



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



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

Alex Gomes da Silva

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

Orientador:  
Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva

Maceió  
Março de 2020

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

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

S586n Silva, Alex Gomes da.

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

Orientador: Wagner Ferreira da Silva.  
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 65-69.

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

CDU:546.65

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

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

por

**Alex Gomes da Silva**

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

Maceió, 13 de março de 2020.

  
Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva

  
Profa. Dra. Alessandra dos Santos Silva

  
Prof. Dr. Alex Emanuel Barros Costa

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

## **Agradecimentos**

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

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

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

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

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

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

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

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

## RESUMO

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

Alex Gomes da Silva

Orientador:

Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva

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

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

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

Maceió  
Março de 2020

## ABSTRACT

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

Alex Gomes da Silva

Supervisor:

Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva

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

Recently, luminescent nanoparticles have aroused the researchers' interest in several applications: for fluorescence bioimaging, as efficient biomarkers in tissues of small animals and individual cells, including cancer cells, and as nanothermometers. Among the nanoparticles that are used for nanothermometry, those that are doped with rare earth ions (such as  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$ ) stand out. But, in general, they have low relative thermal sensitivity. Thus, in order to obtain an increase in the relative thermal sensitivity of nanoparticles doped with rare earth ions, we have proposed here a new way to use their emissions to measure the temperature. The idea is to calculate the emissions ratio associated with four emission peaks, taking the ratio between pairs of peaks, where one of the ratios increases and another ratio decreases with temperature. With this new approach we have showed theoretically, and experimentally, that the effective relative thermal sensitivity will be the sum of the relative thermal sensitivities associated with each pair of emission peak. To prove this proposal, we synthesized seven samples (core-shell and core-shell-shell nanocrystals) doped with  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions. The  $\text{LaF}_3$  core-shell nanoparticle doped with  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{LaF}_3:\text{YbTm@YbNd}$ ) showed the highest value for the maximum relative thermal sensitivity, in this case,  $4.0\% \text{ K}^{-1}$  at  $29^\circ \text{C}$ , when compared to the other samples synthesized here. This value obtained is much higher than many other founded in the literature for a system doped with rare earth ions (approximately double). We also obtained a high value for the relative thermal sensitivity of the  $\text{LaF}_3$  core-shell-shell nanoparticle doped with  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , and  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{LaF}_3:\text{YbTm@YbEr@YbNd}$ ), whose the value is equal to  $3.00\% \text{ K}^{-1}$  at  $30^\circ \text{C}$ . In conclusion, this work has showed a new way to increase the relative thermal sensitivity of nanoparticles doped with rare-earth ions for use in nanothermometry.

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

Maceió  
March 2020

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. CONHECENDO OS ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	11
2.1. Sistemas Dopados com $\text{Yb}^{3+}$ .....	13
2.2. Sistemas Dopados com $\text{Tm}^{3+}$ .....	14
2.3. Sistemas Dopados com $\text{Er}^{3+}$ .....	15
2.4. Sistemas Dopados com $\text{Nd}^{3+}$ .....	16
2.5. Sistemas tri-dopados com $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}$ .....	17
3. SENSIBILIDADE TÉRMICA RELATIVA.....	20
3.1. Níveis Termicamente Acoplados.....	20
3.2. Definição de sensibilidade térmica relativa.....	21
3.3. Aumentando a sensibilidade térmica relativa.....	23
4. OUTROS TIPOS DE NANOTERMÔMETROS.....	27
4.1. Quantum Dots (QDs).....	27
4.2. Nanopartículas Metálicas.....	29
4.3. Nanopartículas tipo Núcleo-casca Dopadas com Íons Terras Raras.....	30
5. METODOLOGIA: SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS E CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS.....	33
5.1. Síntese de Nanocristais Dopados Com íons Lantanídeos.....	33
5.2. Rota usada na síntese das nanopartículas.....	34
5.3. Descrição das medidas de luminescência.....	35
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
6.1. Resultados da Amostra $\text{LaF}_3:\text{YbTm}@\text{YbEr}@\text{YbNd}$ .....	37
6.2. Resultados da Amostra $\text{LaF}_3:\text{YbTm}@\text{YbNd}$ .....	43
6.3. Resultados da Amostra $\text{LaF}_3:\text{Er}@\text{SD}@\text{Yb}$ .....	47
6.4. Resultados das Amostras $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@\text{YbxEr}$ .....	51
6.5. Resultado da Amostra $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm}@\text{Yb1Er}$ .....	59
7. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

## 1. INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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





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

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

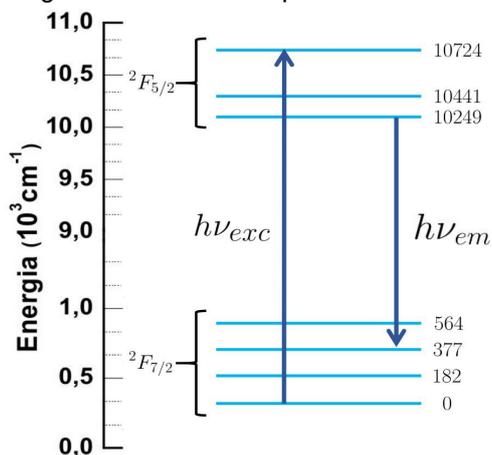
Os processos de absorção e emissão em íons terras-raras são originados das transições eletrônicas entre os níveis da camada  $4f$ . Embora essas transições eletrônicas sejam proibidas por paridade, uma estrutura matricial assimétrica pode abrandar parcialmente essa regra de seleção. Como um resultado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

### **2.1. Sistemas Dopados com $Yb^{3+}$**

Os íons de Itérbio ( $Yb^{3+}$ ) são largamente utilizados como doadores (sensibilizadores) por apresentarem um sistema energético bastante simples, além de doarem energia de forma não radiativa de modo muito eficiente para outros íons terras raras. Pode-se notar na Figura 2.3 que seu diagrama é bem simples,

apresentando apenas dois níveis de energia separados por aproximadamente  $10.000\text{ cm}^{-1}$ , com suas respectivas degenerescências.

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



Fonte: Autor, 2020.

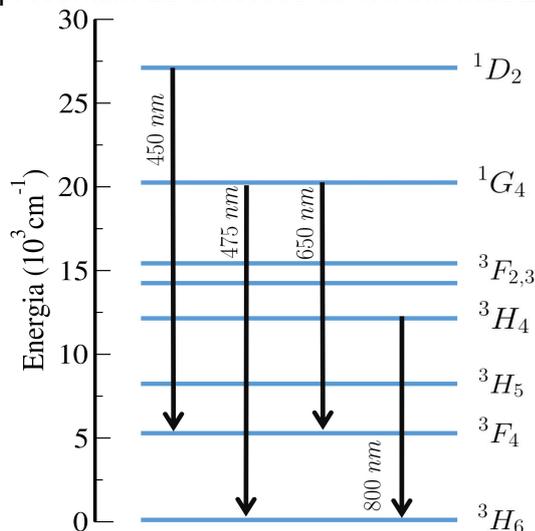
A existência das degenerescências nos níveis do  $\text{Yb}^{3+}$  mostradas na Figura 2.3, permitem que esse íon seja usado como um sistema de quase três níveis em lasers. A primeira ação laser desse íon foi mostrada pela primeira vez em 1965 em um vidro [15]. A eficiência de uma matriz dopada apenas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

## 2.2. Sistemas Dopados com $\text{Tm}^{3+}$

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

na natureza ele é encontrado em seu estado de oxidação trivalente ( $Tm^{3+}$ ) que deixa a camada 4f com apenas 12 elétrons. Na Figura 2.4 pode-se ver o diagrama de níveis simplificado do íon citado.

**Figura 2.4** – Diagrama de níveis de energia simplificado do íon de Túlio ( $Tm^{3+}$ ). As setas que apontam para baixo representam as emissões do íon em matrizes cristalinas [18].



Fonte: Autor, 2020.

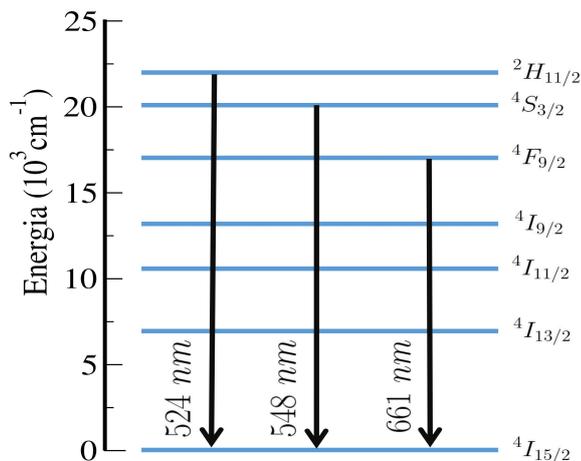
### 2.3. Sistemas Dopados com $Er^{3+}$

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

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

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

**Figura 2.5** – Diagrama de níveis de energia simplificado do íon de Érbio. As setas que apontam para baixo representam as emissões do íon.

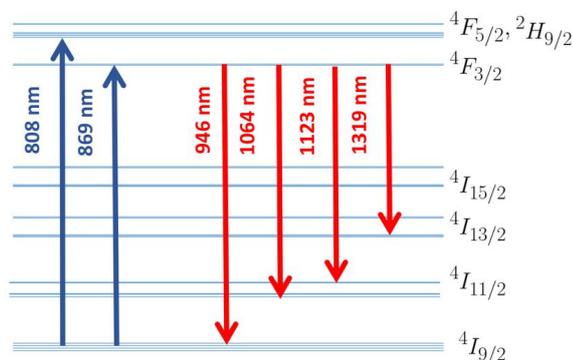


Fonte: Autor, 2020.

#### 2.4. Sistemas Dopados com $Nd^{3+}$

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

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

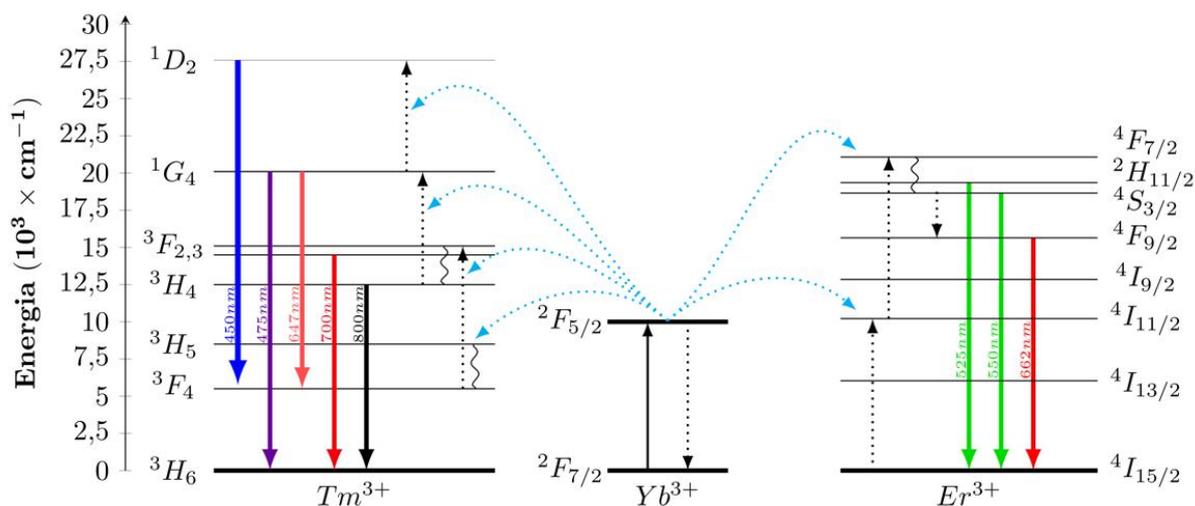


Fonte: Autor. 2020.

### 2.5. Sistemas tri-dopados com Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup>

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

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



Fonte: Autor, 2020.

O processo de transferência de energia mostrado na Figura 2.7 é um processo de conversão ascendente de energia, como falamos anteriormente, em que, sob excitação em 980 nm os fótons do bombeio (do laser, por exemplo) são absorvidos pelo  $\text{Yb}^{3+}$ , que irá atuar como um doador para os íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , e serão geradas emissões em menores comprimentos de onda, ou seja, com maiores energias, é por isto que este processo é chamado de conversão ascendente de energia.

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

O processo de conversão ascendente de energia também ocorre dos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  para os íons de  $\text{Er}^{3+}$ , como também é mostrado na Figura 2.7. Neste caso, a primeira transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Er}^{3+}$  leva ele para o nível  $^4I_{11/2}$ , e após isto, uma segunda transferência de energia excita ele até o nível  $^4F_{7/2}$ , e deste nível ocorrem decaimentos por multifônons, populando então os níveis  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$ , cujas transições para o nível fundamental geram as emissões em 525 e 550 nm, respectivamente. Estas duas emissões são particularmente interessantes para

nanotermometria, como veremos no capítulo dos resultados, pois estes dois níveis são termicamente acoplados (falaremos no próximo capítulo sobre isto). A partir do nível  $^4S_{3/2}$  podem ocorrer decaimentos por multifônons, populando então o nível  $^4F_{9/2}$ , na qual a transição para o estado fundamental gera a emissão em 662 nm.

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

### 3. SENSIBILIDADE TÉRMICA RELATIVA

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

#### 3.1. Níveis Termicamente Acoplados

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

Acoplamento térmico é o nome que se atribui ao fenômeno que ocorre quando dopamos um cristal ou vidro com um determinado íon que possui dois ou mais níveis energéticos relativamente próximos, tal que possa ocorrer a mudança de

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

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

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

### 3.2. Definição de sensibilidade térmica relativa

A sensibilidade térmica relativa  $S_r$  é definida da seguinte maneira,

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

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

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

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

Que após algumas simplificações fornece que,

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

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

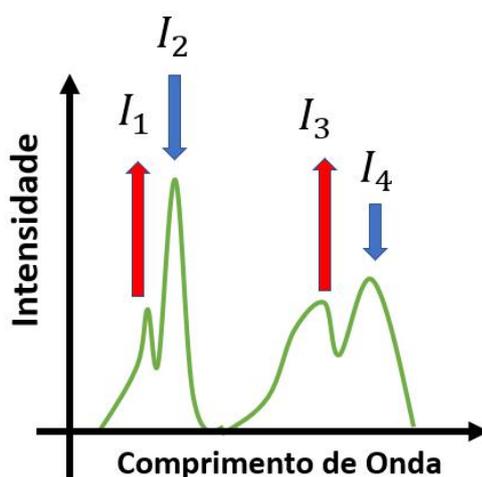
Uma sensibilidade térmica relativa que seja baixa afetará a precisão da medição da temperatura, o que pode ser crucial no caso de aplicações biológicas, em que pequenas variações devido ao metabolismo celular, por exemplo, não poderão ser detectadas.

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

### 3.3. Aumentando a sensibilidade térmica relativa

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

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



Fonte: Autor, 2020.

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

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

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

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

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

Ou ainda,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Simplificando agora a expressão acima, obtemos que,

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

Ou seja, temos que,

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

Como queríamos mostrar! Na qual,

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

e,

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

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

O próximo passo foi sintetizar nanopartículas dopadas com íons terra raras para comprovar então a validade da equação (3.12). No caso, escolhemos duas matrizes, a  $\text{LaF}_3$  e a  $\text{CaF}_2$ , e os íons terra raras  $\text{Yb}^{3+}$  (para atuar como doador) e os íons  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  (para atuarem como aceitadores). Testamos também vários designs de nanopartículas: tipo núcleo-casca, núcleo-casca-casca dopadas com os íons terra raras, e uma última tipo núcleo-casca-casca só que sem dopante na primeira camada - a importância das nanopartículas com casca será discutida no próximo capítulo. Os resultados referente às sensibilidades térmicas relativas obtidas serão apresentados no capítulo 6, e antes disto, iremos falar um pouco, no próximo capítulo, sobre outros tipos de nanotermômetros (*quantum dots* e nanopartículas metálicas) para compará-los então com os nanotermômetros à base de íons terra raras.

