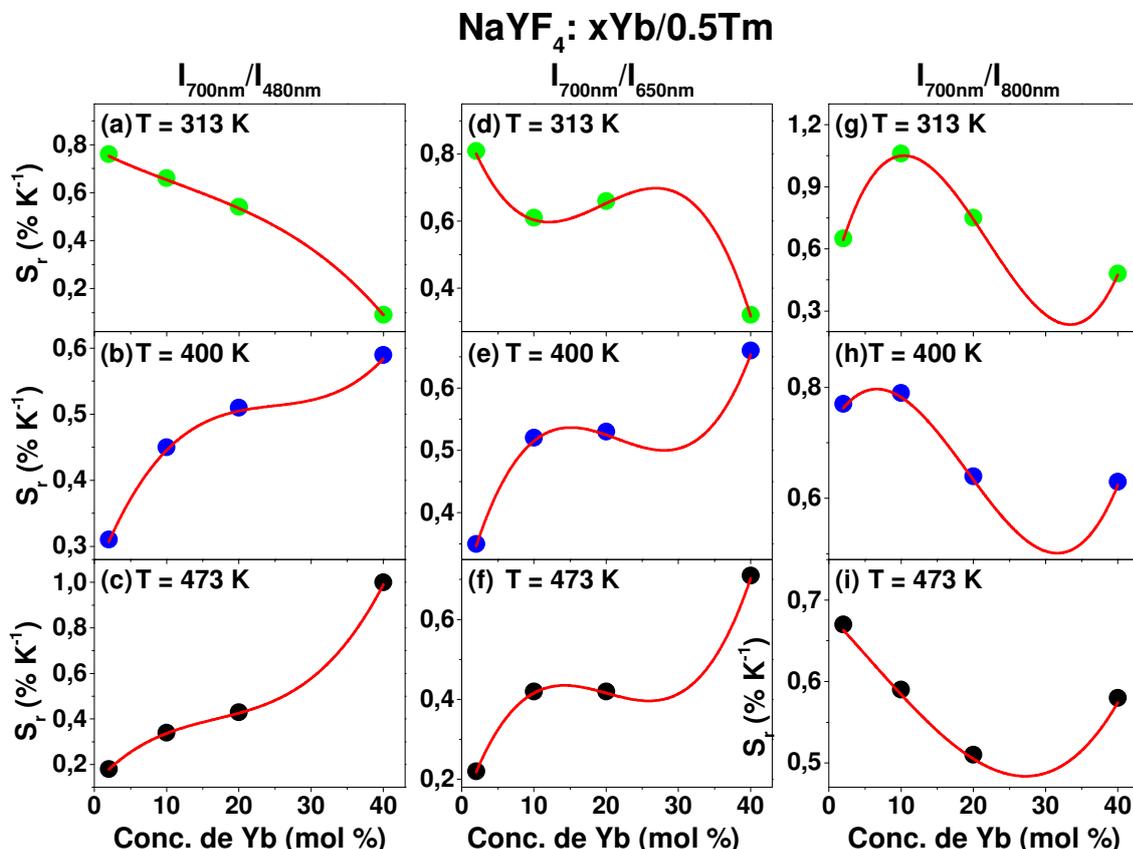
Por fim, analisando o valor da S_r referente a razão das emissões em 700 nm e 800 nm (I_{700nm}/I_{800nm}), visto nas Figuras 45 (g), (h) e (i), vemos que o comportamento da curva da S_r é similar ao que foi observado para esta razão de intensidades referente a amostra CaF_2 (Figura 38 (g), (h) e (i)). Isto era esperado, visto que, como discutimos anteriormente, as emissões em 700 nm e 800 nm estão associados à níveis que são termicamente acoplados, e neste caso, o comportamento da curva da S_r não deve ser muito alterado pela mudança da matriz hospedeira. É esperado apenas um deslocamento horizontal na posição do máximo e do mínimo local, que foi visto nas Figuras 38 (g), (h) e (i)). De fato, vemos que nas Figura 45 (g), (h) e (i)) estes máximos e mínimos locais se encontram em posições ligeiramente diferentes. Isto ocorre devido ao fato de que matrizes diferentes, em geral, terão diferentes energias de fônons.

Uma observação sobre a Figura 45 (i) se faz necessária, pois, aparentemente ela é diferente das outras associadas a razão I_{700nm}/I_{800nm} , mas, considerando o fato de que (como vemos na Figura 45 (g), (h) e (i)) um aumento na temperatura causa um deslocamento horizontal da curva para a esquerda. Assim, o que ocorreu foi apenas que o máximo local não é mais visto, já que a curva não existe para valores negativos da concentração de

Yb^{3+} . Isto pode ser mais bem evidenciado se olharmos também a posição do mínimo local em cada umas das temperaturas analisadas: Em 313 K ele está localizado em torno de 34 mol%, em 400 K ele está em 32 mol% e em 473 K ele está localizado em aproximadamente 28 mol%, ou seja, claramente há um deslocamento da curva da S_r para a esquerda. Provavelmente, isto ocorre porque em altas temperaturas há mais fônons na rede, o que facilita a troca de população entre os níveis 3F_3 (700 nm) e 3H_4 (480 nm) para menores concentrações de Yb^{3+} , ou seja, o valor máximo de S_r é alcançado mais facilmente, sem a necessidade de grandes concentrações de Yb^{3+} .

O fato de que o comportamento das curvas da S_r para a amostra $NaYF_4$ (Figura 45) apresentarem comportamento diferente daqueles vistos para a amostra CaF_2 (Figura 38), referente as razões I_{700nm}/I_{480nm} e I_{700nm}/I_{650nm} , pode estar relacionado com o fato destas amostras possuírem diferentes energias de fônon, que então irá influenciar diferentes comportamentos das curvas da S_r já que, tanto a excitação, como várias transferências de energia que ocorrem neste sistema Yb^{3+}/Tm^{3+} , são fortemente dependentes da energia de fônons da matriz hospedeira.

