



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

CLAUDIA MANUELA SANTOS CALADO

**ESTUDO FOTOFÍSICO DE NANOPARTÍCULAS DE TETRAFLUORETO DE
ÍTRIO(III) E SÓDIO DOPADAS COM GADOLÍNIO(III) E EURÓPIO(III):
POTENCIAIS SONDAS ÓPTICAS DE TEMPERATURA**

**CAMPINAS
2021**

CLAUDIA MANUELA SANTOS CALADO

**ESTUDO FOTOFÍSICO DE NANOPARTÍCULAS DE TETRAFLUORETO DE
ÍTRIO(III) E SÓDIO DOPADAS COM GADOLÍNIO(III) E EURÓPIO(III):
POTENCIAIS SONDAS ÓPTICAS DE TEMPERATURA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Química na área de Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli

O arquivo digital corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna Claudia Manuela Santos Calado e orientada pelo Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli.

**CAMPINAS
2021**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

C125e Calado, Claudia Manuela Santos, 1993-
Estudo fotofísico de nanopartículas de tetrafluoreto de ítrio(III) e sódio dopadas com gadolínio(III) e európio(III) : potenciais sondas ópticas de temperatura / Claudia Manuela Santos Calado. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Fernando Aparecido Sigoli.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Nanopartículas. 2. Terras raras. 3. Lantanídeos. 4. Luminescência. 5. Termometria. I. Sigoli, Fernando Aparecido, 1972-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Photophysical study of sodium and yttrium(III) tetrafluoride nanoparticles doped with gadolinium(III) and europium(III) : potential optical temperature probes

Palavras-chave em inglês:

Nanoparticles

Rare earths

Lanthanides

Luminescence

Thermometry

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestra em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Fernando Aparecido Sigoli [Orientador]

Marian Rosaly Davolos

Francisco Benedito Teixeira Pessine

Data de defesa: 22-12-2021

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-3680-5209>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/7023862193880582>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli (Orientador)

Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos (IQ/Unesp)

Prof. Dr. Francisco Benedito Teixeira Pessine (IQ/Unicamp)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna **CLAUDIA MANUELA SANTOS CALADO**, aprovada pela Comissão Julgadora em 22 de dezembro de 2021.

Agradecimentos

Aos meus pais, Alda e Claudio, por suas sabedorias distintas e seu amor único. Obrigada por me ensinarem a ser resiliente, curiosa e enxergar o mundo com olhos de encanto. Aos meus irmãos, João, Daniel e Júnior, pela paciência, companheirismo e compreensão. Aos meus familiares maternos e paternos, pelo incentivo e raízes sólidas. Em especial, a tia Esmeralda, que em tantos momentos – desse trabalho, da vida – me ensinou a exercitar a força das ondas, flexíveis, e buscar pelo equilíbrio.

Ao professor Dr. Fernando Sigoli, pela parceria ao longo desta trajetória. Sou grata por sua orientação, paciência e suporte, em particular por sua compreensão e conselhos para me manter firme no caminho da ciência. A sua humanidade e o seu profissionalismo são admiráveis.

Aos meus companheiros do Laboratório de Materiais Funcionais, pelo acolhimento e assistência cotidianos. Em especial, Gesiane, Isabela e Larissa, pelo amparo em todas as adversidades, acadêmicas e pessoais; Amanda, Flávia e Sérgio, por estarem de prontidão em todas os enfrentamentos contra temperaturas; William e Airton, por tanto me ensinarem no cotidiano, pelas ideias e hipóteses; Nagyla, Isis, Ane e Jaciara, pelos conhecimentos compartilhados e apoio. Ao professor Italo, pelos cafés e todas as conversas (de defeitos a The Crown). Obrigada pelas descontrações e por jamais me deixarem só (para além da segurança de laboratório...).

A Lillia, por me acolher, aconselhar e acompanhar em tantas aventuras – de festivais de cerveja às ladeiras de São Paulo. Ao meu gigante time nano, Sarah, Francielle, Ícaro, Lucas e Abner, pelas danças, risos, pelas sementes e pelos bolos de aniversário: vocês são ouro! Aos meus amigos Douglas, Íris, Mary, Victória, Antonio e Fabiana, obrigada pelas risadas, pelas praias e pelos choros compartilhados. A Michelle e Ingrid, por serem minha fortaleza e segurança, por atravessarem tantos momentos ao meu lado. A Cintya, pelo incentivo constante e amizade sincera. Obrigada por acreditarem em mim. Vocês são fundamentais no mosaico da minha história. Admiro imensamente a cada um!

A todos que contribuíram ao longo desses anos, direta e indiretamente, para a minha formação profissional e pessoal. A minha memória é humana, frágil e limitada, mas no meu coração tudo reverbera.

Ao corpo docente e administrativo do Instituto de Química da Unicamp, pela bagagem teórica sólida e pela infraestrutura de ponta. Ao corpo técnico, em particular Milene, Deborah, Sônia, Marcelo, Douglas e Claudia, obrigada pelos treinamentos, auxílios e explicações.

Às agências de fomento, pelo financiamento das pesquisas em nosso laboratório. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida ao longo deste mestrado (Processo 136341/2019-5).



Perpetuum Mobile – Signs of Life (1987)

Penguin Cafe Orchestra

Resumo

O presente trabalho reporta a síntese de nanopartículas (NPs) NaYF_4 , dopadas com Gd(III) e Eu(III) , nas quais foi observada uma banda de emissão larga não associada aos Ln(III) . Como estratégia para a investigação espectroscópica de sua natureza, foram propostas as seguintes etapas: i) remoção total do ligante oleato da superfície das NPs, por meio de lavagem com HCl , para evitar emissões interferentes; ii) síntese de NPs nas fases cristalinas cúbica e hexagonal, para avaliar a influência da estrutura; iii) variação da proporção molar de oleilamina, a fim de verificar a possível redução parcial de $\text{Eu(III)} \rightarrow \text{Eu(II)}$; iv) estudo dos tempos de vida, para distinção entre emissão de defeitos estruturais (ns) ou Eu(II) (μs). Os sistemas foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia vibracional Raman, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de luminescência. Os difratogramas indicam que a maioria das NPs foi obtida com a fase cristalina desejada e evidenciam a presença dos dopantes na matriz. As imagens de microscopia eletrônica mostram sistemas com formas facetada e esferoidal, com tamanhos médios entre 9 – 14 nm. Por espectroscopia no infravermelho foi demonstrado que o ligante oleato é eficientemente removido da superfície das NPs. Os espectros de emissão mostram as transições intraconfiguracionais $4f-4f$ características do Eu(III) e uma banda larga na região de 400 – 600 nm, centrada em 438 nm. Em comparação com as emissões do Eu(III) , a banda de emissão larga é mais evidente para as NPs cúbicas e possui menor intensidade relativa nas NPs hexagonais, igualando-se à linha de base. Estudos de emissão e excitação para esta banda em baixas temperaturas (22 K) não apresentam linhas zero-fônon características de Eu(II) , e o perfil com várias componentes sugere uma emissão provenientes de defeitos estruturais. Para esta banda foram determinados tempos de vida com valores entre 2 – 9 ns, com curvas de decaimento de emissão ajustadas com funções de decaimento tri-exponenciais, o que corrobora a hipótese de defeitos. Por fim, foi avaliado o potencial destes sistemas como sondas ópticas de temperatura, utilizando-se como parâmetros termométricos: i) razão entre emissões, obtendo-se sensibilidade térmica relativa (S_R) máxima de $1,2 \text{ \%K}^{-1}$ (243 K) para a amostra cúbica e $0,4 \text{ \%K}^{-1}$ (273 – 348 K) para a amostra hexagonal; ii) tempos de vida e a razão entre eles, obtendo-se S_R máxima de 5 \%K^{-1} (243 K) na primeira abordagem e $3,9 \text{ \%K}^{-1}$ (273 K) na segunda, para a amostra hexagonal.

Abstract

The present work reports the synthesis of NaYF₄ nanoparticles (NPs), doped with Gd(III) and Eu(III), in which a broadband emission was observed and that could not be assigned to either Ln(III) luminescence profiles. As strategy for a spectroscopic study, the following steps were proposed: i) complete removal of oleate ligand from NPs surface, to avoid interfering emissions; ii) synthesis of NPs with different crystalline phases, since NaYF₄ can be prepared in both cubic and hexagonal ones, to evaluate their influence; iii) changes on oleylamine molar ratio, to verify a possible Eu(III)→Eu(II) partial reduction; iv) lifetime studies, aiming to distinguish between structural defects (ns) or Eu(II) (μs) emission. The systems were characterized by X ray diffraction, infrared vibrational spectroscopy, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy and luminescence spectroscopy. Diffractograms show that most of NPs were obtained with the desired crystalline phase and present evidence of matrix doping. Electron microscopy images show systems with spheroidal shape and mean sizes between 9 – 14 nm. Emission spectra present Eu(III) intraconfigurational 4*f*-4*f* transitions and a broadband ranging from 400 to 600 nm, centered at 438 nm. Compared to Eu(III) emissions, this broadband is more evident for cubic NPs and has a lower intensity for hexagonal ones. Emission and excitation studies of this broadband at low temperatures (22 K) do not show Eu(II) characteristic zero-phonon lines, and the emission profile with several components suggests that it arises from structural defects. Emission decay studies present lifetimes values between 2 – 9 ns, with emission decay curves adjusted by tri-exponential functions, which corroborates the defects hypothesis. Finally, these systems were evaluated as potential optical temperature probes, employing as thermometric parameters: i) luminescence intensity ratio between two emissions, achieving a maximum thermal relative sensitivity (S_R) of 1.2 %K⁻¹ (243 K) for the cubic sample and 0.4 %K⁻¹ (273 – 348 K) for the hexagonal one; ii) lifetimes and lifetimes ratio, achieving a maximum S_R of 5 %K⁻¹ (243 K) in the first approach and 3.9 %K⁻¹ (273 K) in the second one, for the hexagonal sample.

Lista de Figuras

Figura 1 - Distribuição de onda radial para as funções hidrogenóides dos elétrons nos orbitais 4f, 5s e 5p para o Pr(III). Reproduzido de Bettencourt-Dias (2014) (6).	20
Figura 2 - Esquema ilustrativo da magnitude do desdobramento dos níveis energéticos nos íons Ln(III) a partir da interação eletrostática, acoplamento spin-órbita e campo cristalino. Adaptado de Jiang e colaboradores (2014) (7).	22
Figura 3 - Níveis de energia das configurações $4f^n$ para os íons Ln(III), dopados em matriz de LaF ₃ . Reproduzido de Blasse (1994) (1).	23
Figura 4 - Ilustração esquemática da cela unitária das fases cristalinas a) cúbica e b) hexagonal de NaREF ₄ , e distorção a partir da dopagem. Reproduzido de Tu e colaboradores (2013) (32).	27
Figura 5 - Micrografias do crescimento epitaxial de nanopartículas NaTRF ₄ , preparadas com modulação da razão entre ácido oleico (OA) e oleato (OA ⁻). Adaptado de Liu e colaboradores (2015) (26).	30
Figura 6 - Espectros de excitação e emissão de NPs β -NaTRF ₄ com estrutura caroço@casca. Adaptado de Diogenis e colaboradores (2021) (39).	32
Figura 7 - Espectros de emissão (λ_{exc} 394 nm) e tempo de vida do estado emissor ⁵ D ₀ do Eu(III) em NPs β -NaGdF ₄ :Eu, antes (preto) e após remoção do ligante (vermelho). Adaptado de Li e colaboradores (2021) (40).	33
Figura 8 - a) Espectros de emissão (λ_{exc} 254 nm) e b) fotos digitais de NPs Sc ₂ O ₃ dopadas com Eu(III)/Eu(II), preparadas em diferentes temperaturas. Adaptado de Pan e colaboradores (2018) (50).	34
Figura 9 - Ilustração esquemática dos defeitos de a) Frenkel e b) Schottky. Adaptado de LQES Index (54).	36
Figura 10 - Ilustração esquemática dos defeitos em soluções sólidas com dopantes a) substitucionais e b) intersticiais, considerando um sólido iônico tipo MO com solutos (NY) de mesmo estado de oxidação. Adaptado de LQES Index (54).	37
Figura 11 - Representação esquemática dos possíveis efeitos da temperatura nos parâmetros luminescentes de um centro emissor de acordo com a temperatura. Adaptado de Brites e colaboradores (59).	40
Figura 12 - Esquema das etapas e condições para a síntese de α -NaTRF ₄ e β -NaTRF ₄	45

Figura 13 - Difratoformas de raios X de pó das nanopartículas com mesma composição nominal e diferentes fases cristalinas, comparados com os padrões α e β da matriz NaYF_4 disponíveis na literatura.	50
Figura 14 - Difratoformas de raios X de pó das nanopartículas com mesma composição nominal e fase $\beta\text{-NaTRF}_4$, com diferentes proporções molares de solventes orgânicos (OM/OA/ODE), comparados com os padrões α e β da matriz NaYF_4 disponíveis na literatura.	51
Figura 15 - Difratoformas de raios X de pó das nanopartículas $\alpha\text{-NaYF}_4$, com dopagem de íons Ln(III) e sem, comparados com os padrões α e β da matriz NaYF_4 disponíveis na literatura.	51
Figura 16 - Difratoformas de raios X de pó das nanopartículas com mesma composição nominal e diferentes fases cristalinas, antes e após o procedimento de lavagem com HCl, comparados com os padrões α e β da matriz NaYF_4 disponíveis na literatura.	54
Figura 17 - a) Imagem de campo claro de microscopia eletrônica de transmissão e b) histograma de distribuição de tamanho de nanopartículas $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$	55
Figura 18 - a) Imagem de campo claro de microscopia eletrônica de transmissão e b) histograma de distribuição de tamanho de nanopartículas $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM.	55
Figura 19 - a) Imagem de campo claro de microscopia eletrônica de transmissão e b) histograma de distribuição de tamanho para o sistema de nanopartículas $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM após lavagem com HCl (pH = 1,5).	57
Figura 20 - Espectros de FT-IR ATR das nanopartículas $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ antes e após procedimento de lavagem com HCl (pH = 3,0), dos solventes empregados na síntese e oleato de sódio comercial, para fins de comparação.	58
Figura 21 - Espectros de FT-IR ATR das nanopartículas $\alpha\text{-NaYF}_4$, sem dopagem de Ln(III), antes e após procedimento de lavagem com HCl (pH = 3,0) e oleato de sódio comercial, para fins de comparação.	59
Figura 22 - Espectros de FT-IR ATR das nanopartículas $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ após procedimento de lavagem com HCl (pH = 1,5) e oleato de sódio comercial, para fins de comparação.	59
Figura 23 - Espectro Raman da NP $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$, após lavagem com HCl, sob excitação de laser 532 nm.	61

Figura 24 - Espectro Raman da NP $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM, após lavagem com HCl, sob excitação de laser 532 nm.	62
Figura 25 - Espectros de excitação (cinza) e emissão (vermelho e preto), em temperatura ambiente (295 K), das nanopartículas (a) $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 10 OM, (b) $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM, (c) $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 20 OM e (d) $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 100 OM.	63
Figura 26 - Espectros de emissão, em temperatura ambiente (295 K), das nanopartículas com fase cristalina hexagonal, com detalhe na região de 576 – 586 nm com as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$, com excitação em a) 272 nm e b) 394 nm.	64
Figura 27 - Espectros de excitação e emissão, em temperatura ambiente (295 K), das nanopartículas $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$, com análise focada a) nas transições intraconfiguracionais 4f-4f e b) banda larga (atribuída a defeitos, com base nas elucidacões do estudo).	64
Figura 28 - Espectros de excitação (preto) e emissão (verde), em temperatura de 22K, da amostra $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$	68
Figura 29 - Espectros de excitação (preto) e emissão (verde), em temperatura ambiente (295 K), das nanopartículas a) $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ e b) $\alpha\text{-NaYF}_4$	69
Figura 30 - Curvas de decaimento de emissão do estado $^5\text{D}_0$, à temperatura ambiente (295 K), nos sistemas de nanopartículas a) $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 10 OM, b) $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM, c) $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 20 OM e d) $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 100 OM.	71
Figura 31 - Comparação entre as curvas de decaimento de emissão do estado emissor $^5\text{D}_0$ para as amostras $\beta\text{-NaTRF}_4$, preparadas em diferentes proporções molares de solventes coordenantes, excitadas em a) 272 nm e b) 394 nm.	72
Figura 32 - Comparação entre os espectros de emissão das amostras $\beta\text{-NaTRF}_4$, preparadas em diferentes proporções molares de solventes coordenantes, excitadas em a) 272 nm e b) 394 nm.	72
Figura 33 - Diagrama esquemático para os níveis do Eu(III). A população do estado $^5\text{D}_2$ pode decair radiativamente (RAD) para os níveis $^7\text{F}_J$ (1), ou não-radiativamente (NRAD) para os níveis $^5\text{D}_1$ (2) e $^5\text{D}_0$ (4), a partir dos quais ocorre a emissão (3 e 5).	73
Figura 34 – Curvas linearizadas de decaimento de emissão a) do estado emissor $^5\text{D}_0$ e b) da banda de defeitos, centrada em 438 nm, da amostra $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$, em temperatura ambiente (295 K).	74

Figura 35 - Espectros de emissão em função da temperatura do sistema α - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$, com excitação em 272 nm.....	76
Figura 36 - Espectros de emissão em função da temperatura do sistema β - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM, com excitação em 272 nm.	77
Figura 37 – Comportamento do parâmetro termométrico baseado na razão de intensidades entre as emissões atribuídas a defeitos e à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, para a amostra α - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$, e sensibilidade térmica relativa.....	77
Figura 38 – Parâmetros termométricos baseado na razão de intensidades das bandas atribuídas aos pares a) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 / {}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e b) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 / {}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ para a amostra β - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM, e suas respectivas sensibilidades relativas.....	78
Figura 39 - Espectros de emissão em função da temperatura do sistema β - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM, com excitação em 272 nm.	79
Figura 40 - Parâmetros termométricos baseado na razão de intensidades das bandas atribuídas aos pares a) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 / {}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e b) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 / {}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e sensibilidade térmica relativa das NPs β - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM.....	80
Figura 41 - Curvas de decaimento de emissão do estado ${}^5\text{D}_0$ (monitorando-se ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ em 591 nm) do sistema de nanopartículas β - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM, em temperaturas inferiores a 275 K.	81
Figura 42 - Curvas de decaimento de emissão do estado ${}^5\text{D}_1$ (monitorando ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ em 583 nm) do sistema de nanopartículas β - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM, em temperaturas inferiores a 275 K.....	82
Figura 43 - Parâmetros termométricos baseados nos tempos de vida dos estados emissores a) ${}^5\text{D}_1$ (monitorando-se ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ em 583 nm) e b) ${}^5\text{D}_0$ (monitorando-se ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{D}_1$ em 591 nm), e suas respectivas sensibilidades relativas para a amostra β - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM.	82
Figura 44 - Parâmetro termométrico baseado na razão entre os tempos de vida dos estados emissores ${}^5\text{D}_1$ (monitorando-se ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ em 583 nm) e ${}^5\text{D}_0$ (monitorando-se ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{D}_1$ em 591 nm), e sensibilidade térmica relativa para a amostra β - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM.	83

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Nomes e símbolos dos elementos terras raras, configurações eletrônicas, principais estados de oxidação e seus respectivos raios iônicos, considerando número de coordenação 8. *CN = 7 [5]	19
Tabela 2 - Composição nominal, fases cristalinas e quantidade de matéria dos solventes orgânicos utilizados na primeira etapa da síntese dos sistemas de NPs NaTRF ₄ , onde OM = oleilamina, OA = ácido oleico e ODE = 1-octadeceno.....	43
Tabela 3 - Raios iônicos dos TR(III), considerando números de coordenação 8 e 9 [5].	52
Tabela 4 - Tamanho de cristalito calculado para as amostras a partir dos planos cristalográficos (h k l) (1 1 1) e (2 2 0) para as nanopartículas cúbicas e (1 0 0) e (2 0 1) para as nanopartículas hexagonais.	53
Tabela 5 - Razão relativa entre as intensidades das transições ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ e ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (R ₂₁).	67
Tabela 6 - Tamanho de cristalito médio calculado a partir do XRD, tamanho médio obtido por TEM e tempos de vida do estado 5D ₀ para as amostras β-NaTRF ₄ , preparadas em diferentes proporções molares dos solventes coordenantes.	73
Tabela 7 - Performance de alguns termômetros ópticos de NPs dopadas com Eu(III). S _{Rmax} = sensibilidade térmica relativa máxima. T _{max} = temperatura reportada para a S _{Rmax} . τ = tempo de vida. SBR = razão com única banda (single-band ratio). TBR = razão com duas bandas (two-band ratio).	84

Lista de Abreviaturas e Siglas

A_{rad}	Taxas de decaimentos radiativos
A_{nrad}	Taxas de decaimentos não-radiativos
CN	Número de coordenação
D_{DE}	Dipolo elétrico forçado
D_{DM}	Dipolo magnético
FT-IR-ATR	Espectroscopia vibracional infravermelho com reflectância total atenuada
LMF	Laboratório de Materiais Funcionais
Ln	Lantanídeos
NIR	Infravermelho próximo
NPs	Nanopartícula
OA	Ácido oleico
OA⁻	Oleato
OOA	Octadeciloleamida
ODE	Octadeceno
OM	Oleilamina
PL	Espectroscopia de luminescência
Q	Parâmetro termométrico
S	Entropia
S_A	Sensibilidade térmica absoluta
S_R	Sensibilidade térmica relativa
T	Temperatura
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TR	Terras raras
U	Energia interna
UV	Ultravioleta
VIS	Visível
XRD	Difratometria de raios X
α	Fase cristalina cúbica
β	Fase cristalina hexagonal
τ	Tempo de vida

Sumário

1	Capítulo I – Introdução Geral	18
1.1	Fundamentos da luminescência e íons lantanídeos	18
1.2	Nanopartículas de tetrafluoretos de terras raras e sódio	26
1.3	Bandas de emissão largas em matrizes NaTRF ₄	31
1.3.1	Emissão de ligante orgânico	31
1.3.2	Emissão de Eu(II)	33
1.3.3	Emissão de defeitos estruturais	35
1.4	Sensores de temperatura	38
1.5	Termômetros luminescentes	39
2	Capítulo II – Objetivos	42
2.1	Objetivo geral	42
2.2	Etapas para se atingir o objetivo	42
3	Capítulo III – Seção Experimental	43
3.1	Síntese dos precursores TR(tfa) ₃ e Na(tfa)	44
3.2	Síntese das nanopartículas NaTRF ₄	44
3.2.1	Síntese das nanopartículas α-NaTRF ₄	44
3.2.2	Síntese das nanopartículas β-NaTRF ₄	45
3.2.3	Lavagem das nanopartículas α-NaTRF ₄ e β-NaTRF ₄ com HCl	46
3.3	Caracterização das nanopartículas	46
3.3.1	Difratometria de raios X (XRD)	46
3.3.2	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	47
3.3.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por reflectância total atenuada (FT-IR ATR)	47
3.3.4	Espectroscopia vibracional Raman	47
3.3.5	Espectroscopia de luminescência (PL)	47

4	Capítulo IV – Resultados e discussão.....	50
4.1	Difratometria de raios X (XRD).....	50
4.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	55
4.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por reflectância total atenuada (FT-IR ATR)	57
4.4	Espectroscopia vibracional Raman	61
4.5	Espectroscopia de luminescência (PL).....	63
4.5.1	Espectros de excitação e emissão em temperatura ambiente (295 K)..	63
4.5.2	Tempos de vidas em temperatura ambiente (295 K)	70
4.5.3	Avaliação dos sistemas como sondas ópticas de temperatura	75
5	Capítulo V – Conclusões.....	85
6	Capítulo VI – Perspectivas Futuras	88
7	Referências bibliográficas	89

1 Capítulo I – Introdução Geral

1.1 Fundamentos da luminescência e íons lantanídeos

Materiais luminescentes convertem algum tipo de energia em emissão de radiação a partir do fenômeno de excitação, e, de modo geral, os fenômenos luminescentes são classificados de acordo com a natureza da energia responsável pela população dos estados excitados. Por exemplo, excitações provenientes de energia elétrica, energia mecânica derivada de atrito, ou energia liberada em reações químicas em sistemas biológicos, são respectivamente classificadas em eletroluminescência, triboluminescência e bioluminescência. Quando a excitação é proveniente de radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho, classificamos estes materiais como fotoluminescentes, a exemplo de moléculas orgânicas, complexos metálicos e sólidos inorgânicos (1,2).

Sólidos inorgânicos fotoluminescentes normalmente são constituídos por uma matriz hospedeira (rede cristalina) e elementos dopantes (impurezas). As impurezas geralmente consistem em um íon ativador, a partir do qual ocorre a emissão de radiação (centro emissor), e, nos casos em que a absorção do íon ativador é pouco eficiente, um íon sensibilizador, adicionado para melhorar a luminescência através da transferência de energia para o ativador. O processo luminescente compreende na população de um ou mais estados excitados do íon ativador (de maneira direta ou via sensibilizador), seguida pela sua despopulação espontânea e, conseqüentemente, retorno da espécie ao estado fundamental através de decaimentos radiativos (emissão de radiação) e não-radiativos (vibração da matriz) (1,2).

As terras raras (TR), conjunto de elementos composto pela série dos lantanídeos (Ln), a qual se estende do lantânio ($Z = 57$) ao lutécio ($Z = 71$), e ainda escândio ($Z = 21$) e ítrio ($Z = 39$) por suas similaridades físico-químicas, são usualmente empregadas na composição de sólidos inorgânicos luminescentes. Dentre suas principais características, as terras raras apresentam semelhanças quanto a solubilidade de seus compostos, formação de complexos, raios iônicos aproximados e estado de oxidação predominante trivalente, embora alguns elementos divalentes, como Eu(II) e Yb(II), e tetravalentes, a exemplo de Ce(IV) e Tb(IV), também sejam bem conhecidos, especialmente em materiais óxidos e fluoretos. Na Tabela 1,

estão expressas as configurações eletrônicas nos estados de oxidação mais relevantes para as terras raras, bem como seus raios iônicos para número de coordenação 8 (3,4).

Tabela 1 – Nomes e símbolos dos elementos terras raras, configurações eletrônicas, estados de oxidação e seus respectivos raios iônicos, considerando número de coordenação (CN) 8. *CN = 7 (5)

Terra rara	Z	TR(II)		TR(III)		TR(IV)	
		Config. eletrônica	Raio (pm)	Config. eletrônica	Raio (pm)	Config. eletrônica	Raio (pm)
Escândio	Sc	21		[Ar] 3d ⁰	87		
Ítrio	Y	39		[Kr] 4d ⁰	102		
Lantânio	Ln	57		[Xe] 4f ⁰	116		
Cério	Ce	58		[Xe] 4f ¹	114	[Xe] 4f ⁰	97
Praseodímio	Pr	59		[Xe] 4f ²	113	[Xe] 4f ¹	96
Neodímio	Nd	60		[Xe] 4f ³	111		
Promécio	Pm	61		[Xe] 4f ⁴	109		
Samário	Sm	62	[Xe] 4f ⁶	127	[Xe] 4f ⁵	108	
Európio	Eu	63	[Xe] 4f ⁷	125	[Xe] 4f ⁶	107	
Gadolínio	Gd	64		[Xe] 4f ⁷	105		
Térbio	Tb	65		[Xe] 4f ⁸	104	[Xe] 4f ⁷	88
Disprósio	Dy	66		[Xe] 4f ⁹	103		
Hólmio	Ho	67		[Xe] 4f ¹⁰	102		
Érbio	Er	68		[Xe] 4f ¹¹	100		
Túlio	Tm	69	[Xe] 4f ¹³	109*	[Xe] 4f ¹²	99	
Ítérbio	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴	114	[Xe] 4f ¹³	99	
Lutécio	Lu	71		[Xe] 4f ¹⁴	98		

Apesar da nomenclatura, inicialmente atribuída por serem encontrados majoritariamente na forma de óxidos metálicos e apresentarem uma difícil separação e purificação, esses elementos estão presentes na crosta terrestre em quantidades consideravelmente altas. As terras raras mais abundantes, como Ce e La, são encontradas em quantidades tão significativas quanto Co e Pb, enquanto as mais escassas, como Tm e Lu, são ainda assim mais recorrentes do que Ag e Pt (3,4).

No estado de oxidação zero, as distribuições eletrônicas para os elementos da série do lantânio apresentam configuração $[\text{Xe}] 4f^n 5d^x 6s^2$, onde n varia de 0 a 14 conforme o avanço no período, $x = 1$ para La, Ce, Gd e Lu e $x = 0$ para os demais. Assim, o estado de oxidação trivalente é caracterizado pela configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n$, decorrente da remoção dos elétrons $6s$ e $5d$ no caso de La, Ce, Gd e Lu, e, nos demais lantanídeos, do par de elétrons $6s$ e um elétron $4f$. Consideradas as funções radiais hidrogenóides (Figura 1), elétrons em orbitais $4f$ são mais internos do que elétrons em orbitais $5s$ e $5p$. A remoção preferencial de um elétron $4f$ ocorre pela menor penetrabilidade desses orbitais em comparação aos orbitais $5s$ e $5p$ e pela maior influência de efeitos relativísticos na contração destes últimos. Além disso, devido ao caráter mais difuso dos orbitais $4f$ e sua baixa capacidade de blindagem da carga nuclear, durante o preenchimento gradual dos elétrons com o avanço no período a carga nuclear efetiva atua de maneira mais intensa sobre os orbitais mais externos $5s$ e $5p$, levando a uma diminuição nos raios da série. Este efeito é conhecido como contração lantanídea, e além de explicar a proximidade relativa entre os raios dos lantanídeos, explica semelhanças entre os elementos posteriores e anteriores à série, como nos pares Hf/Zr e Ta/Nb (3,4,6).