## 4. OUTROS TIPOS DE NANOTERMÔMETROS

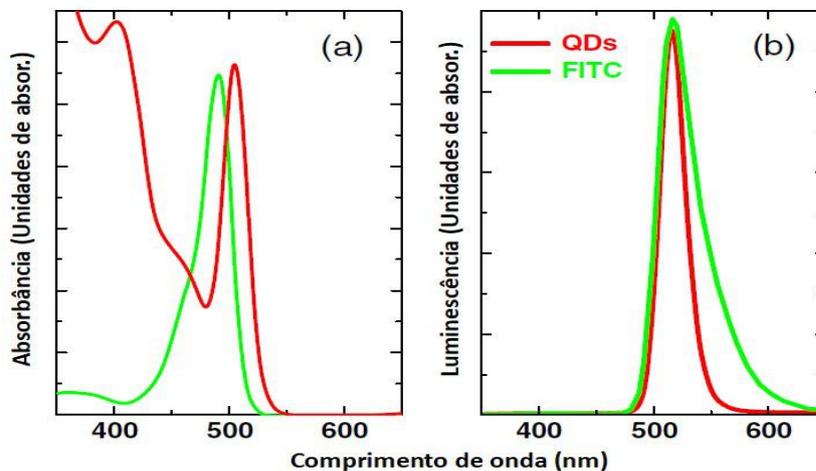
Iremos tratar aqui de alguns nanotermômetros feitos a partir de nanopartículas luminescentes (NPLs), que geralmente são definidas como qualquer partícula coloidal sólida com tamanho variando de 1 a 100 *nm*, e exibindo um alto rendimento quântico de luminescência [19]. As pesquisas usando NPLs iniciaram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

### 4.1. Quantum Dots (QDs)

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

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

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

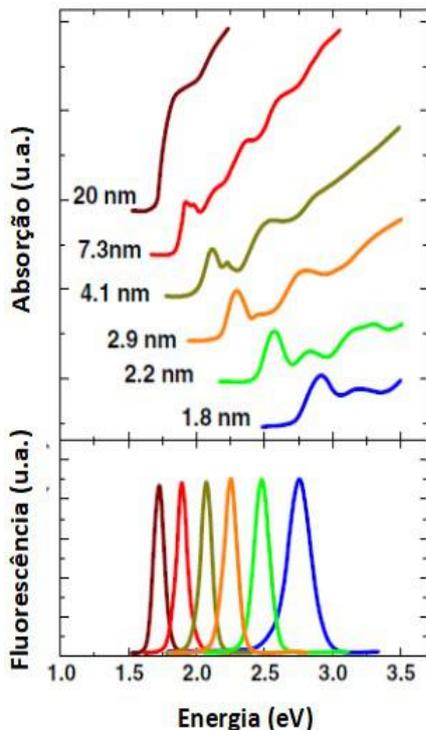


Fonte: referências [27,28].

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

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

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

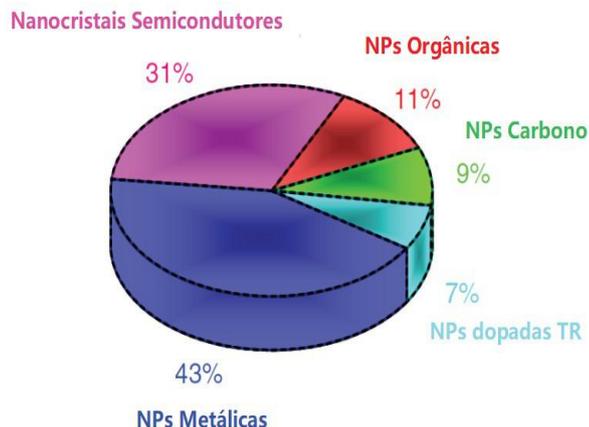


Fonte: referência [30].

#### 4.2. Nanopartículas Metálicas

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

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



Fonte: Referência [19].

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

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

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

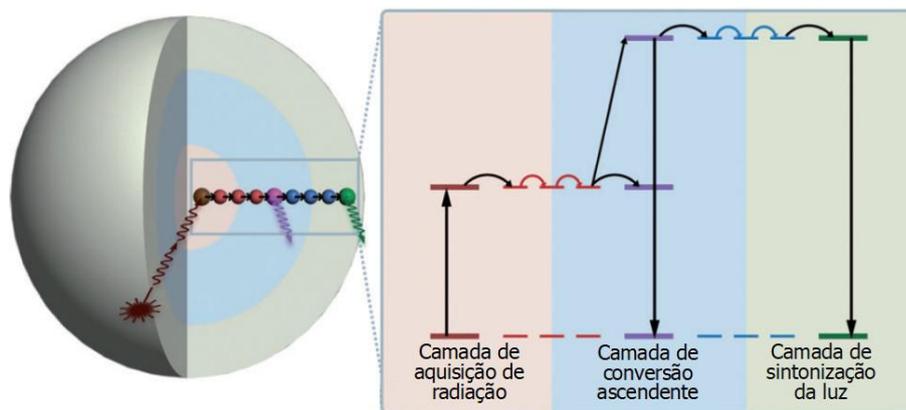
Inicialmente é importante destacar que a escolha do tipo de nanopartícula que será usada depende da aplicação a que se deseja. Como vimos nas seções anteriores, outros tipos de nanopartículas luminescentes possuem ótimas características para bioimageamento, bem como podem ser usadas também em nanotermometria.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

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

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

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

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



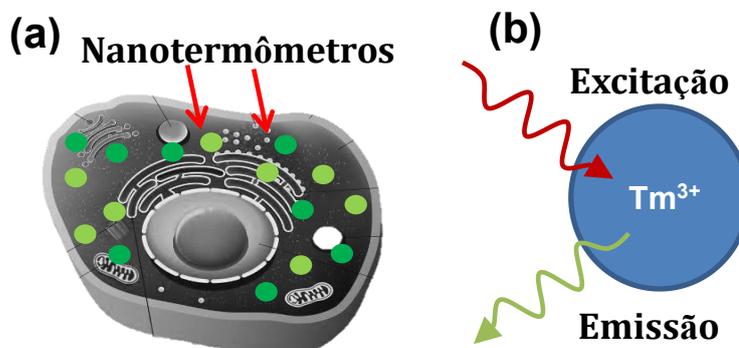
Fonte: Referência [35].

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

Em relação aos nanotermômetros ressaltamos que cada vez mais a medicina moderna procura a prevenção e detecção precoce de enfermidades no corpo humano, usando para isto, por exemplo, nanosensores. Como o que apresentamos na figura 4.5(a), eles foram inseridos numa célula para a realização de um mapeamento térmico no interior do sistema. Com isso, é possível saber se há

alguma anormalia térmica no interior da célula que é o prenúncio de doenças graves como o câncer, por exemplo.

**Figura 4.5** – (a) Nanopartículas para nanotermometria dispersas em uma célula animal, e (b) Esquema simplificado do funcionamento de uma nanopartícula dopada com íons terra-rara ( $Tm^{3+}$ ).

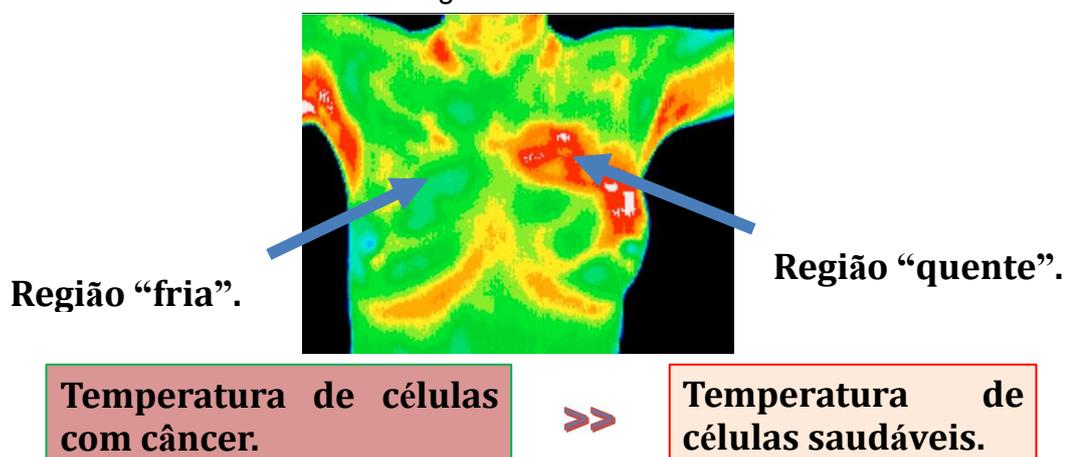


Fonte: Referência [44].

Na figura 4.5(b), vemos o funcionamento básico de um nano sensor que recebe radiação, isto é, luz laser, ele absorve essa radiação e emite. E é através das variações do espectro de emissão do nanotermômetro que podemos saber a temperatura do sistema. O espectro pode variar com a temperatura a sua posição espectral, a largura da banda, intensidade, ou a forma da banda. Todos esses são parâmetros de calibração de um nanotermômetro.

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

**Figura 4.7** – Câncer de mama em estágio terminal.



Fonte: Referência [45].

## 5. METODOLOGIA: SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS E CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

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

### 5.1. Síntese de Nanocristais Dopados Com íons Lantanídeos

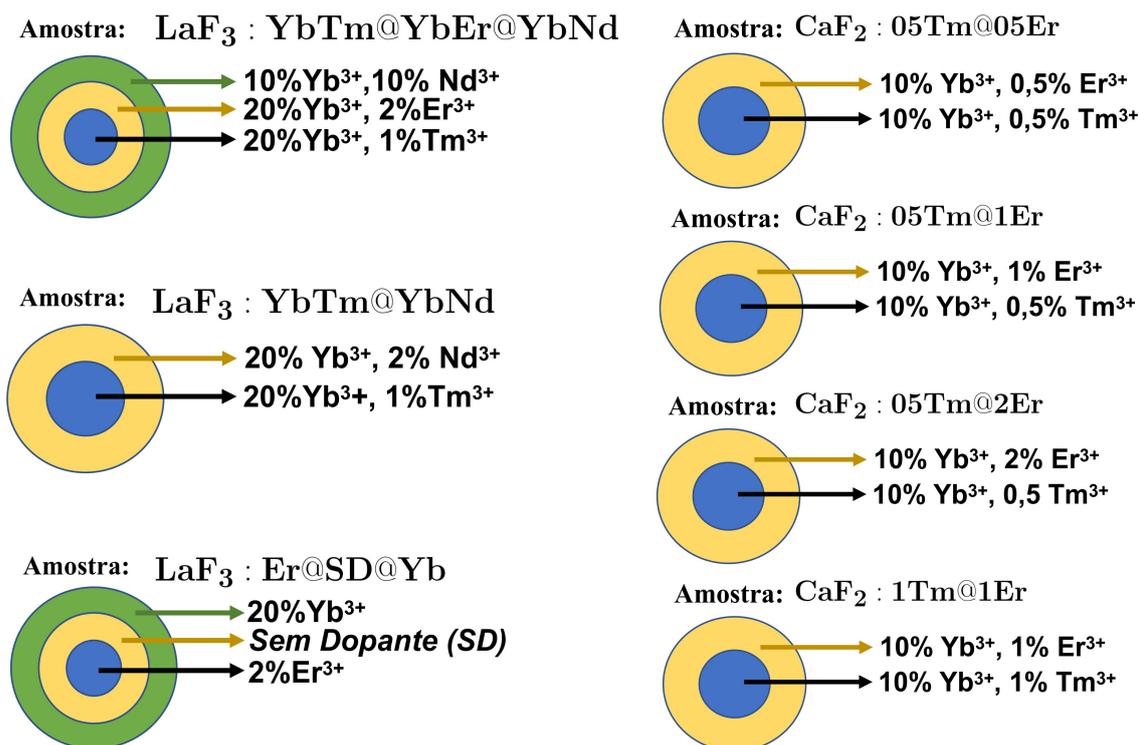
Com o objetivo de melhorar a sensibilidade térmica relativa de nanopartículas dopados com íons de terras raras, no caso, para comprovar a proposta apresentada no capítulo anterior, de usar uma relação de intensidade de fluorescência que cresce e outra que decresce com a temperatura, é que sintetizamos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

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

Nome da mostra abreviado	Nome longo da amostra (Matriz:dopante@dopante@dopante)
<b>LaF<sub>3</sub>:YbTm@YbEr@YbNd</b>	LaF <sub>3</sub> : 20% Yb <sup>3+</sup> /1% Tm <sup>3+</sup> @20% Yb <sup>3+</sup> /2% Er <sup>3+</sup> @10% Yb <sup>3+</sup> /10% Nd <sup>3+</sup>
<b>LaF<sub>3</sub>:YbTm@YbNd</b>	LaF <sub>3</sub> : 20% Yb <sup>3+</sup> /1% Tm <sup>3+</sup> @20% Yb <sup>3+</sup> /2% Nd <sup>3+</sup>
<b>LaF<sub>3</sub>:Er@SD@Yb</b>	LaF <sub>3</sub> :2% Er <sup>3+</sup> @LaF <sub>3</sub> @20% Yb <sup>3+</sup>
<b>CaF<sub>2</sub>:YbTm@Yb1Er</b>	CaF <sub>2</sub> :10% Yb <sup>3+</sup> /0,5% Tm <sup>3+</sup> @10% Yb <sup>3+</sup> /1,0% 2Er <sup>3+</sup>
<b>CaF<sub>2</sub>:Yb1Tm@Yb1Er</b>	CaF <sub>2</sub> :10% Yb <sup>3+</sup> /1,0% Tm <sup>3+</sup> @10% Yb <sup>3+</sup> /1,0% 2Er <sup>3+</sup>
<b>CaF<sub>2</sub>:YbTm@Yb05Er</b>	CaF <sub>2</sub> :10% Yb <sup>3+</sup> /0,5% Tm <sup>3+</sup> @10% Yb <sup>3+</sup> /0,5% 2Er <sup>3+</sup>
<b>CaF<sub>2</sub>:YbTm@Yb2Er</b>	CaF <sub>2</sub> :10% Yb <sup>3+</sup> /0,5% Tm <sup>3+</sup> @10% Yb <sup>3+</sup> /2,0% 2Er <sup>3+</sup>

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

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



Fonte: Autor, 2020.

## 5.2. Rota usada na síntese das nanopartículas

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

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

Após adicionar o primeiro reagente, inserimos com a pipeta 5 mL de água no balão, isso para lavar suas paredes de qualquer resíduo de reagente. Para finalizar a síntese do núcleo, somamos a massa de Fluoreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) do núcleo com a massa de  $\text{NH}_4\text{F}$  da primeira camada (*casca*). Em seguida, dissolvemos isso num béquer não aquecido (com um agitador magnético, na manta aquecedora). Após 5 a 10 min, gotejamos o resultado da dissolução no balão com a pipeta. Esperamos então 1 (uma) hora para começar a gotejar no balão os reagentes que formam a casca. Caso a amostra não precisasse de casca, apenas gotejávamos a quantidade do  $\text{NH}_4\text{F}$  do núcleo, e esperávamos 2 horas para centrifugar. Todas as amostras seguiram este procedimento de síntese.