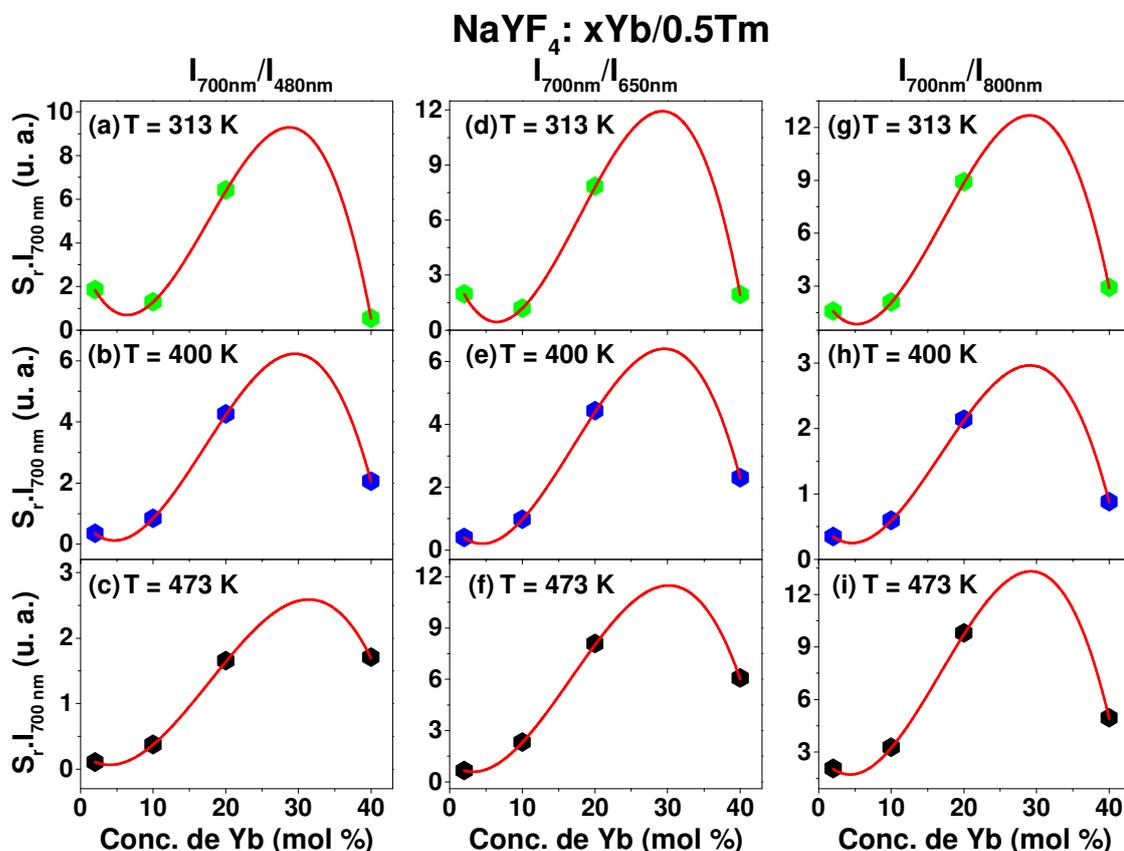
Figura 45 – S_r nas temperaturas de 313 K, 400 K e 473 K, em função da concentração de Yb^{3+} para as amostras de $NaYF_4$. Em (a), (b) e (c) para a razão I_{700nm}/I_{480nm} ; em (d), (e) e (f) para a razão I_{700nm}/I_{650nm} ; (g), (h) e (i) para a razão I_{700nm}/I_{800nm} . A curva em vermelho conectando os pontos são apenas para guiar os olhos.



Fonte: Autora.

Como já falamos, quando analisamos os resultados da amostra CaF_2 , um importante parâmetro para ser analisado é a quantidade $S_r \times I_{700nm}$, o resultado disto para a amostra $NaYF_4$ é mostrado na Figura 46. Vemos nesta figura que o comportamento da curva é o mesmo em todas as razões de emissões e temperaturas analisadas, com um máximo em torno de 30 mol%. Isto era esperado, visto que, temos agora o produto da S_r em função da intensidade I_{700nm} , e como foi visto na Figura 41, a emissão em 700 nm aumenta quando a concentração de Yb^{3+} cresce de 2 mol% até 20 mol%, mas, diminui na concentração de 40 mol%. Nós não sintetizamos uma amostra com 30 mol%, mas, pela curva de ajuste que foi obtida a partir dos dados experimentais (curva vermelha na Figura 46) a amostra com maior brilho em 700 nm seria uma com 30 mol%. Neste caso, como o comportamento da variação da S_r em função da concentração de Yb^{3+} foi pequeno, a curva referente a $S_r \times I_{700nm}$ foi dominada pelo comportamento de I_{700nm} . Assim, considerando o resultado obtido na Figura 46, para obter o valor ideal da quantidade $S_r \times I_{700nm}$, para a amostra $NaYF_4$, a concentração ideal de Yb^{3+} é em torno de 30 mol%.

Figura 46 – Produto da S_r com o pico de emissão em 700 nm nas temperaturas de 313 K, 400 K e 473 K, em função da concentração de Yb^{3+} para as amostras de $NaYF_4$. Em (a), (b) e (c) para a razão I_{700nm}/I_{480nm} ; em (d), (e) e (f) para a razão I_{700nm}/I_{650nm} ; (g), (h) e (i) para a razão I_{700nm}/I_{800nm} . A curva em vermelho conectando os pontos são apenas para guiar os olhos.



Fonte: Autora.

4.3 NANOTERMOMETRIA ÓPTICA DE NANOCRISTAIS DE LaF_3 CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Tm^{3+}

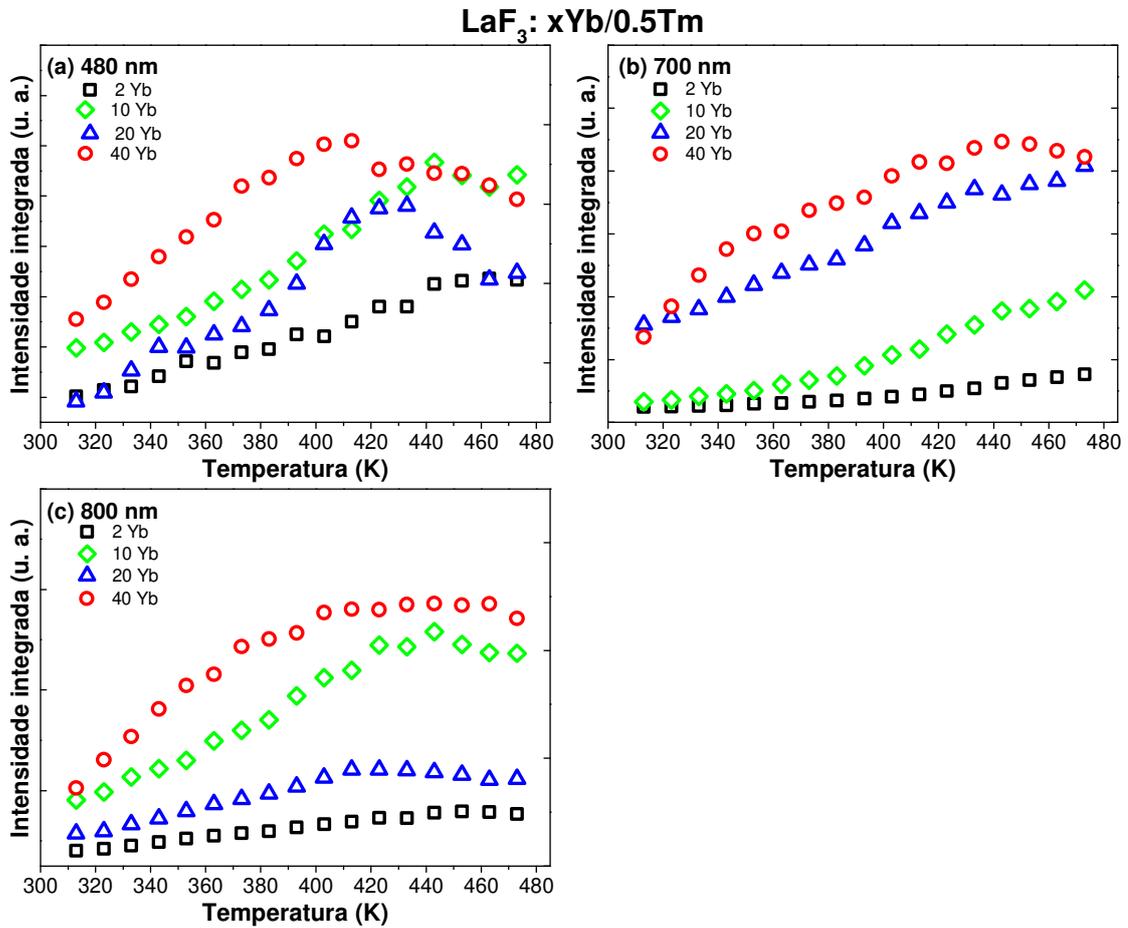
A Figura 47 mostra a dependência com a temperatura das intensidades integradas das emissões em 480, 700 e 800 nm para os NCs de $LaF_3:Yb/Tm$. Podemos observar que houve um aumento na eficiência de CAE dentro do intervalo de temperatura de 313 K a 413 K para todas as amostras.