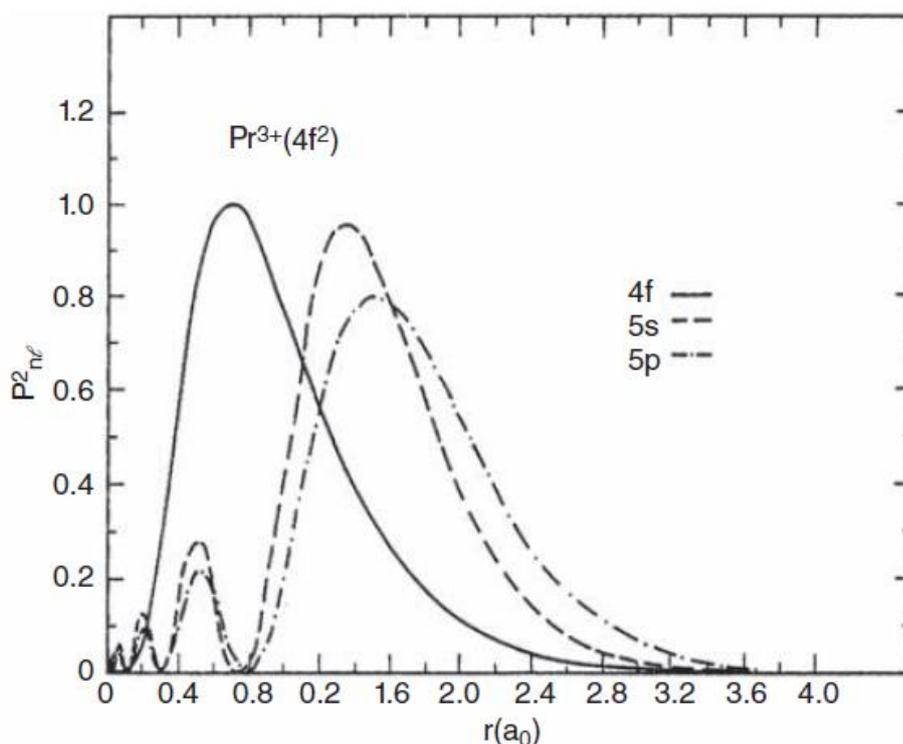


Figura 1 - Distribuição de onda radial para as funções hidrogenóides dos elétrons nos orbitais $4f$, $5s$ e $5p$ para o Pr(III). Reproduzido de Bettencourt-Dias (2014) (6).

A perda de degenerescência da configuração eletrônica $4f^n$ ocorre principalmente devido a:

- i) Repulsão eletrônica, resultante da interação eletrostática entre os elétrons na subcamada $4f$;
- ii) Acoplamento spin-órbita, gerado pela interação entre o momento magnético de spin dos elétrons $4f$ e o campo magnético gerado pelos seus movimentos ao redor do núcleo; e
- iii) Efeito do campo cristalino, devido a interação entre os elétrons dos orbitais $4f$ e os elétrons dos ligantes.

Ao analisarmos estes fatores, os níveis energéticos passam a ser considerados através dos chamados termos espectroscópicos (Eq. 1), onde S ($S = |\sum m_s|$) é o número quântico de momento angular de spin total, L ($L = |\sum m_l|$) é número quântico de momento angular orbital total e J ($J = L+S, \dots, |L-S|$) é o número quântico de momento angular total.

$${}^{2S+1}L_J \quad \text{Eq. 1}$$

O campo cristalino ainda atua sobre os níveis ${}^{2S+1}L_J$, desdobrando-os em subníveis M_J , também conhecidos como subníveis Stark, com multiplicidade máxima de $2J+1$ componentes ($J+1/2$ no caso de íons de Kramers), dependendo ainda da simetria local do centro luminescente (6).

No geral, a interação eletrostática dos elétrons nos orbitais $4f$ resulta em desdobramentos de energia com ordem de 10^4 cm^{-1} . Considerado o alto número atômico, o acoplamento spin-órbita para os lantanídeos é notoriamente relevante, levando a desdobramentos com ordem de 10^3 cm^{-1} . Por outro lado, uma vez que os elétrons nos orbitais $4f$ estão protegidos pelos orbitais $5s$ e $5p$, o hamiltoniano do campo cristalino é bastante reduzido, com valores na ordem de 10^2 cm^{-1} (Figura 2). Esta interferência é, no entanto, importante uma vez que a energia dos níveis M_J não se altera significativamente, diferentemente do que ocorre para elementos do bloco d (6).

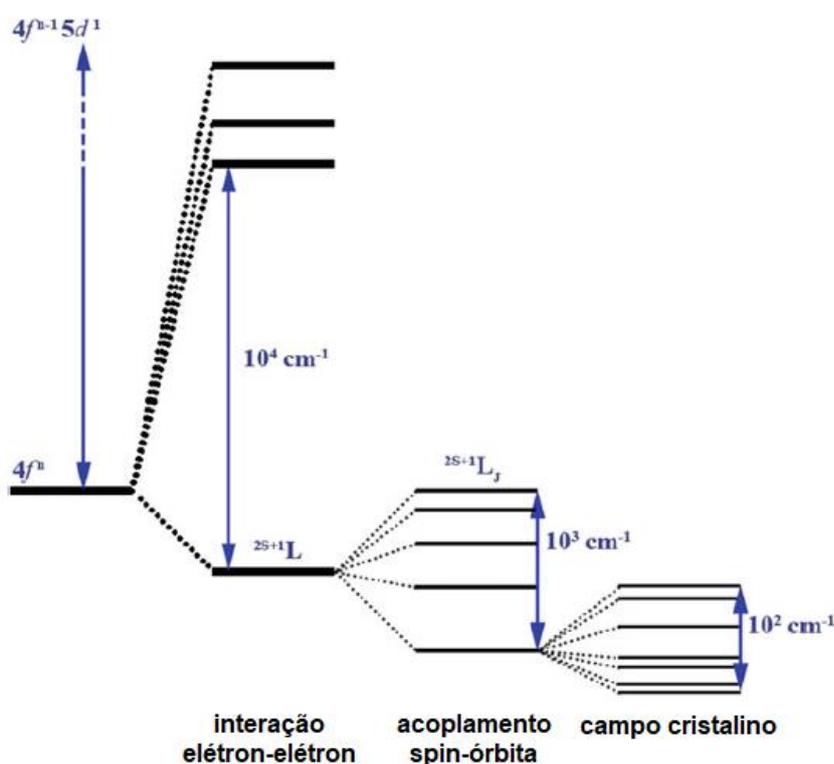


Figura 2 - Esquema ilustrativo da magnitude do desdobramento dos níveis energéticos nos íons Ln(III) a partir da interação eletrostática, acoplamento spin-órbita e campo cristalino. Adaptado de Jiang e colaboradores (2014) (7).

Os elétrons dos orbitais $4f$ são protegidos do ambiente pelos elétrons dos orbitais $5s$ e $5p$, portanto, participam de ligações com maior grau iônico e são pouco afetados pelos ligantes ou matriz. Desse modo, a maioria das transições intraconfiguracionais $4f-4f$ dos íons Ln(III) apresenta níveis eletrônicos discretos, os quais podem ser interpretados como impressões digitais características, com bandas de emissão e excitação estreitas e de energias bem definidas, ao longo de uma ampla faixa do espectro eletromagnético. O diagrama dos níveis de energia para os íons Ln(III), dopados em matriz de LaF_3 , foi inicialmente proposto por Dieke, em 1968, e posteriormente atualizado por Carnall, em 1989 (Figura 3). Como a influência do campo cristalino é largamente superada pelo acoplamento spin-órbita, a atribuição de bandas em compostos contendo íons lantanídeos é realizada utilizando-se os termos espectroscópicos dos íons livres (1,6,8).

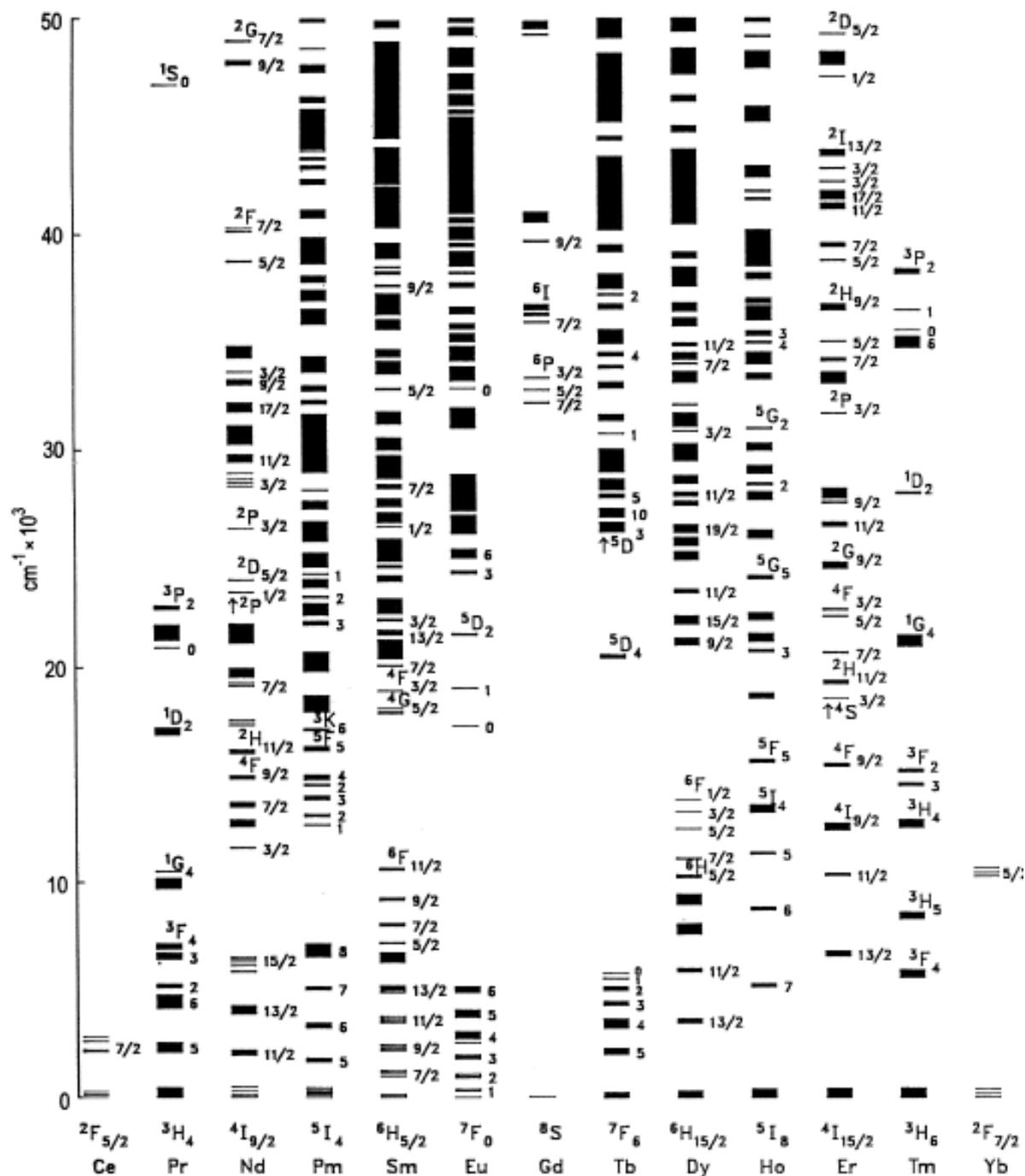


Figura 3 - Níveis de energia das configurações $4f^n$ para os íons Ln(III), dopados em matriz de LaF₃. Reproduzido de Blasse (1994) (1).

Considerando-se o íon livre, as transições intraconfiguracionais $4f-4f$ são proibidas pelas regras de seleção de spin ($\Delta S = 0$) e regras de seleção de Laporte pelo mecanismo de dipolo elétrico ($\Delta L \pm 1$), sendo permitidas apenas pelo mecanismo de dipolo magnético (DM) ($\Delta L = 0$). Apesar disso, estas transições se manifestam

devido à mistura de funções de estados oriundos de configurações de paridades opostas ($4f^n$ e $4f^{n-1}5d$), quando o íon se encontra em uma microssimetria sem centro de inversão. Assim, há uma relaxação das regras de seleção e o mecanismo de dipolo elétrico, inicialmente proibido, passa a ser chamado de dipolo elétrico forçado (DE). Outros fenômenos também podem ser responsáveis pela permissão de transições inicialmente proibidas, como o mecanismo de mistura de J, através do qual transições com estado final e inicial com $J = J' = 0$, a exemplo da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para o íon Eu(III), se manifestam pela mistura das funções de ondas nos subníveis com $J \neq 0$ (1,9).

As intensidades das bandas atribuídas às transições intraconfiguracionais $4f-4f$ podem ser calculadas a partir do modelo parametrizado de Judd-Ofelt, proposto por Judd (10) e Ofelt (11) de maneira independente em 1962. A probabilidade de uma transição ocorrer entre dois estados (Ψ , Ψ') é expressa pela Eq. 2, calculada a partir da força do operador de dipolo elétrico forçado (D_{DE}) (Eq. 3) e dipolo magnético (D_{DM}) (Eq. 4), onde e é a carga do elétron, ω é a frequência angular da transição, \hbar é a constante de Planck reduzida, c é a velocidade da luz e $|\langle \Psi || U^\lambda || \Psi' \rangle|^2$ são elementos de matriz reduzida determinados por Carnall (12).

$$A_{JJ'} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} [\chi D_{DE} + n^3 D_{DM}] \quad \text{Eq. 2}$$

$$D_{DE} = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \Psi || U^{(\lambda)} || \Psi' \rangle|^2 \quad \text{Eq. 3}$$

$$D_{DM} = \frac{\hbar^2}{4m_e^2 c^2} |\langle \Psi || L + 2S || \Psi' \rangle|^2 \frac{1}{2J+1} \quad \text{Eq. 4}$$

Os parâmetros Ω_λ ($\lambda=2, 4, 6$) são conhecidos como parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, sendo normalmente calculados a partir de espectros de emissão ou absorção experimentais. Durante muitos anos, o parâmetro Ω_2 foi utilizado como medida para o grau covalência entre o centro metálico e os ligantes, entretanto estudos mais recentes mostram que esta correlação não é completamente adequada, uma vez que pequenas mudanças angulares, por exemplo, têm grande influência no

seu valor. Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 , por outro lado, são menos vulneráveis às variações angulares e mais sensíveis à distância entre metal e ligantes, portanto, grau de covalência (13).

Dentro deste contexto, as propriedades espectroscópicas singulares dos lantanídeos são bastante exploradas na concepção e desenvolvimento de novos dispositivos luminescentes com aplicações em diversas áreas da tecnologia, como marcadores ópticos (14), mecanismos de segurança (15), LEDs (light-emitting diodes) (16) e sensores ópticos e magnéticos, incluindo sensores de temperatura (17).

O íon európio destaca-se como um dos lantanídeos mais estudados, tanto no campo teórico quanto no campo experimental. No estado de oxidação trivalente ($4f^6$), o Eu(III) é caracterizado por uma forte luminescência na região do vermelho, com longos tempos de vida (na ordem de μs e ms) e é amplamente utilizado como sonda espectroscópica devido a algumas características únicas. O nível emissor 5D_0 , por não ser degenerado, não se desdobra em qualquer microsimetria e o número máximo de componentes em uma transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) é dado pela regra $(2J+1)$. As principais transições a partir deste nível possuem um baixo valor de J ($J = 0, 1, 2$) e encontram-se em regiões bem definidas e separadas energeticamente. Assim, a partir do número de componentes das bandas atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ e suas intensidades relativas, podem ser extraídas informações acerca da simetria pontual do íon. Além disto, o Eu(III) apresenta um fraco acoplamento vibrônico, de modo que suas bandas possuem perfis estreitos mesmo em temperatura ambiente, quando em ambientes cristalinos. A avaliação do ambiente químico também é comumente realizada a partir da obtenção dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, devido a presença da banda atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, de caráter puramente dipolo magnético, pois sua intensidade integrada é largamente independente do meio, podendo ser utilizada como referência para os cálculos (9).

Por outro lado, no estado de oxidação divalente ($4f^7$), o európio pode apresentar luminescência em uma ampla faixa do espectro eletromagnético, desde a região do ultravioleta ao amarelo, sendo fortemente suscetível à matriz na qual se encontra inserido. Por serem provenientes de transições eletrônicas $4f-5d$, permitidas por Laporte, as emissões do Eu(II) são caracterizadas por bandas largas e com curtos tempos de vida, na ordem de μs . Se a perturbação do campo cristalino for fraca e a

covalência baixa, a componente menos energética associada à configuração $4f^65d$ pode se deslocar para uma energia suficientemente alta de modo que o nível ${}^6P_{7/2}$ da configuração $4f^7$ encontre-se numa energia inferior. Assim, em baixas temperaturas (< 35 K), materiais contendo Eu(II) costumam apresentar emissões com bandas estreitas atribuídas à transição ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ (1). Além disso, devido ao relativamente baixo potencial de redução Eu(III)/Eu(II) (0,35 V) e sua boa estabilidade, o Eu(II) é o íon lantanídeo divalente mais estudado nas últimas décadas (18).

Por sua vez, o íon Gd(III) possui camada $4f$ semipreenchida ($4f^7$), o que dá origem a um estado fundamental (${}^8S_{7/2}$) bastante estável. É um dos lantanídeos mais explorados, sendo comumente utilizado na composição de matrizes inorgânicas hospedeiras por não causar supressão ou interferência indesejada na luminescência dos íons dopantes. O Gd(III) destaca-se por sua alta transparência na região do visível devido à grande separação energética (> 32000 cm^{-1}) entre estado fundamental (${}^8S_{7/2}$) e primeiro estado excitado (${}^6P_{7/2}$). Muitas vezes, é estrategicamente adicionado a sólidos contendo íons Ln(III) com o papel de íon sensibilizador, devido a posição energética relativa adequada com os estados excitados de outros Ln(III), transferindo a energia para o íon ativador de maneira eficiente (1).

1.2 Nanopartículas de tetrafluoretos de terras raras e sódio

Nanopartículas (NPs) luminescentes geralmente são formadas por matrizes inorgânicas hospedeiras contendo íons emissores. Uma matriz adequada apresenta baixa energia de fônon de rede, de modo a minimizar perdas não-radiativas, e alta transparência na região do UV-VIS-NIR, a fim de não suprimir emissões de interesse ou apresentar bandas interferentes. Trabalhos na literatura geralmente reportam o emprego de matrizes como óxidos (19), sulfetos (20,21), vanadatos (22), tungstatos (23), oxifluoretos (24) e fluoretos para a confecção de nanopartículas inorgânicas dopadas com terras raras (25,26). Dentre as matrizes de fluoretos, tetrafluoretos de terras raras e sódio (NaTRF_4) destacam-se devido a características como baixo fônon de rede, com valores inferiores a 500 cm^{-1} , alta estabilidade térmica e química, além de apresentarem uma superfície que pode ser facilmente funcionalizada para aplicações específicas, como bioimageamento (14), teranóstica (27), armazenamento de energia (28) e termômetros luminescentes (17,29).

A matriz de NaTRF_4 pode se cristalizar tanto na fase cúbica (α) quanto na fase hexagonal (β) (Figura 4), apresentando grande influência na eficiência das emissões dos lantanídeos, uma vez que as transições $4f-4f$ são afetadas em menor grau pelo campo cristalino e, em maior grau pela simetria pontual do ambiente no qual estão inseridos. Por exemplo, relatos na literatura apontam a fase hexagonal como a ideal para aperfeiçoamento das propriedades ópticas, enquanto a fase cúbica favorece aplicações baseadas nas propriedades magnéticas (17,30,31).

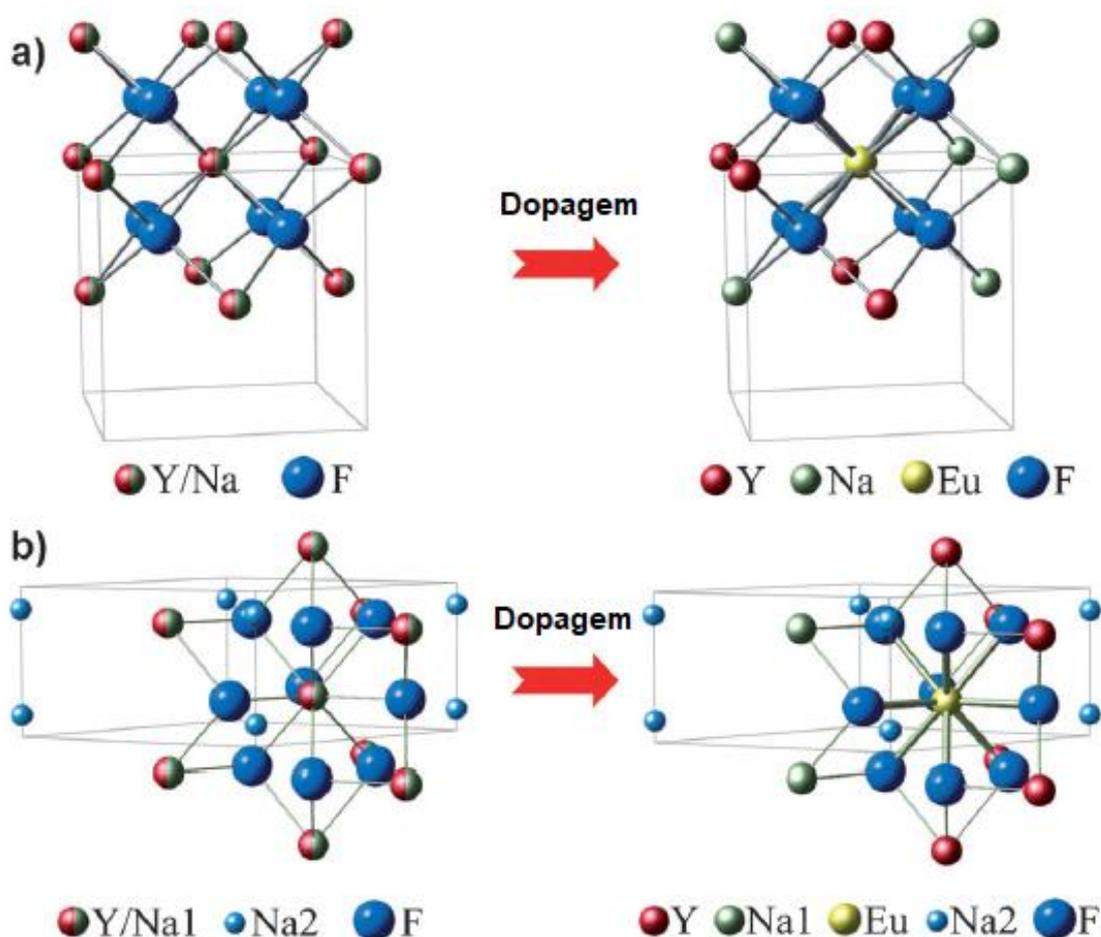


Figura 4 - Ilustração esquemática da cela unitária das fases cristalinas a) cúbica e b) hexagonal de NaREF_4 , e distorção a partir da dopagem. Reproduzido de Tu e colaboradores (2013) (32).

A fase cúbica pertence ao grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, na qual os cátions terras raras encontram-se coordenados a oito íons fluoreto. A cela unitária média é formada por sítios catiônicos (4a) aleatoriamente ocupados por Na e TR(III). Estes sítios possuem simetria pertencente ao grupo pontual O_h , a qual pode ser abaixada a C_s , C_2 ou C_1 de

acordo com a distância entre os íons fluoretos e TR(III), especialmente considerando efeitos de dopagem, sobretudo variações de raio iônico (32,33).

A fase hexagonal durante muito tempo foi reportada como possivelmente pertencente a dois grupos espaciais, $P\bar{6}$ e $P6_3/m$, nos quais os cátions terras raras estão coordenados a nove íons fluoreto. No grupo $P\bar{6}$, a estrutura cristalográfica média é formada por três sítios catiônicos: um (1a) totalmente ocupado pelos TR(III), outro (2h) totalmente ocupado por Na, ambos pertencentes ao grupo pontual C_{3h} , e, por fim, um (1f) aleatoriamente ocupado por Na e TR(III), com grupo pontual C_3 . No grupo $P6_3/m$, a estrutura cristalográfica média é formada por dois sítios catiônicos: um (2b) totalmente ocupado por Na, com grupo pontual C_{3i} e outro (2c) aleatoriamente ocupado por Na e TR(III), com grupo pontual C_{3h} . Em ambos os grupos espaciais, os sítios com simetria pertencente ao grupo pontual C_{3h} podem ser distorcidos a C_s , C_3 ou C_1 pelas razões anteriormente explicadas. Trabalhos mais recentes têm mostrado que o grupo espacial $P\bar{6}$ descreve a estrutura cristalina mais adequadamente, sendo corroborado por técnicas de difração de raios X de monocristal, absorção opticamente polarizada, espectroscopia Raman e geração de segundo harmônico (32,33).

Nanopartículas de α -NaTRF₄ e β -NaTRF₄ podem ser preparadas por diversas metodologias, e vários trabalhos são reportados na literatura com o uso de métodos solvotermal (34), co-precipitação (35) e decomposição térmica (36,37). Neste sentido, o mecanismo de formação para as nanopartículas sofre influência tanto do método escolhido, quanto dos precursores de terras raras, sódio e flúor. Dentre os métodos citados, a decomposição térmica de precursores em solventes com alto ponto de ebulição destaca-se pela formação de NPs monodispersas, com controle sobre tamanho, forma e possibilidade de construção de hierarquias do tipo caroço@casca.

Em 2006, Mai e colaboradores reportaram a síntese de α -NaTRF₄ e β -NaTRF₄ (TR = Pr-Lu, Y) com alta cristalinidade e diversas formas (nanopoliedros, nanoesferas, nanobastões e nanoplacas), utilizando o método de decomposição térmica de trifluoroacetatos de sódio e de terras raras, dissolvidos em uma mistura de solventes composta por octadeceno (ODE), oleilamina (OM) e ácido oleico (OA). Neste trabalho, características como forma, tamanho de partículas e fase cristalina foram estudadas de acordo com a temperatura e tempo. A influência da proporção molar entre os solventes também foi explorada, considerando-se que o octadeceno é utilizado para

melhor controle da temperatura experimental, enquanto a oleilamina e o ácido oleico atuam como solventes coordenantes na cinética de crescimento das nanopartículas. Em excesso de ácido oleico, NPs com alta cristalinidade são produzidas, porém com elevado grau de aglomeração; em excesso de oleilamina, NPs dispersas são obtidas, porém malformadas e com algumas impurezas de NaF. Assim, a proporção otimizada para os solventes foi determinada como 1:1:2 (OA:OM:ODE), estabelecendo balanço adequado entre as etapas de nucleação e crescimento.

De modo geral, o processo de síntese consiste, primeiramente, na decomposição dos precursores em aproximadamente 260°C. A partir da liberação dos monômeros em solução, ao ser atingida condição de supersaturação ocorre a precipitação das nanopartículas α -NaTRF₄, fase cristalina metaestável. As NPs β -NaTRF₄ são preparadas a partir dos caroços cúbicos, em síntese de única etapa, e a barreira energética é superada pela adição de excesso de trifluoroacetato de sódio e aumento da temperatura para 330°C, com tempo de reação controlado (36).

Em 2011, Niu e colaboradores estudaram mais a fundo o papel dos solventes coordenantes no controle do tamanho, dispersão e fase cristalina de nanopartículas NaYF₄ dopadas com Yb(III) e Er(III). No trabalho, a evolução da síntese foi acompanhada por técnicas espectroscópicas de infravermelho e ressonância magnética nuclear de próton, constatando-se que, em temperaturas superiores a 250°C, a oleilamina reage com o ácido oleico, levando à formação da espécie octadeciloleamida (OOA). No mecanismo proposto, o ácido oleico é inicialmente desprotonado a íon oleato (OA⁻) e a amina protonada, formando um complexo ácido-base (NH₃C₁₈H₃₇⁺C₁₇H₃₃CO₂). Com o avanço da síntese e aumento da temperatura, há a reação de amidação e formação de OOA. O efeito cooperativo entre os solventes orgânicos influencia não somente no tamanho e forma, mas também na modulação da emissão do Er(III). Os autores argumentam que a octadeciloleamida interage fortemente com a superfície das NPs, podendo haver supressão de determinados níveis emissores por mecanismos de decaimento não-radiativo (38).

Em 2015, Liu e colaboradores também exploraram de maneira substancial a influência do ácido oleico na dinâmica de formação de β -NaTRF₄ (TR = Y, Gd, Nd e Lu). Foi demonstrado experimentalmente que a forma e o tamanho das nanopartículas estão diretamente relacionados com as concentrações molares do solvente (OA) e

sua espécie aniônica oleato (OA^-), os quais coordenam-se preferencialmente às facetas cristalinas (001) e (100), respectivamente, devido a energia de ligação mais estável com os arranjos atômicos expostos. Variações na taxa de proporção entre OA/OA^- inibem ou promovem crescimentos em facetas específicas, levando ao crescimento epitaxial controlado nas direções longitudinal ou transversal e permitindo a construção de NPs com estruturas complexas (Figura 5). Os autores realizaram a modulação OA/OA^- de duas formas: pela adição de NaOH, havendo crescimento controlado quanto à direção, e pelo acréscimo de oleato de sódio, sendo observado dissolução nas facetas (100), resultando em NPs com formato de halteres (26).