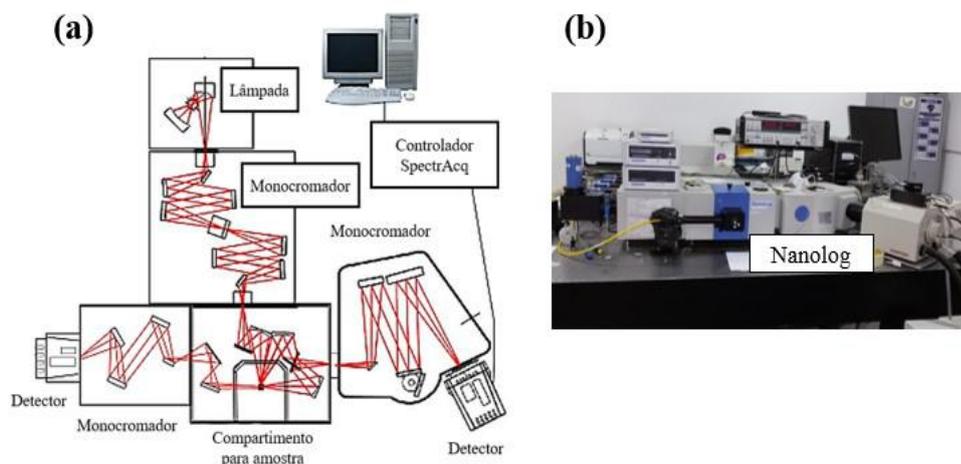
### **5.3. Descrição das medidas de luminescência**

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

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

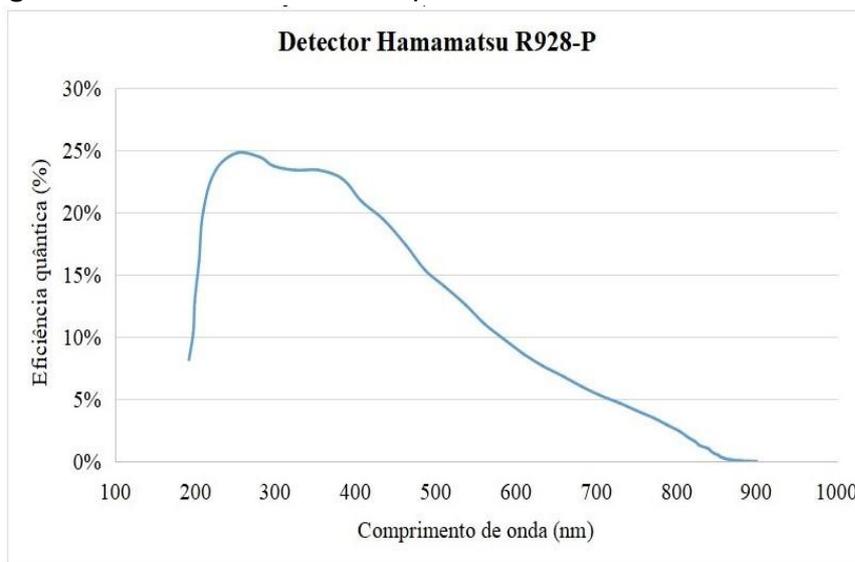
Para a detecção do sinal utilizamos o espectrofluorímetro NanoLog da empresa Horiba, mostrado na Figura 5.2, e um detector *Hamamatsu R928-P*, que operou em temperatura ambiente, ele possui uma banda de detecção no intervalo entre 185 a 900 nm (Figura 5.3).

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



Fonte: Referência [48].

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



Fonte: Referência [49].

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

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentaremos os principais resultados das medidas de luminescência em função da temperatura. Inicialmente, iremos apresentar os resultados das amostras: LaF<sub>3</sub>:YbTm@YbEr@YbNd, LaF<sub>3</sub>:YbTm@YbNd e LaF<sub>3</sub>:Er@SD@Yb. O objetivo foi verificar qual tipo de estrutura (tipo núcleo-casca ou núcleo-casca-casca), e combinação de dopantes, possuía a maior sensibilidade térmica relativa.

Investigamos também a influência da concentração dos íons de Tm<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> sobre o valor da sensibilidade térmica relativa nas amostras LaF<sub>3</sub>:Yb05Tm@Yb05Er, LaF<sub>3</sub>:Yb05Tm@Yb1Er, LaF<sub>3</sub>:Yb05Tm@Yb2Er e LaF<sub>3</sub>:Yb1Tm@Yb1Er.

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

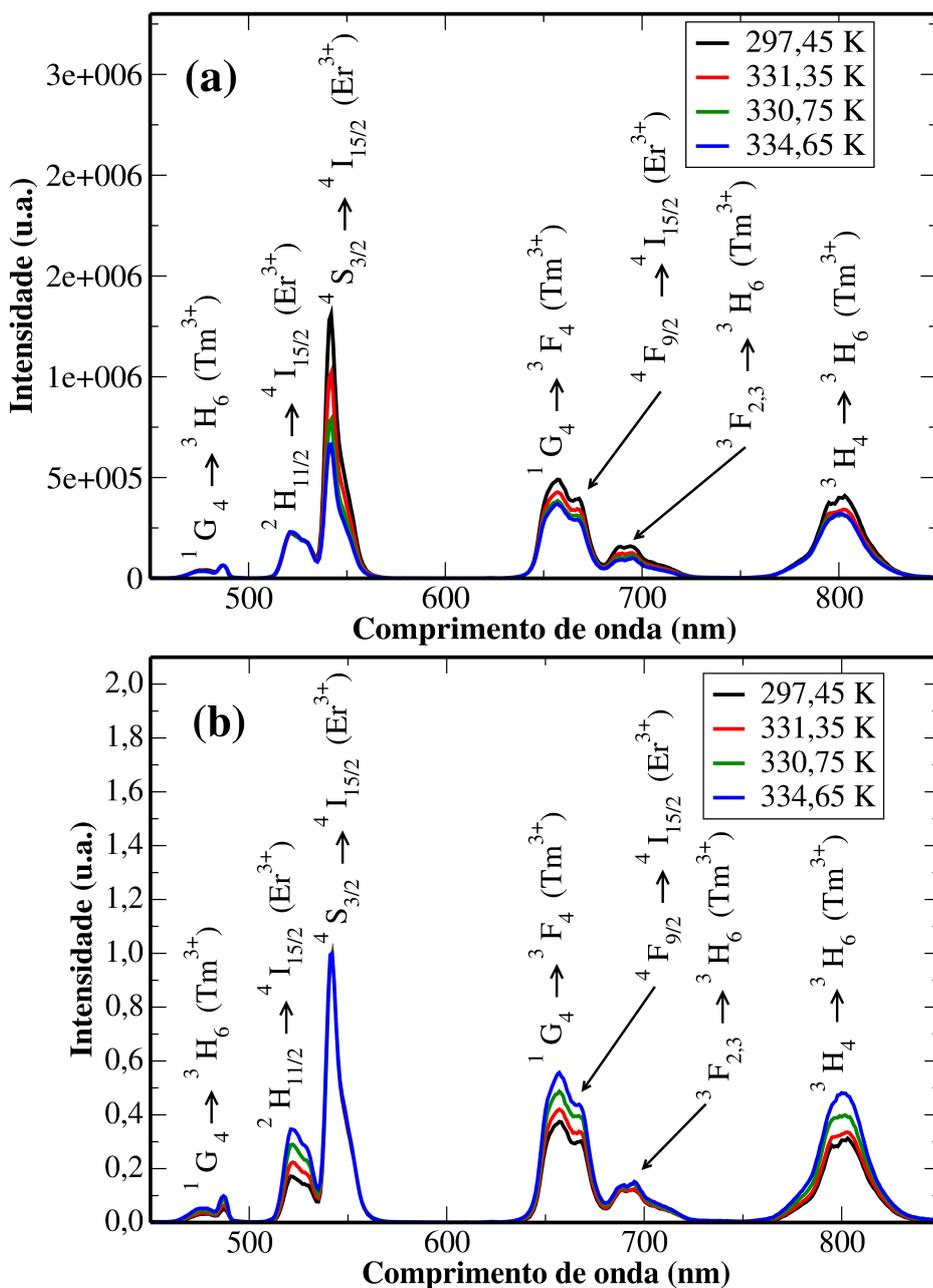
### 6.1. Resultados da Amostra LaF<sub>3</sub>:YbTm@YbEr@YbNd

Essa amostra é do tipo núcleo-casca-casca, cuja proposta é manter os íons separados espacialmente para evitar trocas de energia desnecessárias entre os íons Tm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>. Assim, no núcleo desta nanopartícula há apenas os íons de Yb<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup>, na primeira casca os íons Yb<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup>, e por fim, na última casca, os íons Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>. A presença do Yb<sup>3+</sup> no núcleo e nas duas cascas é porque ele é o íon que atua como doador, ele absorve a energia do bombeio e transfere a energia de forma não radiativa para os íons aceitadores, no caso aqui, para os íons Tm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>, via *upconversion*, como falamos no capítulo 2.

O espectro de emissão da amostra LaF<sub>3</sub>:YbTm@YbEr@YbNd sob excitação em 980 nm, no intervalo de aproximadamente 24 a 71 °C, é apresentado na Figura 6.1, ele é consistente não só com as bandas de emissões do Tm<sup>3+</sup> (450 nm - <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>, 475 nm - <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, 650 nm - <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, 700 nm - <sup>3</sup>F<sub>3</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> e 800 nm - <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>) [37,38], mas também com as bandas de emissão do Er<sup>3+</sup> (525 nm - <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, 550 nm - <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> e 662 nm <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>). Na amostra estudada não observamos nenhuma emissão do Nd<sup>3+</sup> porque nesta região, de 450 a 850 nm, não

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

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

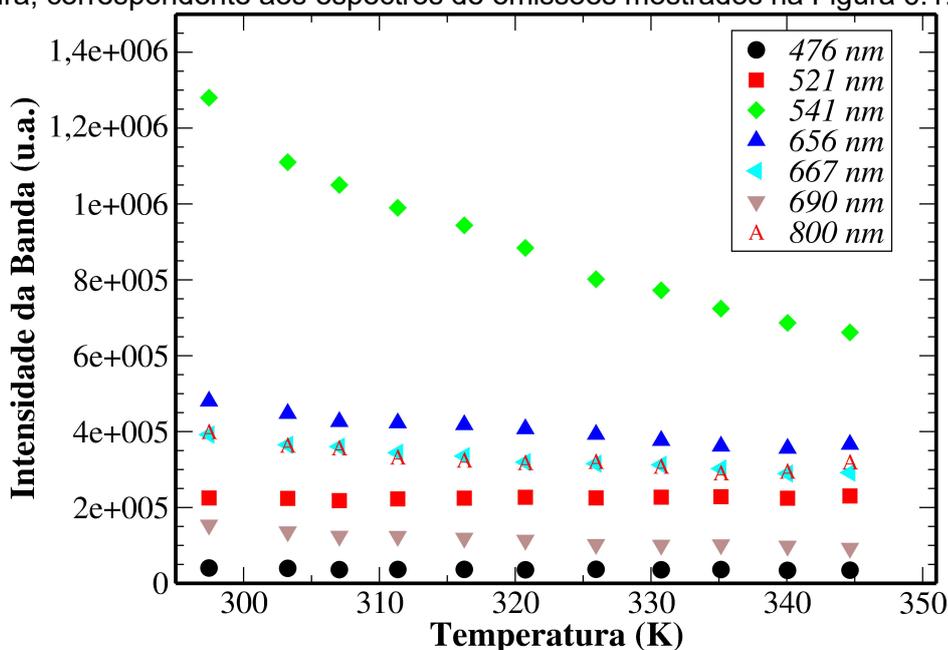


Fonte: Autor, 2020.

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

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

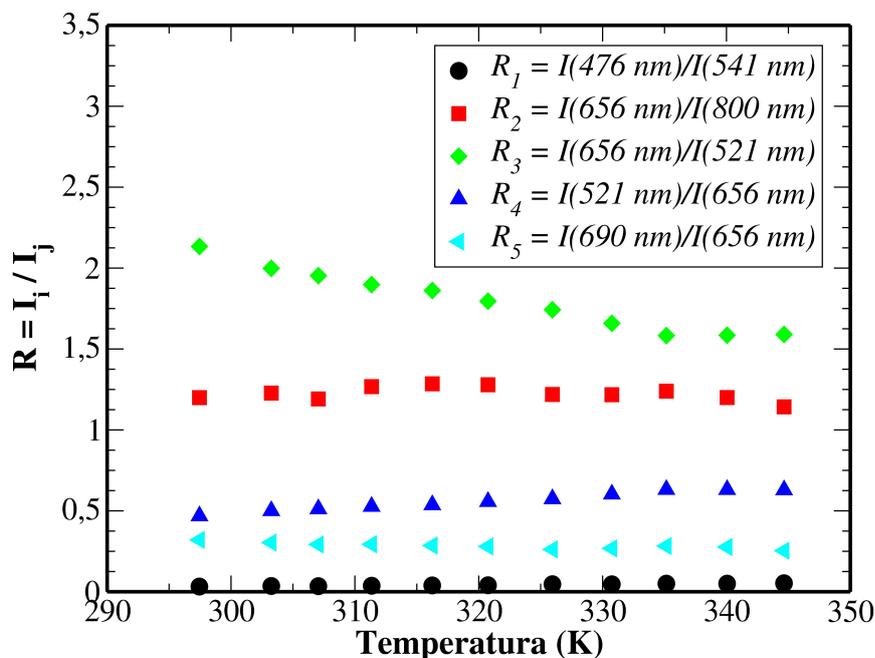
**Figura 6.2** – Intensidade de emissão da amostra  $LaF_3:YbTm@YbEr@YbNd$  como função da temperatura, correspondente aos espectros de emissões mostrados na Figura 6.1.



Fonte: Autor, 2020.

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

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

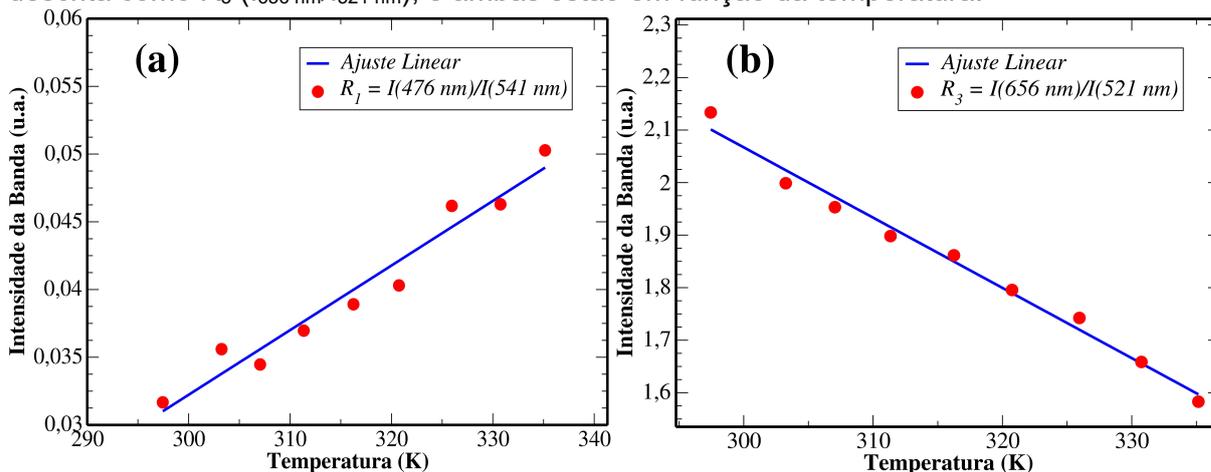


Fonte: Autor, 2020.

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

se vê nessa figura, a razão  $R_1$  cresce com a temperatura, e a razão  $R_3$  desce com a medida que a temperatura aumenta. Na Figura 6.4 é mostrada apenas as razões  $R_1$  e  $R_3$  porque foram as que apresentaram a maior variação dentre as combinações de razão de emissões testadas.