Na Figura 47 (a) vemos que as intensidades integradas para a emissão de 480 nm com 2 mol% de Yb^{3+} apresentou comportamento crescente em todo intervalo de temperatura, enquanto as demais amostras tiveram comportamento crescente até uma certa temperatura, sendo esse decréscimo na intensidade próximo de 450 K para a amostra de 10 mol%, para a de 20 mol% foi próximo de 440 K e para a amostra de 20 mol% aproximadamente em 420 K.

Na Figura 47 (b) nós observamos que as intensidades das amostras para a emissão em 700 nm teve comportamento crescente para as amostras dopadas com 2,10 e 20 mol% em todo intervalo de temperatura, tendo uma leve queda na intensidade para a amostra com 40 mol% de Yb^{3+} em torno de 460 K. Por fim, na Figura 47 (c) as intensidades da emissão em 800 nm das amostras de 2,10 e 20 mol% de Yb^{3+} tiveram quedas bem suaves em suas intensidades e mantendo-se quase constante para a amostra com 40 mol% de Yb^{3+} .

Como podemos observar na Figura 47, as intensidades da emissão em 700 nm para todas as amostras tiveram comportamento crescente em todo o intervalo de aquecimento, enquanto que as intensidades das emissões em 800 nm e 480 nm foi diminuindo com o aquecimento. Isso ocorreu devido o acoplamento térmico dos níveis 3H_4 e $^3F_{2,3}$ que causaram uma redistribuição dos elétrons entre esses níveis, tal fenômeno já foi explicado no tópico anterior. Em relação à variação da concentração do íon de Yb^{3+} , podemos observar que quando temos alta concentração do sensibilizador (40 mol% de Yb^{3+}) todas as bandas de emissão tiveram quedas nas intensidades integradas em altas temperaturas. Esse decréscimo da eficiência de CAE pode ser atribuído à competição entre a excitação anti-Stokes dos íons de Yb^{3+} e o aumento das taxas de decaimento não radiativas, ambos crescentes com a temperatura.

Figura 47 – Intensidades integradas das emissões centradas em 480 nm, 700 nm e 800 nm das amostras de $LaF_3:Yb/Tm$ em função da temperatura.



Fonte: Autora.

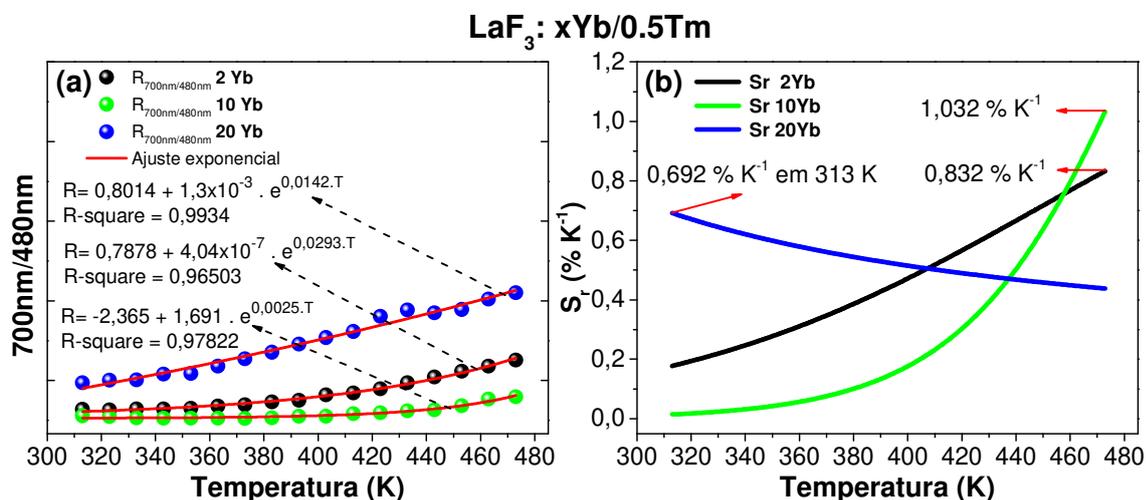
Depois de gerados os gráficos das intensidades integradas das bandas de emissão centradas em 480, 700 e 800 nm, calculamos a razão entre as intensidades integradas das emissões em 700 nm e 480 nm em função da temperatura, e os resultados são mostrados na Figura 48. Utilizamos a seguinte equação para fazer o ajuste das curvas:

$$R(T) = A + Bexp^{C/T} \quad (4.3)$$

e os valores que se ajustaram aos dados experimentais são mostrados na Figura 48 (a). Não foi possível fazer a razão para a amostra dopada com 40 mol% de Yb^{3+} , porque a curva dos dados experimentais ficaram indefinidas, e não se ajustou à nenhuma equação de ajuste não linear. Em seguida calculamos a sensibilidade térmica relativa e os valores são apresentados na Figura 48 (b). Podemos observar que a amostra com 10 mol% de Yb^{3+} foi a que apresentou maior valor de S_r , 1,03 %K⁻¹ em 413 K, enquanto a amostra de 20 mol% de Yb^{3+} foi a que teve o menor valor próximo de 0,70 %K⁻¹ em 313 K. Apesar

dos valores máximos da S_r ser em temperaturas diferentes para as amostras desta matriz, os valores máximos podem ser considerados próximos do ponto de vista da Estatística.

Figura 48 – (a) RIF das emissões em 700 nm e 480 nm; e em (b) sensibilidade térmica relativa para as amostras de $LaF_3:Yb/Tm$, em função da temperatura.