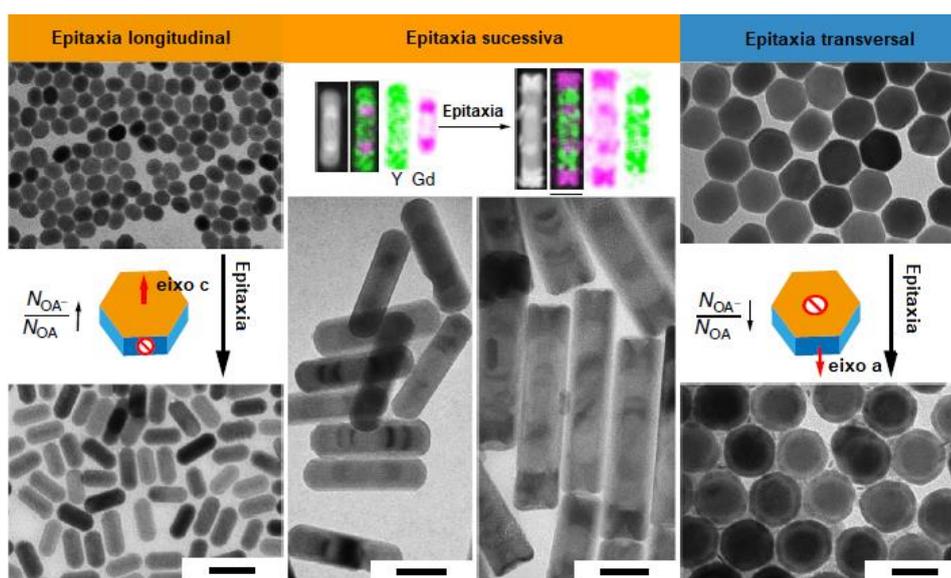


Figura 5 - Micrografias do crescimento epitaxial de nanopartículas NaTRF_4 , preparadas com modulação da razão entre ácido oleico (OA) e oleato (OA^-). Adaptado de Liu e colaboradores (2015) (26).

No Laboratório de Materiais Funcionais (LMF, IQ/UNICAMP), o preparo de nanopartículas $\alpha\text{-NaTRF}_4$ e $\beta\text{-NaTRF}_4$ através do método de decomposição de precursores em solventes com alto ponto de ebulição encontra-se otimizado para o uso de trifluoroacetatos de sódio e de terras raras como precursores e empregando octadeceno, oleilamina e ácido oleico como solventes. Esta abordagem apresenta reprodutibilidade notável e permite a obtenção de nanopartículas com percentual de matriz/dopantes ajustável, fases cristalinas desejadas, alto grau de cristalinidade e boa dispersão, tamanhos médios controlados e a possibilidade de construção de estruturas mais simples, apenas caroço, ou complexas, como hierarquias

caroço@casca com, inclusive, possibilidade de diferentes fases cristalinas em suas camadas (17,30,31,39).

1.3 Bandas de emissão largas em matrizes NaTRF₄

Apesar da síntese com controle rigoroso sobre a fase cristalina, percentual de dopantes, tamanho e formas ser bem estabelecida, a presença de uma banda larga de emissão na região de 400 a 600 nm em alguns sistemas luminescentes dopados com íons Ln(III) ainda é pouco esclarecida (39,40). Como explicado anteriormente, materiais contendo íons Ln(III) apresentam perfis característicos com bandas estreitas e energias bem definidas, portanto, uma emissão larga deve ser proveniente de outros fatores. Dentre algumas hipóteses válidas para a sua origem e avaliadas neste trabalho, encontram-se: i) emissão do ligante oleato coordenado na superfície das nanopartículas, ii) emissão de Eu(II) proveniente da redução do íon Eu(III) → Eu(II), e iii) emissão oriunda de defeitos estruturais na matriz. Ainda, devido a decomposição dos precursores trifluoroacetatos, onde há a formação de espécies carbônicas de fluoretos, oxifluoretos e CO₂ (36), há a possibilidade de produção do radical CO₂^{•-}, espécie que apresenta uma emissão com banda larga característica na região do azul (~ 432 nm) (41).

1.3.1 Emissão de ligante orgânico

Nanopartículas de NaTRF₄ preparadas com ácido oleico não apresentam boa solubilidade em meio aquoso devido à presença de uma camada da espécie desprotonada, o íon oleato, coordenada em suas superfícies. Este ligante orgânico costuma ocasionar supressão da emissão através de decaimentos não-radiativos, e o caráter hidrofóbico interfere em diversas aplicações em meios biológicos, como sensoriamento e imageamento. Para contornar estes inconvenientes, os materiais são submetidos a processos de remoção do íon oleato, os quais normalmente consistem em lavagens com HCl (protonando a espécie e liberando o ácido oleico em solução) ou substituição do ligante por outro mais adequado (42–44). Relatos na literatura também relatam a interferência deste ligante no perfil de emissão de nanopartículas β-NaREF₄, pelo aparecimento de uma banda larga, atribuída a emissão do próprio ligante.

Em alguns trabalhos prévios do grupo LMF do IQ/Unicamp esta interferência foi observada. Diogenis e colaboradores, por exemplo, reportam uma emissão, na região de 400 – 600 nm, em NPs de β -NaYF₄ dopadas com Eu(III) e Gd(III), com estrutura caroço@casca, nas quais o íon ativador encontra-se espacialmente separado do sensibilizador (Figura 6). Esta emissão foi atribuída a oleato residual, detectado por espectroscopia no infravermelho (39).

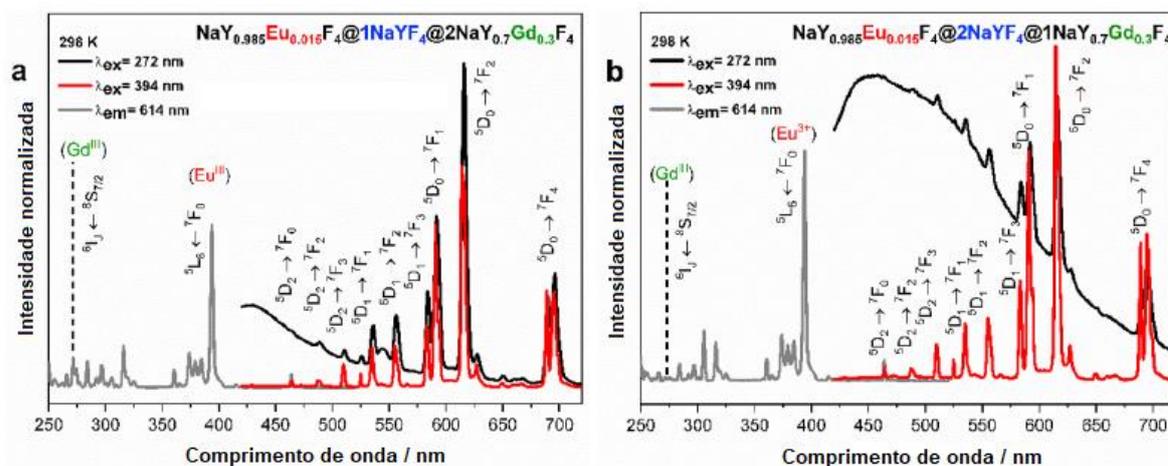


Figura 6 - Espectros de excitação e emissão de NPs β -NaYF₄ com estrutura caroço@casca. Adaptado de Diogenis e colaboradores (2021) (39).

Li e colaboradores também observaram comportamento semelhante em estudo focado no efeito do ácido oleico enquanto agente de superfície em uma família de nanopartículas β -NaGdF₄ dopada com diferentes Ln(III) (Eu, Nd, Er, Yb e Tm), com estruturas caroço e caroço@casca. As nanopartículas foram analisadas na presença e na ausência do ligante, cuja remoção foi avaliada por análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de absorção no UV-Vis e ressonância magnética nuclear. Para todos os sistemas, foi observada uma influência significativa na intensidade total dos espectros luminescentes, com emissões superiores após a remoção do ligante, e no tempo de vida do estado emissor. Em particular, o sistema contendo Eu(III) apresenta uma banda larga na região de 400 – 600 nm, observada apenas antes do procedimento de remoção do OA (Figura 7) (40).

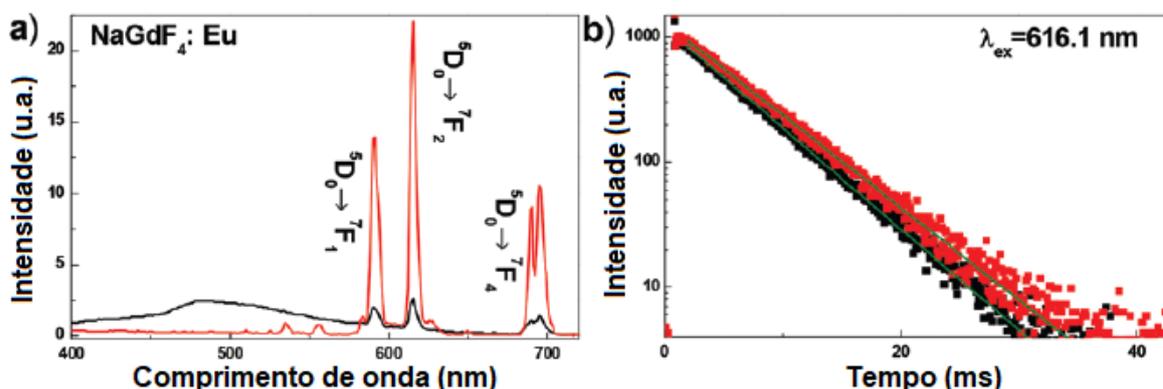


Figura 7 - Espectros de emissão (λ_{exc} 394 nm) e tempo de vida do estado emissor 5D_0 do Eu(III) em NPs β -NaGdF₄:Eu, antes (preto) e após remoção do ligante (vermelho). Adaptado de Li e colaboradores (2021) (40).

1.3.2 Emissão de Eu(II)

Devido às características intrínsecas associadas ao Eu em seus diferentes estados de oxidação, a aplicação de materiais co-dopados com Eu(III)/Eu(II) em uma mesma matriz inorgânica traz vantagens interessantes para diversas aplicações, entre as quais: i) excitação simultânea de ambos os íons sob as mesmas condições físicas (por se encontrarem na mesma matriz); ii) emissões distintas e características em diferentes regiões do espectro eletromagnético; iii) emissões do Eu(III) empregadas como referência interna e iv) tempos de vida dos estados emissores bastante distintos.

Materiais contendo o par Eu(III)/Eu(II) são amplamente explorados na literatura, a exemplo de nanopartículas de CaF₂, LaF₃, Ga₂O₃, cerâmicas-vidros e aluminato, e são aplicados em diversas áreas, possibilitando a construção de dispositivos desde sondas de temperatura até emissores de luz branca (25,45–47). A redução Eu(III)→Eu(II) normalmente é realizada por radiação de alta energia (raios γ , raios X, ultravioleta no vácuo) ou uso de atmosferas redutoras (H₂, N₂/H₂, CO), em altas temperaturas (> 800°C) (18).

Em 2012, Kim e colaboradores reportaram a síntese de nanopartículas GdS dopadas com Eu(III) e Eu(II), utilizando como estratégia de redução uma mistura dos solventes ácido oleico (OA) e hexadecilamina (HDA) (48). Os autores propõem que a redução ocorre devido a formação de uma imina pela reação entre o ácido carboxílico

e a amina, havendo a liberação de elétrons que podem ser capturados pelo Eu(III). Assim, em uma suspensão de NPs GdS:Eu(III) previamente preparadas, a mistura OA/HDA é injetada e rapidamente há a redução Eu(III)→Eu(II). A hexadecilamina é uma amina de cadeia longa simples com dezesseis carbonos, com comportamento similar a oleilamina, que possui dezoito carbonos (com uma ligação dupla entre os carbonos nove e dez).

Devido a sua versatilidade, a oleilamina é um dos compostos orgânicos mais utilizados para síntese de nanoestruturas, como nanopartículas metálicas (e.g. Ag, Fe, Ni, Pt, Au), óxidos metálicos (e.g. CoO, Fe₃O₄), semicondutores (e.g. CdS, CdSe, PbTe) e materiais contendo terras raras (e.g. CeO₂, V₂O₅:TR, NaTRF₄). A oleilamina pode atuar de três formas distintas, com base nos parâmetros de síntese: solvente, surfactante e/ou agente redutor. Dentro deste contexto, a literatura traz alguns exemplos de materiais dopados com mistura Eu(III)/Eu(II), com redução *in situ* por ação da oleilamina (46,48–50).

Em 2018, Pan e colaboradores relataram a síntese de nanopartículas Sc₂O₃ co-dopadas com Eu(III)/Eu(II), através do método de decomposição térmica dos precursores em oleilamina, sendo o Eu(II) produzido pela redução de Eu(III) por ação do solvente (50). No estudo, os autores mostram que a temperatura desempenha um papel crítico, após avaliar sistematicamente o preparo do material na faixa 280 – 330°C. Em temperaturas inferiores a 310°C, emissões associadas ao Eu(II) não são detectadas, enquanto em temperaturas superiores, a concentração de Eu(II) aumenta proporcionalmente.

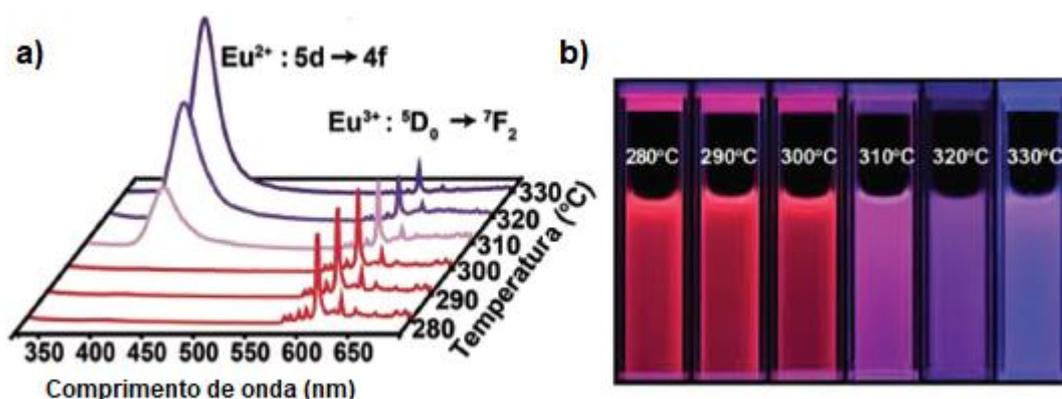


Figura 8 - a) Espectros de emissão (λ_{exc} 254 nm) e b) fotos digitais de NPs Sc₂O₃ dopadas com Eu(III)/Eu(II), preparadas em diferentes temperaturas. Adaptado de Pan e colaboradores (2018) (50).

Considerando as temperaturas empregadas na síntese de nanopartículas NaTRF_4 com o método de decomposição térmica em presença de oleilamina, o papel redutor deste solvente é uma hipótese razoável. Contudo, não há relatos na literatura para essa matriz inorgânica co-dopada com Eu(III)/Eu(II) . Em 2019, Du e colaboradores confeccionaram nanobastões $\beta\text{-NaGdF}_4$, dopados com Eu(III) , com boa pureza de emissão vermelha, a partir dos quais foi possível construir um dispositivo emissor de luz branca pela adição de fósforos comerciais a base de Eu(II) com emissão no verde (*i.e.* $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4\text{:Eu(II)}$) e no azul (*i.e.* $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu(II)}$) (51). Até onde sabe-se, não há trabalhos contendo Eu(III) e Eu(II) , em simultâneo, no interior da matriz.

1.3.3 Emissão de defeitos estruturais

Em um cristal perfeito todos os átomos ocupam suas posições corretas dentro do edifício cristalino, entretanto, apenas com temperatura de zero absoluto (0 K) esta condição é mantida. Em temperaturas superiores, defeitos pontuais surgem no cristal por equilíbrio termodinâmico, e embora sejam formados através de processos endotérmicos, o custo energético é compensado pelo ganho em entropia. Os defeitos podem ser classificados em duas categorias: defeitos intrínsecos, que ocorrem naturalmente nos cristais, e defeitos extrínsecos, criados pela inserção de impurezas (dopantes) (52).

Os defeitos intrínsecos são explicados por equilíbrio termodinâmico, pois a presença deles no cristal aumenta a aleatoriedade e desordem atômica (entropia) e diminui a energia livre total do sistema. Podem ser classificados em dois tipos: defeitos de Frenkel e defeitos de Schottky. Os defeitos de Frenkel consistem em um par formado por uma vacância de cátion (V_M'') e um cátion intersticial (M_i''), ou uma vacância de ânion (V_X'') e um ânion intersticial (X_i'') (Figura 9a), e ocorrem tipicamente em matrizes com estrutura aberta, onde há disparidade entre o tamanho de cátions e ânions (possibilitando a ocupação de sítios intersticiais), como CaF_2 e ZrO_2 . Os defeitos de Schottky consistem em um par formado por vacância de cátion (V_M'') e vacância de ânion (V_X'') (Figura 9b), manifestando-se principalmente em matrizes com estrutura fechada, como NaCl e Al_2O_3 (52,53).

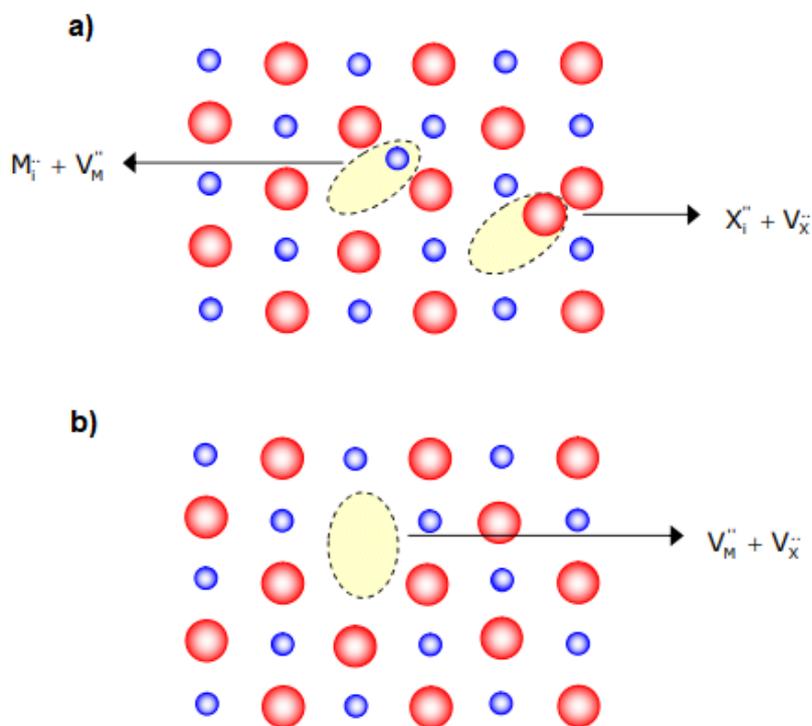


Figura 9 - Ilustração esquemática dos defeitos de a) Frenkel e b) Schottky. Adaptado de LQES Index (54).

Os defeitos extrínsecos, por outro lado, são formados em um cristal pela inserção de impurezas em quantidades selecionadas, de modo que a fase cristalina da matriz se mantenha. Como exemplo, temos a inserção, intencional ou não, do radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ em estruturas cristalinas (41). Dependendo do arranjo da impureza na estrutura, esses defeitos levam à formação de dois tipos de soluções sólidas: soluções substitucionais e soluções intersticiais. Nas soluções substitucionais, os átomos dopantes são acomodados em sítios que inicialmente seriam ocupados somente pelos átomos da matriz (Figura 10a). Fatores como tamanho atômico, estado de oxidação, eletronegatividade e estrutura cristalina influenciam no grau de substituição. Nas soluções intersticiais, os átomos dopantes ocupam os espaços entre os átomos da matriz como um íon intersticial (Ni^{\cdot}), levando à formação de uma vacância (V_M^{\cdot}) para que seja atingida a condição de eletroneutralidade (Figura 10b). Estes defeitos são favorecidos quando o raio do átomo dopante é menor do que os átomos da matriz (54,55).

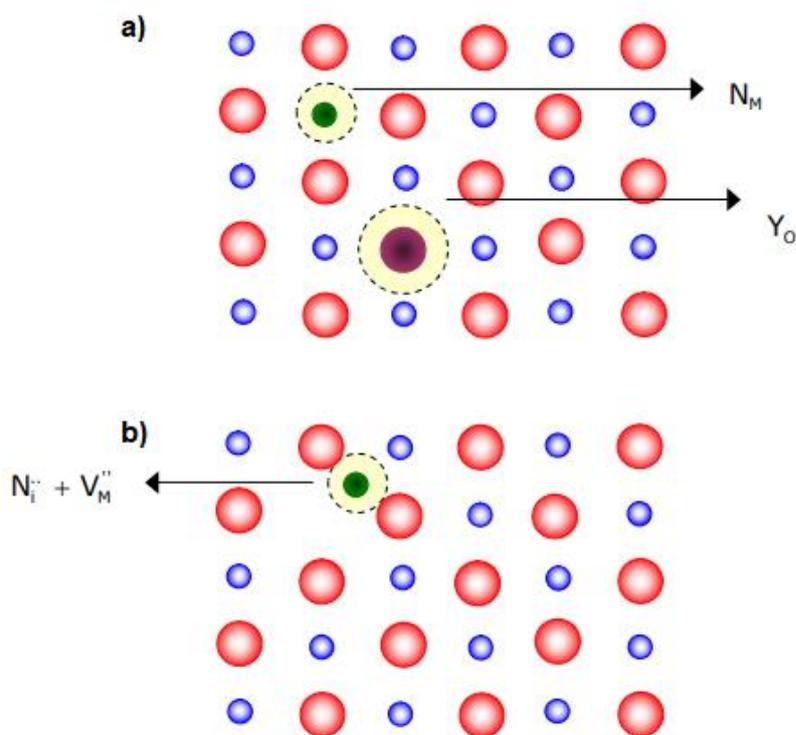


Figura 10 - Ilustração esquemática dos defeitos em soluções sólidas com dopantes a) substitucionais e b) intersticiais, considerando um sólido iônico tipo MO com solutos (NY) de mesmo estado de oxidação. Adaptado de LQES Index (54).

Intrínsecos ou extrínsecos, defeitos levam a formação de níveis eletrônicos entre as bandas de valência e condução que podem ser populados, a partir dos quais ocorre a luminescência. Em sólidos inorgânicos, geralmente vários defeitos distintos estão presentes simultaneamente na estrutura cristalina, portanto há a formação de vários níveis eletrônicos, resultando em bandas de emissão largas e com várias componentes sobrepostas. Materiais com luminescência oriunda de defeitos são extensamente explorados na literatura no desenvolvimento de novos dispositivos luminescentes, sendo normalmente baseados em sílica, fosfatos, óxidos metálicos, oxinitreto de boro e carbono (CBNO) e materiais de carbono, como carbon dots, por exemplo (56).

Com relação a nanopartículas NaTRF_4 , diversos trabalhos reportam a influência de defeitos de superfície na supressão da luminescência por favorecem rotas de decaimentos não-radiativos. Normalmente, a adição de cascas opticamente inertes sobre os núcleos opticamente ativos é utilizada como estratégia para redução desse efeito (57,58). Até onde sabe-se, não há na literatura relatos sobre a possibilidade de

emissão a partir de defeitos estruturais em NPs NaTRF₄, entretanto, esta é uma hipótese válida.

1.4 Sensores de temperatura

A temperatura é uma grandeza física associada ao estado de energia térmica interna de um sistema, e de modo qualitativo podemos entendê-la como o grau de calor ou frio em um corpo. Do ponto de vista termodinâmico, a temperatura (T) de um sistema com volume constante é dada como a medida do inverso da razão da variação da entropia (S) em função da energia interna (U) (Eq. 5). Ao passo em que a entropia é uma medida do grau de desordem atômico de um sistema, a temperatura está relacionada com os movimentos aleatórios de seus constituintes (59).

$$T = \frac{1}{(\partial S / \partial U)_V} \quad (\text{Eq. 5})$$

Medidas de temperatura com precisão apresentam grande relevância para o avanço da sociedade e no desenvolvimento de novas tecnologias, portanto, pesquisas relacionadas a materiais capazes de atuarem como sensores de temperatura são de elevado interesse. Esta grandeza física desempenha papel fundamental em diversas aplicações científicas e cotidianas, desde processos em larga escala industrial nos setores petroquímico e de geração de energia, em medidas rotineiras de corpos biológicos na área da saúde, biomedicina e nanomedicina, ou mesmo no registro de padrões climáticos globais e controles ambientais, entre outros. Atualmente, sensores de temperatura representam cerca de 80% do mercado mundial de materiais voltados para a aplicação de sensoriamento, com valor estimado em 6,86 bilhões de dólares até 2023 (59,60).

De modo geral, os sensores de temperatura podem ser baseados em técnicas elétricas, mecânicas ou ópticas, e possuem alguma propriedade, normalmente física, sensível a variações térmicas. Nos sensores elétricos, a medida fundamenta-se na variação na resistência, voltagem, condutividade ou capacidade elétrica. Nos sensores mecânicos, a diferença nas propriedades mecânicas de dois materiais em função da temperatura resulta em variações de deflexão. Nos sensores ópticos, a

medida é resultado de mudanças nas propriedades ópticas devido a variações induzidas pela temperatura (61).

A partir da escolha de um parâmetro termométrico (Q), pode-se calcular sensibilidade térmica absoluta (S_A) (Eq. 6) e sensibilidade térmica relativa (S_R) (Eq. 7) para um sensor de temperatura. Na sensibilidade térmica absoluta, considera-se apenas o grau de variação termicamente induzido no parâmetro, de modo que a avaliação quantitativa entre termômetros baseados em diferentes mecanismos físicos ou diferentes espécies de materiais não é comparável. Desse modo, a sensibilidade térmica relativa, expressa com unidades de $\% K^{-1}$, é uma normalização introduzida como figura de mérito a partir da qual a comparação entre diferentes sensores de temperatura torna-se praticável (59).

$$S_A = \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$S_R = \frac{1}{Q} \left| \frac{\partial Q}{\partial T} \right| \quad (\text{Eq. 7})$$

Em sensores tradicionais, como termômetros com líquidos expansíveis e termopares, as medidas são realizadas através do contato físico direto com o corpo no qual a temperatura é mensurada, sendo inconvenientes para aplicações menos invasivas e com tamanhos inferiores a $10 \mu\text{m}$. Por outro lado, o mercado de sensores sem contato, com alta resolução espacial em micro e nanoescalas, como termômetros infravermelho ou baseados em espécies luminescentes, como moléculas orgânicas, quantum dots e nanopartículas com íons lantanídeos, surge como uma área de alto interesse e expansão nas últimas décadas (59,62).

1.5 Termômetros luminescentes

O sensoriamento da temperatura através da luminescência ocorre pelo monitoramento de um parâmetro termométrico obtido a partir do perfil fotoluminescente do material quando submetido a variações térmicas, sendo os mais comuns: i) a intensidade integrada de uma banda de emissão ou excitação, ii) a razão da intensidade integrada de um par de bandas, iii) mudança espectral do máximo do

comprimento de onda de uma banda de emissão, iv) mudanças na largura à meia altura, v) alteração no tempo de vida de um estado emissor (Figura 11) (59).

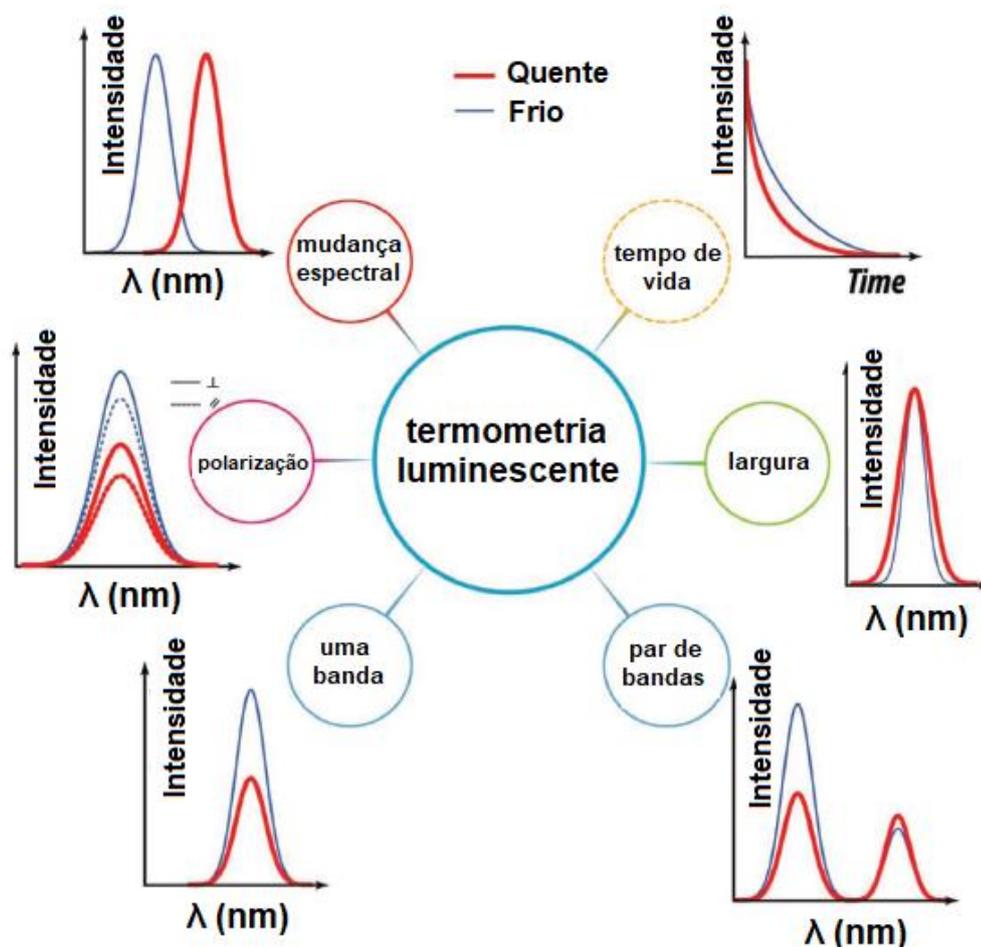


Figura 11 - Representação esquemática dos possíveis efeitos da temperatura nos parâmetros luminescentes de um centro emissor de acordo com a temperatura. Adaptado de Brites e colaboradores (59).