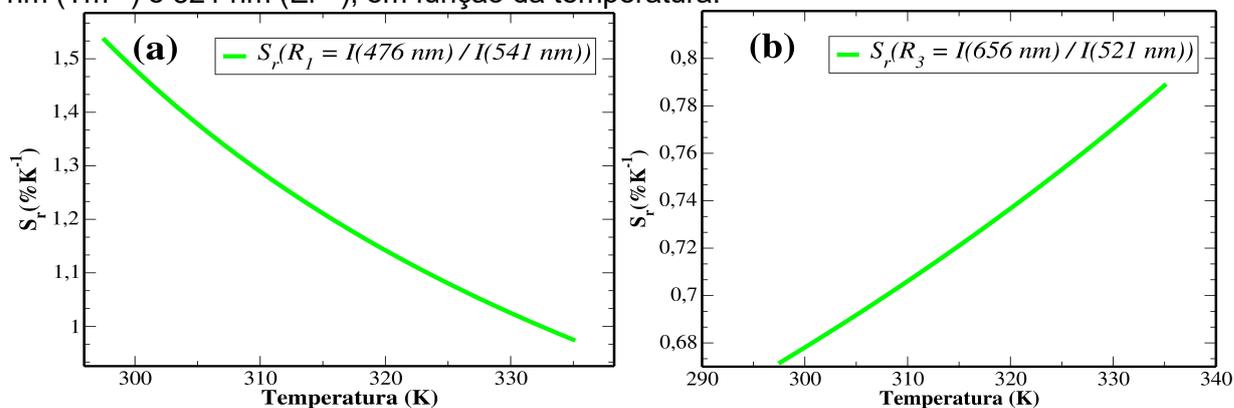
**Figura 6.4** – (a) Razão entre as emissões em 476 nm ( $Tm^{3+}$ ) e em 541 nm ( $Er^{3+}$ ), descrita como  $R_1$  ( $I_{476\text{ nm}}/I_{541\text{ nm}}$ ); e (b) razão entre as emissões em 656 nm ( $Tm^{3+}$ ) e em 521 nm ( $Er^{3+}$ ), descrita como  $R_3$  ( $I_{656\text{ nm}}/I_{521\text{ nm}}$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



Fonte: Autor, 2020.

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

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

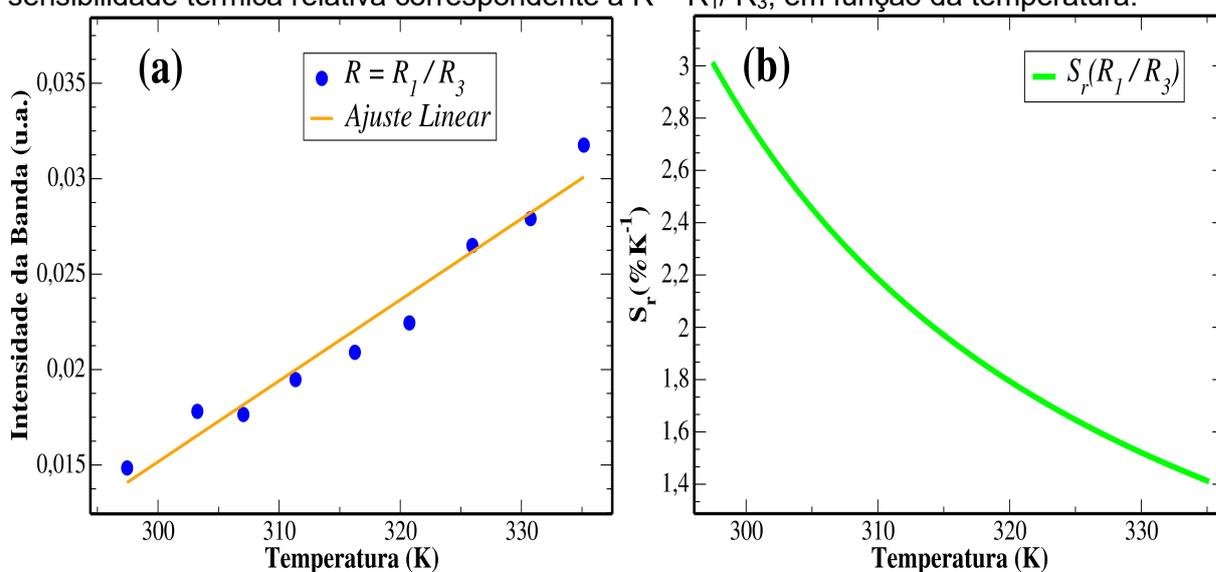


Fonte: Autor, 2020.

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

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

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

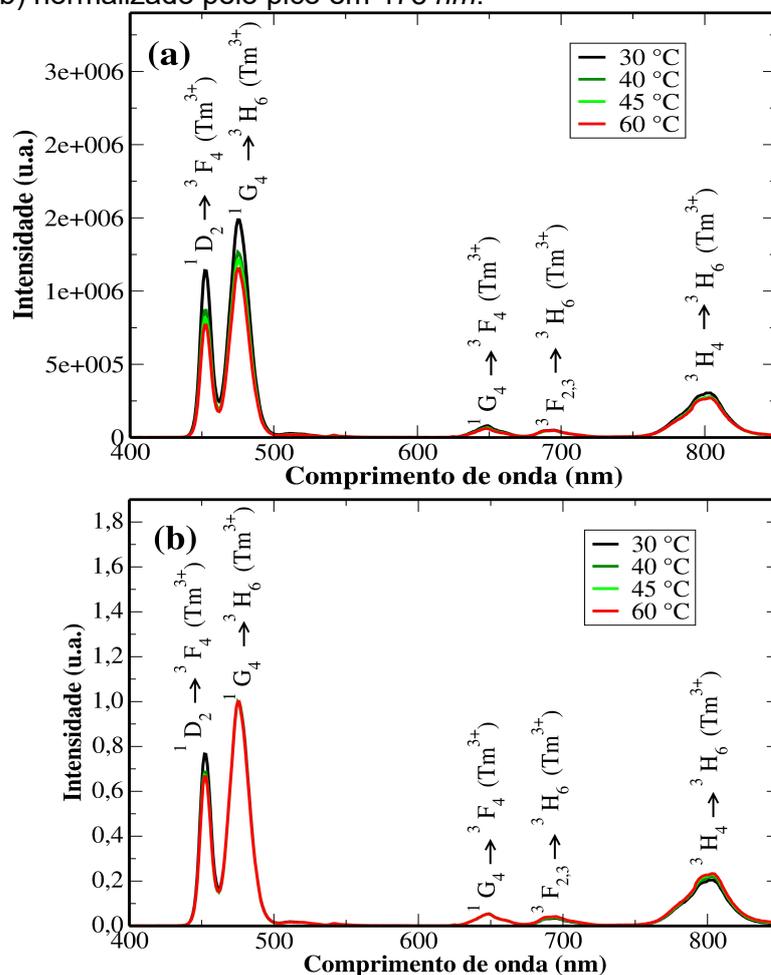


Fonte: Autor, 2020.

### 6.2. Resultados da Amostra LaF<sub>3</sub>:YbTm@YbNd

Um outro tipo de estrutura que fizemos foi uma nanopartícula do tipo núcleo-casca, com o núcleo codopado com os íons de Yb<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup> e a casca codopada com Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>, que nomeamos de LaF<sub>3</sub>:YbTm@YbNd. O espectro de emissão desta amostra, sob excitação em 980 nm em função da temperatura, normalizado pelo pico de 475 nm, é apresentado na Figura 6.7, onde não encontramos nenhuma banda de emissão referente às emissões do Nd<sup>3+</sup> no intervalo espectral estudado, como era esperado pelo que falamos na seção anterior, porém, as emissões observadas são consistentes com as bandas de emissões do Tm<sup>3+</sup> (450 nm - <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, 475 nm - <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>, 650 nm - <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, 700 nm - <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>, 800 nm - <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>), como visto na Figura 2.7.

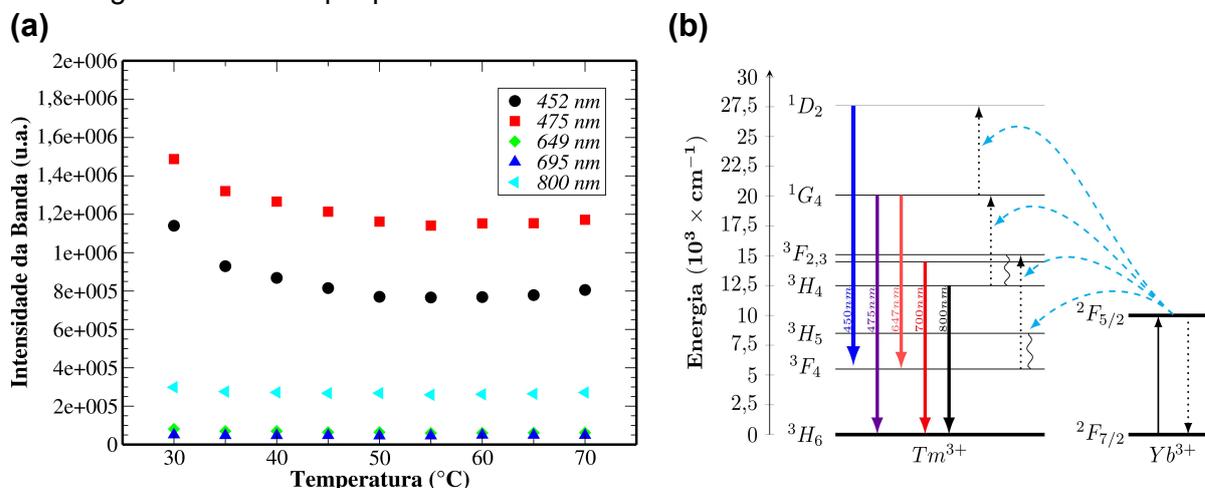
**Figura 6.7** – (a) - Espectro de emissão da amostra LaF<sub>3</sub>:YbTm@YbNd, sob excitação em 980 nm, em função da temperatura, que variou no intervalo de 30 a 70 °C, (a) não normalizado e (b) normalizado pelo pico em 475 nm.



Fonte: Autor, 2020.

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

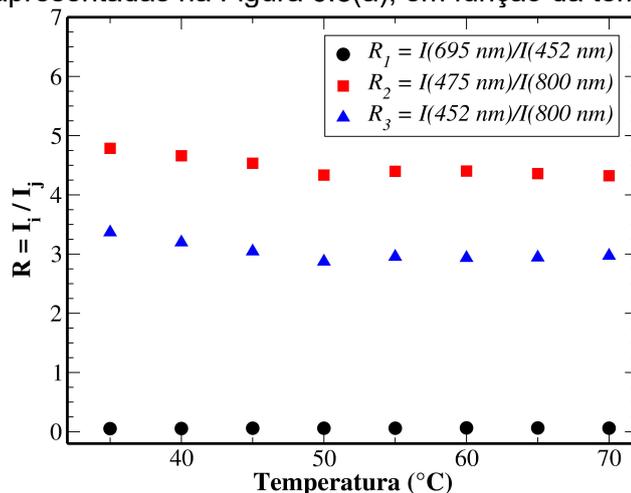
**Figura 6.8** – (a) Intensidade de emissão da amostra  $LaF_3:YbTm@YbNd$  como função da temperatura, correspondente aos espectros de emissões mostrados na Figura 6.7. (b) Diagrama simplificado de energia do  $Yb^{3+}$  e do  $Tm^{3+}$ , mostrando as principais transferências de energia e emissões que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



Fonte: Autor, 2020.

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

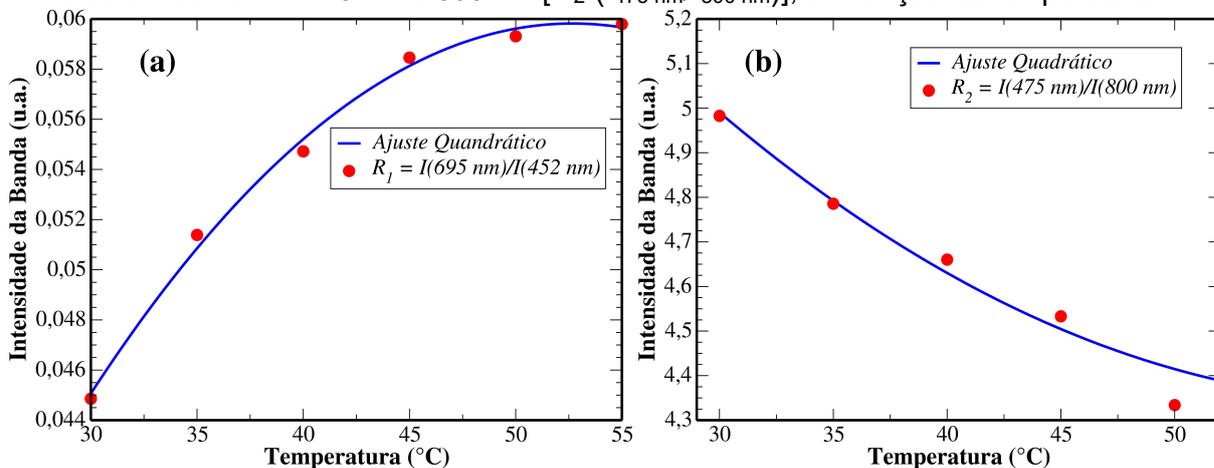
**Figura 6.9** – Razão de intensidade de fluorescência ( $R = I_i/I_j$ ) entre as intensidades de emissões que foram apresentadas na Figura 6.8(a), em função da temperatura.



Fonte: Autor, 2020.

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

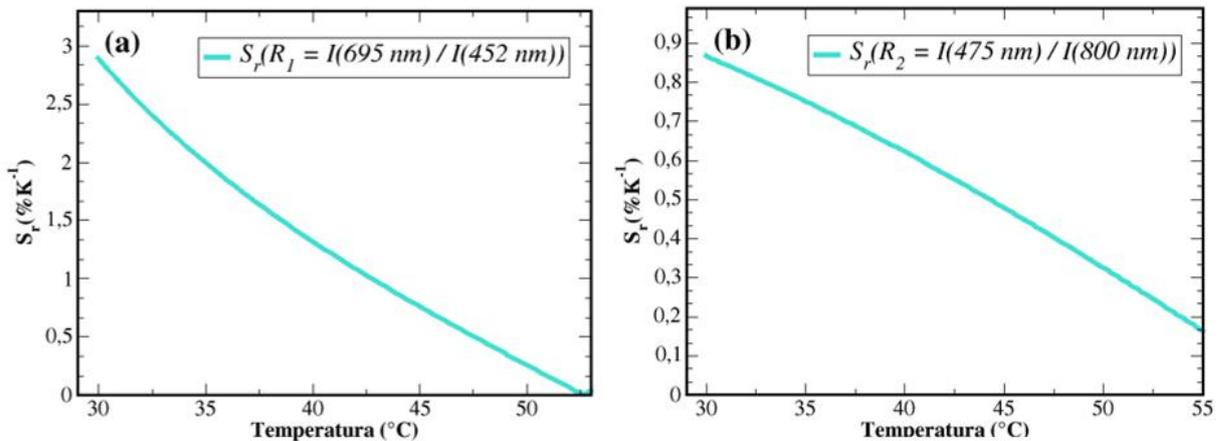
**Figura 6.10** – (a) Razão entre as emissões em 695 e 452 [ $R_1$  ( $I_{695 \text{ nm}}/I_{452 \text{ nm}}$ )]; e (b) razão entre as emissões em 475 nm e 800 nm [ $R_2$  ( $I_{475 \text{ nm}}/I_{800 \text{ nm}}$ )], em função da temperatura.



Fonte: Autor, 2020.