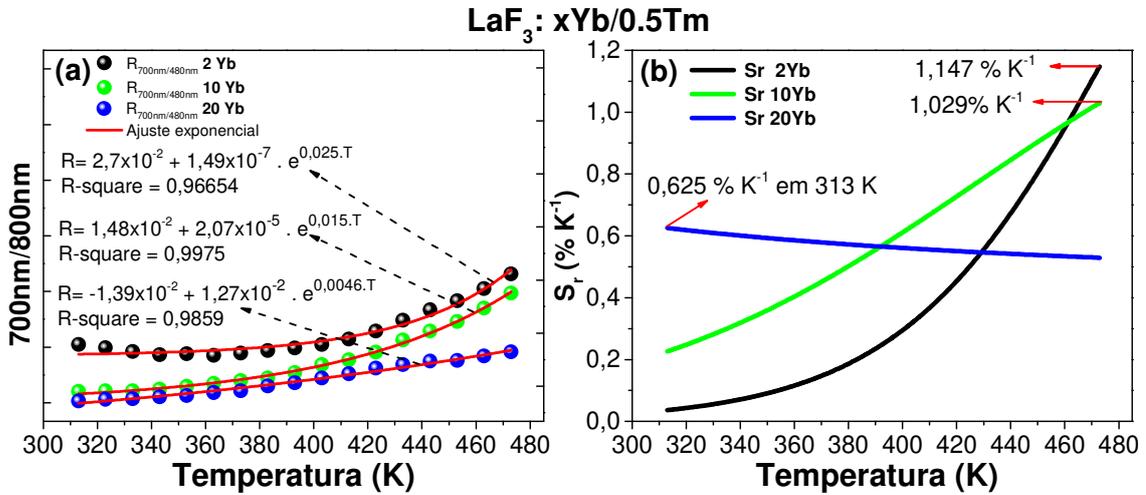


Fonte: Autora.

As razões das intensidades integradas das bandas de emissão em 700 nm e 800 nm também foram calculadas e são mostradas na Figura 49 (a), juntamente com os valores com curvas de ajustes. Para essas curvas experimentais a equação de níveis termicamente acoplados não se ajustou à nenhuma amostra, então utilizei a equação 5.1 pois esta conseguiu se ajustar aos dados experimentais. Não foi possível fazer a razão das bandas para a amostra de 40 mol% de Yb^{3+} , porque a curva ficou indefinida e não se ajustou à nenhuma equação de ajuste não linear.

A partir das curvas de ajuste não linear calculamos a sensibilidade térmica relativa para as amostras dessa matriz e seus respectivos valores são mostrados na Figura 49 (b). Como podemos ver, para as amostras de 2 e 10 mol% de Yb^{3+} a sensibilidade térmica relativa aumenta com a temperatura, tendo seu valor máximo em 473 K. Já para amostra dopada com 20 mol% de Yb^{3+} , a sensibilidade diminui com a temperatura tendo seu máximo no início do aquecimento.

Figura 49 – (a) RIF das emissões em 700 nm e 800 nm; e em (b) sensibilidade térmica relativa para as amostras de $LaF_3:Yb/Tm$, em função da temperatura.



Fonte: Autora.

Na Figura 50 é mostrado a sensibilidade térmica relativa S_r em função da concentração de Yb^{3+} referente a razão de intensidades das emissões em três temperaturas 313 K, 400 K e 473 K, para as amostras de LaF_3 . Analisando a razão das emissões em 700 nm e 480 nm (I_{700nm}/I_{480nm}) vemos que o comportamento da S_r (Figuras 50 (a), (b) e (c)) é similar àquele visto para a amostra CaF_2 (Figuras 39 (a), (b) e (c)).

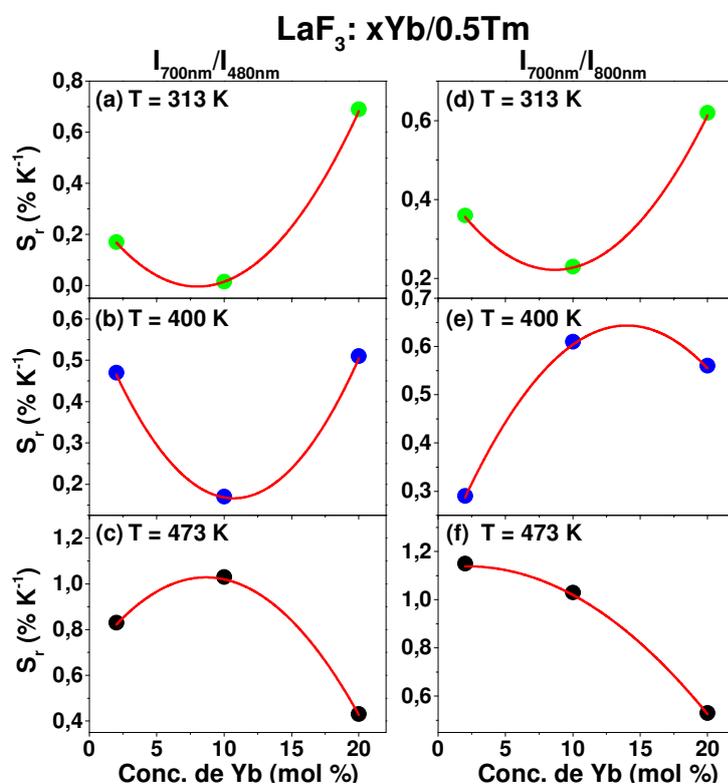
Um cuidado deve ser tomado ao compararmos a Figura 50 com a Figura 38, pois, para a amostra LaF_3 há apenas três pontos experimentais, e não quatro, como em geral ocorria na Figura 38. Isto ocorreu porque todas as emissões analisadas, referente a amostra LaF_3 , foram pequenas. Em particular, no caso da concentração em 40 mol% de Yb^{3+} não conseguimos um sinal detectável que nos permitisse analisar a razão das intensidades entre as emissões, como fizemos para as amostras CaF_2 e $NaYF_4$. Assim, ao compararmos a Figura 50 com a Figura 38, devemos olhar apenas o comportamento da curva da S_r até a concentração de 20 mol%. Neste caso, vemos então que, de fato, o comportamento das curvas de S_r visto na Figuras 50 (a), (b) e (c) é análogo aqueles vistos nas Figuras 38 (a), (b) e (c). Assim, todas as discussões que já fizemos quando analisamos a Figura 38 também se aplicam aqui, e não iremos repeti-los.

Devido a emissão praticamente indetectável do pico centrado em 650 nm, não foi possível obter a S_r referente a razão I_{700nm}/I_{650nm} . Por fim, na Figura 50 (d), (e) e (f) é analisado o comportamento da S_r relacionado a razão das emissões em 700 nm e 800 nm (I_{700nm}/I_{800nm}). Neste caso, a análise é um pouco mais difícil, aparentemente a Figura 50 (d) corresponde a região da Figura 38 (g) em que há o mínimo local, e as Figuras 50 (e) e (f) as regiões onde há o máximo local nas Figuras 38 (h) e (i), respectivamente. Mas, como para a amostra LaF_3 há três pontos experimentais, as análises se tornam mais difíceis de

serem feitas, pois, temos apenas uma região muito pequena da curva da S_r para analisar o seu comportamento.