Dentre os parâmetros citados, termômetros ópticos que utilizam o tempo de vida (τ) e a razão entre a intensidade integrada de duas bandas apresentam algumas vantagens diante das demais estratégias, pois o uso de uma única banda de transição submete o termômetro a erros de absorção e espalhamento, concentração do material ou mesmo flutuações na fonte de excitação e detecção no equipamento. No primeiro caso, o tempo de vida é um parâmetro espectroscópico conhecido por ser independente de efeitos como espalhamento da luz, reflexão e flutuações do equipamento. No segundo caso, o emprego da razão entre as bandas garante um termômetro autocalibrado com referência interna, portanto reproduzível ainda que

submetido a estas variações (59,60). Nesse contexto, termômetros luminescentes baseados em Ln(III) destacam-se devido as suas características intrínsecas, como bandas de emissão estreitas e com energias características (menores interferências nas intensidades integradas) e longos tempos de vida dos estados emissores.

Enquanto fenômeno, a luminescência é definida como a “emissão espontânea de radiação a partir de uma espécie excitada, a qual não se encontra em equilíbrio térmico com o ambiente” (63). O retorno da espécie ao estado fundamental ocorre através de processos radiativos (emissão de radiação) e não-radiativos (vibração e aquecimento), os quais podem ser expressos em termos de taxas de decaimentos radiativos (A_{rad}) e não-radiativos (A_{nrad}). Assim, a dependência da luminescência com a temperatura em um material geralmente ocorre devido à redistribuição dos elétrons entre os níveis vibracionais e eletrônicos de acordo com Boltzmann (64). Outros mecanismos de supressão da emissão por temperatura, como desativação por decaimentos não-radiativos e processos assistidos por fônons também podem ser responsáveis por este comportamento (59).

2 Capítulo II – Objetivos

2.1 Objetivo geral

Investigar a natureza da banda larga de emissão em NPs cúbicas e hexagonais de tetrafluoretos de sódio e terras raras, com composição NaYF_4 , dopadas com 30% em mol de Gd(III) e 1,5% em mol de Eu(III), cujo perfil luminescente difere do característico para os Ln(III).

2.2 Etapas para se atingir o objetivo

Sintetizar nanopartículas de NaYF_4 dopadas com 30% em mol de Gd(III) e 1,5% em mol de Eu(III), com controle de tamanho e forma;

Preparar nanopartículas com mesma composição e diferentes fases cristalinas (α e β), a fim de verificar a influência da estrutura da matriz;

Preparar nanopartículas com diferentes proporções molares de oleilamina, a fim de verificar sua influência na possível redução $\text{Eu(III)} \rightarrow \text{Eu(II)}$;

Caracterizar amplamente os sistemas, determinando suas características estruturais, morfológicas e fotofísicas;

Avaliar a natureza da banda larga presente nos materiais, com base em suas propriedades fotofísicas (excitação, emissão e tempo de vida);

Avaliar o potencial de sistemas selecionados como sensores ópticos de temperatura.

3 Capítulo III – Seção Experimental

Os sistemas de nanopartículas propostos neste trabalho foram sintetizados a partir da decomposição térmica dos precursores em solventes com alto ponto de ebulição, utilizando metodologia de única etapa bem estabelecida no grupo de pesquisa LMF do IQ/Unicamp, na qual as nanopartículas β -NaTRF₄ são produzidas a partir da transformação de fase cristalina de nanopartículas α -NaTRF₄ (17,30,31,39). Os trifluoroacetatos foram empregados como fonte de íons sódio, terras raras e fluoreto, oleilamina (OM) e ácido oleico (OA) como solventes coordenantes e 1-octadeceno (ODE) como solvente não-coordenante.

Foram preparados sistemas baseados em uma matriz de NaYF₄ dopada com 30% em mol de Gd(III) e 1,5% em mol de Eu(III), tanto na fase cristalina cúbica (α) quanto na fase cristalina hexagonal (β), com composição nominal NaY_{0,685}Gd_{0,30}Eu_{0,015}F₄. Para efeitos de comparação, foi preparado também um sistema sem dopagem. As características de fase cristalina e parâmetros de síntese das amostras estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição nominal, fases cristalinas e quantidade de matéria dos solventes orgânicos utilizados na primeira etapa da síntese dos sistemas de NPs NaTRF₄, onde OM = oleilamina, OA = ácido oleico e ODE = 1-octadeceno.

Amostra	Fase cristalina	OM (mmol)	OA (mmol)	ODE (mmol)
α -NaYF ₄	Cúbica	15,0	15,0	30,0
α -NaY _{0,685} Gd _{0,30} Eu _{0,015} F ₄	Cúbica	15,0	15,0	30,0
β -NaY _{0,685} Gd _{0,30} Eu _{0,015} F ₄ 10 OM	Hexagonal	10,0	15,0	36,8
β -NaY _{0,685} Gd _{0,30} Eu _{0,015} F ₄ 15 OM	Hexagonal	15,0	15,0	30,0
β -NaY _{0,685} Gd _{0,30} Eu _{0,015} F ₄ 20 OM	Hexagonal	20,0	15,0	23,3
β -NaY _{0,685} Gd _{0,30} Eu _{0,015} F ₄ 100 OM	Hexagonal	42,5	-	-

Ambos os íons Y(III) e Gd(III) são opticamente inativos na faixa de emissão do Eu(III), e a adição de 30% em mol de Gd(III) favorece a transformação da fase cúbica em fase hexagonal, além de também atuar como um íon sensibilizador do Eu(III) nos processos luminescentes.

3.1 Síntese dos precursores TR(tfa)₃ e Na(tfa)

Os trifluoroacetatos de terras raras, TR(tfa)₃, onde TR = Y(III), Eu(III) e Gd(III), foram obtidos a partir dos seus respectivos óxidos (Sigma Aldrich, 99,9%) em presença de excesso de ácido trifluoroacético (Sigma Aldrich, 99%). Em uma síntese típica, em um balão de fundo redondo contendo 500 mg do óxido foram adicionados 8 mL de água destilada e 8 mL de ácido trifluoroacético, formando-se uma suspensão esbranquiçada. O sistema foi mantido sob agitação com barra magnética e refluxo a 90°C até o término da reação, indicado pela completa solubilização do óxido. A solução transparente foi transferida para um béquer e o excesso de água e ácido evaporados, recuperando-se o material sólido.

O preparo do trifluoroacetato de sódio, Na(tfa), por sua vez, foi realizado a partir de uma solução de hidróxido de sódio (10 mL, 0,1 g mL⁻¹, Synth, 97%), cujo pH foi ajustado (pH 5,5 ~ 6,0) pela adição de cerca de 1,9 mL de ácido trifluoroacético. O sólido foi recuperado após evaporar-se o excesso de solvente.

Por apresentarem caráter higroscópico, todos os precursores foram armazenados em dessecador e previamente secos em estufa (80°C) por 12 horas antes de serem utilizados nas etapas posteriores.

3.2 Síntese das nanopartículas NaTRF₄

3.2.1 Síntese das nanopartículas α -NaTRF₄

Para o preparo de 1,5 mmol de NPs, em um balão de três bocas com fundo redondo foram adicionados 15 mmol de oleilamina (Sigma Aldrich, 70%, grau técnico), 15 mmol de ácido oleico (Sigma Aldrich, 90%, grau técnico) e 30 mmol de 1-octadeceno (Sigma Aldrich, 90%, grau técnico). Foram adicionados ainda 1,5 mmol de Na(tfa) e 1,5 mmol dos trifluoroacetatos de terras raras nas quantidades referentes à dopagem de cada íon em mols. Sob vácuo e agitação constante, a mistura foi aquecida à 100°C durante 30 minutos em uma manta térmica (Fisatom, Modelo 23), conectada a um controlador de temperatura (Thermo Scientific, Eurotherm 2116), para a dissolução dos precursores e remoção de água e oxigênio do sistema. Em seguida, a atmosfera do meio de reação foi substituída por um fluxo de argônio e a temperatura do sistema elevada para 310°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo

mantida com rigor durante 30 minutos. Após este período, o aquecimento foi cessado e o sistema resfriado naturalmente, sob fluxo de argônio. As nanopartículas sintetizadas foram precipitadas pela adição de etanol (Synth, grau P.A.) e recuperadas por centrifugação (8000 RPM, 10 min). A purificação foi realizada através de consecutivos processos de lavagem com etanol, água, e mistura de ciclohexano (Synth, grau P.A.) e etanol (1:1 v/v). Por fim, o material foi seco em estufa a 100°C, obtendo-se as nanopartículas em pó.

3.2.2 Síntese das nanopartículas β -NaTRF₄

A síntese das NPs na fase hexagonal foi inicialmente realizada utilizando o mesmo protocolo experimental descrito no tópico anterior (Figura 12). Após os 30 minutos do sistema a 310°C, com o auxílio de uma bomba peristáltica (Art Lab, Milan, Modelo 204), foram adicionados ao meio de reação 2,6 mmol de Na(tfa) dissolvidos em 20 mmol de OA e 20 mmol de ODE. A temperatura foi ajustada para 330°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e mantida constante pelo período de 20 minutos, sob agitação com barra magnética e fluxo de argônio. Esta etapa permite o controle da transformação da fase cristalina α em β . Ao final desse tempo, o aquecimento foi interrompido e o sistema resfriado naturalmente, sob fluxo de argônio. A purificação do material foi realizada com descrito no tópico anterior.

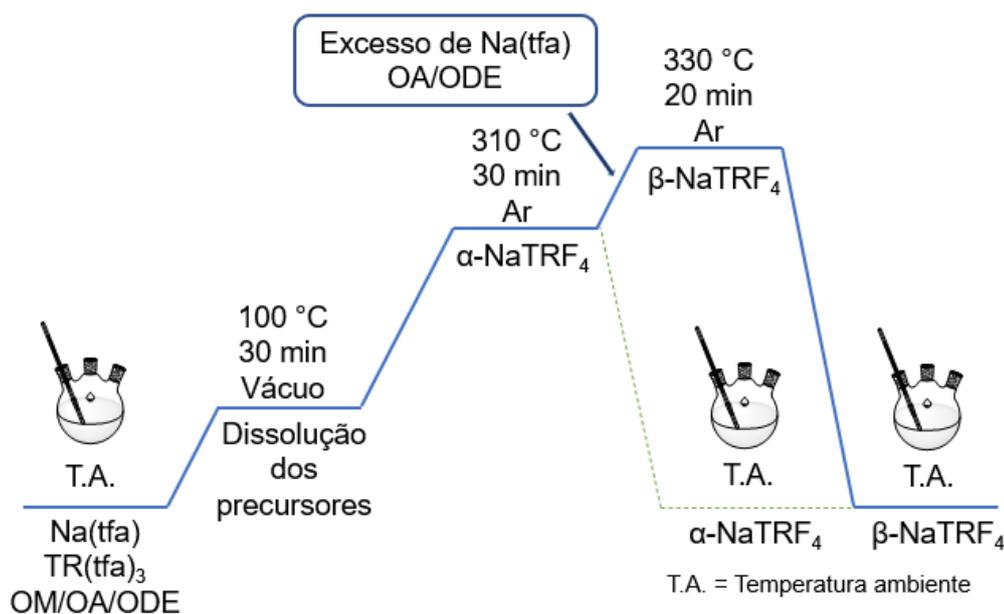


Figura 12 - Esquema das etapas e condições para a síntese de α -NaTRF₄ e β -NaTRF₄.

A nanopartícula β -NaY_{0,685}Gd_{0,30}Eu_{0,015}F₄ 100 OM, sintetizada apenas em presença de oleilamina, seguiu protocolo de apenas uma etapa, sem prévia formação de núcleos cúbicos ou adição de excesso de sódio, como reportado por Yi e Chow (2006) (65). Neste sistema, para o preparo de 2,0 mmol de NPs, em um balão de três bocas foram adicionados 20 mL de oleilamina (Sigma Aldrich, 70%, grau técnico), 2,0 mmol de Na(tfa) e 2,0 mmol de trifluoroacetatos de terras raras, nas quantidades referentes à dopagem de mols de cada. Sob vácuo e agitação constante, a mistura foi aquecida à 100°C durante 30 minutos. Em seguida, a atmosfera do meio de reação foi substituída por um fluxo de argônio e a temperatura do sistema elevada para 300°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo mantida com rigor durante 60 minutos. Após este período, o aquecimento foi cessado e o sistema resfriado naturalmente, sob atmosfera de argônio. As demais etapas seguiram os protocolos anteriormente descritos.

3.2.3 Lavagem das nanopartículas α -NaTRF₄ e β -NaTRF₄ com HCl

Para remoção do excesso de oleato na superfície das nanopartículas, após as etapas de purificação os sistemas foram lavados com solução de HCl, utilizando adaptações de metodologias previamente descritas na literatura.(42,43) Aproximadamente 100 mg do material em pó foram adicionados a um béquer contendo 10 mL de uma solução de HCl (0,1 mol L⁻¹). O pH da suspensão foi ajustado de acordo com a fase cristalina da nanopartícula, com o valor de pH = 3,0 para o sistema cúbico e pH = 1,5 para os sistemas hexagonais. Esta suspensão foi submetida a banho de ultrassom por 2h e mantida sob agitação magnética por mais 24h. Ao final, foi realizada extração com éter dietílico para remoção da fase orgânica contendo o ácido oleico e as nanopartículas em fase aquosa foram recuperadas por centrifugação (8000 RPM, 10 min), lavadas com acetona e secas em estufa a 100°C.

3.3 Caracterização das nanopartículas

3.3.1 Difratometria de raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X pelo método de pó foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD 7000, com fonte de radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e taxa de varredura de 2° min⁻¹ em 2 θ , na faixa de 10 a 60°.

3.3.2 *Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)*

As imagens de microscopia foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Libra-Zeiss, operando em voltagem de aceleração de 120 kV com um filamento de tungstênio. Para o preparo, a amostra em pó contendo o ligante oleato, o qual atua como agente estabilizante e facilita a distribuição na grade de cobre, foi redispersa em 2 mL de cicloexano e mantida em banho de ultrassom durante 2 horas. A partir desta solução, foram realizadas duas adições de alíquotas de 5 μL à grade de cobre com filme de carbono, com intervalo de 10 minutos entre adições. As distribuições de tamanhos médios das nanopartículas foram calculadas através do software ImageJ, com mínimo de 300 contagens.

3.3.3 *Espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por reflectância total atenuada (FT-IR ATR)*

Os espectros vibracionais coletados na região do infravermelho médio foram obtidos a partir da análise das amostras em pó em um espectrômetro Cary 600 FT-IR Agilent Technologies, utilizando o método de reflectância total atenuada (ATR), na faixa de 4000 a 1000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

3.3.4 *Espectroscopia vibracional Raman*

As medidas foram realizadas utilizando espectrômetro Horiba Jobin Yvon T64000, com microscópio Olympus BX41 acoplado (objetiva de 10x). A banda cristalina do silício em 520,7 cm^{-1} foi utilizada para calibração. Foi utilizada como fonte de excitação laser de 532 nm, com potência nominal de 30 mW. A resolução espectral foi de 3 cm^{-1} , com espectros médios obtidos a partir de 3 coletas com acúmulo de 10 s cada.

3.3.5 *Espectroscopia de luminescência (PL)*

As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando-se amostras em pó e coletadas em um espectrofluorímetro Horiba FL3-22-iHR-320 no modo *front face*, utilizando lâmpada de xenônio de 450 W (ozone free) como fonte de excitação. Todos os espectros foram corrigidos em função da resposta do conjunto óptico, da

multiplicadora e da intensidade da lâmpada. As medidas de tempo de vida na faixa de ns foram realizadas em um espectrofluorímetro Edinburgh FL900, considerando a resposta instrumental (IRF). Com exceção das análises realizadas em temperatura ambiente, todos os demais dados foram coletados em triplicata.

3.3.5.1 Espectros em temperatura ambiente (295 K)

Para todos os sistemas, os espectros de excitação foram coletados fixando a emissão em 614 nm, atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu(III). Para as amostras cúbicas (dopada e não dopada), foi coletado espectro de excitação monitorando-se a emissão larga centrada em 438 nm. Foram utilizados incremento de 0,5 nm, tempo de integração de 1 s, “bandpass” de 1 nm na excitação e na emissão.

Para todos os sistemas, os espectros de emissão foram coletados realizando a excitação em 394 nm, correspondente à transição $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ do Eu(III), ou em 272 nm, correspondente à transição $^6I_J \leftarrow ^8S_{7/2}$ do Gd(III). Para as amostras cúbicas, foi coletado espectro de emissão realizando a excitação em 366 nm. Foram utilizados incremento de 0,5 nm, tempo de integração de 1 s, “bandpass” de 1 nm na emissão e na excitação.

3.3.5.2 Espectros em temperaturas inferiores e superiores a 295 K

Os espectros de emissão em temperaturas inferiores a 295 K foram coletados utilizando o acessório Linkam (THMS600), com conjunto de fibras ópticas (NA = 0,22 – Horiba-FL-3000/FM4-3000). A excitação foi realizada em 272 nm, atribuída à transição $^6I_J \leftarrow ^8S_{7/2}$ do Gd(III), com incremento de 0,5 nm, tempo de integração de 0,2 s, “bandpass” de 12 nm na excitação e 2 nm na emissão.

Os espectros da amostra $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ em temperatura 22 K foram coletados utilizando-se como acessório criostato de He (Janis Research Company CCS-450), com o mesmo conjunto de fibras ópticas. O espectro de excitação foi coletado monitorando-se a emissão larga centrada em 438 nm, com incremento de 1 nm, tempo de integração de 0,5 s, “bandpass” de 2 nm na excitação e 12 nm na emissão. O espectro de emissão foi obtido com excitação em 366 nm, com incremento de 1 nm, tempo de integração de 0,5 s, “bandpass” de 12 nm na excitação e 2 nm na emissão.

3.3.5.3 Tempo de vida na faixa de ms em temperatura ambiente (295 K)

As curvas de decaimento de emissão do íon Eu(III) foram coletadas usando como fonte de excitação uma lâmpada de Xe pulsada (150 W). Em temperatura ambiente, foram realizadas análises monitorando-se a emissão em 614 nm, atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu(III), e realizando-se a excitação tanto em 394 nm, correspondente à transição ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ do Eu(III), quanto em 272 nm, correspondente à transição ${}^6I_J \leftarrow {}^8S_{7/2}$ do Gd(III).

3.3.5.4 Tempo de vida na faixa de ms em temperaturas inferiores a 295 K

As curvas de decaimento de emissão do íon Eu(III) em temperaturas inferiores a 295 K foram coletadas utilizando-se um criostato de N₂ (Janis Research Company VNF-100) acoplado ao fluorímetro, com tempo de estabilização de 5 minutos entre temperaturas. Foram realizadas análises monitorando-se a emissão em 583 nm, atribuída à transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$, e em 591 nm, atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, com excitação em 272 nm, correspondente à transição ${}^6I_J \leftarrow {}^8S_{7/2}$ do Gd(III), em ambos os casos.

3.3.5.5 Tempo de vida na faixa de ns em temperatura ambiente (295 K)

As curvas de decaimento de emissão da banda larga do sistema de nanopartículas $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ foram coletadas usando como fonte de excitação laser de diodo EPL-375 da Edinburgh. Foram realizadas análises monitorando-se a emissão centrada em 438 nm, realizando-se a excitação em 370 nm. A resposta instrumental (IRF) associada à reflectância do laser também foi coletada.

4 Capítulo IV – Resultados e discussão

4.1 Difractometria de raios X (XRD)

No método de síntese de nanopartículas NaTRF_4 a partir da decomposição dos precursores em solventes com alto ponto de ebulição, o mecanismo de crescimento do material ocorre inicialmente pela formação de núcleos nanométricos na fase cúbica, os quais podem ser transformados em fase hexagonal pela adição de excesso de trifluoroacetato de sódio e ajuste da temperatura. O aumento da concentração de íons sódio e fluoreto no meio de reação promove, além da transformação da fase cristalina, um bom controle no processo de maturação de Ostwald, levando a formação de nanopartículas com formas e distribuição de tamanho controladas (31).

Dispostos nas Figuras 13 – 15 encontram-se os difratogramas de raios X de pó obtidos para as nanopartículas com composição nominal $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ sintetizadas nas fases cristalinas cúbica e hexagonal, da nanopartícula $\alpha\text{-NaYF}_4$ sem dopagem de Ln(III), bem como os padrões cristalográficos das estruturas $\alpha\text{-NaYF}_4$ (ICDD 39-723) e $\beta\text{-NaYF}_4$ (ICDD 72-4799).

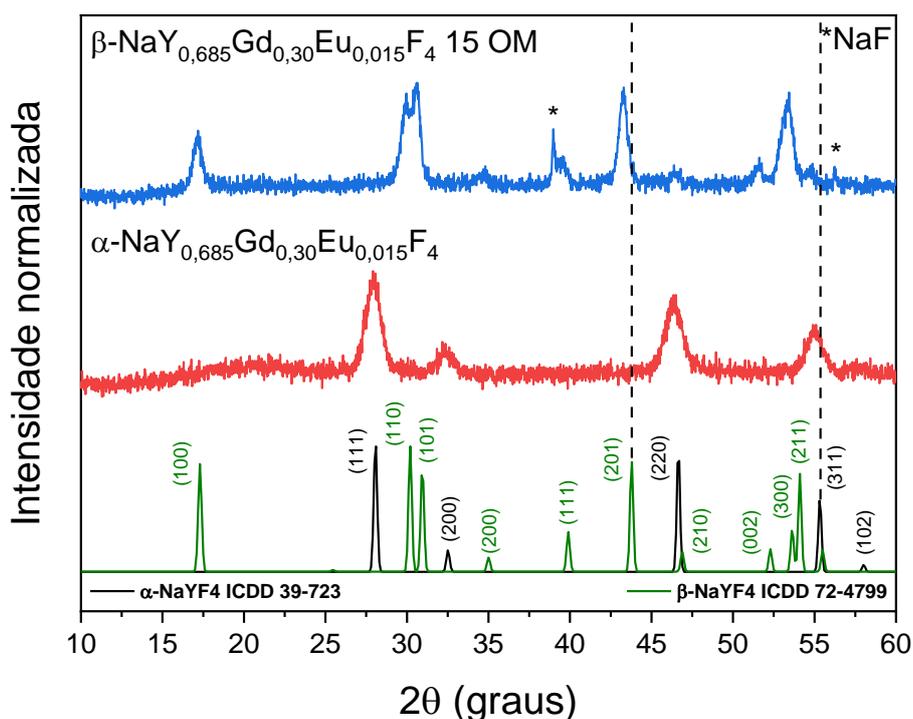


Figura 13 - Difratomogramas de raios X de pó das nanopartículas com mesma composição nominal e diferentes fases cristalinas, comparados com os padrões α e β da matriz NaYF_4 disponíveis na literatura.

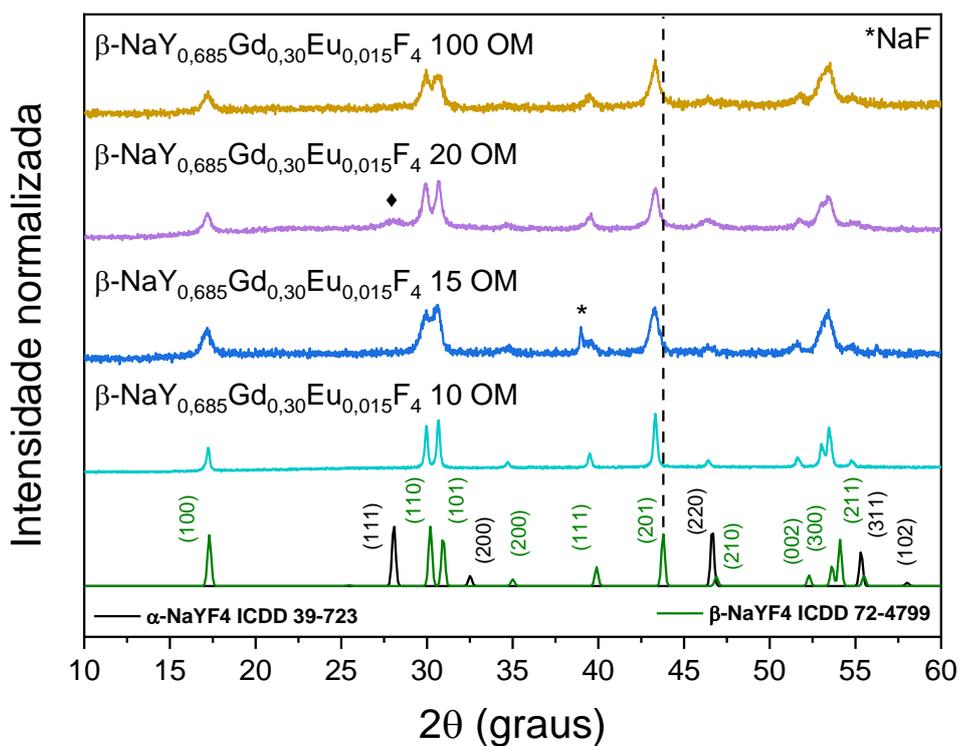


Figura 14 - Difratoformas de raios X de pó das nanopartículas com mesma composição nominal e fase β - NaYF_4 , com diferentes proporções molares de solventes orgânicos (OM/OA/ODE), comparados com os padrões α e β da matriz NaYF_4 disponíveis na literatura.

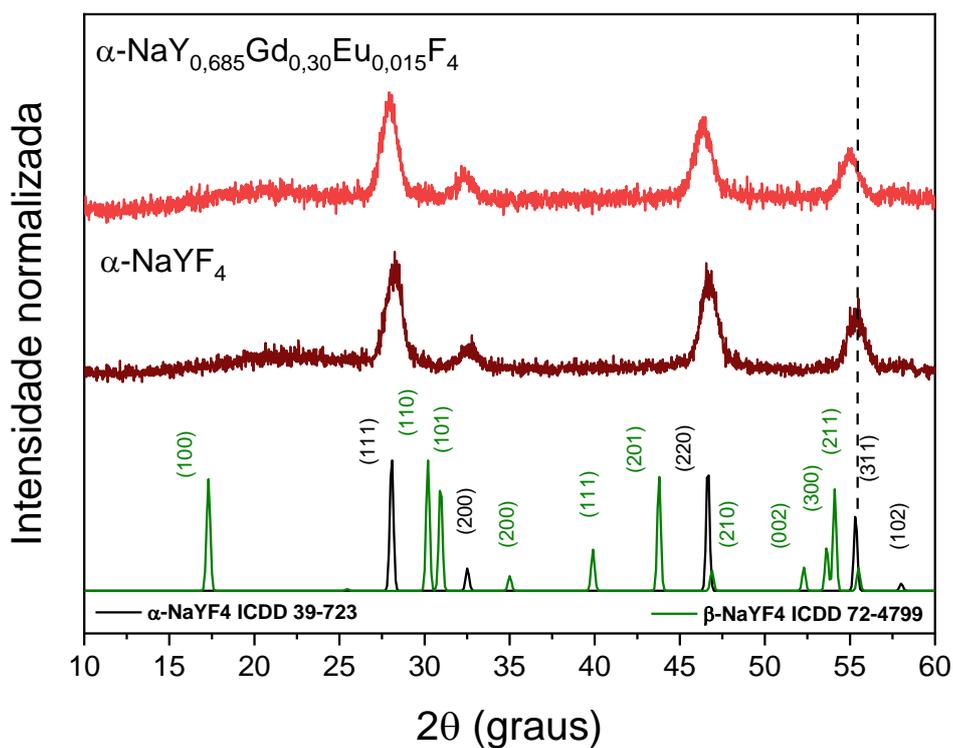


Figura 15 - Difratoformas de raios X de pó das nanopartículas α - NaYF_4 , com dopagem de íons Ln(III) e sem, comparados com os padrões α e β da matriz NaYF_4 disponíveis na literatura.

Os resultados apontam que todas as nanopartículas, com exceção da amostra $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 20 OM (onda há mistura de fases, \blacklozenge em destaque), foram obtidas na fase cristalina proposta, apresentando boa correlação com os picos de difração dos padrões cristalográficos da matriz de ítrio não dopada. A dopagem dos íons Ln(III) na matriz é evidenciada através do deslocamento do máximo dos picos de difração obtidos nos resultados para todas as amostras, notável especialmente ao serem comparadas as nanopartículas $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ e $\alpha\text{-NaYF}_4$, na presença e na ausência de dopantes, respectivamente (Figura 15). Este efeito ocorre devido ao maior tamanho dos raios dos íons Eu(III) e Gd(III) quando comparados ao raio do Y(III) (5), expostos na Tabela 3, e obedece a lei de Bragg (Eq. 8) (52).