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

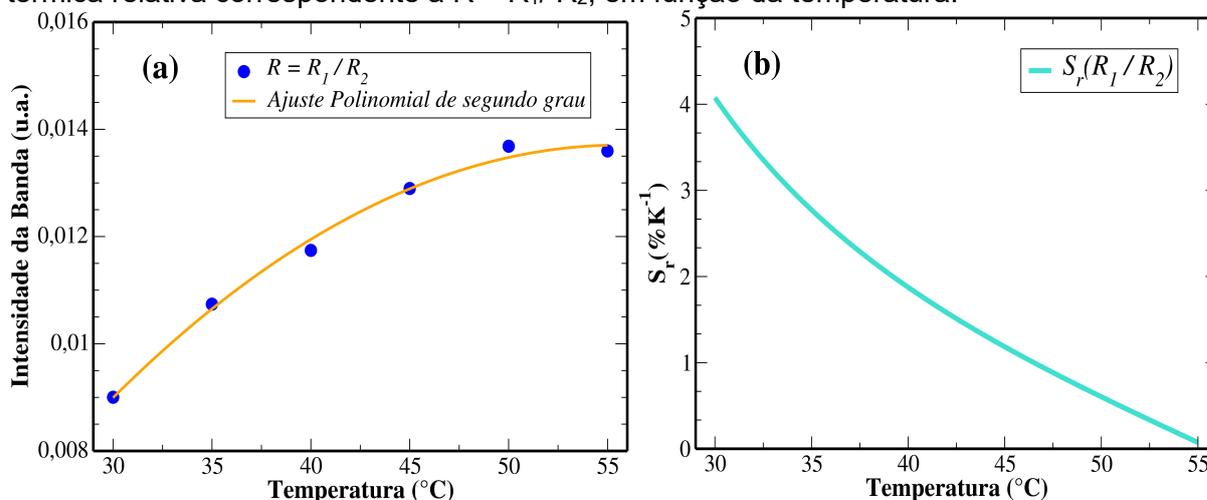
**Figura 6.11** – Sensibilidade térmica relativa da amostra  $\text{LaF}_3:\text{YbTm@YbNd}$ , referente a razão das emissões em (a) 695 nm e 452 nm ( $R_1$ ), e entre as emissões 475 nm e 800 nm ( $R_2$ ), em função da temperatura.



Fonte: Autor, 2020.

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

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



Fonte: Autor, 2020.

O nosso valor obtido também é superior aos valores encontrados na literatura em sistemas co-dopados com Yb/Tm, por exemplo, Jefferson F. Silva e colaboradores [41] sintetizaram nanopartículas dopadas com Yb<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup>, no caso, sintetizaram a nanopartícula NaNbO<sub>3</sub>:Yb/Tm, e obtiveram o valor máximo de aproximadamente 1,86% K<sup>-1</sup> para a sensibilidade térmica relativa, referente às razões de emissões em 700 e 665 nm, sob excitação em 1064 nm. Assim, vemos que o valor que obtivemos em nosso trabalho foi um pouco mais que o dobro do que eles haviam obtido.

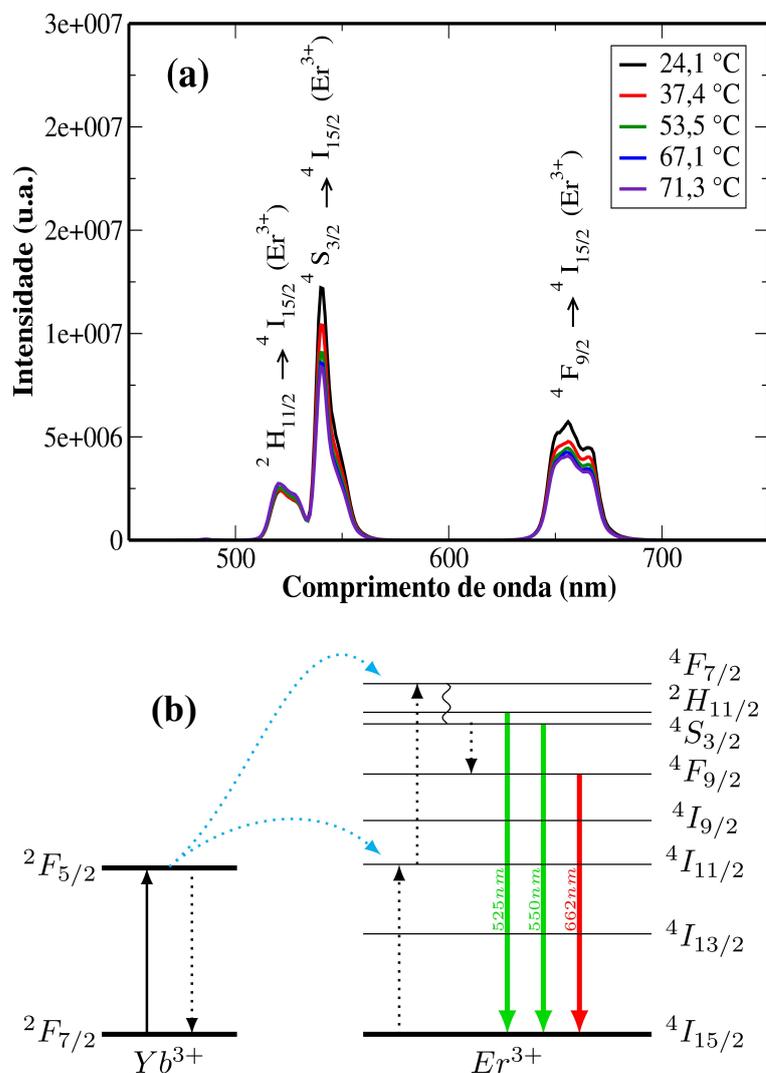
### 6.3. Resultados da Amostra LaF<sub>3</sub>:Er@SD@Yb

Outra nanopartícula que sintetizamos foi uma tipo núcleo-casca-casca, só que a primeira casca não tinha dopante, servia apenas para separar os íons de Er<sup>3+</sup>, que estavam apenas no núcleo, dos íons de Yb<sup>3+</sup> que estavam na última camada. A primeira camada, que não continha dopante, é designada em nossa notação da amostra por "SD" (Sem Dopante). A proposta era observar se à medida que a amostra fosse aquecida, com o aumento de seu tamanho, ocorresse um maior distanciamento dos íons de Er<sup>3+</sup> dos íons de Yb<sup>3+</sup>, já que um estava no núcleo (o Er<sup>3+</sup>) e o outro na casca externa (o Yb<sup>3+</sup>). Com isto, a transferência de energia não

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

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

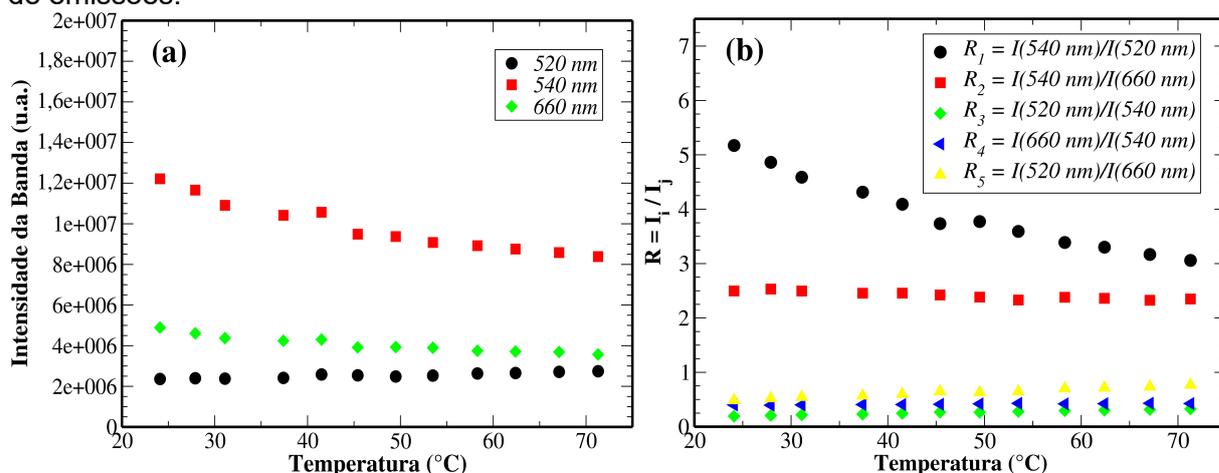
**Figura 6.13** – (a) - Espectro de emissão da amostra  $\text{LaF}_3:\text{Er}@\text{SD}@\text{Yb}$ , sob excitação em  $980 \text{ nm}$ , em função da temperatura. (b) Diagrama simplificado de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , mostrando as principais transferências de energias e emissões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



Fonte: Autor, 2020.

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

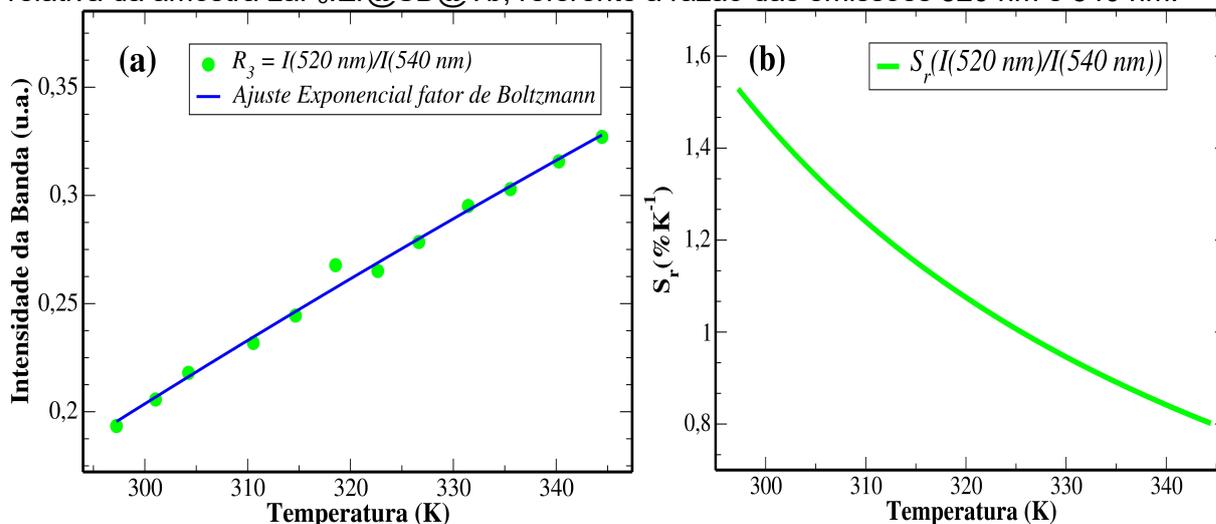
**Figura 6.14** – (a) Intensidade das bandas de emissão da amostra  $\text{LaF}_3:\text{Er}@\text{SD}@\text{Yb}$  em função da temperatura. (b) Razão de intensidade de fluorescência ( $R = I_i/I_j$ ) entre as bandas de emissões.



Fonte: Autor, 2020.

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

**Figura 6.15** – (a) - Razão de intensidade de fluorescência ( $R = I_i/I_j$ ) entre as emissões 540 nm e 520 nm. O ajuste linear também é mostrado em azul. (b) - Sensibilidade térmica relativa da amostra LaF<sub>3</sub>:Er@SD@Yb, referente à razão das emissões 520 nm e 540 nm.



Fonte: Autor, 2020.

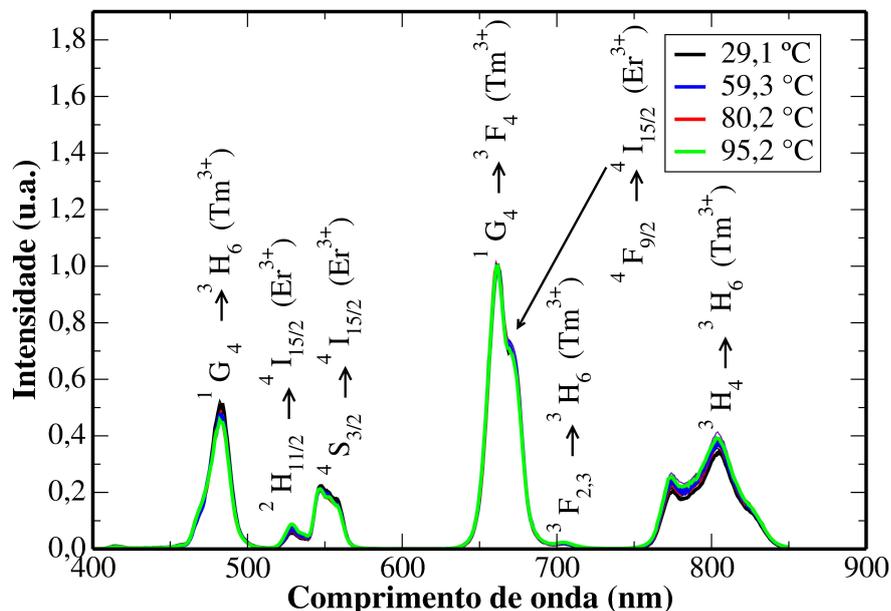
A partir da razão de intensidades  $R_1$  ( $I_{540 \text{ nm}}/I_{520 \text{ nm}}$ ) calculamos a sensibilidade térmica relativa, o resultado é mostrado na Figura 6.15(b). O valor obtido para a máxima sensibilidade térmica foi de 1,24%  $K^{-1}$  em 300 K (27 °C), que é comparável aos valores presentes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

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

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

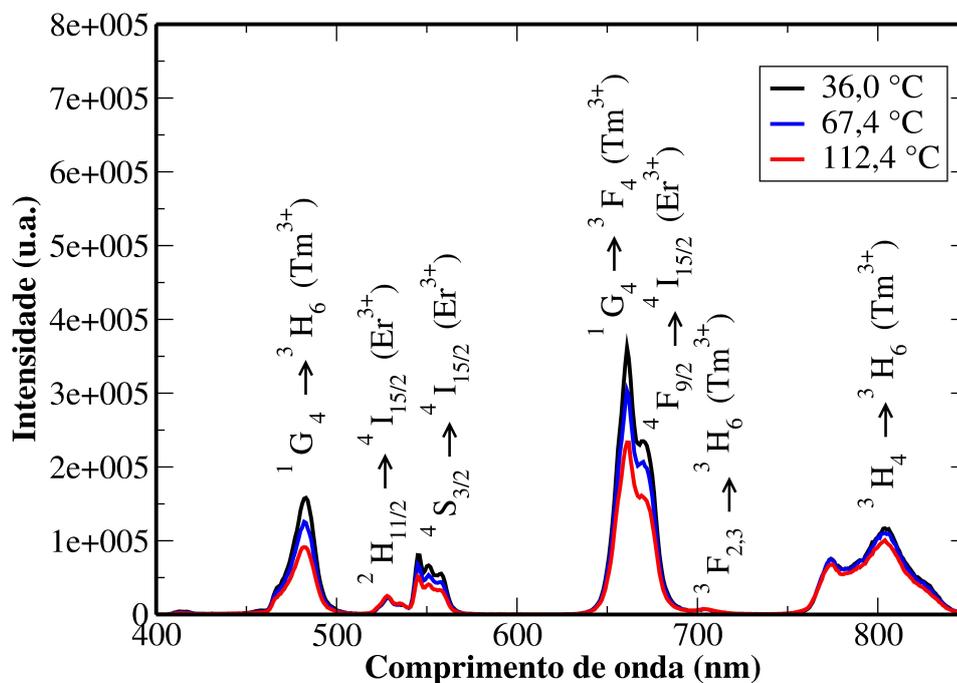
Os espectros exibidos na Figura 6.16, Figura 6.17 e Figura 6.18 são consistentes não só com as bandas de emissões do  $\text{Tm}^{3+}$  ( $475 \text{ nm} - {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ,  $650 \text{ nm} - {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ,  $700 \text{ nm} - {}^3\text{F}_{2,3}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

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



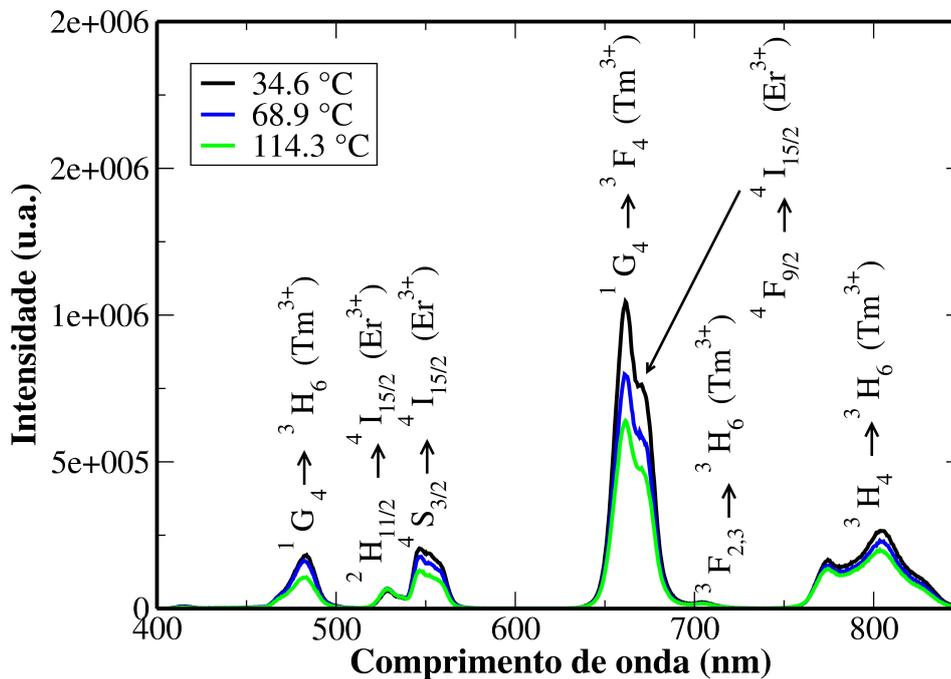
Fonte: Autor, 2020.