Uma possível possibilidade para aumentar o brilho das emissões na amostra LaF_3 , e assim poder obter mais pontos experimentais seja (como perspectiva para este trabalho) a sintetização de NPs de LaF_3 do tipo núcleo-casca, visto que, é bem conhecido que, em geral, NPs do tipo “núcleo-casca” possuem uma maior emissão quando comparamos aqueles do tipo apenas “núcleo” [85].

Figura 50 – S_r nas temperaturas de 313 K, 400 K e 473 K, em função da concentração de Yb^{3+} para as amostras de LaF_3 . Em (a), (b) e (c) para a razão I_{700nm}/I_{480nm} ; em (d), (e) e (f) para a razão I_{700nm}/I_{800nm} . A curva em vermelho conectando os pontos são apenas para guiar os olhos.

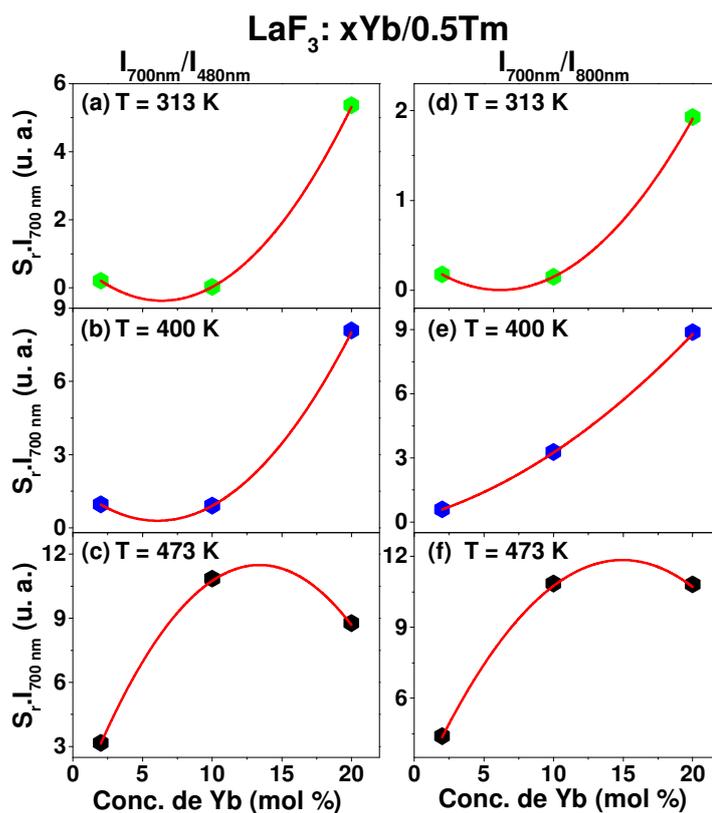


Fonte: Autora.

Analisamos também para esta amostra (LaF_3) a quantidade $S_r \times I_{700nm}$ em função da concentração de Yb^{3+} , o resultado é mostrado na Figura 51. Vemos nesta figura que o comportamento das curvas referente a razão I_{700nm}/I_{480nm} e I_{700nm}/I_{800nm} são similares na temperatura de 313 K e 400 K. No caso, à medida em que a concentração de Yb^{3+} aumenta o valor da quantidade $S_r \times I_{700nm}$ também aumenta, mas, apresentando um mínimo local. Contudo, em altas temperaturas (473 K) o comportamento da curva é bem diferente, surge agora um máximo local em torno da concentração de 15 mol% de Yb^{3+} tanto para a razão I_{700nm}/I_{480nm} como para I_{700nm}/I_{800nm} . Assim, não há como determinar qual seria a concentração ideal para esta amostra. Entretanto, caso o objetivo seja medir

a temperatura próximo da temperatura ambiente (313 K), usar uma concentração de 20 mol% seria o indicado, já que é nela em que a quantidade $S_r \times I_{700nm}$ apresenta seu maior valor, como pode ser visto nas Figuras 51 (a), (b), (d) e (e).

Figura 51 – Produto da S_r com o pico de emissão em 700 nm nas temperaturas de 313 K, 400 K e 473 K, em função da concentração de Yb^{3+} para as amostras de LaF_3 . Em (a), (b) e (c) para a razão das intensidades de 700 nm e 480 nm; em (d), (e) e (f) para a razão das intensidades de 700 nm e 800 nm; (g), (h) e (i) para a razão das intensidades de 700 nm e 800 nm. A curva em vermelho conectando os pontos são para guiar os olhos.



Fonte: Autora.

4.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Os resultados de nanotermometria óptica dos fluoretos CaF_2 , LaF_3 e $NaYF_4$ codopados com Yb/Tm , sob excitação anti-Stokes em 1064 nm e potência em 1,713 W foram apresentados. Observamos que a intensidade de todas as bandas de emissão detectadas aumentaram com a temperatura, mesmo algumas apresentando decréscimo da intensidade a partir de determinada temperatura. O aumento da intensidade dessas emissões por CAE com a temperatura é devido ao processo de excitação anti-Stokes que é fortemente dependente da temperatura, ou seja, é um processo assistido por fônons.

Para as amostras de CaF_2 , o uso de excitação anti-Stokes e o aumento da temperatura favoreceram totalmente a CAE, principalmente para aquela dopada com 10 mol% de

Yb, a qual apresentou comportamento crescente em todas as intensidades integradas das emissões detectadas em todo intervalo de aquecimento. Para os NCs de LaF_3 , observamos que o aumento da concentração do sensibilizador causou quedas nas intensidades integradas em altas temperaturas. Esse decréscimo da CAE foi atribuído à competição entre a excitação anti-Stokes dos íons de Yb e o aumento das taxas de decaimento não radiativas. Já as amostras de $NaYF_4$ tiveram um comportamento crescente para a emissão de 700 nm e decrescente a partir de certas temperatura para as demais emissões, sendo atribuído aos efeitos térmicos, devido ao acoplamento térmico dos níveis 3H_4 e $^3F_{2,3}$ que causaram uma redistribuição dos elétrons entre esses níveis dos íons Tm^{3+} .

Utilizamos a técnica RIF com a finalidade de fazermos um estudo de nanotermometria das amostras estudadas. Exploramos várias bandas de emissão de cada uma das amostras, e em seguida fizemos o ajuste não linear com o intuito de calcularmos a sensibilidade térmica relativa (S_r). Verificamos que os valores máximos da S_r deram bem próximos uns dos outros, porém em temperaturas diferentes.

Para aplicações em nanotermômetros ópticos, fizemos o estudo da S_r em função da concentração de Yb^{3+} para verificarmos a sensibilidade de um nanotermômetro, para as razões das intensidades centradas em 700 nm/480 nm, 700 nm/650 nm e 700 nm/800 nm. Também verificamos quais amostras possuem maior brilho, ou seja, maior facilidade de emissão. Vimos que apesar de algumas amostras possuírem valor máximo de S_r para uma determinada concentração, não é a que tem maior brilho, de modo geral, as amostras dopadas com 20 mol% de Yb^{3+} foram as que se mostraram terem maior potencial para aplicação em nanotermômetros ópticos, pois foram as que apresentaram terem mais brilho.