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{Eq. 8}$$

Onde n é um número inteiro (por convenção, adota-se 1), λ é o comprimento de onda da radiação X, d é a distância interplanar e θ o ângulo de difração. Logo, o aumento do raio leva a um aumento na distância interplanar e resulta em uma diminuição no máximo dos ângulos observados nos picos de difração. Nos difratogramas apresentados, este comportamento é destacado no plano (201) da matriz hexagonal e no plano (311) da matriz cúbica.

Tabela 3 - Raios iônicos dos TR(III), considerando números de coordenação 8 e 9 (5).

TR(III)	Raio iônico (CN = 8) (pm)	Raio iônico (CN =9) (pm)
Y(III)	102	107
Eu(III)	107	112
Gd(III)	105	111

Outros detalhes notórios são variações na intensidade e largura dos picos de difração das amostras $\beta\text{-NaTRF}_4$ (Figura 14) preparadas em diferentes proporções molares dos solventes OM/OA/ODE. Possivelmente, estes resultados estão associados à influência dos solventes coordenantes na dinâmica e cinética de crescimento, impactando na cristalinidade e/ou tamanho médio das nanopartículas. Por apresentarem boa intensidade e não se sobreporem, os picos atribuídos aos planos de reflexão (100) e (201), nas amostras hexagonais, e aos planos (111) e (220)

nas amostras cúbicas foram utilizados para o cálculo do tamanho médio de cristalito com base na equação de Debye-Scherrer (Eq. 9), considerando-se a correção instrumental (52).

$$T = \frac{k \lambda}{\left(\sqrt{B_T^2 - B^2}\right) \cos(\theta)} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde T é o tamanho médio do cristalito, k é o fator de forma (0,9 para cristalitos esféricos), λ é o comprimento de onda da radiação X, B_T é a largura a meia altura do pico de difração da amostra (em radianos), B é a largura a meia altura do pico de difração da referência (em radianos) e θ o ângulo de difração. A referência utilizada coletada no equipamento foi o silício policristalino, com valor (em radianos) $2,78 \cdot 10^{-3}$ para os planos (100) e (111) e $2,82 \cdot 10^{-3}$ para os planos (201) e (220). Com exceção da amostra $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 10 OM, os valores de tamanho de cristalito médio obtidos para os diferentes planos cristalográficos possuem boa concordância entre si (Tabela 4).

Tabela 4 - Tamanho de cristalito calculado para as amostras a partir dos planos cristalográficos (h k l) (1 1 1) e (2 2 0) para as nanopartículas cúbicas e (1 0 0) e (2 0 1) para as nanopartículas hexagonais.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)			
	(1 1 1)	(2 2 0)	(1 0 0)	(2 0 1)
$\alpha\text{-NaYF}_4$	8,9	8,6	-	-
$\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$	7,5	7,0	-	-
$\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 10 OM	-	-	143,8	98,4
$\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM	-	-	16,3	18,5
$\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 20 OM	-	-	24,9	25,6
$\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 100 OM	-	-	18,5	20,6

No que diz respeito as nanopartículas cúbicas, nota-se que a dopagem com íons Ln(III) tem um efeito de diminuição no tamanho de cristalito médio. Wang e colaboradores (2010) demonstraram, experimentalmente e via cálculos de DFT, que isto ocorre porque a presença dos íons Ln(III), maiores e mais polarizáveis (comparados com Y(III)), diminui a taxa de crescimento devido a uma maior densidade de carga negativa na superfície, o que dificulta a aproximação de F^- (por repulsão) e, por consequência, reduz o tamanho final da nanopartícula (66).

Devido ao número reduzido de planos cristalográficos, nanopartículas menores possuem perfis de difração com picos mais alargados e de menor intensidade. Em comparação às demais, a amostra $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 10 OM apresentou um elevado valor de tamanho de cristalito, coerente com os picos mais estreitos e intensos observados. Além disso, a diferença encontrada nos valores calculados a partir dos planos (100) e (201) aponta que, nesse sistema em específico, os cristalitos provavelmente não são esféricos e apresentam crescimento anisotrópico.

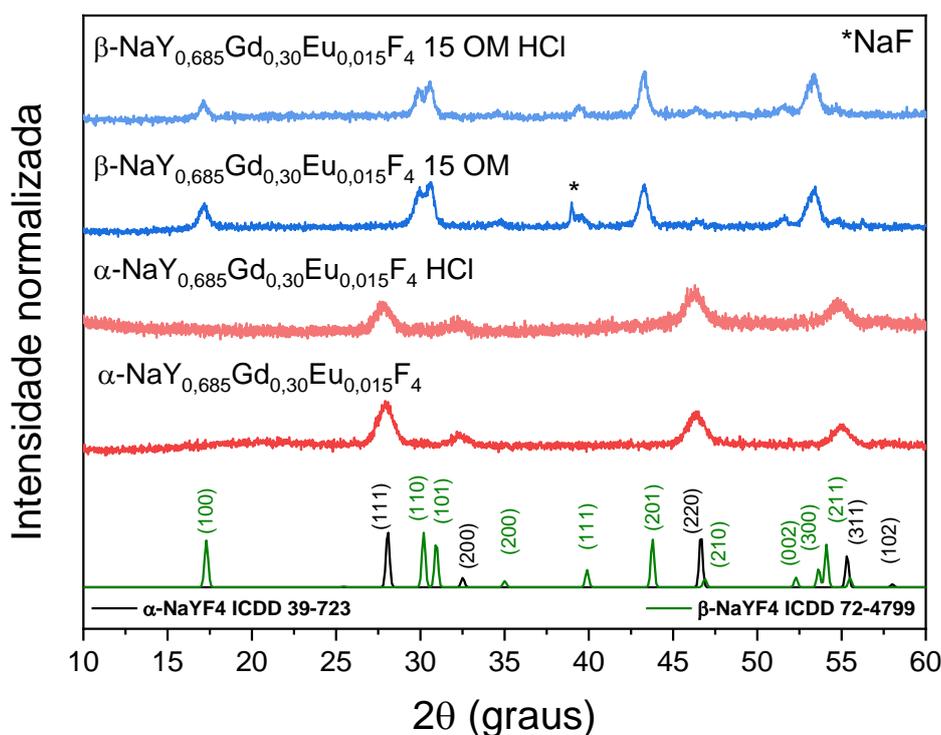


Figura 16 - Difratogramas de raios X de pó das nanopartículas com mesma composição nominal e diferentes fases cristalinas, antes e após o procedimento de lavagem com HCl, comparados com os padrões α e β da matriz NaYF_4 disponíveis na literatura.

Por fim, a remoção das espécies orgânicas presentes na superfície das NPs foi explorada ao longo do trabalho para a minimização de interferências durante os estudos fotofísicos. O procedimento foi realizado pela lavagem do material com HCl, com controle de pH devido a possibilidade de conversão da fase cristalina NaTRF_4 em TRF_3 em meios muito ácidos, como reportado por Hemmer e colaboradores (67). Após o tratamento em suspensão aquosa com pH = 3,0 para a amostra cúbica e pH = 1,5 para as amostras hexagonais, as NPs foram novamente caracterizadas por XRD, constatando-se que a estrutura cristalina inicial foi mantida (Figura 16).

4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Os aspectos morfológicos dos materiais foram avaliados por microscopia eletrônica de transmissão. As imagens adquiridas e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partícula, para as amostras $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ (Figura 17) e $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM (Figura 18), são apresentadas a seguir.

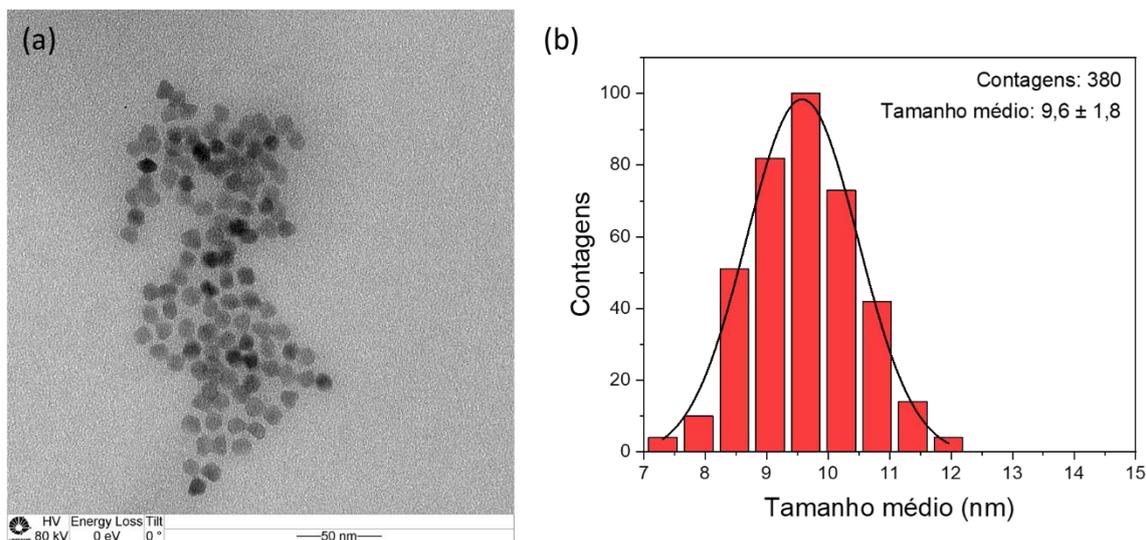


Figura 17 - a) Imagem de campo claro de microscopia eletrônica de transmissão e b) histograma de distribuição de tamanho de nanopartículas $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$.

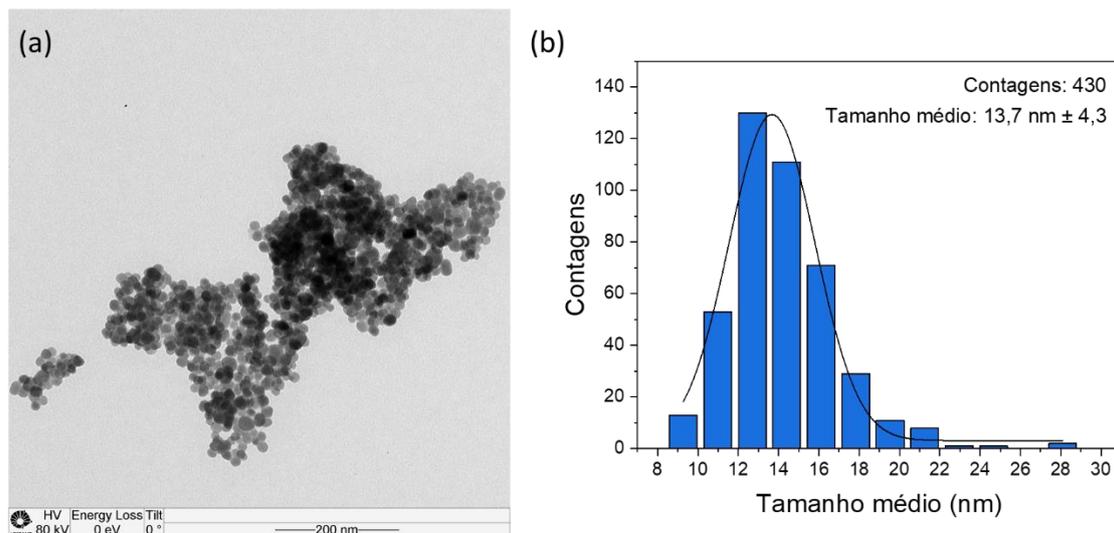


Figura 18 - a) Imagem de campo claro de microscopia eletrônica de transmissão e b) histograma de distribuição de tamanho de nanopartículas $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM.

Pode-se constatar que o sistema $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ é composto por nanopartículas com forma facetada e média de tamanho de 9,6 nm, com desvio de 1,8 nm. Este valor é ligeiramente superior ao calculado para o tamanho de cristalito

através da equação de Debye-Scherrer, o que pode ser relacionado com o caráter policristalino da matriz inorgânica NaYF_4 . Como observado na micrografia e no histograma, as nanopartículas cúbicas apresentam uma distribuição uniforme, além de uma superfície irregular.

As imagens coletadas para a amostra $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM mostram nanopartículas com forma esferoidal e média de tamanho de 13,7 nm, com desvio de 4,3 nm. O valor calculado para o tamanho de cristalito encontra-se dentro do desvio, entretanto, nota-se que as nanopartículas hexagonais apresentam uma condição menos uniforme quando comparadas às cúbicas, o que pode estar associado a erros experimentais com relação à temperatura e tempo de reação na transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$. Idealmente, a adição de excesso de sódio deve ser realizada de maneira rápida e a temperatura elevada a 330°C com taxa de 10°C/min, para que as etapas de decomposição do Na(tfa) , transformação de fase e crescimento sejam controladas (36,37). O mecanismo de maturação de Ostwald rege a transformação $\alpha \rightarrow \beta$, portanto adições demoradas ou taxas de aquecimento lentas podem levar ao crescimento excessivo de algumas NPs pelo custo de re-dissolução de outras já formadas (68,69).

A amostra $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM também foi analisada por microscopia após a etapa de lavagem com HCl para remoção das espécies orgânicas, a fim de avaliar os impactos do procedimento na forma, tamanho e homogeneidade inicialmente observados. Como visto na Figura 19, após lavagem as nanopartículas encontram-se mais aglomeradas devido a remoção do ligante oleato, o qual atua como agente estabilizante e surfactante, facilitando a dispersão do material na grade de cobre nas medidas anteriores. Apesar disso, a forma manteve-se esferoidal e o tamanho médio observado foi de 13,4 nm, com desvio de 4,2 nm, valores próximos aos calculados anteriormente.

Diante destes dados, XRD e das análises espectroscópicas na região do infravermelho médio, as quais serão discutidas a seguir, pode-se afirmar que o procedimento de lavagem com HCl proposto para remoção do ligante da superfície da nanopartícula é eficiente e adequado, não causando danos na estrutura cristalina ou forma do material.

A coleta de imagens de microscopia para as demais amostras encontra-se nas perspectivas futuras desse trabalho.

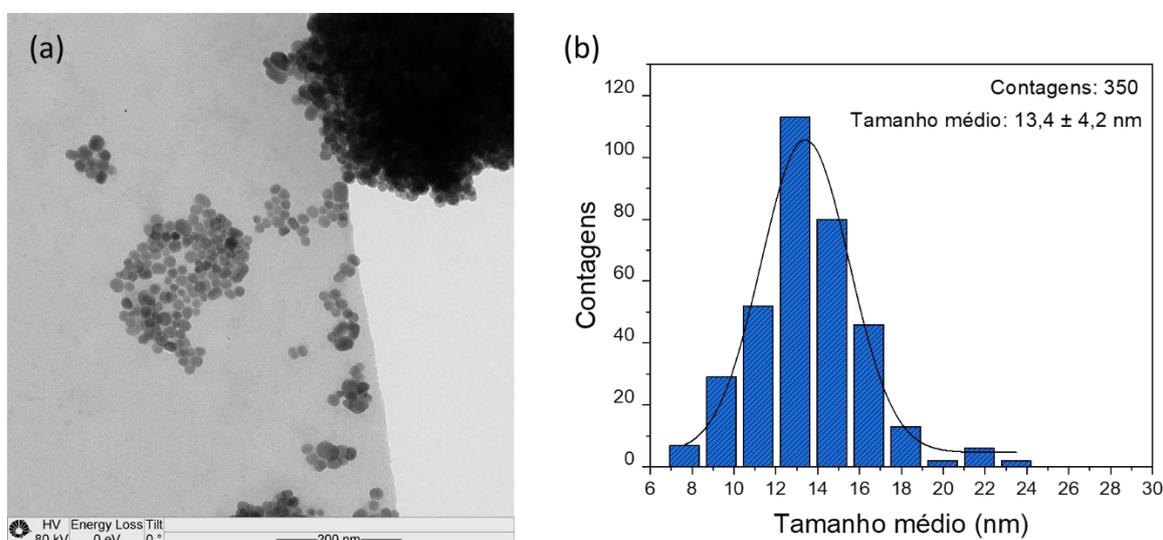


Figura 19 - a) Imagem de campo claro de microscopia eletrônica de transmissão e b) histograma de distribuição de tamanho para o sistema de nanopartículas $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM após lavagem com HCl (pH = 1,5).

4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por reflectância total atenuada (FT-IR ATR)

Moléculas orgânicas e água presentes na superfície de sólidos luminescentes podem ocasionar perdas de energia dos estados excitados através de processos não-radiativos, causando uma diminuição na intensidade da luminescência. Uma vez que, neste trabalho, o método de preparo das nanopartículas envolve o uso de oleilamina, ácido oleico e octadeceno, é preciso garantir a remoção desses solventes nas etapas de purificação. Além disto, trabalhos reportados na literatura, como os de Diogenis e colaboradores (2021) e Li e colaboradores (2021), discutidos no Capítulo I, mostram que NPs com matriz de NaTRF_4 podem apresentar emissão na região de 400 – 600 nm devido a presença de oleato na superfície, fazendo-se necessária a lavagem com HCl para remoção deste ligante previamente às medidas de luminescência.

A maneira mais simples e eficiente de confirmar a presença ou ausência destas moléculas é através de análise de espectroscopia vibracional na região do

infravermelho médio, utilizando-se a técnica de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros de absorção coletados para as amostras, dos solventes utilizados e do oleato de sódio comercial, para fins comparativos, estão dispostos a seguir com algumas bandas importantes destacadas.

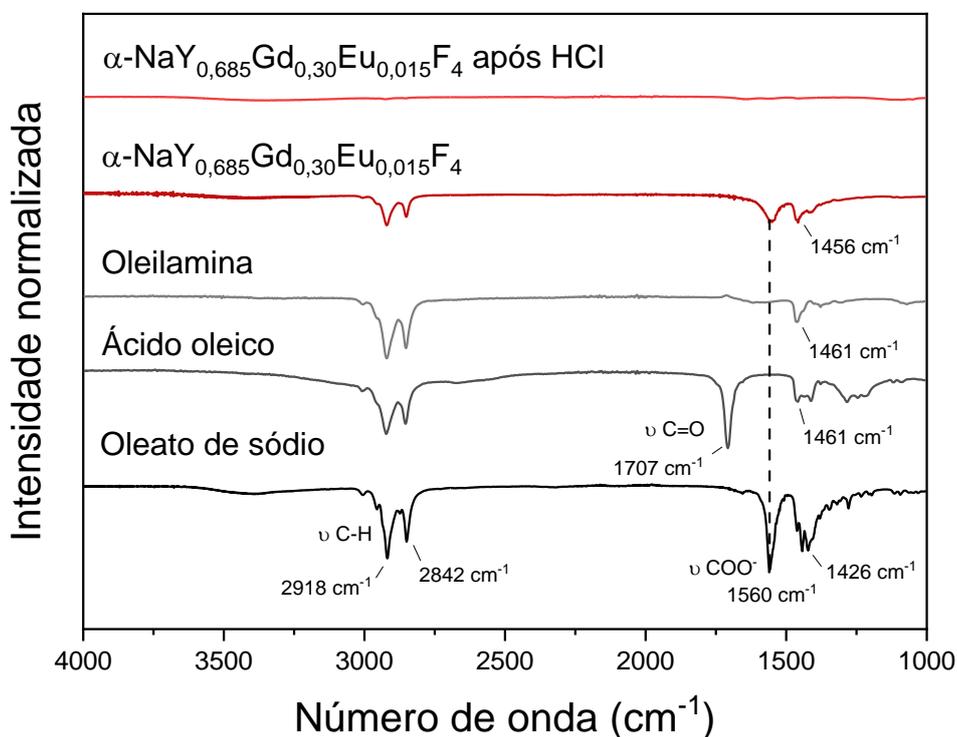


Figura 20 - Espectros de FT-IR ATR das nanopartículas $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ antes e após procedimento de lavagem com HCl (pH = 3,0), dos solventes empregados na síntese e oleato de sódio comercial, para fins de comparação.

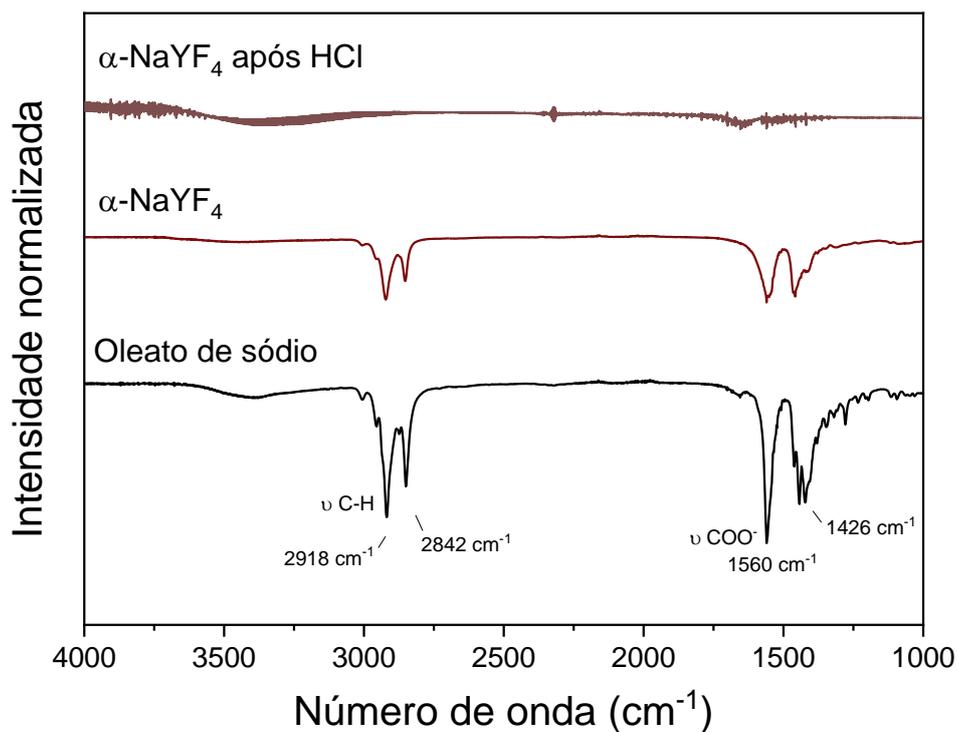


Figura 21 - Espectros de FT-IR ATR das nanopartículas $\alpha\text{-NaYF}_4$, sem dopagem de Ln(III), antes e após procedimento de lavagem com HCl (pH = 3,0) e oleato de sódio comercial, para fins de comparação.

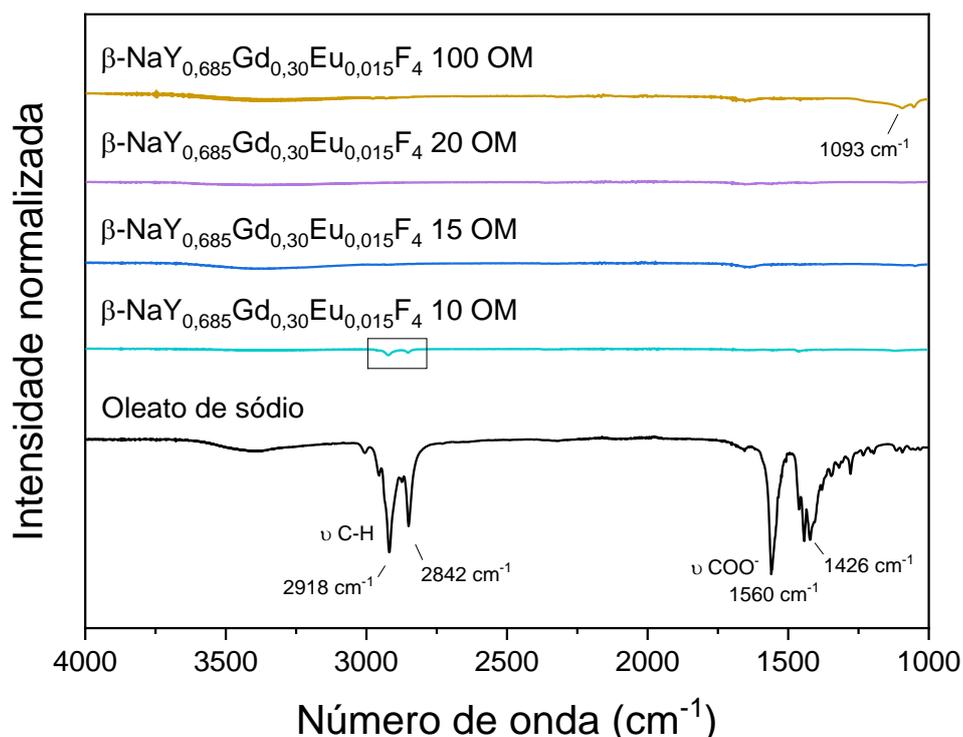


Figura 22 - Espectros de FT-IR ATR das nanopartículas $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ após procedimento de lavagem com HCl (pH = 1,5) e oleato de sódio comercial, para fins de comparação.

Na Figura 20 encontram-se os espectros de infravermelho da nanopartícula α - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$, antes e após a lavagem do material com HCl. As bandas estreitas evidentes em 2918 cm^{-1} e 2842 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos simétricos e antissimétricos das ligações CH_2 das cadeias carbônicas dos solventes orgânicos utilizados, as quais também aparecem no espectro da nanopartícula antes da lavagem. Antes do procedimento, também é observada em 1560 cm^{-1} uma banda atribuída ao estiramento antissimétrico do íon carboxilato (COO^-), confirmando que o ácido oleico se encontra desprotonado na forma de oleato, provavelmente coordenado aos íons TR(III) que se encontram na superfície da nanopartícula. Nenhuma banda característica de vibrações de amidas, como estiramento $\text{C}=\text{O}$ ou deformação angular CNH , são identificadas, sugerindo que, ainda que ocorra a reação de amidação entre oleilamina e ácido oleico, não há octadeciloleamida remanescente nas nanopartículas sintetizadas. Após a lavagem, nenhuma das bandas das espécies orgânicas são identificadas, o que corrobora a eficiência do procedimento de lavagem executado. A amostra α - NaYF_4 não dopada apresenta espectros com características análogas antes e após a lavagem (Figura 21).

Perfis semelhantes podem ser observados para os sistemas de nanopartículas preparados na fase hexagonal, cujos espectros após lavagem com HCl são apresentados na Figura 22. A amostra β - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 10 OM ainda exhibe bandas atribuídas às ligações CH_2 das cadeias carbônicas, não sendo possível a remoção do ligante residual devido à grande perda de material em massa nas consecutivas lavagens. A amostra β - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 100 OM, por sua vez, apresenta uma banda em 1093 cm^{-1} atribuída ao estiramento de íon carbonato adsorvido a partir da atmosfera ambiente na superfície das nanopartículas.

É válido ressaltar que apesar de diversos trabalhos na literatura reportarem a remoção do oleato em nanopartículas NaTRF_4 através da lavagem com HCl controlando-se o pH com valor de 4,0 (42,44,67), esta abordagem não foi eficiente para os materiais sintetizados. A retirada completa do ligante só foi possível com ajuste controlado do pH = 3,0 para NPs com fase cristalina cúbica e pH = 1,5 para NPs com fase cristalina hexagonal.

Uma hipótese plausível para esta disparidade é o método de análise de infravermelho empregado ao monitorar a presença das moléculas orgânicas: neste

trabalho foi utilizada a técnica de FT-IR ATR, mais sensível à superfície analisada, enquanto os demais trabalhos citados fazem uso da técnica de FT-IR por transmissão, na qual a radiação penetra toda a amostra, de modo que no somatório que visa a caracterização da superfície a intensidade das bandas pode apresentar uma sensibilidade menor. Estudos comparativos entre os espectros FTIR-ATR e por transmitância nos sistemas estudados estão nas perspectivas futuras, para melhor elucidação do método proposto.

4.4 Espectroscopia vibracional Raman

Com o intuito de observar o baixo fônon de rede da matriz NaTRF_4 , medidas de espectroscopia vibracional Raman foram realizadas. Devido aos baixos valores de energia de fônon reportados pela literatura, foi monitorada a região compreendida entre $100 - 800 \text{ cm}^{-1}$ para o sistema $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ (Figura 23) e a região entre $100 - 600 \text{ cm}^{-1}$ para o sistema $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM (Figura 24). Os espectros coletados apresentam algumas bandas, destacadas para melhor visualização.