**Figura 6.17** – Espectro de emissão da amostra  $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb1Er}$ , sob excitação em 980 nm, para várias temperaturas.



Fonte: Autor, 2020.

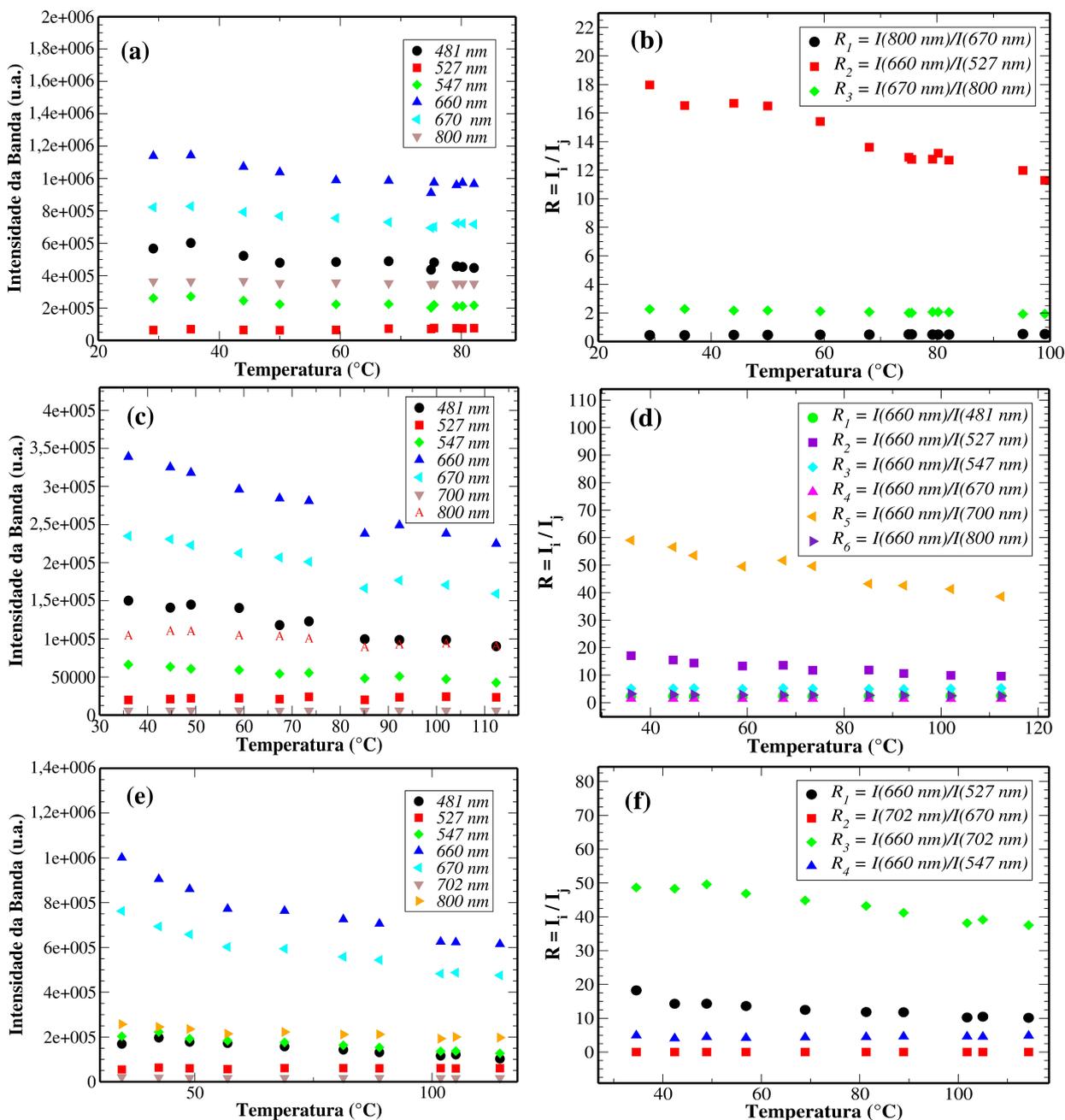
**Figura 6.18** – Espectro de emissão da amostra  $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb_2\text{Er}$ , sob excitação em 980 nm, para várias temperaturas.



Fonte: Autor, 2020.

Uma forma melhor de visualizar como as intensidades das emissões mudam com a temperatura é mostrada na Figura 6.19(a), Figura 6.19(c) e Figura 6.19(e), em que são mostradas as emissões em função da temperatura para as amostras  $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb_05\text{Er}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb_1\text{Er}$  e  $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb_2\text{Er}$ , respectivamente.

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

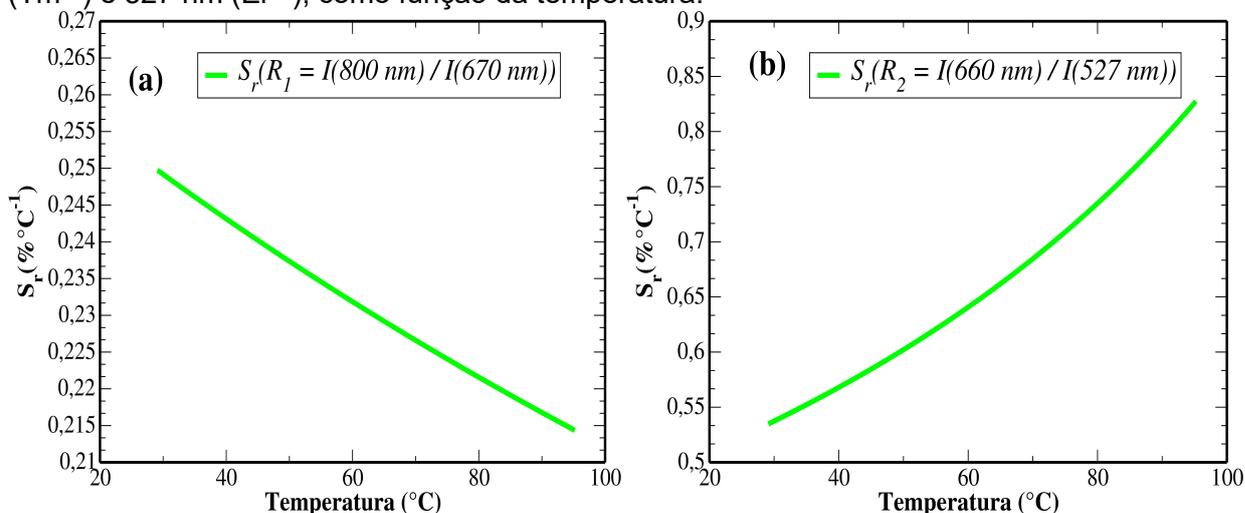


Fonte: Autor, 2020.

Como se pode ver na Figura 6.19(a), Figura 6.19(c) e Figura 6.19(e), todas as amostras apresentaram um comportamento muito similar de suas emissões com a temperatura. As razões de emissões também foram calculadas, o resultado disto é

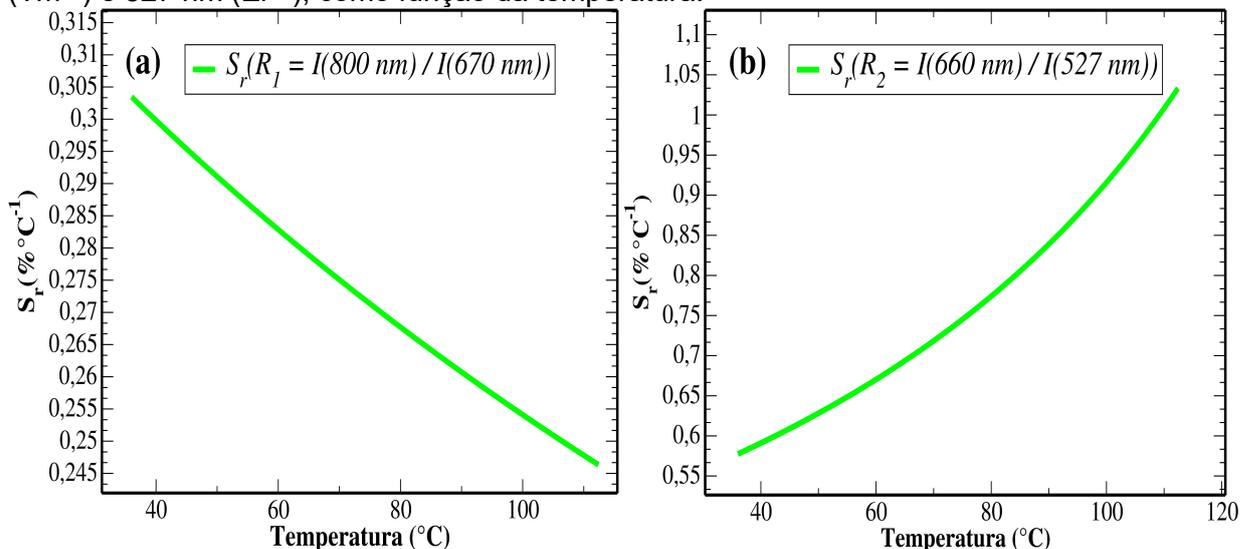
mostrado na Figura 6.19(b), Figura 6.19(d) e Figura 6.19(f) para as amostras  $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb05Er}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb1Er}$  e  $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb2Er}$ , respectivamente. Em seguida, foram calculadas as respectivas sensibilidades térmicas para estas nanopartículas, usando as razões de emissões que mais apresentaram variações com a temperatura, o resultado é mostrado na Figura 6.20, Figura 6.21 e Figura 6.22.

**Figura 6.20** – Sensibilidade térmica relativa da amostra  $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb05Er}$ , referente à razão das emissões em (a) 800 nm ( $\text{Tm}^{3+}$ ) e 670 nm ( $\text{Er}^{3+}$ ), e (b) entre as emissões 660 nm ( $\text{Tm}^{3+}$ ) e 527 nm ( $\text{Er}^{3+}$ ), como função da temperatura.



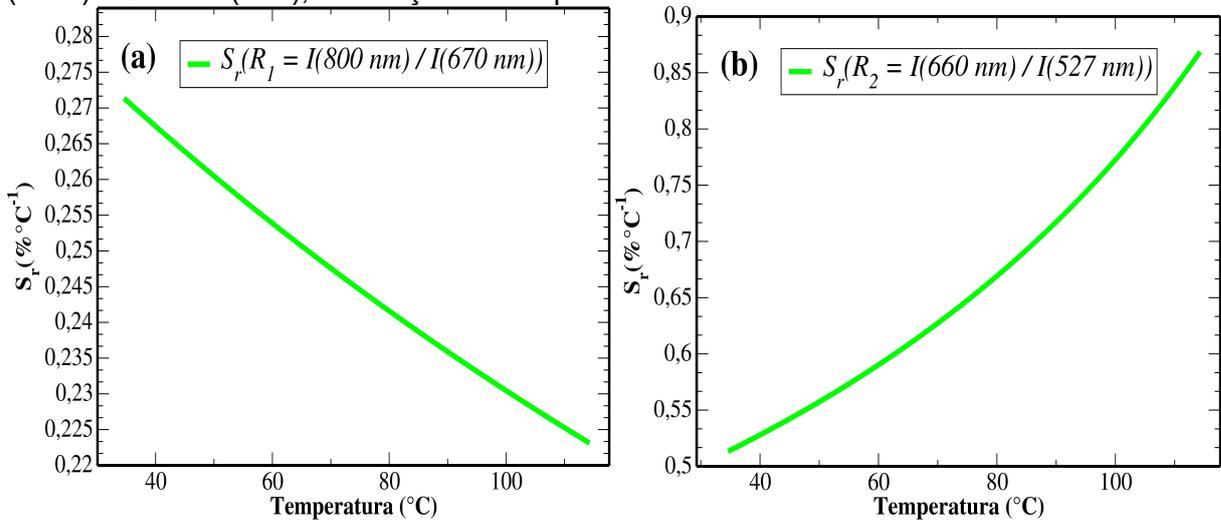
Fonte: Autor, 2020.

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



Fonte: Autor, 2020.

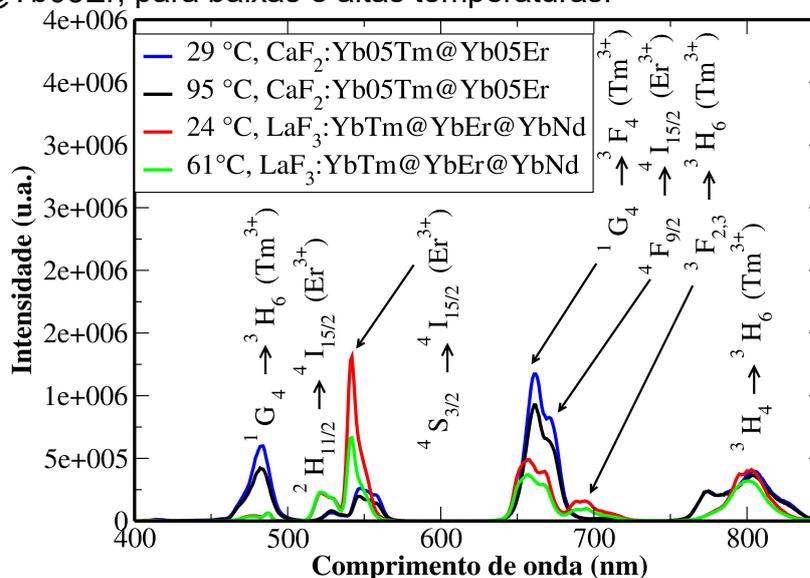
**Figura 6.22** – Sensibilidade térmica relativa da amostra  $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb}_2\text{Er}$ , referente à razão das emissões em (a) 800 nm ( $\text{Tm}^{3+}$ ) e 670 nm ( $\text{Er}^{3+}$ ), e (b) entre as emissões 660 nm ( $\text{Tm}^{3+}$ ) e 527 nm ( $\text{Er}^{3+}$ ), em função da temperatura.