5 CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS GERAIS

O objetivo dessa dissertação foi estudar o efeito do aumento da concentração do sensibilizador e a influência da temperatura na CAE em NCs de CaF_2 , LaF_3 e $NaYF_4$ co-dopados com Yb^{3+}/Tm^{3+} sob excitação anti-Stokes. Ao todo, estudamos 12 amostras de fluoretos, onde mantivemos a concentração do íon de Tm^{3+} fixa e variamos a do íon de Yb^{3+} .

Inicialmente investigamos a influência do sensibilizador nas propriedades estruturais e espectroscópicas desses fluoretos. Para isso, analisamos os processos de CAE onde utilizamos o diagrama de níveis de energia simplificado para explicar os possíveis processos de TE sob excitação em 1064 nm . As alterações nas estruturas das amostras foram observadas por medidas de DRX e os tamanhos e morfologias pela técnica MET. Em relação ao DRX, todas as amostras estavam em concordância com seus respectivos padrões de DRX, indicando estrutura cristalina bem definida e com alto grau de pureza. Concluímos que o aumento da concentração de Yb^{3+} não influenciou as fases cristalinas das NCs. Já pelas imagens obtidas no MET, para os fluoretos CaF_2 e LaF_3 apresentaram morfologia hexagonal e distribuição de tamanho com boa uniformidade, enquanto que a amostra de $NaYF_4$ apresentou morfologia mista alternando entre cúbica e esférica, com alto grau de aglomeração e distribuição de tamanho larga.

A maioria das amostras revelaram bandas de emissão centradas em 480 , 650 , 700 e 800 nm . O processo de geração dessas bandas foram via TE com assistência de fônons dos íons de Yb^{3+} para os íons de Tm^{3+} . Os espectros de emissão dos NCs foram investigados e vimos que as amostras CaF_2 e $NaYF_4$ tiveram comportamentos semelhantes dos seus espectros quando aumentada a concentração de Yb . A banda centrada em 480 nm dos NCs de LaF_3 exibiu uma emissão fraca em todas as amostras, indicando ser baixo a quantidade de fótons absorvidos, mostrando que essa matriz não é muito favorável para o estudo de CAE sob excitação anti-Stokes.

Outro resultado relevante foi que a CAE das amostras de CaF_2 foram totalmente favorecidas pela excitação anti-Stokes, ou seja, todas as bandas de emissão tiveram comportamento crescente. Principalmente a amostra dopada com $10\text{ mol}\%$ de Yb . Vimos que nos NCs de LaF_3 , o aumento do sensibilizador causou queda nas intensidades integradas para temperaturas altas. Esse fenômeno foi associado à competição entre a excitação anti-Stokes dos íons de Yb^{3+} e o aumento das taxas não radiativas. Por fim, nas amostras de $NaYF_4$, o comportamento crescente das intensidades integradas foi somente com a banda de emissão centrada em 700 nm , as demais decresceram em temperaturas maiores. Isso

foi devido ao acoplamento térmico dos níveis 3H_4 e ${}^3F_{2,3}$ que causaram uma redistribuição dos elétrons entre esses níveis dos íons de Tm^{3+} , conforme foi explicado na seção 4.3 deste trabalho.

A partir das intensidades integradas das bandas de emissão aplicamos a técnica RIF e calculamos a sensibilidade térmica relativa. Várias bandas de emissão foram exploradas de cada amostra. E vimos que os valores máximos para a S_r foram próximos para todas as amostras, porém em temperaturas diferentes, ou seja algumas apresentaram seu máximo no início do aquecimento enquanto outras no final.

Fizemos figuras de mérito para verificarmos quais das amostras possuem maior facilidade de emissão e foi verificado que a amostra dopada com 20 *mol%* de Yb^{3+} foi a melhor para aplicações em nanotermômetros ópticos.

A ideia inicial desse trabalho foi explorar o que ocorre com a CAE a medida que aumentamos a concentração de doadores (Yb^{3+}), isso porque no passado foram feitos vários estudos mas sempre com concentrações muito altas de Yb^{3+} [12, 86]. Portanto, nosso trabalho de certa forma é introdutório, e outros íons terras-raras precisam ser explorados com o propósito de nanotermômetros ópticos sob excitação anti-Stokes, pois os processos de CAE e também de down-conversion ocorrem com assistência de fônons da rede e geralmente se obtém um aumento dessas emissões, algo muito importante para imageamento fluorescente. Também se faz necessário um estudo por meio de equações de taxa para uma melhor compreensão dos processos envolvidos e também com o propósito de otimização das concentrações que devem ser usadas. Também é pertinente realizar tal estudo comparativo com matrizes bem distintas (energias de fônons bem diferentes) já que tal parâmetro é um dos mais importantes em tal estudo.

Referências

- [1] DONG, B. et al. Temperature sensing and in vivo imaging by molybdenum sensitized visible upconversion luminescence of rare-earth oxides. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 15, p. 1987–1993, 2012.
- [2] MACIEL, G. et al. Blue cooperative upconversion in Yb^{3+} -doped multicomponent sol-gel-processed silica glass for three-dimensional display. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 76, n. 15, p. 1978–1980, 2000.
- [3] PARK, Y. et al. Yb-doped zinc tin oxide thin film and its application to $Cu(InGa)Se_2$ solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 815, p. 152360, 2020.
- [4] XIN, S. et al. Efficient and controllable photoluminescence in novel solid solution $Ca_{1-x}Sr_xHf_4(PO_4)_6 : Eu^{2+}$ phosphors with high thermal stability for white light emitting diodes. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 31, p. 4383–4394, 2018.
- [5] CAO, B. et al. Wide-range and highly-sensitive optical thermometers based on the temperature-dependent energy transfer from Er to Nd in Er/Yb/Nd codoped $NaYF_4$ upconversion nanocrystals. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 385, p. 123906, 2020.
- [6] WANG, X. et al. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 105, p. 86219–86236, 2015.
- [7] VETRONE, F. et al. Temperature sensing using fluorescent nanothermometers. *ACS nano*, ACS Publications, v. 4, n. 6, p. 3254–3258, 2010.
- [8] FU, Y. et al. Highly sensitive optical thermometers based on unconventional thermometric coupled levels of Tm_{3+} following a Boltzmann-type distribution in oxyfluoride glass ceramics. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 42, p. 16664–16669, 2019.
- [9] BHIRI, N. M. et al. Stokes and anti-Stokes operating conditions dependent luminescence thermometric performance of Er^{3+} -doped and Er^{3+}, Yb^{3+} co-doped $GdVO_4$ microparticles in the non-saturation regime. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 814, p. 152197, 2020.
- [10] SANTOS, P. D. et al. IR-visible upconversion and thermal effects in Pr^{3+}/Yb^{3+} -codoped $Ga_2O_3 : La_2S_3$ chalcogenide glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 12, n. 48, p. 10003, 2000.