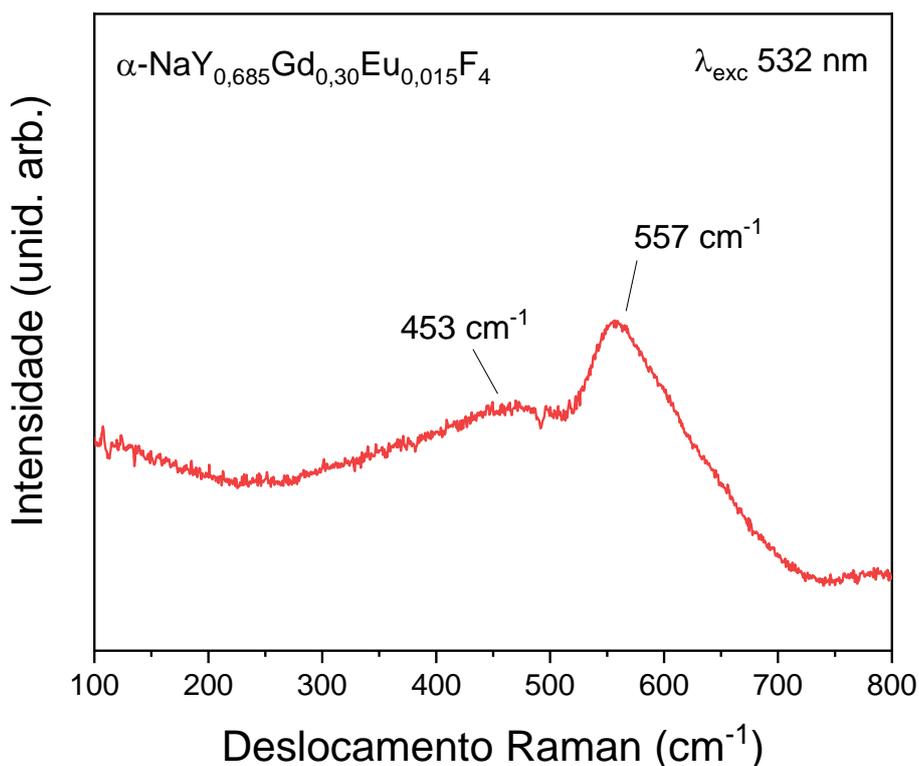


Figura 23 - Espectro Raman da NP $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$, após lavagem com HCl, sob excitação de laser 532 nm.

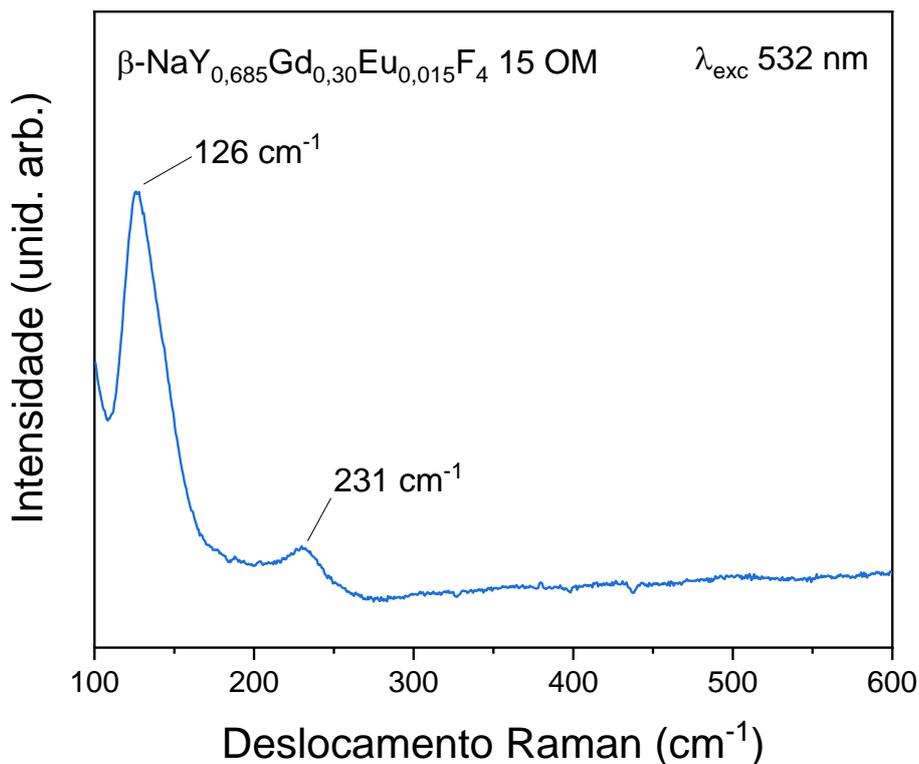


Figura 24 - Espectro Raman da NP $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM, após lavagem com HCl, sob excitação de laser 532 nm.

A amostra $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ apresenta uma banda larga compreendida entre 200 – 700 cm^{-1} , que parece ser constituída de várias componentes, ao passo que o sistema $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM possui dois picos mais intensos, em 126 cm^{-1} e 231 cm^{-1} . Embora os perfis observados não estejam totalmente em acordo com a literatura, que reporta várias bandas correspondentes a modos vibracionais de fônon ativos no Raman (com valores de energias inferiores a 500 cm^{-1}) (70–72), é notável que os dados coletados poderiam ser melhorados em resolução.

4.5 Espectroscopia de luminescência (PL)

4.5.1 Espectros de excitação e emissão em temperatura ambiente (295 K)

As nanopartículas luminescentes propostas neste trabalho possuem composição nominal com matriz NaYF_4 , dopada com 30% em mol de Gd(III) e 1,5% em mol de Eu(III). Nos processos fotoluminescentes, o Gd(III) atua como íon sensibilizador, enquanto o Eu(III) atua como ativador, a partir do qual ocorre a emissão. Os perfis de excitação e emissão coletados para os sistemas estudados, tanto com fase cristalina cúbica quanto com fase hexagonal (após lavagem com HCl e garantia da retirada dos ligantes), são apresentados nas Figuras 25 – 27.

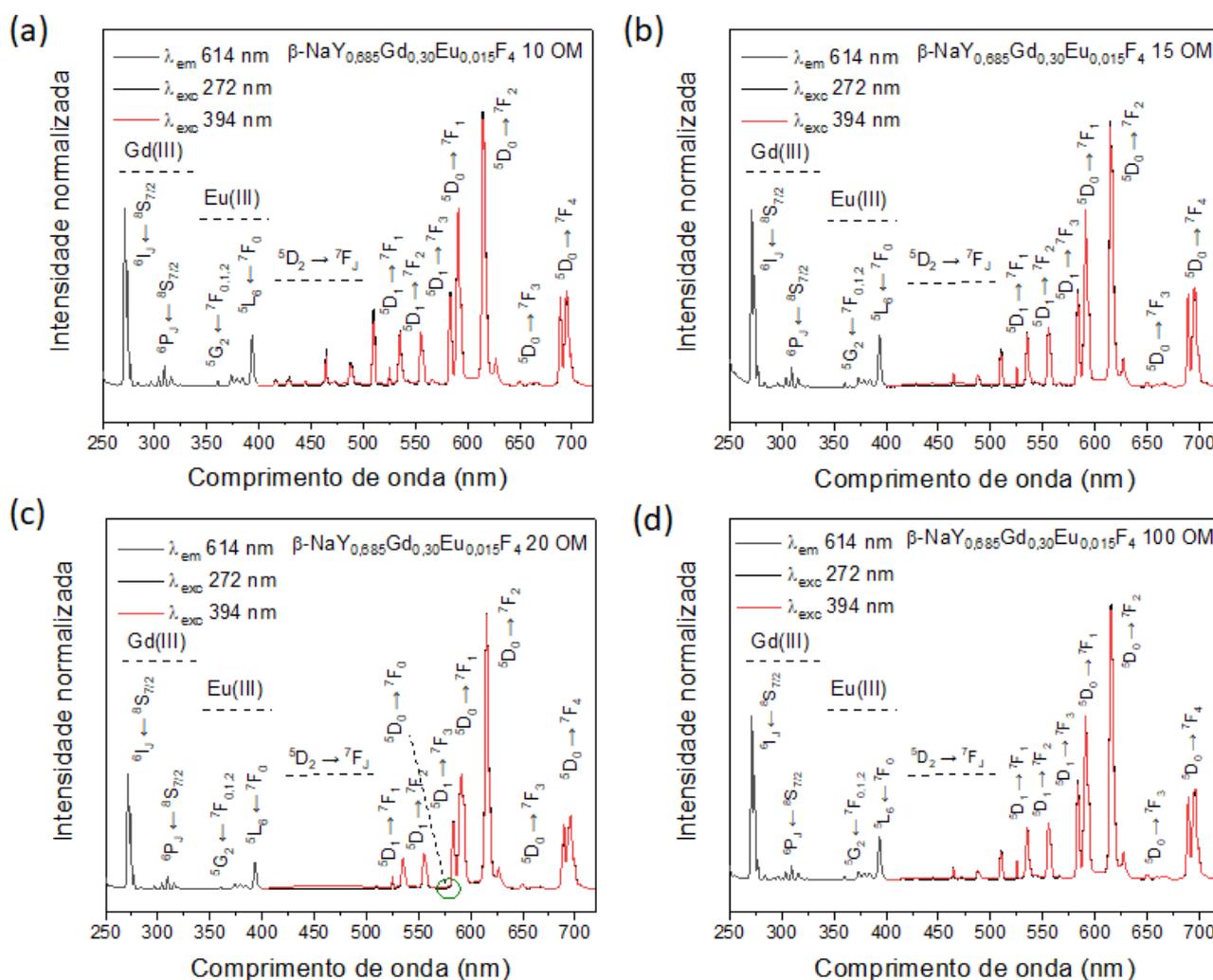


Figura 25 - Espectros de excitação (cinza) e emissão (vermelho e preto), em temperatura ambiente (295 K), das nanopartículas (a) $\beta\text{-NaY}_{0.885}\text{Gd}_{0.30}\text{Eu}_{0.015}\text{F}_4$ 10 OM, (b) $\beta\text{-NaY}_{0.885}\text{Gd}_{0.30}\text{Eu}_{0.015}\text{F}_4$ 15 OM, (c) $\beta\text{-NaY}_{0.885}\text{Gd}_{0.30}\text{Eu}_{0.015}\text{F}_4$ 20 OM e (d) $\beta\text{-NaY}_{0.885}\text{Gd}_{0.30}\text{Eu}_{0.015}\text{F}_4$ 100 OM.

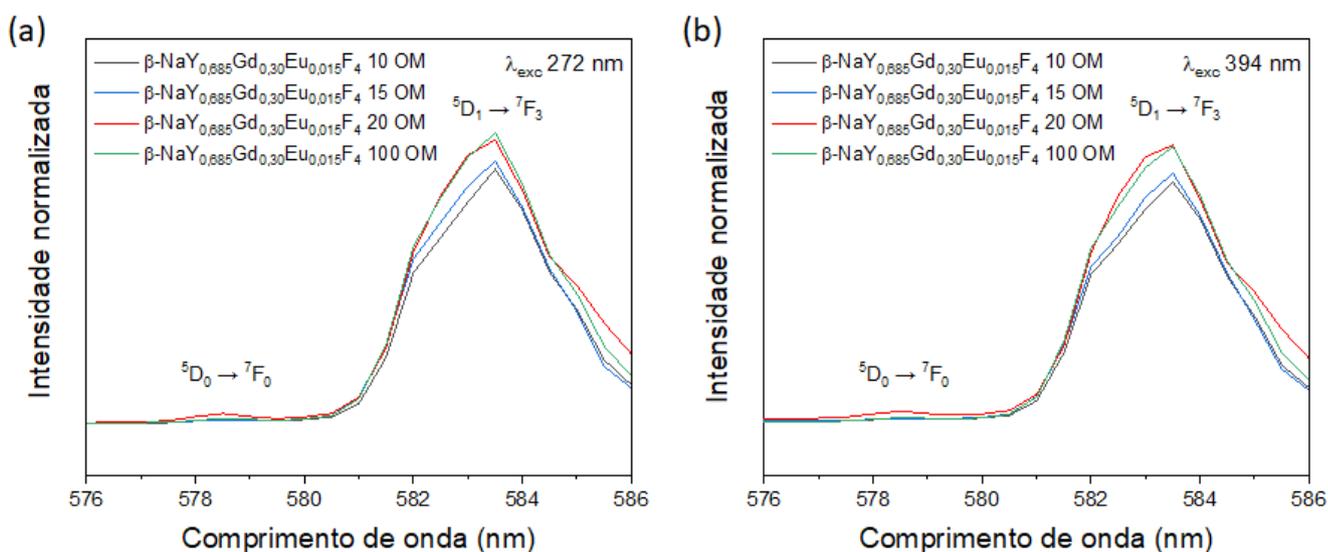


Figura 26 - Espectros de emissão, em temperatura ambiente (295 K), das nanopartículas com fase cristalina hexagonal, com detalhe na região de 576 – 586 nm com as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$, com excitação em a) 272 nm e b) 394 nm.

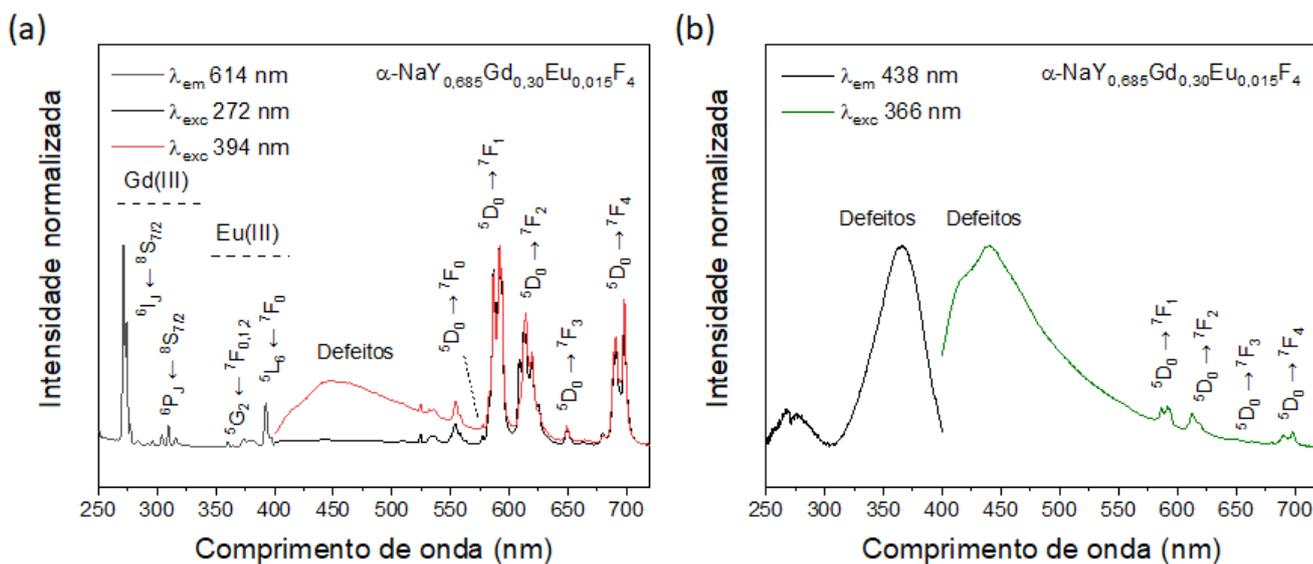


Figura 27 - Espectros de excitação e emissão, em temperatura ambiente (295 K), das nanopartículas $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$, com análise focada a) nas transições intraconfiguracionais $4f\text{-}4f$ e b) banda larga (atribuída a defeitos, com base nas elucidações do estudo).

Durante a coleta dos espectros de excitação foi monitorada banda de emissão do Eu(III) em 614 nm, atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Foi observada uma série de bandas finas decorrentes das transições intraconfiguracionais $4f\text{-}4f$ entre os níveis ${}^7F_{0,1,2}$ e os níveis excitados 5G_2 e 5L_6 do Eu(III), e entre o nível ${}^8S_{7/2}$ e os níveis excitados 6I_j e 6P_j do Gd(III). Pode-se notar que para o Eu(III) a banda mais intensa

está atribuída à transição ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$, em 394 nm, enquanto para o Gd(III) a banda mais intensa é aquela atribuída à transição ${}^6I_J \leftarrow {}^8S_{7/2}$, em 272 nm. Portanto, estes comprimentos foram escolhidos para a excitação nas medidas de emissão. Além disso, é explícito nos espectros de excitação que o Gd(III) é um sensibilizador eficiente, tendo em vista que a banda atribuída à transição ${}^6I_J \leftarrow {}^8S_{7/2}$ (272 nm) tem intensidade superior quando comparada relativamente às bandas das transições do Eu(III). Os espectros de emissão coletados com excitação direta no Eu(III) (394 nm) ou através do íon sensibilizador Gd(III) (272 nm) apresentam as linhas espectrais próprias das transições do Eu(III) a partir dos níveis emissores ${}^5D_{0,1,2}$ para os níveis ${}^7F_{0-4}$.

Devido as suas características luminescentes, o Eu(III) é amplamente utilizado como sonda espectroscópica para elucidação estrutural do ambiente no qual o íon se encontra. Entre outros fatores, o nível emissor 5D_0 não se desdobra em qualquer microsimetria e o número máximo de componentes (degenerescência) em uma banda atribuída a uma transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ é dado pela regra $(2J+1)$. Além disso, as principais transições a partir deste nível emissor possuem um baixo valor para J (J = 0, 1, 2) e encontram-se em regiões bem definidas e separadas em energia. Outro fator interessante é que o íon Eu(III) apresenta um fraco acoplamento vibrônico, de modo que suas bandas possuem perfis estreitos mesmo em temperatura ambiente, em ambientes cristalinos. Para nanopartículas de NaTRF₄, emissões provenientes dos estados excitados de maior energia 5D_2 e 5D_1 são comumente relatadas devido à baixa energia de fônon típica desta matriz (1,9,32).

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é característica de grupos C_s , C_n ou C_{nv} , com baixa simetria, e é comumente utilizada como indicativo de sítios não-equivalentes ocupado pelo Eu(III). Como seus estados final e inicial apresentam J = 0, sua degenerescência é 1, e a visualização de mais do que uma componente na banda atribuída à essa transição é um indício da ocupação de dois ou mais sítios de simetria. Na fase cristalina β -NaTRF₄, o Eu(III) pode ocupar sítios de microsimetria pertencente aos grupos pontuais C_{3h} ou D_{3h} , as quais podem ser abaixadas a C_s , C_3 ou C_1 pela inserção de dopantes na estrutura cristalina e variação nas distâncias entre íons terras raras e fluoretos. Como podemos confirmar nos espectros coletados para as amostras de estrutura cristalina hexagonal, a banda atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ só é detectável para a NP β -NaY_{0,685}Gd_{0,30}Eu_{0,015}F₄ 20 OM (Figura 26), sugerindo que

nessa amostra os sítios C_{3h} e D_{3h} são distorcidos, possivelmente pela mistura de fases cristalinas evidenciada por XRD. No caso da fase cristalina α -NaTRF₄, o Eu(III) ocupa sítios com simetria pertencente ao grupo pontual O_h , a qual pode ser abaixada a C_s , C_2 ou C_1 pelas mesmas razões. Como podemos observar no perfil fotoluminescente da amostra cúbica, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é detectável e apresenta uma única componente, o que, à princípio, sugere que a inserção do Gd(III) e Eu(III) na estrutura resulta em diminuição da microssimetria dos sítios (equivalentes) ocupados pelos Ln(III). Entretanto, a menor intensidade da banda atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, conhecida como hipersensível à microssimetria do ambiente químico, em especial ambientes com baixa simetria sem centro de inversão, sugere que outros fatores podem contribuir para o aparecimento da emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, como, por exemplo, uma maior mistura de J (mistura do nível $J = 0$ com os níveis $J = 2, 4, 6$) (9,32).

Em função da natureza de dipolo magnético, a banda atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ possui intensidade total integrada praticamente constante para sistemas com mesmo índice de refração efetivo, sendo comumente utilizada como referência interna ao analisar relações de intensidades com bandas dentro de um mesmo espectro. Por outro lado, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, com natureza de dipolo elétrico forçado, apresenta como principal característica uma hipersensibilidade à polarizabilidade e microssimetria do ambiente químico (9).

A razão entre a intensidade das bandas destas duas transições (R_{21}) costuma ser utilizada como parâmetro acerca da assimetria do ambiente química no qual o Eu(III) se encontra, pois a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é proibida em microsimitrias com centro de inversão e a intensidade de sua banda pode ser associada a maior ou menor grau de assimetria do sítio (9). Os valores calculados para os sistemas (Tabela 5) indicam ambientes sem centro de inversão de maior assimetria para as amostras hexagonais e, em comparação, de menor assimetria para a amostra cúbica. Os valores maiores de R_{21} encontrados para a amostra β -NaY_{0,685}Gd_{0,30}Eu_{0,015}F₄ 20 OM podem estar associados à mistura de fases anteriormente evidenciada, resultando em uma maior assimetria do ambiente.

Tabela 5 - Razão relativa entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (R_{21}).

Amostra	R_{21} (λ_{exc} 272 nm)	R_{21} (λ_{exc} 394 nm)
α -NaY _{0,685} Gd _{0,30} Eu _{0,015} F ₄	1,07	1,14
β -NaY _{0,685} Gd _{0,30} Eu _{0,015} F ₄ 10 OM	1,82	1,81
β -NaY _{0,685} Gd _{0,30} Eu _{0,015} F ₄ 15 OM	1,79	1,76
β -NaY _{0,685} Gd _{0,30} Eu _{0,015} F ₄ 20 OM	1,98	1,99
β -NaY _{0,685} Gd _{0,30} Eu _{0,015} F ₄ 100 OM	1,86	1,84

Para o sistema de nanopartículas com fase cristalina cúbica (Figura 27), com excitação em 394 nm, foi observada uma banda de emissão larga e intensa na região de 400 – 600 nm. Esta banda também está presente nas nanopartículas hexagonais, porém com intensidade relativa muito inferior às bandas das emissões do Eu(III), igualando-se à linha de base. As características fotoluminescentes desta banda foram avaliadas através dos espectros de excitação, monitorando a emissão em 438 nm, e emissão, realizando a excitação em 366 nm. Como as caracterizações de FT-IR-ATR confirmam a remoção do ligante oleato e demais espécies orgânicas, esta banda pode inicialmente estar associada à defeitos cristalinos ou à presença de íons Eu(II), gerados a partir da redução $\text{Eu(III)} \rightarrow \text{Eu(II)}$ por ação da oleilamina nas altas temperaturas de síntese.

Os defeitos no edifício cristalino podem surgir devido à formação de vacâncias, distorção entre os ângulos de ligação ou mesmo por variação irregular na distância entre os íons, resultando em níveis energéticos que não se combinam na formação das bandas de condução e valência de sólidos inorgânicos (56). Já o íon Eu(II) é obtido a partir da redução de Eu(III) em sínteses nas quais a oleilamina é submetida a elevadas temperaturas (46,50). Em alguns casos, há a possibilidade de redução $\text{Eu(III)} \rightarrow \text{Eu(II)}$ pelo surgimento de defeitos pontuais acompanhados de vacância, de modo que a redução ocorre para que a eletroneutralidade da rede cristalina seja mantida, como reportado por Ye e colaboradores (2016) para nanopartículas de CaF₂ co-dopadas com Eu(III)/Eu(II) (25). Há também relatos da coexistência de defeitos e Eu(II) em sólidos inorgânicos, como no trabalho de Yu e colaboradores (2018) com nanopartículas de óxido de gálio (Ga₂O₃) co-dopadas com Eu(III) e Eu(II). Sob excitação UV, o material apresenta emissão no branco devido a combinação das emissões na região do laranja-vermelho atribuídas às transições intraconfiguracionais

4f-4f do Eu(III) e de emissão larga compreendendo a região do azul-verde-amarelo proveniente de defeitos estruturais da matriz hospedeira, em sua maior parcela, e Eu(II) apenas como parte de suas componentes (46). Desta forma, a fim de elucidar a natureza desta emissão, foram coletados os espectros de excitação e emissão para a amostra $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ a 22K (Figura 28).

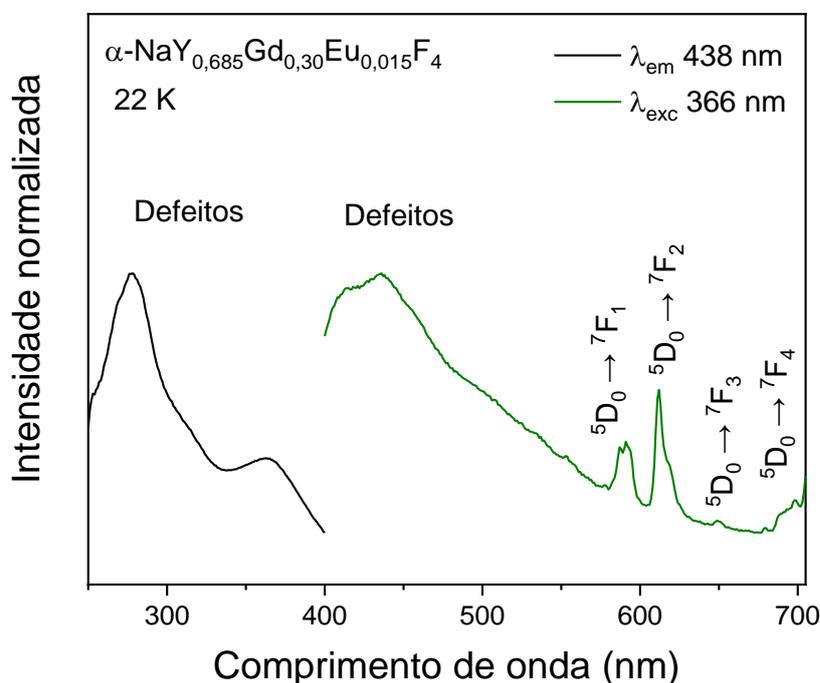


Figura 28 - Espectros de excitação (preto) e emissão (verde), em temperatura de 22K, da amostra $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$.

Em baixas temperaturas, materiais contendo Eu(II) costumam apresentar linhas espectrais zero-fônon associadas à transições entre o estado fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ e os níveis $^7\text{F}_J$ da configuração $4f^6(^7\text{F}_J)5d^1$ (1,16,73,74), comportamento que não é observado na amostra estudada (Figura 28). Ao compararmos os espectros da amostra coletados em temperatura ambiente e em 22 K, outra característica chama a atenção: a inversão na intensidade das bandas atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Esta inversão indica que, durante a medida, a microsimetria do Eu(III) foi distorcida a um ambiente de maior assimetria, no entanto, nos testes de temperatura (apresentados na seção 4.5.3) este perfil não se repete. Conclui-se que outro parâmetro que não a temperatura ou, ao menos, que não a temperatura somente seja responsável pelo observado. Supõe-se que a pressão tenha sido determinante para a

manifestação dessa inversão, tendo em vista que o criostato de He (utilizado na coleta dos dados a 22 K) opera sob 10^{-6} bar.

Outra característica que corrobora a hipótese de defeitos é o elevado número de componentes aparentemente sobrepostas na banda de emissão (em temperatura ambiente), o que é um perfil característico de diferentes estados de emissão provenientes de defeitos, enquanto o Eu(II) geralmente apresenta uma única banda larga de emissão, com componentes para cada sítio ativo opticamente não-equivalentes (16).

Com o intuito de classificar os defeitos em intrínsecos ou extrínsecos, o sistema de nanopartículas α -NaYF₄ não dopada foi analisado sob as mesmas condições do sistema α -NaY_{0,685}Gd_{0,30}Eu_{0,015}F₄, em temperatura ambiente (Figura 29). Como esperado, nenhuma emissão atribuída às transições 4f-4f do Eu(III) são observadas, indicando a pureza do material quanto a este íon emissor. Por outro lado, a banda larga de defeitos aparece na mesma região de 400 – 600 nm, centrada em 438 nm, com o mesmo perfil observado anteriormente, incluindo as componentes sobrepostas. Este é um indicativo de que os defeitos podem ser intrínsecos à matriz, tanto defeitos de Frenkel como defeitos de Schottky. Há ainda a possibilidade de defeitos extrínsecos pela inserção de radical CO₂⁻, advindo da decomposição dos precursores, na matriz. Cálculos teóricos estão sendo desenvolvidos e análises de ressonância paramagnética eletrônica serão realizadas para maiores esclarecimentos.

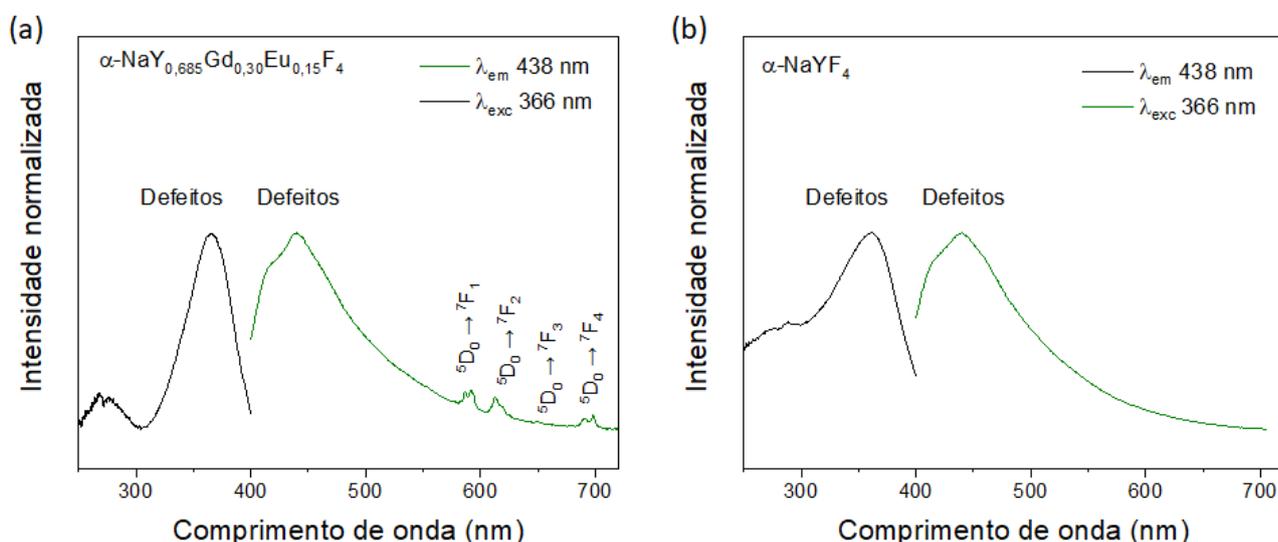


Figura 29 - Espectros de excitação (preto) e emissão (verde), em temperatura ambiente (295 K), das nanopartículas a) α -NaY_{0,685}Gd_{0,30}Eu_{0,015}F₄ e b) α -NaYF₄.