Fonte: Autor, 2020.

As sensibilidades térmicas para estas amostras foram muito baixas, nenhuma maior do que  $0,55\% \text{ K}^{-1}$  para a temperatura em torno de  $40 \text{ } ^\circ\text{C}$ , como vimos na Figura 6.20, Figura 6.21 e Figura 6.22, quando comparado ao resultado obtido para a amostra  $\text{LaF}_3:\text{YbTm@YbEr@YbNd}$ . Provavelmente isto ocorreu porque a energia de fônon da matriz  $\text{LaF}_3$  ( $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ) é um pouco menor do que o da matriz  $\text{CaF}_2$  ( $\sim 495 \text{ cm}^{-1}$ ). O que faz então com que na matriz  $\text{LaF}_3$  ocorram menos perdas não radiativas do que na matriz  $\text{CaF}_2$ . Na Figura 6.23, é mostrado os espectros das amostras  $\text{LaF}_3:\text{YbTm@YbEr@YbNd}$  e  $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb}_2\text{Er}$ , para baixas e altas temperaturas.

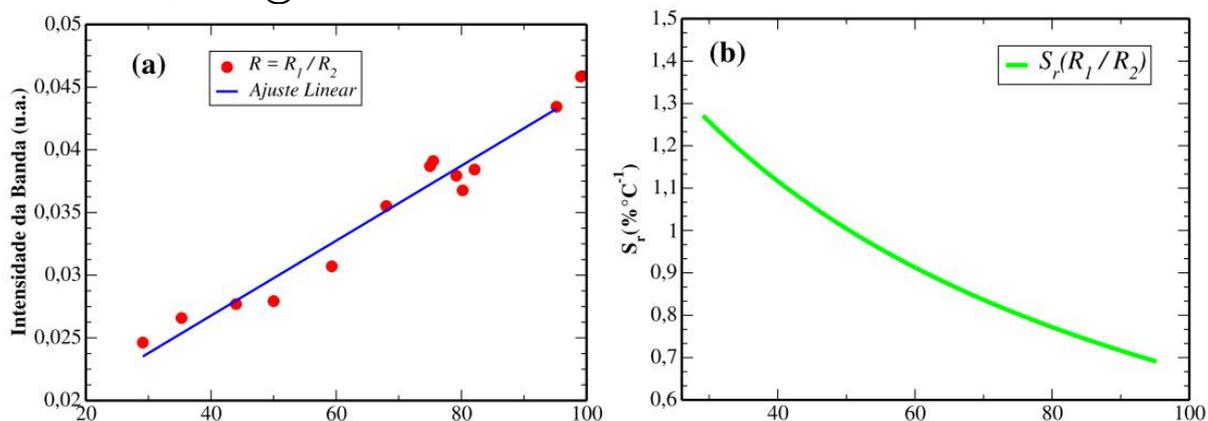
**Figura 6.23** – Espectro de emissões das amostras  $\text{LaF}_3:\text{YbTm@YbEr@YbNd}$  e  $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb05Er}$ , para baixas e altas temperaturas.



Fonte: Autor, 2020.

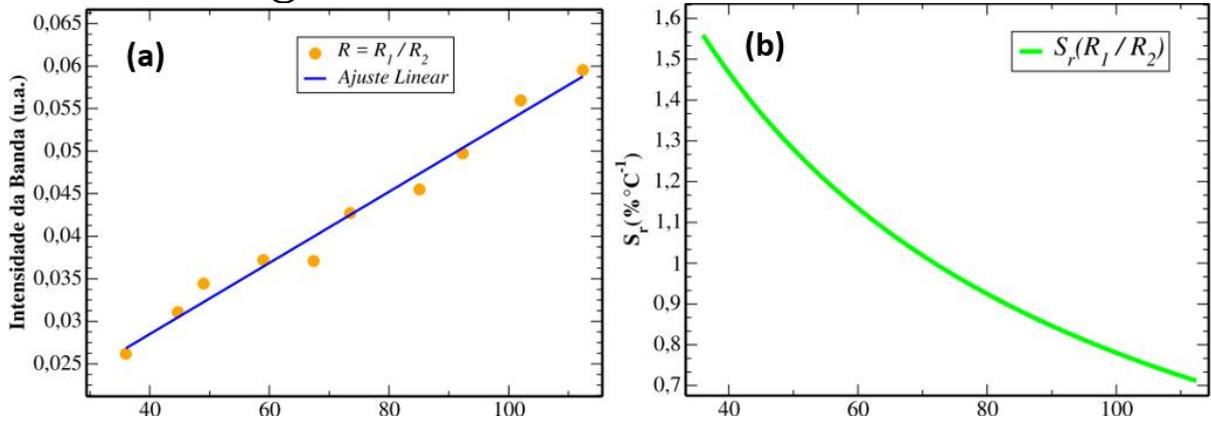
Calculamos as sensibilidades térmicas relativas tomando a razão  $R_1$  por  $R_2$ , o resultado é visto na Figura 6.24, Figura 6.25 e Figura 6.26, onde se vê que a maior sensibilidade térmica relativa é obtida para a amostra  $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb1Er}$ , cujo valor foi igual a  $1,56\% \text{ K}^{-1}$  em  $29 \text{ }^\circ\text{C}$ . Mas, os valores foram todos muito próximos um dos outros, de modo que não podemos afirmar que  $1\% \text{ Er}^{3+}$  é de fato a concentração ideal para este sistema.

**Figura 6.24** – (a) Razão entre  $R_1 = I(800 \text{ nm})/I(670 \text{ nm})$  e  $R_2 = I(600 \text{ nm})/I(527 \text{ nm})$ , e (b) sensibilidade térmica relativa correspondente a  $R = R_1/R_2$ , em função da temperatura da amostra  $\text{CaF}_2:\text{YbTm@Yb05Er}$ .



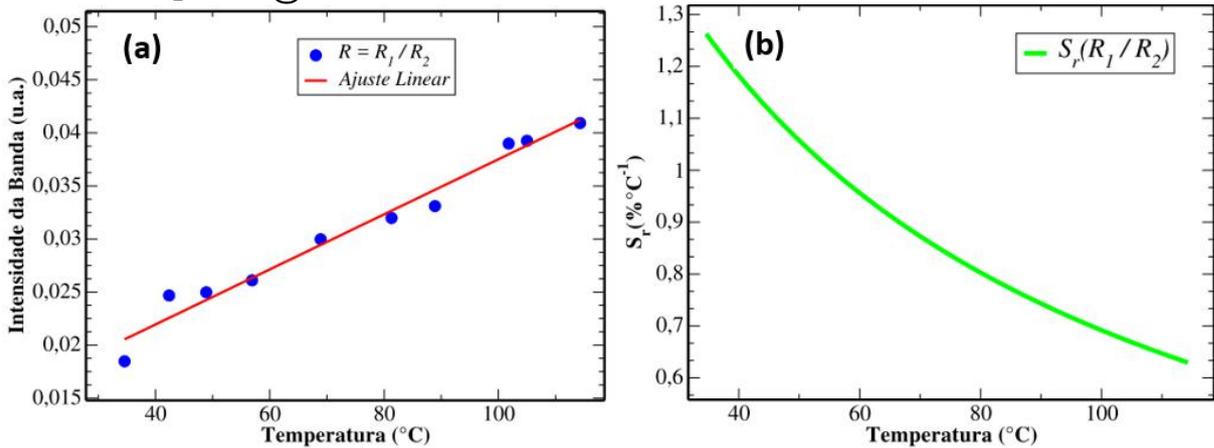
Fonte: Autor, 2020.

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



Fonte: Autor, 2020.

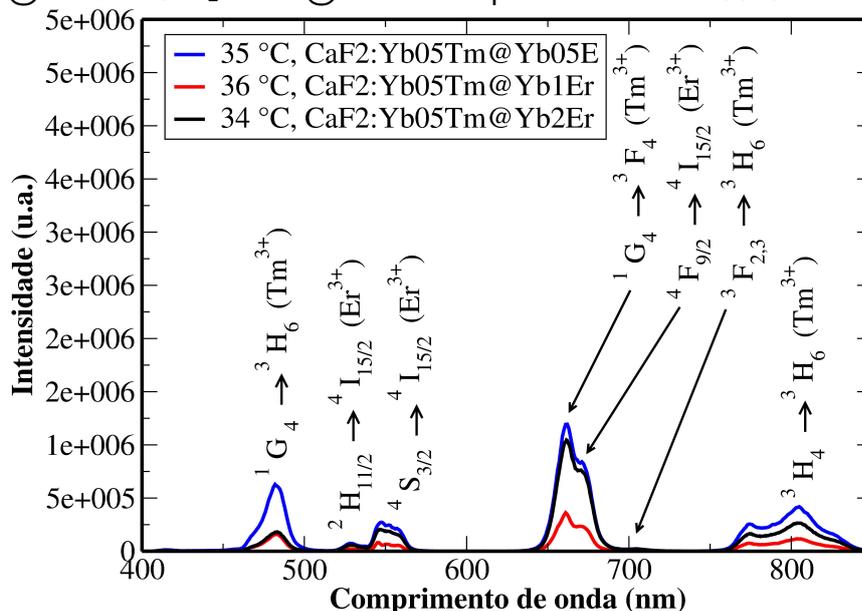
**Figura 6.26** – (a) Razão entre  $R_1 = I(800\text{ nm})/I(670\text{ nm})$  e  $R_2 = I(600\text{ nm})/I(527\text{ nm})$ , e (b) sensibilidade térmica relativa correspondente a  $R = R_1/R_2$ , em função da temperatura da amostra  $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb2\text{Er}$ .



Fonte: Autor, 2020.

Em relação a luminescência, a amostra que apresentou maior emissão foi a  $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb05\text{Er}$ , como se pode ver na Figura 6.27. Isto é justificado pelo fato de que em concentrações mais altas, ocorrem processos de relaxação cruzada no sistema que afetam então as emissões de alguns níveis do  $\text{Er}^{3+}$ .

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



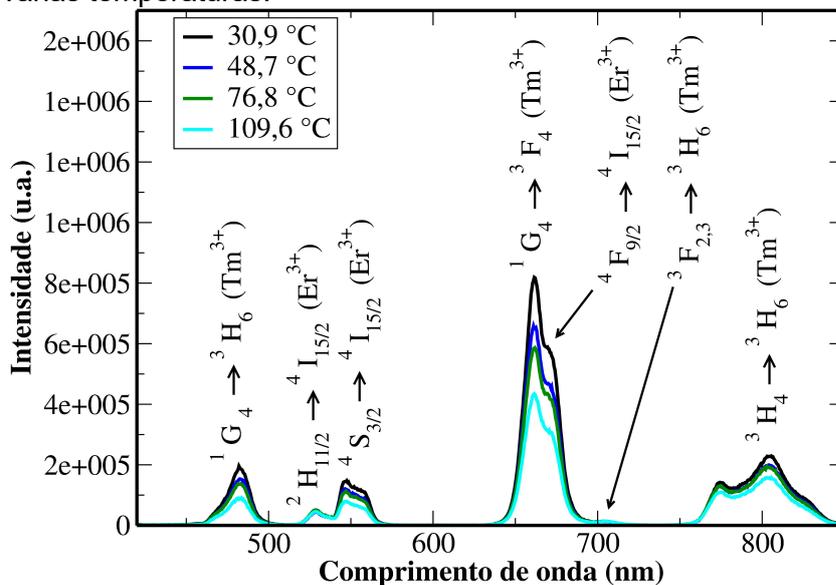
Fonte: Autor, 2020.

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

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

O espectro de emissão da amostra  $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm}@Yb1Er$  sob excitação em  $980\text{ nm}$ , para várias temperaturas, é apresentado na Figura 6.28. Esse é consistente não só com as bandas de emissões do  $\text{Tm}^{3+}$  ( $475\text{ nm} - {}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ ,  $650\text{ nm} - {}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ ,  $700\text{ nm} - {}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_6$ ,  $800\text{ nm} - {}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ ), mas também com as bandas de emissão do  $\text{Er}^{3+}$  ( $525\text{ nm} - {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  $550\text{ nm} - {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  $662\text{ nm} - {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ). Assim, como ocorreu para as amostras da seção anterior, observamos que as intensidades de algumas bandas de emissão do Érbio e também do Túlio diminuíram em função do aumento da temperatura, mais especificamente as bandas do  $\text{Er}^{3+}$  localizadas em  $550\text{ nm}$  ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) e  $670\text{ nm}$  ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ), e as bandas de  $\text{Tm}^{3+}$  localizadas em  $480\text{ nm}$  ( ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ ),  $660\text{ nm}$  ( ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ ) e  $800\text{ nm}$  ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ ).

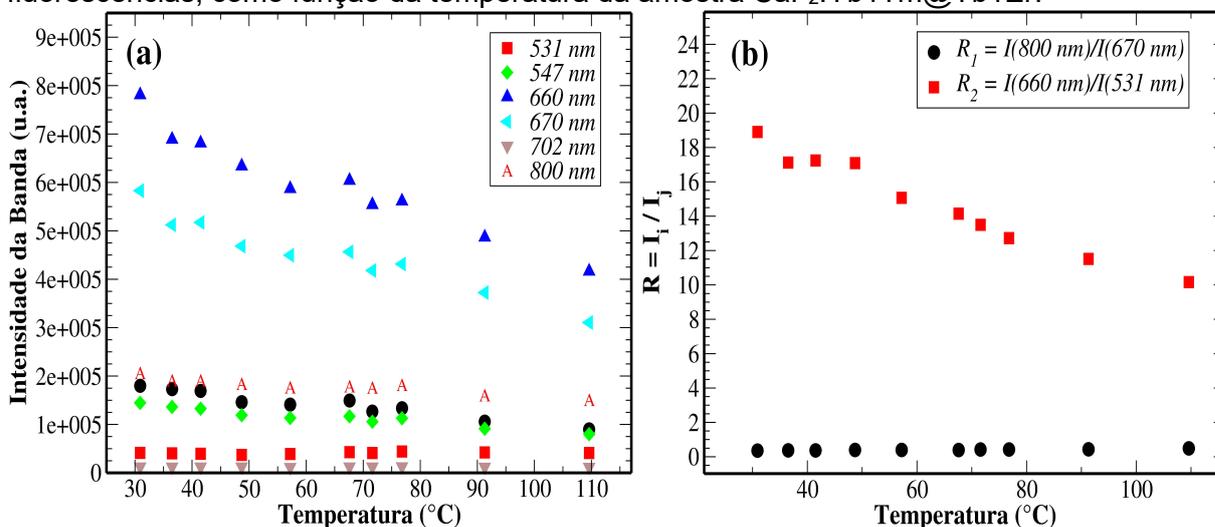
**Figura 6.28** – Espectro de emissão da amostra  $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm}@Yb1Er$ , sob excitação em  $980\text{ nm}$ , para várias temperaturas.



Fonte: Autor, 2020.