- [11] SILVA, J. F.; SILVA, W. F.; JACINTO, C. Optical nanothermometry under multiphonon assisted anti-Stokes excitation operating in the biological windows. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 296, p. 375–382, 2019.
- [12] SILVA, W. et al. Color tunability with temperature and pump intensity in Yb^{3+}/Tm^{3+} codoped aluminosilicate glass under anti-Stokes excitation. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 133, n. 3, p. 034507, 2010.
- [13] DAMHUS, T.; HARTSHORN, R.; HUTTON, A. Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005. *CHEMISTRY International*, 2005.
- [14] COTTON, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006.
- [15] JONES, C. J.; VARGAS, M. D. *A química dos elementos dos blocos d e f*. [S.l.]: Bookman, 2002.
- [16] KUMARI, A. et al. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. *Minerals Engineering*, Elsevier, v. 79, p. 102–115, 2015.
- [17] HUANG, C.-H. *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- [18] SANTOS, P. *Efeitos térmicos sobre conversão ascendente de energia em vidros especiais dopados com íons terras-raras*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 2003.
- [19] HUFNER, S. Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds. *Earth Compounds (Academic Press. Inc, London, 1978)*, 1978.
- [20] KARTHIK, R. et al. Synthesis, characterization and catalytic performance of nanostructured dysprosium molybdate catalyst for selective biomolecule detection in biological and pharmaceutical samples. *Journal of Materials Chemistry B*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 33, p. 5065–5077, 2019.
- [21] LYUBOV, D. M.; TOLPYGIN, A. O.; TRIFONOV, A. A. Rare-earth metal complexes as catalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 392, p. 83–145, 2019.
- [22] XIMENDES, E. C. et al. LaF_3 core/shell nanoparticles for subcutaneous heating and thermal sensing in the second biological-window. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing LLC, v. 108, n. 25, p. 253103, 2016.
- [23] ZHAO, F. et al. Applications of rare earth Tb^{3+} - Yb^{3+} co-doped down-conversion materials for solar cells. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 248, p. 114404, 2019.

- [24] CHARALAMPIDES, G. et al. Rare earth elements: industrial applications and economic dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance*, Elsevier, v. 24, p. 126–135, 2015.
- [25] SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. *Mecânica quântica moderna*. [S.l.]: bookman, 2013.
- [26] DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Applied optics*, Optical Society of America, v. 2, n. 7, p. 675–686, 1963.
- [27] DONG, H. et al. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 6, p. 1608–1634, 2015.
- [28] SILVA, W. F. d. *Controle óptico e térmico das propriedades ópticas e mecânicas de materiais fotônicos*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Alagoas, 2011.
- [29] LU, J. et al. Yb^{3+} : Y_2O_3 ceramics—a novel solid-state laser material. *Japanese journal of applied physics*, v. 41, n. 12A, p. L 1373– L 1375.
- [30] BRENIER, A. A new evaluation of Yb^{3+} -doped crystals for laser applications. *Journal of luminescence*, Elsevier, v. 92, n. 3, p. 199–204, 2001.
- [31] SILVA, J. F. d. *Fotoluminescência de nanomateriais versus temperatura: sintonização de cor e nanotermometria óptica*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Alagoas, 2019.
- [32] JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical review*, APS, v. 127, n. 3, p. 750, 1962.
- [33] OFELT, G. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.
- [34] SILVA, C. J. d. *Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2008.
- [35] CARNALL, W.; FIELDS, P.; RAJNAK, K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. i. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 49, n. 10, p. 4424–4442, 1968.
- [36] RISEBERG, L. A.; MOOS, H.-W. Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals. *Physical Review*, APS, v. 174, n. 2, p. 429, 1968.

- [37] TARELHO, L. V. G. *Caracterização espectroscópica e dinâmica temporal dos processos de transferência de energia entre os íons $Tm^{3+} - Ho^{3+}eYb^{3+} - Tm^{3+}$ em cristais de $LiYF_4$ e $LiLuF_4$* . Tese (Doutorado) — Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2001.
- [38] FÖRSTER, T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 437, n. 1-2, p. 55–75, 1948.
- [39] DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 21, n. 5, p. 836–850, 1953.
- [40] MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids. *Physical Review B*, APS, v. 1, n. 7, p. 2961, 1970.
- [41] TARELHO, L.; GOMES, L.; RANIERI, I. Determination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfer processes in rare-earth-doped crystals. *Physical Review B*, APS, v. 56, n. 22, p. 14344, 1997.
- [42] BLOEMBERGEN, N. Solid state infrared quantum counters. *Physical Review Letters*, APS, v. 2, n. 3, p. 84, 1959.
- [43] AUZEL, F. Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions. *Physical Review B*, APS, v. 13, n. 7, p. 2809, 1976.
- [44] SANTOS, P. dos et al. Efficient energy upconversion emission in Tm^{3+}/Yb^{3+} -codoped TeO_2 -based optical glasses excited at $1.064 \mu m$. *Journal of Applied physics*, American Institute of Physics, v. 90, n. 12, p. 6550–6552, 2001.
- [45] XU, W. et al. Anti-Stokes excited Er^{3+}/Yb^{3+} codoped oxyfluoride glass ceramic for luminescence thermometry. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 203, p. 401–408, 2018.
- [46] MENEZES, L. de S. et al. Phonon-assisted cooperative energy transfer and frequency upconversion in a Yb^{3+}/Tb^{3+} codoped fluorindate glass. *Journal of applied physics*, Journal of Applied Physics, v. 94, n. 2, p. 863–866, 2003.
- [47] JAQUE, D.; VETTRONE, F. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 15, p. 4301–4326, 2012.
- [48] ZHANG, F. *Photon Upconversion Nanomaterials*. [S.l.]: Springer, 2015.
- [49] CHEN, W. et al. $Sr_2GdF_7: Tm^{3+}/Yb^{3+}$ glass ceramic: A highly sensitive optical thermometer based on FIR technique. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 735, p. 2544–2550, 2018.