4.5.2 Tempos de vidas em temperatura ambiente (295 K)

O tempo de vida de decaimento de um estado emissor é definido como o tempo necessário para que a população decaia a $1/e$ de sua população inicial (1). Experimentalmente, este parâmetro é dado pela soma dos processos radiativos e não-radiativos, e pode ser calculado a partir da seguinte equação (Eq. 10):

$$I_{j(t)} = I_{j(0)} \cdot e^{-k_j \tau} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde $I_{j(t)}$ é a intensidade da emissão do estado j no tempo t , $I_{j(0)}$ é a intensidade da emissão inicial do estado j , k_j é a constante de velocidade de decaimento e τ é o tempo de vida.

A seguir, são apresentadas as curvas de decaimento de emissão, em temperatura ambiente, dos sistemas de nanopartículas estudados. Foram realizadas medidas monitorando-se o tempo de despopulação a partir do estado emissor 5D_0 do Eu(III), monitorando-se o máximo de intensidade da banda atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 nm), com excitação direta (394 nm) e indireta (272 nm) no íon ativador, na faixa de ms. A curva de decaimento de emissão associada aos possíveis defeitos na amostra cúbica também foi avaliada, com excitação em 370 nm, na faixa de ns.

Para as NPs com fase cristalina hexagonal, podem ser observadas curvas de população do estado emissor antes das curvas de decaimento da intensidade (Figura 30). Todas as curvas de decaimento puderam ser ajustadas com uma função de decaimento mono-exponencial, apresentando um único longo tempo de vida para o estado 5D_0 , na ordem de milissegundos, típico para esta matriz com baixo fônons de rede. A obtenção de um único tempo de vida também sugere que o Eu(III) encontra-se predominantemente em apenas um sítio de coordenação.

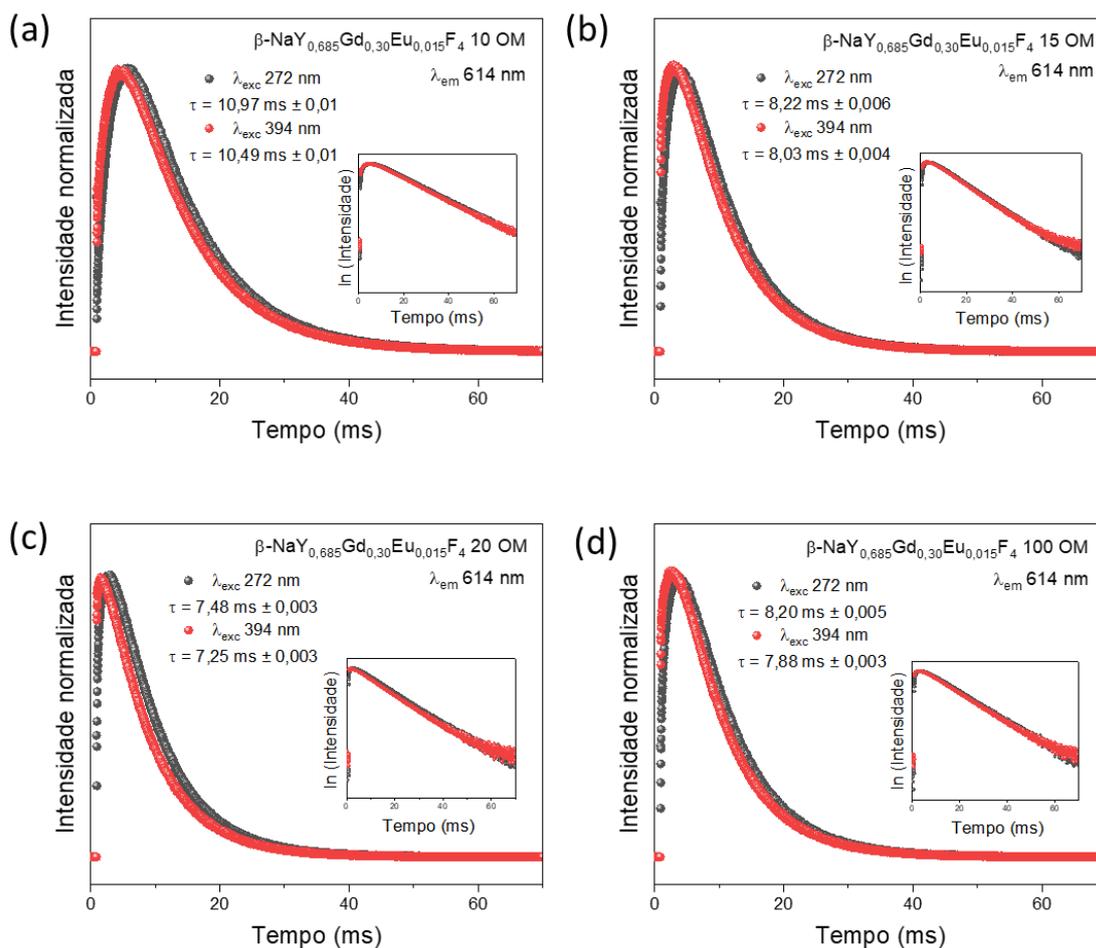


Figura 30 - Curvas de decaimento de emissão do estado 5D_0 , à temperatura ambiente (295 K), nos sistemas de nanopartículas a) $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 10 OM, b) $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM, c) $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 20 OM e d) $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 100 OM.

Como explicado anteriormente, emissões provenientes dos estados excitados de maior energia 5D_2 e 5D_1 são comumente registradas em nanopartículas NaTRF_4 devido ao baixo fônon de rede da matriz. O baixo fônon diminui as taxas de despopulação por decaimentos não-radiativos desses estados para o 5D_0 . Pode-se perceber uma relação entre as curvas de população e decaimento da emissão do estado 5D_0 , destacados na Figura 31, e a intensidade das bandas das transições a partir do estado 5D_2 nos espectros de emissão coletados para as amostras hexagonais, em evidência nas Figura 32, tanto para as medidas com excitação direta no Eu(III) (394 nm) como via sensibilizador Gd(III) (272 nm).

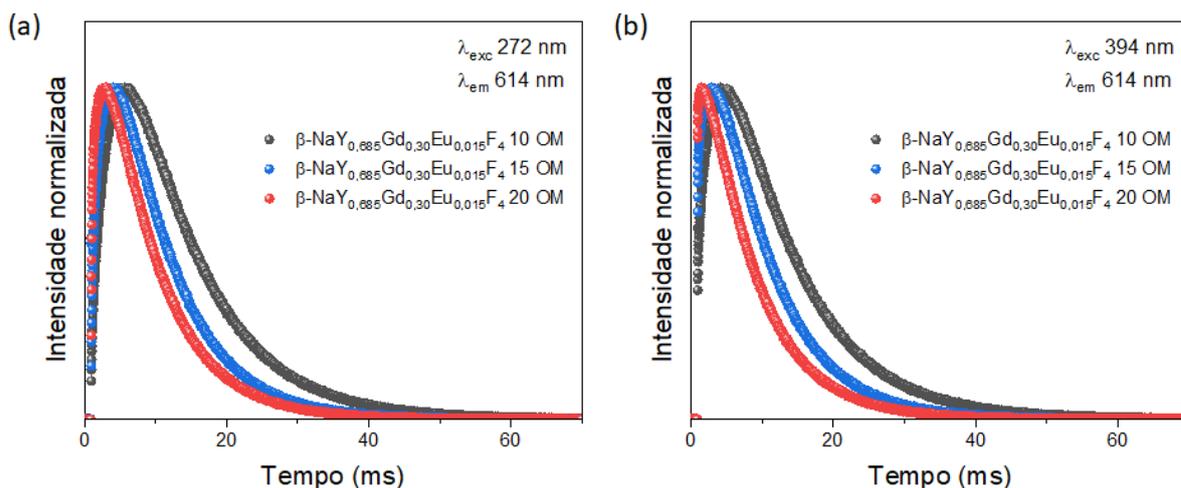


Figura 31 - Comparação entre as curvas de decaimento de emissão do estado emissor 5D_0 para as amostras $\beta\text{-NaTRF}_4$, preparadas em diferentes proporções molares de solventes coordenantes, excitadas em a) 272 nm e b) 394 nm.

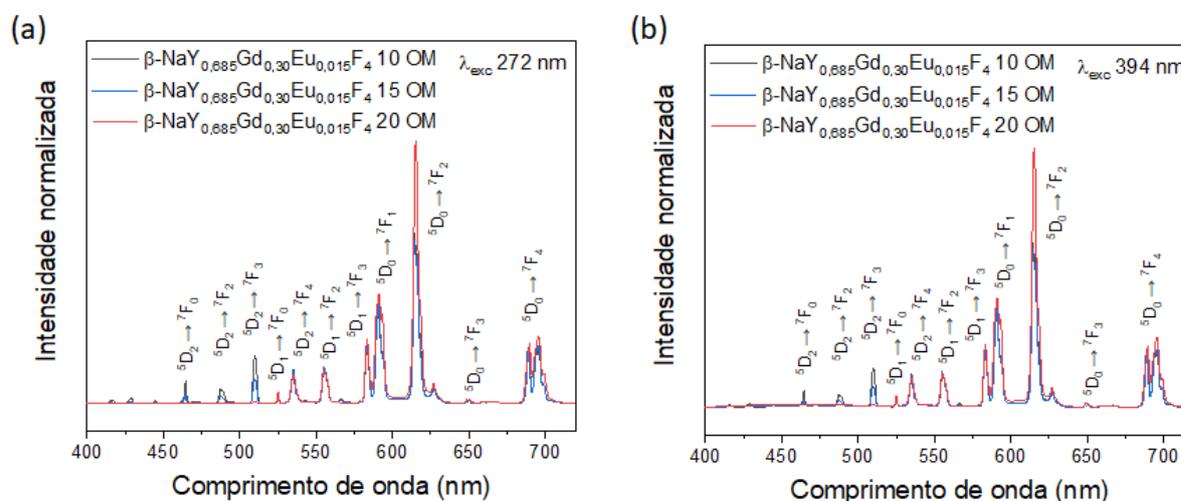


Figura 32 - Comparação entre os espectros de emissão das amostras $\beta\text{-NaTRF}_4$, preparadas em diferentes proporções molares de solventes coordenantes, excitadas em a) 272 nm e b) 394 nm.

A amostra com maior tempo de vida do estado 5D_0 , em torno de de 11 ms para $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 10 OM, apresenta emissões a partir do 5D_2 com maior intensidade. Por outro lado, na amostra com menor tempo de vida para o 5D_0 , cerca de 7,5 ms para $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 20 OM, as emissões a partir do 5D_2 praticamente não são observadas.

A população eletrônica do estado 5D_2 pode decair para os níveis 7F_J através de processos radiativos (emissão), ou decair não-radiativamente para os estados

excitados de menor energia (5D_1 e 5D_0), a partir dos quais ocorrem as emissões para os níveis 7F_J (Figura 33).

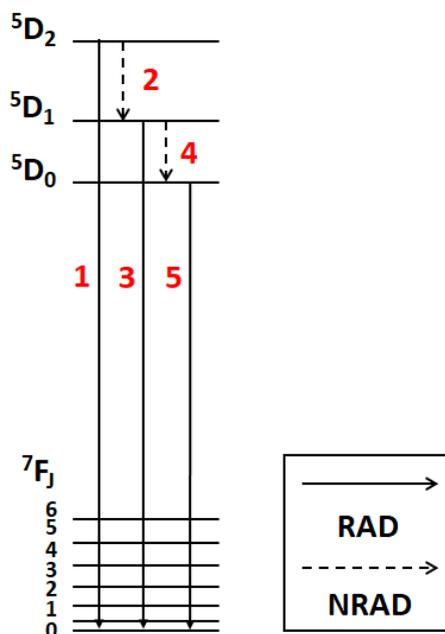


Figura 33 - Digrama esquemático para os níveis do Eu(III). A população do estado 5D_2 pode decair radiativamente (RAD) para os níveis 7F_J (1), ou não-radiativamente (NRAD) para os níveis 5D_1 (2) e 5D_0 (4), a partir dos quais ocorre a emissão (3 e 5).

A intensidade das emissões observadas a partir do 5D_2 é determinada pela razão entre os processos radiativos e não-radiativos. Assim, o comportamento observado está associado a mudanças na taxa de despopulação para os estados excitados de menor energia 5D_1 e 5D_0 , havendo maiores perdas por decaimentos não-radiativos.

Tabela 6 - Tamanho de cristalito médio calculado a partir do XRD, tamanho médio obtido por TEM e tempos de vida do estado 5D_0 para as amostras β -NaTRF₄, preparadas em diferentes proporções molares dos solventes coordenantes.

Amostra β -NaY _{0,685} Gd _{0,30} Eu _{0,015} F ₄	Cristalito médio (nm)		Tamanho médio (nm) (TEM)	Tempo de vida (ms) (5D_0)	
	(1 0 0)	(2 0 1)		272 nm	394 nm
10 OM	143,8	98,4	-	11,0	10,5
15 OM	16,3	18,5	13,7 ± 4,3	8,2	8,0
20 OM	24,9	25,6	-	7,5	7,2

Pode-se inicialmente racionalizar essas mudanças nas taxas de despopulação em termos de diferenças de cristalinidade, mistura de fases cristalinas, tamanho e forma nas NPs provocadas pela variação na proporção molar entre os solventes (Tabela 6). Entretanto, análises de TEM são requeridas para maiores esclarecimentos, tendo em vista que o caráter policristalino da matriz interfere nos tamanhos médios de cristalito calculados pela equação de Debye-Scherrer a partir do XRD.

A curva de decaimento de emissão linearizada coletada para as nanopartículas $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ (Figura 34a) também pôde ser ajustada com uma função de decaimento mono-exponencial, resultando em um único tempo de vida longo de aproximadamente 8,3 ms. Por outro lado, a curva linearizada do decaimento de emissão da banda larga centrada em 438 nm (Figura 34b) apenas teve bom ajuste ao ser simulada com uma função de decaimento tri-exponencial, resultando em três tempos de vida na ordem de nanossegundos. Este resultado é coerente com a hipótese de que a emissão seja oriunda de defeitos estruturais, uma vez que, geralmente, diversos tipos de defeitos se manifestam em simultâneo na estrutura cristalina, com naturezas e origens diversas, implicando em várias taxas de despopulação.

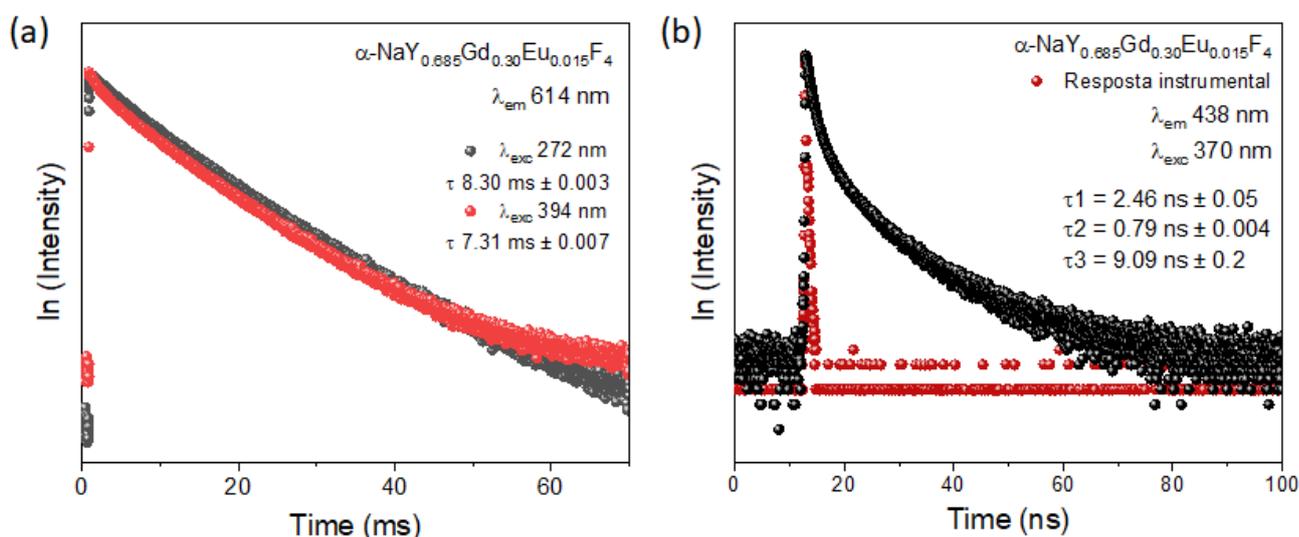


Figura 34 – Curvas linearizadas de decaimento de emissão a) do estado emissor 5D_0 e b) da banda de defeitos, centrada em 438 nm, da amostra $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$, em temperatura ambiente (295 K).

4.5.3 Avaliação dos sistemas como sondas ópticas de temperatura

Como explicado anteriormente, a intensidade de uma banda de emissão de um estado j em um determinado tempo t pode ser associada ao tempo de vida (Eq. 10). O inverso do tempo de vida é dado como uma constante de velocidade de decaimento (k_j), a qual descreve a taxa total de decaimento de um estado emissor pela soma dos processos radiativos (A_{rad}) e não-radiativos (A_{nrad}) (Eq. 11).

$$\frac{1}{\tau} = k_j = A_{rad} + A_{nrad} \quad \text{Eq. 11}$$

Variações na temperatura geralmente ocasionam mudanças nas taxas de decaimentos não-radiativos: em temperaturas baixas, ocorrem menores perdas de energia por vibração da matriz, enquanto em temperaturas altas, o inverso é normalmente observado. Efeitos de supressão na intensidade devido a processos vibracionais geralmente tem uma boa correspondência com Arrhenius (Eq. 12):

$$k_{nrad} = k_0 e^{\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)} \quad \text{Eq. 12}$$

Onde k_{nrad} é a constante de taxas não-radiativas, k_0 é a constante de taxa em zero absoluto, k_B é a constante de Boltzmann e ΔE é a diferença de energia entre o menor nível do estado excitado e o ponto onde há cruzamento entre as curvas dos estados fundamental e excitado, a partir do qual ocorrem os decaimentos não-radiativos.

Com base nos dados coletados, os sistemas $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ e $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM foram escolhidas para os estudos da luminescência em função da temperatura, a fim de avaliar seus potenciais como sondas ópticas de temperatura.

4.5.3.1 Espectros de emissão em temperaturas inferiores a 295 K – Sensores baseados na razão entre intensidades integradas

Para ambos os sistemas, foram coletados espectros de emissão, com excitação no Gd(III) em 272 nm ($^6I_{J \leftarrow 8}S_{7/2}$), variando a temperatura na faixa de 78 – 273 K. A diminuição da temperatura leva a um aumento na intensidade total da emissão devido a menor perda de energia por processos não-radiativos. Como pode ser visualizado nas Figura 35 e 36, este aumento é expressivo na emissão atribuída aos defeitos da NP cúbica e, dentro da faixa de 400 a 600 nm, também é observado para a NP hexagonal. Por serem termicamente acoplados, também é observada variação relativa entre as intensidades das bandas atribuídas às transições a partir dos níveis 5D_2 , 5D_1 e 5D_0 . Por essas características, as bandas atribuídas aos defeitos e à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ da NP cúbica, e às transições $^5D_2 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ da NP hexagonal foram escolhidas para cálculo dos parâmetros termométricos a partir da razão entre as áreas de emissão (LIR) e sensibilidade térmica relativa (S_R).

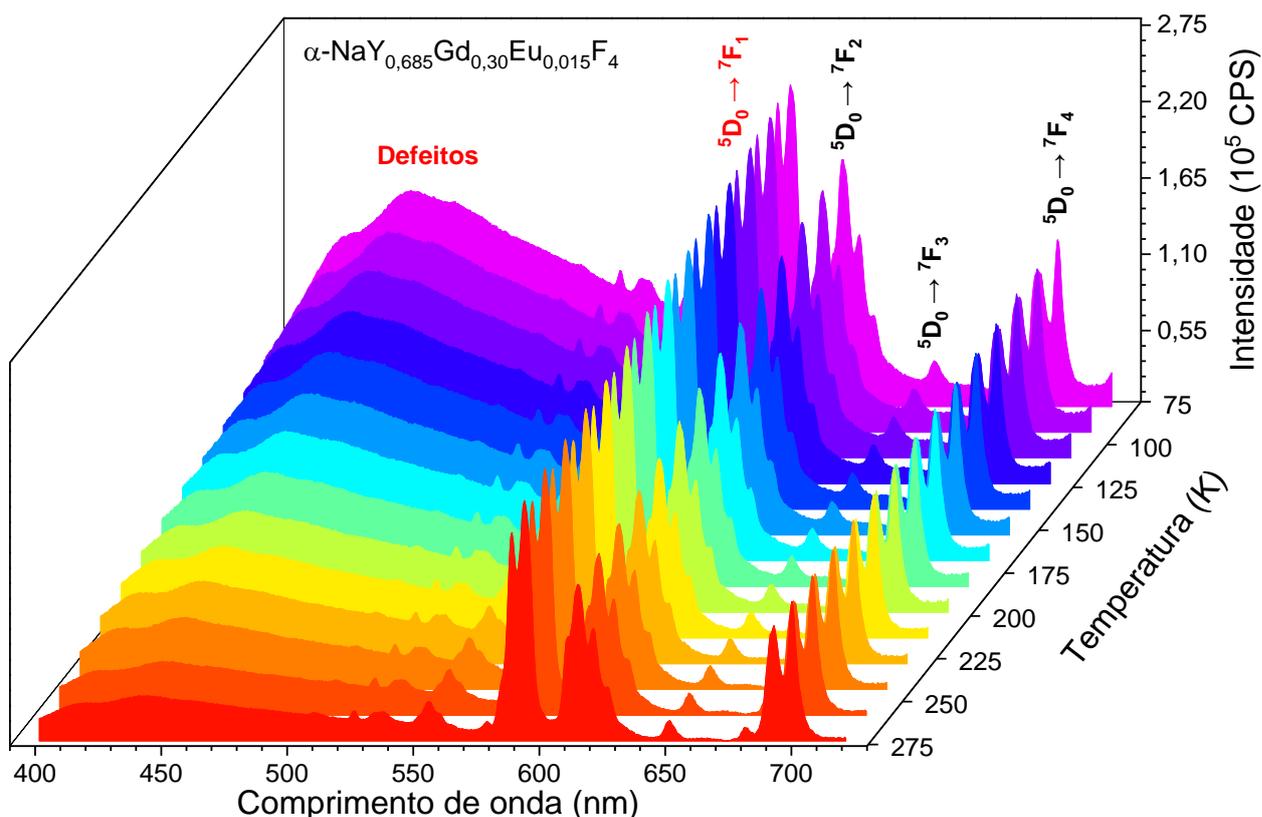


Figura 35 - Espectros de emissão em função da temperatura do sistema $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$, com excitação em 272 nm.

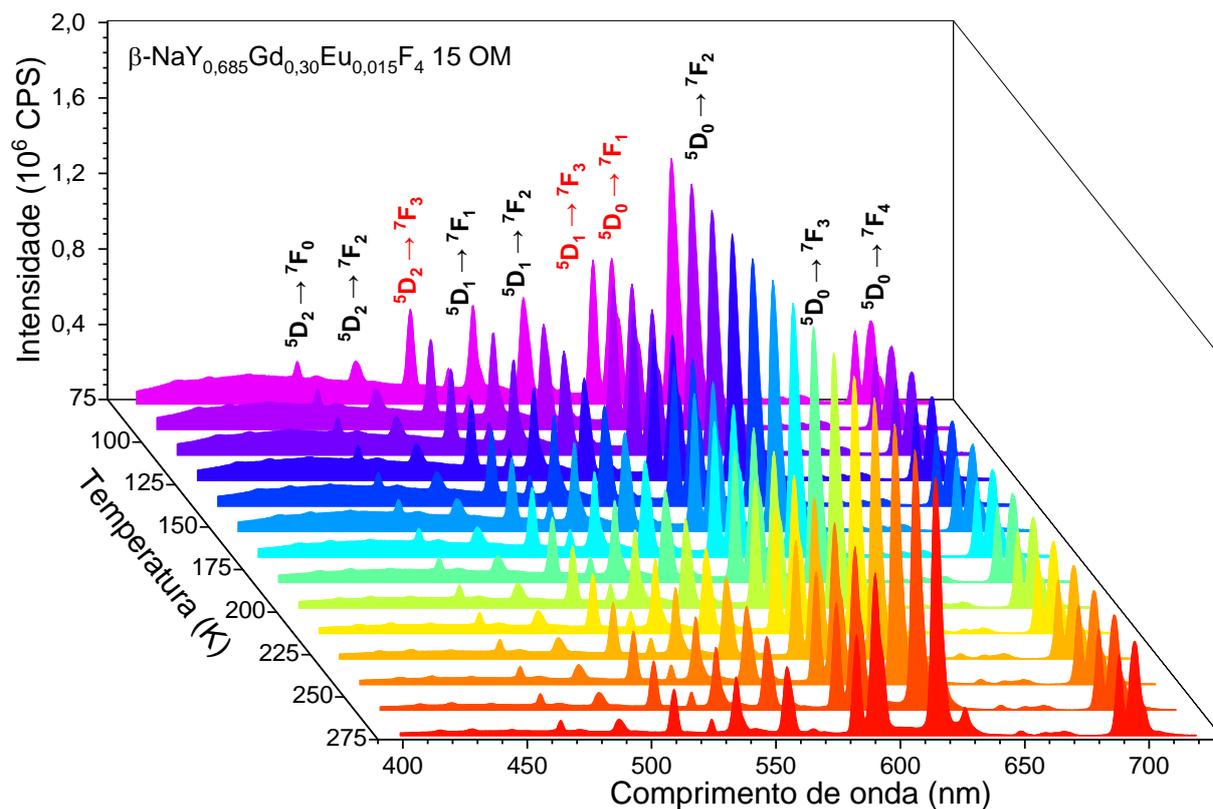


Figura 36 - Espectros de emissão em função da temperatura do sistema $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM, com excitação em 272 nm.

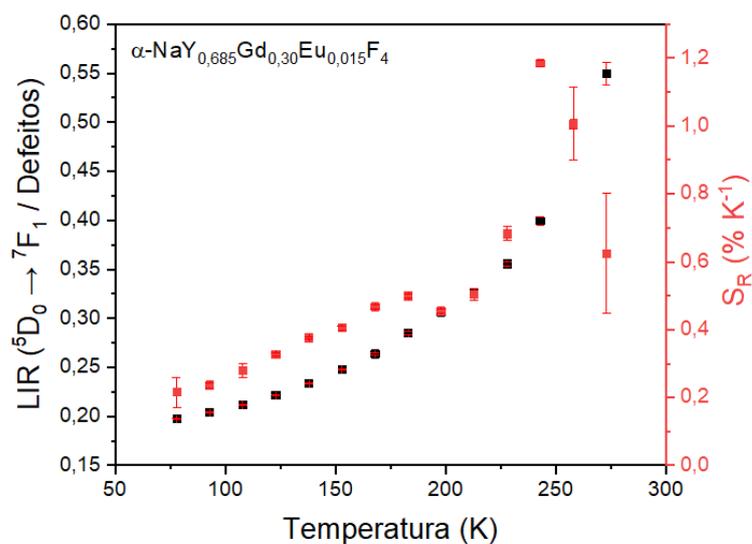


Figura 37 – Comportamento do parâmetro termométrico baseado na razão de intensidades entre as emissões atribuídas a defeitos e à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, para a amostra $\alpha\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$, e sensibilidade térmica relativa.

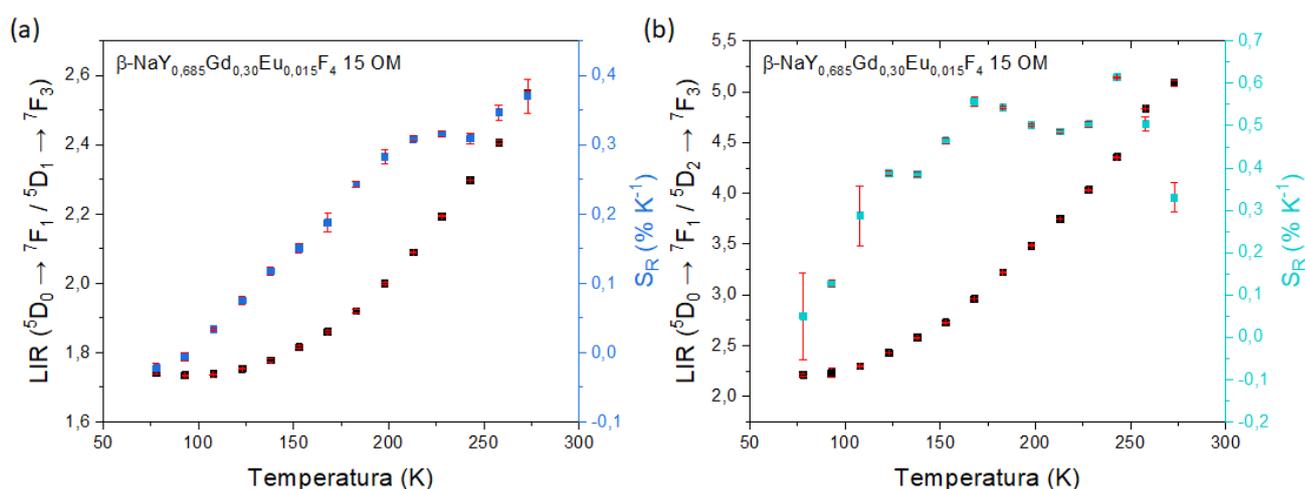


Figura 38 – Parâmetros termométricos baseado na razão de intensidades das bandas atribuídas aos pares a) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 / {}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e b) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 / {}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ para a amostra $\beta\text{-NaY}_{0.685}\text{Gd}_{0.30}\text{Eu}_{0.015}\text{F}_4$ 15 OM, e suas respectivas sensibilidades relativas.