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

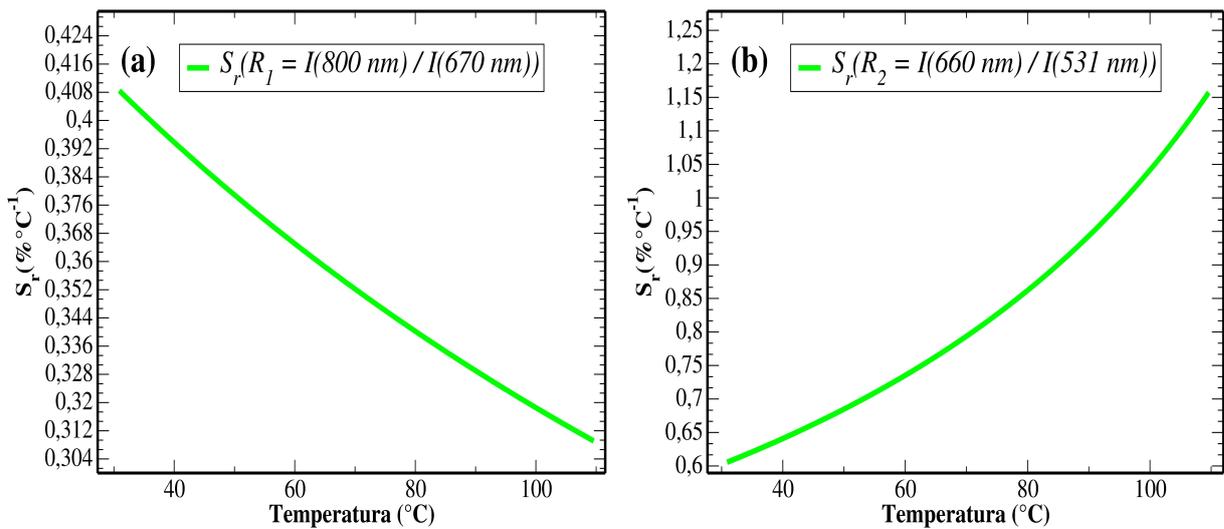
**Figura 6.29** – (a) Intensidade das bandas de emissões e (b) razões das intensidades de fluorescências, como função da temperatura da amostra  $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm}@Yb1Er$ .



Fonte: Autor, 2020.

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

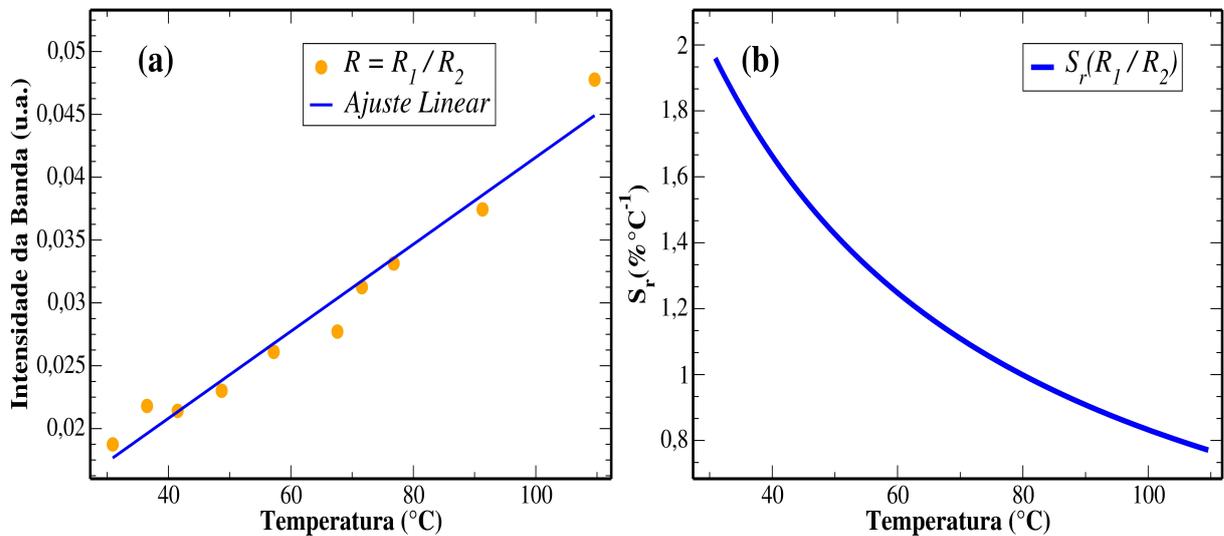
**Figura 6.30** – Sensibilidade térmica relativa da amostra  $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm}@\text{Yb1Er}$ , referente a razão das emissões em (a) 800 nm ( $\text{Tm}^{3+}$ ) e 670 nm ( $\text{Er}^{3+}$ ), e (b) entre as emissões 660 nm ( $\text{Tm}^{3+}$ ) e 531 nm ( $\text{Er}^{3+}$ ), um função da temperatura.



Fonte: Autor, 2020.

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

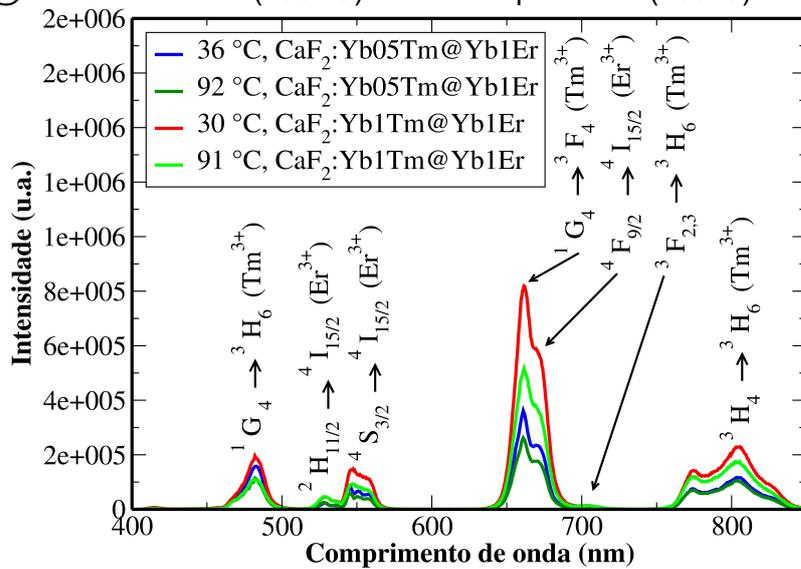
**Figura 6.31** – (a) Razão entre  $R_1 = I(800 \text{ nm})/I(670 \text{ nm})$  e  $R_2 = I(600 \text{ nm})/I(531 \text{ nm})$ , (b) – sensibilidade térmica correspondente a  $R = R_1/R_2$ , em função da temperatura da amostra  $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm}@Yb1Er$ .



Fonte: Autor, 2020.

Por fim, comparamos as amostras  $\text{CaF}_2:\text{Yb05Tm}@Yb1Er$  e  $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm}@Yb1Er$  para verificar qual delas tinha a maior emissão, o resultado é mostrado na Figura 6.32. Como se pode ver na figura, ambas possuem um espectro bastante similar, tanto em alta como em baixa temperatura. A única diferença maior ocorre na emissão em  $650 \text{ nm}$  ( $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ) que corresponde a uma emissão do  $\text{Tm}^{3+}$ . Aqui vemos que esta emissão é mais intensa para maiores concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$ , isto ocorre provavelmente devido aos processos de relação cruzada que ocorrem entre os íons de túlio quando a concentração dele é aumentada, visto que em maiores concentrações a distância entre os íons de  $\text{Tm}^{3+}$  será menor, favorecendo assim que a relaxação cruzada ocorra [42].

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



Fonte: Autor, 2020.

## 7. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

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

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

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

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

As outras amostras que foram sintetizadas,  $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb05Er$ ,  $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb1Er$ ,  $\text{CaF}_2:\text{YbTm}@Yb1Er$  e  $\text{CaF}_2:\text{Yb1Tm}@Yb1Er$ , apresentaram todas um baixo valor para a máxima sensibilidade térmica do sistema, o que foi atribuído ao fato de que a matriz hospedeira  $\text{CaF}_2$  possui uma maior energia de fônon maior do que a matriz  $\text{LaF}_3$ , favorecendo assim decaimentos por multi-fônons que geraram a perda de eficiência do sistema para a detecção de temperatura, quando comparado com as outras amostras.

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

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

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

10. B. M. Sanchez, M. Lesch, D. Brammer, S. E. Bove, M. Thiel, and K. S. Kilgore, "Use of a portable thermal imaging unit as a rapid, quantitative method of evaluating inflammation and experimental arthritis," *J. Pharmacol. Toxicol. Methods* **57**(3), 169–175 (2008).
11. A. M. Stark and S. Way, "The use of thermovision in the detection of early breast cancer," *Cancer* **33**(6), 1664–1670 (1974).
12. M. Quintanilla, A. Benayas, R. Naccache, and F. Vetrone, "Chapter 5: Luminescent nanothermometry with lanthanide-doped nanoparticles," in *RSC Nanoscience and Nanotechnology* (2016), **2016-Janua**(38).
13. D. Jaque and F. Vetrone, "Luminescence nanothermometry," *Nanoscale* **4**(15), 4301 (2012).
14. L. Li, F. Qin, Y. Zhou, Y. Zheng, H. Zhao, and Z. Zhang, "Study on the thermal sensitivity of  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> nano-thermometers based on luminescence ratiometric technology," *Curr. Appl. Phys.* **19**(4), 480–485 (2019).
15. S. Chénais, F. Balembois, F. Druon, G. Lucas-Leclin, and P. Georges, "Thermal lensing in diode-pumped ytterbium lasers-Part II: Evaluation of quantum efficiencies and thermo-optic coefficients," *IEEE J. Quantum Electron.* **40**(9), 1235–1243 (2004).
16. C. T. Wu, Y. L. Ju, Z. G. Wang, Q. Wang, C. W. Song, and Y. Z. Wang, "Diode-pumped single frequency Tm: YAG laser at room temperature," *Laser Phys. Lett.* **5**(11), 793–796 (2008).
17. A S S de Camargo; S L de Oliveira; D F de Sousa; L A O Nunes and D W Hewak, "Spectroscopic properties and energy transfer parameters of Tm<sup>3+</sup> ions in gallium lanthanum sulfide glass - IOPscience".
18. M. Yokota and O. Tanimoto, "Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance," *J. Phys. Soc. Japan* **22**(3), 779–784 (1967).
19. D. Jaque, C. Richard, B. Viana, K. Soga, X. Liu, and J. García Solé, "Inorganic nanoparticles for optical bioimaging," *Adv. Opt. Photonics* **8**(1), 1 (2016).
20. H. Kusama, O. J. Sovers, and T. Yoshioka, "Line shift method for phosphor temperature measurements," *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**(12), 2349–2358 (1976).

21. H. Berthou and C. K. Jørgensen, "Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence," *Opt. Lett.* **15**(19), 1100 (1990).
22. S. Balabhadra, M. L. Debasu, C. D. S. Brites, L. A. O. Nunes, O. L. Malta, J. Rocha, M. Bettinelli, and L. D. Carlos, "Boosting the sensitivity of Nd<sup>3+</sup>-based luminescent nanothermometers," *Nanoscale* **7**(41), 17261–17267 (2015).
23. S. A. Wade, S. F. Collins, and G. W. Baxter, "Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing," *J. Appl. Phys.* **94**(8), 4743–4756 (2003).
24. P. Li, M. Jia, G. Liu, A. Zhang, Z. Sun, and Z. Fu, "Investigation on the Fluorescence Intensity Ratio Sensing Thermometry Based on Nonthermally Coupled Levels," *ACS Appl. Bio Mater.* **2**(4), 1732–1739 (2019).
25. A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. Norris, and M. Bawendi, "Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **54**(7), 4843–4856 (1996).
26. A. I. Ekimov, A. L. Efros, and A. A. Onushchenko, "Quantum size effect in semiconductor microcrystals," *Solid State Commun.* **56**(11), 921–924 (1985).
27. X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, and S. Nie, "In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots," *Nat. Biotechnol.* **22**(8), 969–976 (2004).
28. A. M. Smith and S. Nie, "Chemical analysis and cellular imaging with quantum dots," *Analyst* **129**(8), 672–677 (2004).
29. F. O. Silva, L. C. De Souza Viol, D. L. Ferreira, J. L. A. Alves, and M. A. Schiavon, "O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais," *Quim. Nova* **33**(9), 1933–1939 (2010).
30. A. M. Smith, S. Dave, S. Nie, L. True, and X. Gao, "Multicolor quantum dots for molecular diagnostics of cancer," *Expert Rev. Mol. Diagn.* **6**(2), 231–244 (2006).
31. E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, and M. A. El-Sayed, "The golden age: Gold nanoparticles for biomedicine," *Chem. Soc. Rev.* **41**(7),

- 2740–2779 (2012).
32. Fundacentro, "Nanopartículas de ouro", 2020  
<http://www.fundacentro.gov.br/nanotecnologia/nanoparticulas-de-ouro>. Acesso em : 23/02/2020.
  33. F. Auzel, "Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids," *Chem. Rev.* **104**(1), 139–173 (2004).
  34. G. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad, and X. Chen, "Upconversion nanoparticles: Design, nanochemistry, and applications in Theranostics," *Chem. Rev.* **114**(10), 5161–5214 (2014).
  35. H. Wen, H. Zhu, X. Chen, T. F. Hung, B. Wang, G. Zhu, S. F. Yu, and F. Wang, "Upconverting near-infrared light through energy management in core-shell-shell nanoparticles," *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**(50), 13419–13423 (2013).
  36. A. Kar and A. Patra, "Impacts of core-shell structures on properties of lanthanide-based nanocrystals: Crystal phase, lattice strain, downconversion, upconversion and energy transfer," *Nanoscale* **4**(12), 3608–3619 (2012).
  37. Q. Liu, X. Yan, Y. Chen, and X. Wang, "Upconversion emission of SrYbF5:Er<sup>3+</sup> nanosheets modified by Tm<sup>3+</sup> ions," *J. Rare Earths* **31**(11), 1053–1058 (2013).
  38. L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, and W. Streck, "Tuning of the up-conversion emission and sensitivity of luminescent thermometer in LiLaP4O12:Tm,Yb nanocrystals via Eu<sup>3+</sup> dopants," *J. Lumin.* **184**, 179–184 (2017).
  39. P. Cortelletti, C. Facciotti, I. X. Cantarelli, P. Canton, M. Quintanilla, F. Vetrone, A. Speghini, and M. Pedroni, "Nd<sup>3+</sup> activated CaF<sub>2</sub> NPs as colloidal nanothermometers in the biological window," *Opt. Mater. (Amst)*. **68**, 29–34 (2017).
  40. B. del Rosal, U. Rocha, E. C. Ximendes, E. Martín Rodríguez, D. Jaque, and J. G. Soler, "Nd<sup>3+</sup> ions in nanomedicine: Perspectives and applications," *Opt. Mater. (Amst)*. **63**, (2017).
  41. J. F. Silva, W. F. Silva, and C. Jacinto, "Optical nanothermometry under multiphonon assisted anti-Stokes excitation operating in the biological

- windows," *Sensors Actuators, A Phys.* **296**, 375–382 (2019).
42. W. F. Silva, "Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos," Universidade Federal de Alagoas (2011).
43. RARE Earth Elements. 2016. Disponível em :<http://www.Rareelementresources.com/rare-earth-elements.XnEUSEN7krm>. Acesso em: 20/11/2019.
44. Lana Magalhães, *Toda Matéria, Célula animal*, 2017, Disponível em: <https://www.todamateria.com.br/celula-animal/>. Acesso em: 10/03/2020.
45. *Holistic Health Alternatives*, 2020, Disponível em <http://drdawn.net/services/thermography/>. Acesso em: 06/07/2020.
46. *Rare Elements Resource*, 2013. Disponível em: <http://www.rareelementresources.com/rare-earth-elements/rare-earth-elements>. Acesso em: 14/05/219.
47. U.S. Geological Survey, 2002. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>. Acesso em: 08/07/2019.
48. GNFI - Informações Técnicas, Disponível em: <https://sites.google.com/site/gnfiufal/nanolog>. Acesso em: 02/03/2020.
49. GNFI - Informações Técnicas, Disponível em: <https://sites.google.com/site/gnfiufal/detectores/hamamatsu-r928-p>. Acesso em: 02/03/2020.