- [50] XING, L. et al. Optical thermometry based on the non-thermally coupled levels of Tm (iii) in $LiNbO_3$ crystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 222, p. 117159, 2019.
- [51] ZHANG, J. et al. Optical temperature sensing using upconversion luminescence in rare-earth ions doped $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$ phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 771, p. 838–846, 2019.
- [52] CHEN, S. et al. Highly sensitive optical thermometer based on FIR technique of transparent $NaY_2F_7: Tm^{3+}/Yb^{3+}$ glass ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 825, n. 5, p. 154011, 2020.
- [53] LI, L. et al. Using the upconversion luminescence of the $CaWO_4: Yb^{3+}-X^{3+}$ (x=er/ho/tm) phosphors for ratiometric thermal sensing. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 202, p. 301–308, 2018.
- [54] ZHAO, L. et al. Optical thermometry based on thermal population of low-lying levels of Eu^{3+} in $Ca_{2.94}Eu_{0.04}Sc_2Si_3O_{12}$. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 12, p. 7198–7202, 2017.
- [55] JIANG, S. et al. Optical thermometry based on upconverted luminescence in transparent glass ceramics containing $NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ nanocrystals. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 617, p. 538–541, 2014.
- [56] WADE, S. A.; COLLINS, S. F.; BAXTER, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *Journal of Applied physics*, American Institute of Physics, v. 94, n. 8, p. 4743–4756, 2003.
- [57] GONZÁLEZ-BÉJAR, M.; PÉREZ-PRIETO, J. Upconversion luminescent nanoparticles in physical sensing and in monitoring physical processes in biological samples. *Methods and applications in fluorescence*, v. 3, n. 4, p. 042002.
- [58] FUJII, K.; YOUNG, M. T.; HARRIS, K. D. Exploiting powder X-ray diffraction for direct structure determination in structural biology: the P2X4 receptor trafficking motif YEQGL. *Journal of structural biology*, Elsevier, v. 174, n. 3, p. 461–467, 2011.
- [59] STANJEK, H.; HÄUSLER, W. Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine Interactions*, Springer, v. 154, n. 1-4, p. 107–119, 2004.
- [60] SALES, T. d. O. et al. *Otimização das propriedades estruturais e ópticas de nanofluoretos (CaF_2 , SrF_2 , LaF_3 , $NaYF_4$ e $SrYF_5$) e aplicações em nanotermometria óptica*. Tese (Doutorado), 2019.
- [61] HAASE, M.; SCHÄFER, H. Upconverting nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 50, n. 26, p. 5808–5829, 2011.

- [62] WANG, F.; LIU, X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 38, n. 4, p. 976–989, 2009.
- [63] LIANG, X. et al. Synthesis of $NaYF_4$ nanocrystals with predictable phase and shape. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 17, n. 15, p. 2757–2765, 2007.
- [64] THOMA, R.; INSLEY, H.; HEBERT, G. The sodium fluoride-lanthanide trifluoride systems. *Inorganic chemistry*, ACS Publications, v. 5, n. 7, p. 1222–1229, 1966.
- [65] MIANDASHTI, A. R.; KORDESCH, M. E.; RICHARDSON, H. H. Effect of temperature and gold nanoparticle interaction on the lifetime and luminescence of $NaYF_4: Yb^{3+}:Er^{3+}$ upconverting nanoparticles. *ACS Photonics*, ACS Publications, v. 4, n. 7, p. 1864–1869, 2017.
- [66] WANG, F. et al. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. *nature*, Nature Publishing Group, v. 463, n. 7284, p. 1061–1065, 2010.
- [67] HU, H. et al. Hydrothermal synthesis of hexagonal lanthanide-doped LaF_3 nanoplates with bright upconversion luminescence. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 19, n. 37, p. 375702, 2008.
- [68] RAO, L.; OHTERS. Monodispersed LaF_3 nanocrystals: shape-controllable synthesis, excitation-power-dependent multi-color tuning and intense near-infrared upconversion emission. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 25, n. 6, p. 065703, 2014.
- [69] MAJIDIYAN, M. et al. Optical Properties of the Tysonite Phase of LaF_3 Compound in the Ground State by First Principles Calculations. *International Journal of Emerging Thechnology and Advanced Engineering*, v. 2, n. 9, p. 546–550, 2012.
- [70] XIMENDES, E. C. et al. Thulium doped LaF_3 for nanothermometry operating over 1000 nm. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 18, p. 8864–8869, 2019.
- [71] ROCHA, U. et al. Subtissue thermal sensing based on neodymium-doped LaF_3 nanoparticles. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 7, n. 2, p. 1188–1199, 2013.
- [72] CORTELLETTI, P. et al. Luminescence of Eu^{3+} activated CaF_2 and SrF_2 nanoparticles: effect of the particle size and codoping with alkaline ions. *Crystal Growth & Design*, ACS Publications, v. 18, n. 2, p. 686–694, 2018.
- [73] DING, J. et al. Optical Spectra Properties and Continuous-Wave Laser Performance of Tm, Y: CaF_2 Single Crystals. *International Journal of Optics*, Hindawi, v. 2018, p. ID 8592359, 7 pages, 2018.

- [74] CHEN, G. et al. (α - NaYbF_4 : Tm^{3+})/ CaF_2 core/shell nanoparticles with efficient near-infrared to near-infrared upconversion for high-contrast deep tissue bioimaging. *ACS nano*, ACS Publications, v. 6, n. 9, p. 8280–8287, 2012.
- [75] KANCHANA, V.; VAITHEESWARAN, G.; RAJAGOPALAN, M. Structural phase stability of CaF_2 and SrF_2 under pressure. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 328, n. 3-4, p. 283–290, 2003.
- [76] DRAŽIĆ, G. et al. Observation of nanostructured cluster formation of tm ions in CaF_2 crystals. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 152, n. 1-3, p. 119–124, 2008.
- [77] NUÑEZ, P. Y. P. *Sínteses e caracterizações óptica e estrutural de nanopartículas de LaF_3 : Yb^{3+} / Ho^{3+} e LaF_3 : Yb^{3+} / Tm^{3+} e cerâmicas transparentes de Y_2O_3 : Eu^{3+} e Y_2O_3 : Tm^{3+}* . Tese (Doutorado), 2015.
- [78] MARTIN, N. et al. Preparation of fluorides at 80° C in the $\text{NaF} - (\text{Y}, \text{Yb}, \text{Pr})\text{F}_3$ system. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 1, p. 125–128, 1999.
- [79] FEDOROV, P. et al. Coprecipitation from aqueous solutions to prepare binary fluorides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Springer, v. 56, n. 10, p. 1525, 2011.
- [80] STOUWDAM, J. W.; VEGGEL, F. C. van. Near-infrared emission of redispersible Er^{3+} , Nd^{3+} , and Ho^{3+} doped LaF_3 nanoparticles. *Nano letters*, ACS Publications, v. 2, n. 7, p. 733–737, 2002.
- [81] YI, G.-S.; CHOW, G.-M. Rare-Earth Doped LaF_3 Nanocrystals for Upconversion Fluorescence. 2006.
- [82] POLLNAU, M. et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Physical Review B*, APS, v. 61, n. 5, p. 3337, 2000.
- [83] LEI, L. et al. Sensitivity modification of upconversion thermometry through manipulating cross-relaxation between Tm^{3+} ions. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 747, p. 960–965, 2018.
- [84] CHEN, G. et al. Temperature-dependent emission color and temperature sensing behavior in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *Optical Materials*, Elsevier, v. 77, p. 233–239, 2018.
- [85] ANSARI, A. A.; RAI, M.; RAI, S. Impact of LaF_3 and silica shell formation on the crystal, optical and photo-luminescence properties of LaF_3 : Ce/Tb nanoparticles. *Materials Chemistry Frontiers*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 4, p. 727–734, 2017.

- [86] SILVA, C. D. et al. Thermal effect on multiphonon-assisted anti-Stokes excited up-conversion fluorescence emission in Yb^{3+} -sensitized Er^{3+} -doped optical fiber. *Applied Physics B*, Springer, v. 70, n. 2, p. 185–188, 2000.