Os gráficos obtidos para o comportamento dos parâmetros termométricos apontam que há uma boa correlação em função da temperatura. Para a amostra cúbica foi observada uma S_R máxima de $1,2 \text{ \%K}^{-1}$ em 243 K (Figura 37). A literatura traz relatos de outros tipos de sólidos inorgânicos com emissão proveniente de defeitos aplicados como sensores ópticos de temperatura com medidas ratiométricas. Drabik e colaboradores (2020) aplicaram esta estratégia na composição de sensores ópticos de temperatura com nanopartículas de Y_2O_3 e Lu_2O_3 dopadas com Tb(III), nas quais defeitos dão origem a uma banda de emissão na região de 400 – 500 nm (75). Foram obtidas S_R máximas de $4,92 \text{ \%K}^{-1}$ e 2 \%K^{-1} (313 K) para os óxidos de Y(III) e Lu(III) dopados, respectivamente. Ainda em 2020, Zhou e colaboradores também empregaram emissões provenientes de defeitos na composição de um termométrico ratiométrico baseado em nanopartículas de ZrO_2 dopadas com Gd(III), para as quais foi obtida S_R máxima de $3,4 \text{ \%K}^{-1}$ (573 K) (76). Não foram encontrados relatos na literatura para esta abordagem em nanopartículas com matriz de NaTRF_4 .

Para a amostra com estrutura hexagonal, o parâmetro baseado na razão de intensidade entre as bandas atribuídas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 / {}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ possui S_R máxima de $0,4 \text{ \%K}^{-1}$ em 273 K, enquanto o parâmetro baseado na razão entre as bandas das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 / {}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ possui S_R máxima de $0,6 \text{ \%K}^{-1}$ em 243 K (Figura 38). Embora estes valores sejam baixos em comparação com a literatura, os perfis observados no comportamento de ambos os parâmetros termométricos indicaram um provável aumento na razão em temperaturas mais altas, portanto este

sistema foi selecionado para experimentos abrangendo temperaturas superiores a 273 K.

4.5.3.2 Espectros de emissão em temperaturas superiores a 273 K – Sensores baseados na razão entre intensidades integradas

A amostra com estrutura cristalina hexagonal foi submetida a análises de luminescência em temperaturas superiores a 273 K com o intuito de elucidar o comportamento das emissões provenientes dos estados 5D_2 , 5D_1 e 5D_0 e, por consequência, a razão entre suas intensidades integradas enquanto parâmetros termométricos. Como pode ser observado na Figura 39, o aumento da temperatura leva a uma diminuição significativa na intensidade de todo o espectro coletado devido ao aumento na despopulação dos estados excitados por rotas não-radiativas.

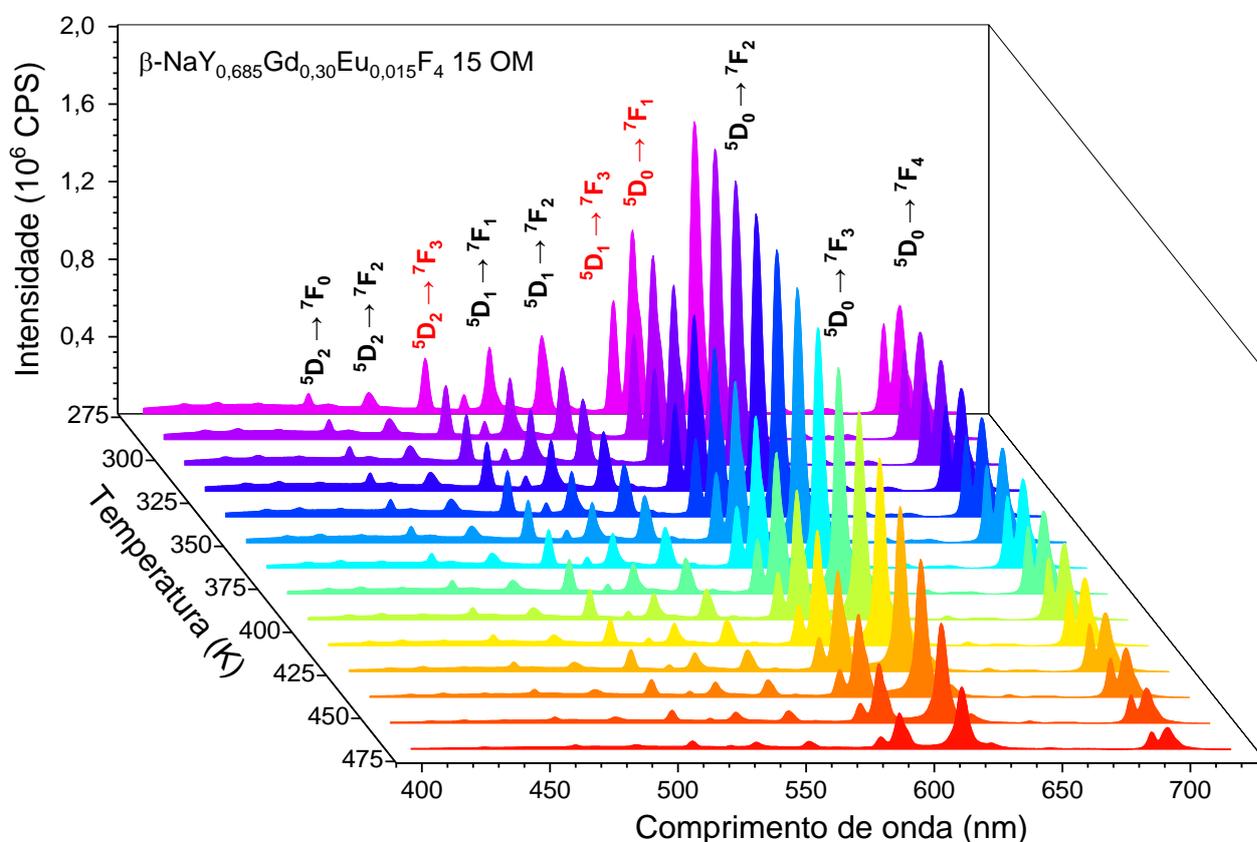


Figura 39 - Espectros de emissão em função da temperatura do sistema $\beta\text{-NaY}_{0.685}\text{Gd}_{0.30}\text{Eu}_{0.015}\text{F}_4$ 15 OM, com excitação em 272 nm.

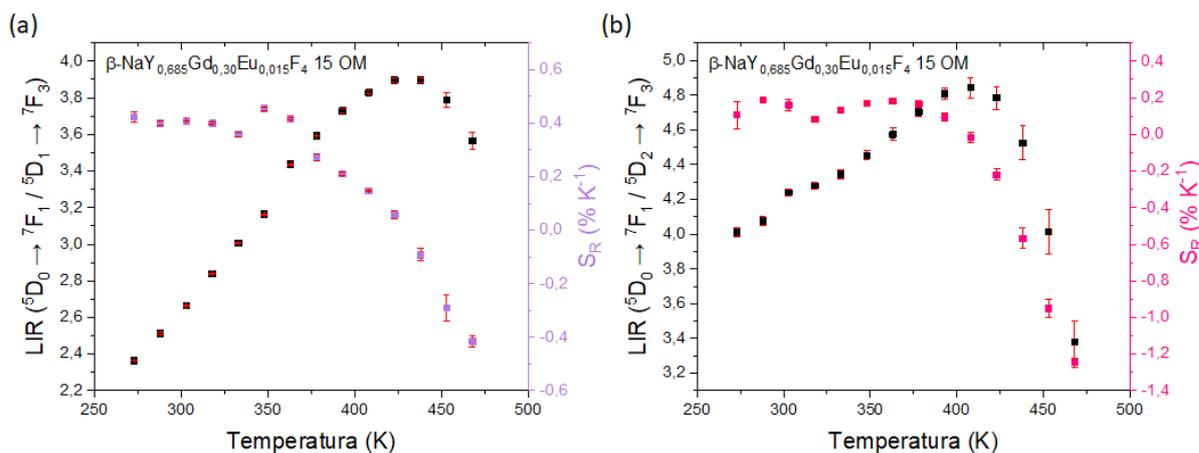


Figura 40 - Parâmetros termométricos baseado na razão de intensidades das bandas atribuídas aos pares a) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1/{}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ e b) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1/{}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$ e sensibilidade térmica relativa das NPs $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM.

A partir dos dados obtidos, foram calculados os parâmetros termométricos com base na razão entre as intensidades integradas das bandas dos pares de transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1/{}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1/{}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$, juntamente com suas respectivas sensibilidades térmicas relativas (Figura 40). Para o par ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1/{}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$, foi obtida S_R com valor aproximado de $0,4 \text{ \%K}^{-1}$ entre as temperaturas de 273 – 363 K. Para o par ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1/{}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$, comportamento semelhante foi observado, com S_R com valor aproximado de $0,2 \text{ \%K}^{-1}$ ao longo da faixa 273 – 378 K, e S_R máximo de $1,2 \text{ \%K}^{-1}$ em 498 K. Em ambos os casos, nota-se um aumento na razão entre as intensidades até 425 K, tendo em vista que as emissões a partir do 5D_2 e 5D_1 são suprimidas mais acentuadamente. Este comportamento é esperado, considerando-se que o aumento na temperatura leva a um aumento nas taxas de decaimentos não-radiativos entre os níveis excitados de maior energia e o 5D_0 .

No que diz respeito a consistência da S_R dentro de um intervalo de temperaturas, desempenhos semelhantes são encontrados na literatura. A exemplo, em 2021, Trejgis e colaboradores reportam o desenvolvimento de termômetros ópticos com nanopartículas com matriz NaGdF_4 e NaYF_4 , dopadas com diferentes concentrações de Eu(III) , utilizando abordagem ratiométrica de uma única banda considerando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (monitorando sua emissão em dois comprimentos de excitação distintos) (77). Nas concentrações otimizadas, $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}(50\%)$ e $\text{NaYF}_4:\text{Eu}(5\%)$ foram obtidas S_R estáveis com valor de aproximadamente $1,0 \text{ \%K}^{-1}$ para a faixa de 300 – 500 K. Em especial, os autores apontam a importância da composição da matriz e do percentual de dopante nas propriedades ópticas em função

da temperatura, devido a possibilidade do fenômeno de relaxação cruzada dependente da distância entre os íons Eu(III).

4.5.3.3 Tempos de vida em temperaturas inferiores a 275 K – Sensores baseados no tempo de vida e razão entre tempos de vida

Por fim, para a amostra hexagonal foram realizadas medidas de tempo de vida com variação da temperatura na faixa de 78 - 273K, considerando-se o decaimento dos níveis 5D_1 (monitorando-se $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$ em 583 nm) e 5D_0 (monitorando-se $^5D_0 \rightarrow ^7D_1$ em 591 nm), com excitação no íon Gd(III) (272 nm). Como exposto nas figuras seguintes, nota-se que há um aumento no tempo de vida de ambos os níveis devido a diminuição de taxas não-radiativas por efeito da temperatura. Este aumento ocorre de maneira mais pronunciada para o nível 5D_1 , pois a diminuição da temperatura leva a uma diminuição das taxas de decaimento não-radiativo entre os níveis 5D_1 e 5D_0 . Para a construção da sonda óptica, foram utilizados como parâmetros termométricos os tempos de vida e sua razão, propondo uma abordagem ratiométrica.

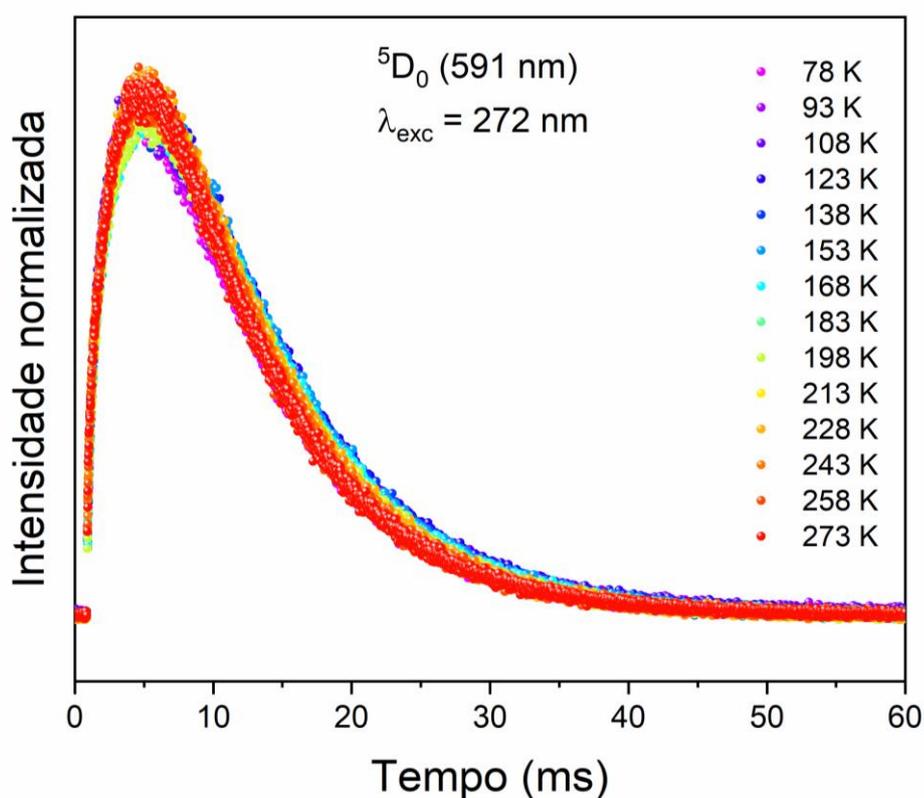


Figura 41 - Curvas de decaimento de emissão do estado 5D_0 (monitorando-se $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em 591 nm) do sistema de nanopartículas $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM, em temperaturas inferiores a 275 K.

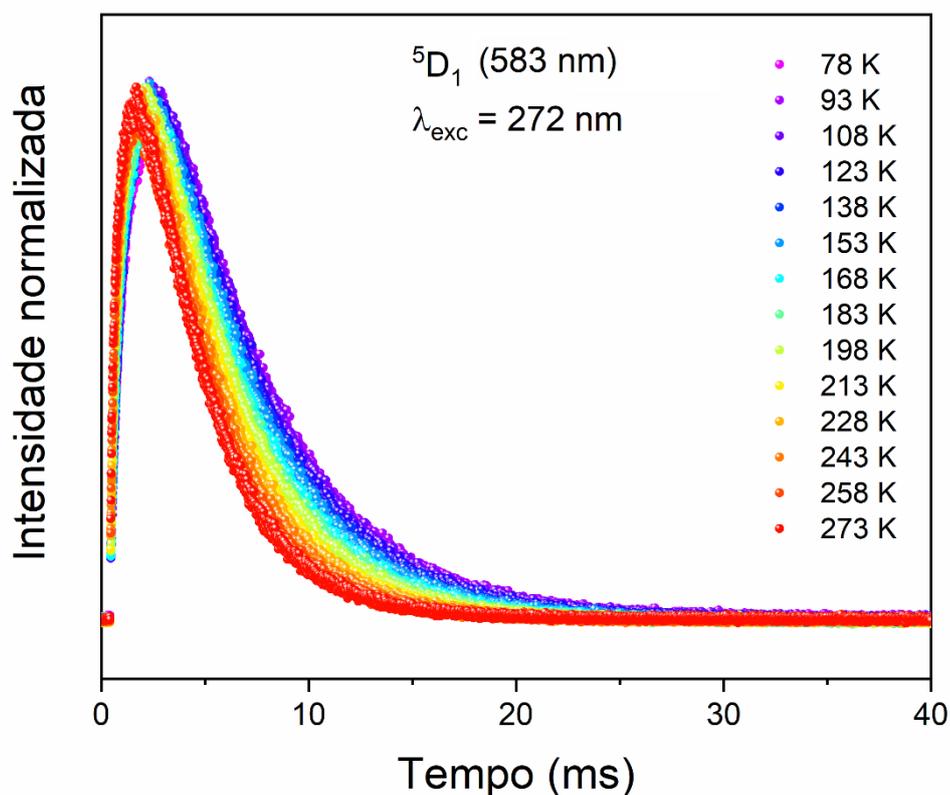


Figura 42 - Curvas de decaimento de emissão do estado 5D_1 (monitorando ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ em 583 nm) do sistema de nanopartículas $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM, em temperaturas inferiores a 275 K

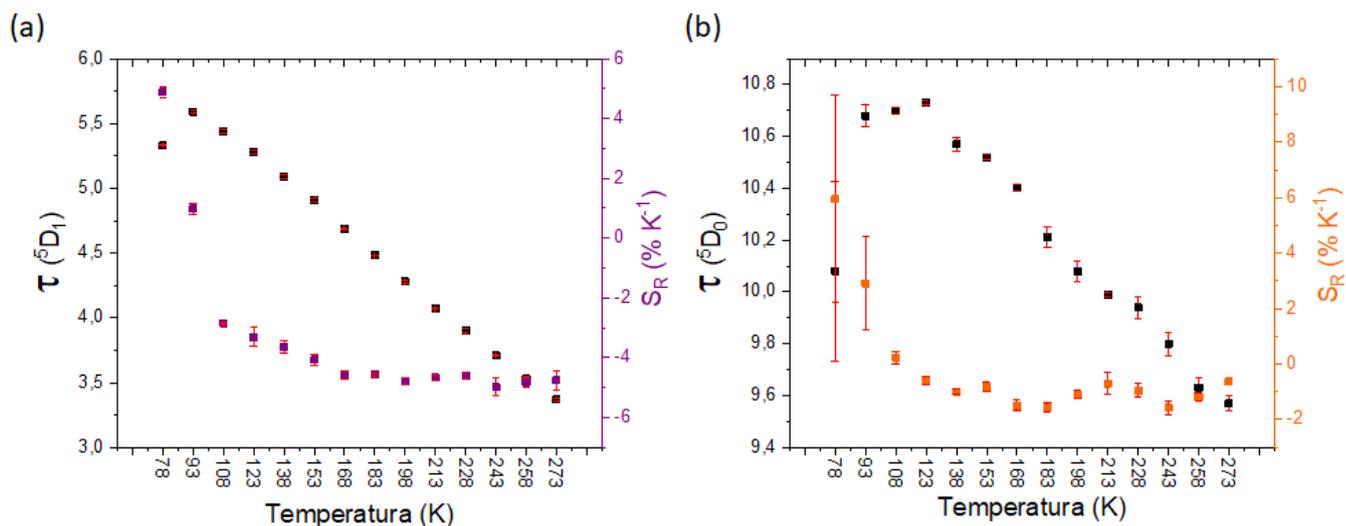


Figura 43 - Parâmetros termométricos baseados nos tempos de vida dos estados emissores a) 5D_1 (monitorando-se ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ em 583 nm) e b) 5D_0 (monitorando-se ${}^5D_0 \rightarrow {}^7D_1$ em 591 nm), e suas respectivas sensibilidades relativas para a amostra $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM.

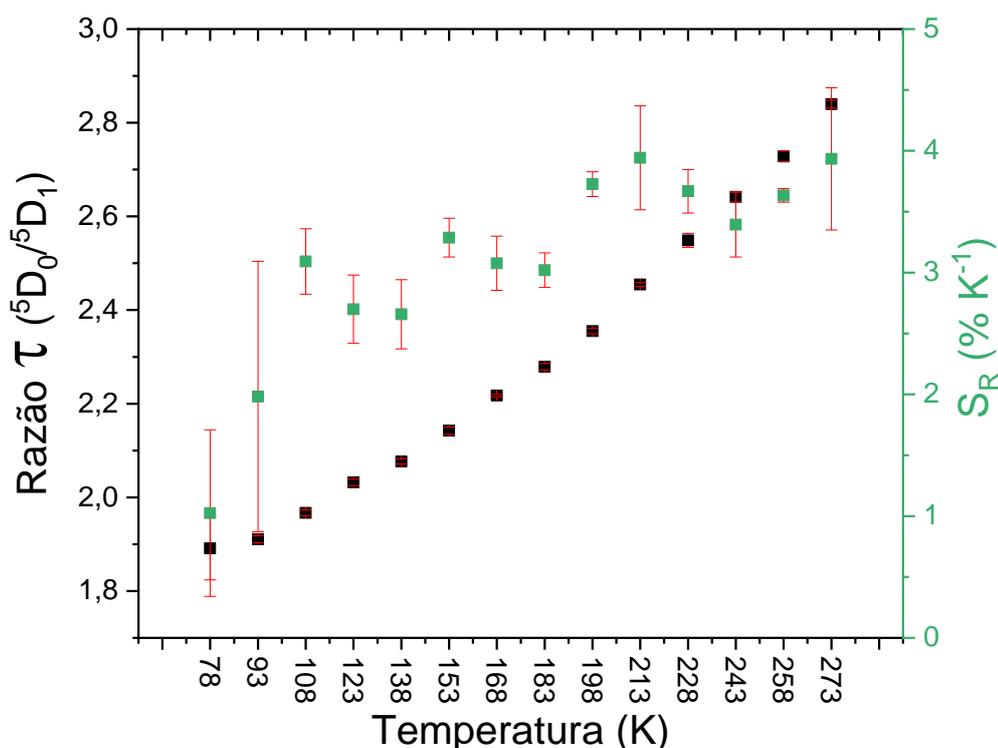


Figura 44 - Parâmetro termométrico baseado na razão entre os tempos de vida dos estados emissores 5D_1 (monitorando-se $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$ em 583 nm) e 5D_0 (monitorando-se $^5D_0 \rightarrow ^7D_1$ em 591 nm), e sensibilidade térmica relativa para a amostra $\beta\text{-NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM.

Considerando os tempos de vida de modo independente (Figura 43), observa-se uma boa correlação para ambas as curvas de decaimento em função da temperatura, com maior evidência para o 5D_1 , como esperado. O desvio padrão pronunciado nas temperaturas iniciais para os dados de tempo de vida do 5D_0 provavelmente estão associados à problemas técnicos pontuais no controle do criostato nas temperaturas de 78 e 93 K. Para as medidas monitorando-se o nível 5D_1 , foram obtidos valores de S_R aproximados de $5\%K^{-1}$ ao longo da faixa 163 – 273 K (Figura 43a). Para as medidas de tempo de vida do 5D_0 , foram obtidos valores de S_R entre $1 - 2\%K^{-1}$ para temperaturas compreendidas na faixa 123 K – 273 K (Figura 43b). Estes valores são expressivos quando comparados a outros trabalhos com sensores ópticos de NPs utilizando o Eu(III) como íon emissor (Tabela 7).

Apesar do aumento considerável no desvio padrão, as medidas baseadas na razão entre os tempos de vida apontam resultados igualmente interessantes, com valores de S_R entre $3 - 4\%K^{-1}$ ao longo da faixa de temperatura de 153 – 273 K (Figura 44). O aumento no erro pode ser explicado pela escolha das bandas de

emissão monitoradas, tendo em vista que as transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7D_1$ são muito próximas em energia, levando a erros experimentais.

Tabela 7 - Performance de alguns termômetros ópticos de NPs dopadas com Eu(III). S_{Rmax} = sensibilidade térmica relativa máxima. T_{max} = temperatura reportada para a S_{Rmax} . τ = tempo de vida. SBR = razão com única banda (single-band ratio). TBR = razão com duas bandas (two-band ratio).

Material	ΔT (K)	S_{Rmax} (%K ⁻¹)	T_{max} (K)	Parâmetro termométrico	Ref.
β -NaYF ₄ :Gd,Eu	78 - 273	5,0	243	τ (5D_1)	Este trabalho
β -NaYF ₄ :Gd,Eu	78 - 273	1,6	183	τ (5D_0)	Este trabalho
β -NaYF ₄ :Gd,Eu	78 - 273	3,9	273	τ (${}^5D_0/{}^5D_1$)	Este trabalho
β -NaYF ₄ :Eu	200 - 473	4,1	213	SBR	(77)
β -NaGdF ₄ :Eu	200 - 473	16,9	163	SBR	(77)
Gd ₂ Ti ₂ O ₇ :Eu	303 - 423	0,95	423	TBR	(78)
LaPO ₄ :Yb:Tm:Eu	293 - 679	0,024	293	TBR	(79)
YVO ₄ :Eu	298 - 873	2,70	298	TBR	(80)

Diante desses resultados, propõe-se como perspectivas futuras análises de tempo de vida em uma faixa de temperatura superior a estudada, além de medidas considerando o decaimento dos níveis 5D_2 (monitorando-se a emissão ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$) e 5D_0 (monitorando-se a emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), devido as suas posições energéticas bem distintas e os comportamentos observados nos espectros de luminescência com temperatura.

5 Capítulo V – Conclusões

Foi realizada a síntese de nanopartículas de tetrafluoreto de sódio e terras raras com composição nominal $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ e diferentes fases cristalinas, cúbica (α) ou hexagonal (β), utilizando-se o método de decomposição térmica de precursores trifluoroacetados em solventes com alto ponto de ebulição (oleilamina, ácido oleico e octadeceno). Foram avaliados os efeitos da proporção molar entre os solventes empregados na metodologia de síntese nas propriedades da fase hexagonal, bem como diferenças nas propriedades associadas a cada fase cristalina.

Os resultados de XRD mostram que houve o controle adequado sobre a fase cristalina da maioria dos sistemas propostos, com perfis semelhantes e picos de difração correspondentes as matrizes α e β - NaYF_4 . A dopagem da matriz inorgânica foi evidenciada a partir do deslocamento dos picos de difração, característico pela substituição dos íons Y(III) por íons Eu(III) e Gd(III), devido a diferença no tamanho dos raios iônicos. A amostra β - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 10 OM, sintetizada com menor proporção molar de oleilamina, apresenta picos de difração estreitos e intensos, característicos de cristalitos maiores, e a equação de Scherrer sugere que seja formada por cristalitos anisotrópicos, entretanto imagens de transmissão ainda não foram coletadas. A amostra β - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 20 OM apresenta picos de difração correspondentes à fase cúbica, além dos picos típicos da fase hexagonal, e a mistura de fase identificada impacta nas características fotofísicas estudadas.

As micrografias mostram que as nanopartículas dos sistemas α - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ e β - $\text{NaY}_{0,685}\text{Gd}_{0,30}\text{Eu}_{0,015}\text{F}_4$ 15 OM foram obtidas com forma facetada e esferoidal, respectivamente, e tamanhos médios entre 9 – 14 nm, com dispersão uniforme. Os espectros de FT-IR-ATR mostram que o tratamento das nanopartículas com HCl para a remoção do ligante oleato, inicialmente coordenado à superfície, foi eficiente. A remoção do oleato é necessária para minimizar perdas não-radiativas e interferências nas análises fotoluminescentes. De acordo com os estudos, o protocolo proposto com rigoroso controle sobre o pH não causa alterações significativas no que diz respeito às propriedades estruturais e texturais.

Os espectros de excitação e emissão para as amostras analisadas apresentaram as séries de linhas espectrais estreitas e com energia bem definidas

características dos íons Gd(III) e Eu(III) dopados na matriz. Observou-se uma emissão larga na região de 400 – 600 nm, centrada em 438 nm, de maneira mais evidente na amostra α -NaY_{0,685}Gd_{0,30}Eu_{0,015}F₄, cuja natureza foi avaliada em função de possíveis defeitos estruturais ou redução do Eu(III)→Eu(II) por ação da oleilamina. Através dos espectros de luminescência em temperatura ambiente e, considerando-se as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J = 0, 1, 2) do Eu(III), foi possível concluir que os íons se encontram em ambientes distintos a depender da fase cristalina, sem centro de inversão de maior assimetria para as amostras hexagonais e, em comparação, de menor assimetria para a amostra cúbica.

As diferentes proporções molares entre os solventes para as NPs com fase cristalina hexagonal levaram a variações na intensidade das bandas atribuídas a transições a partir dos níveis 5D_2 , 5D_1 e 5D_0 . Entretanto, mudanças significativas associadas a banda larga não foram observadas, e em todos os sistemas hexagonais é igualada à linha de base, o que enfraquece a hipótese de a oleilamina atuar na redução Eu(III)→Eu(II).

Para a banda larga, os espectros de luminescência coletados a 22 K sugerem que a emissão seja proveniente de defeitos estruturais, uma vez que as linhas zero-fônons características do Eu(II) não são observadas. Além disso, o perfil da banda de emissão composto por várias componentes é coerente com a hipótese de defeitos.

As curvas de decaimento de emissão a partir do 5D_0 do Eu(III) foram ajustadas com curvas de decaimento mono-exponencial e apresentaram tempos de vida longos, na ordem de milissegundos, característicos de nanopartículas NaTRF₄, tanto na fase cúbica quanto na fase hexagonal. A curva de decaimento de emissão da banda larga presente na amostra cúbica foi ajustada com uma curva de decaimento tri-exponencial, com tempos de vida na ordem de nanosegundos, coerente com defeitos estruturais.

Os testes como sondas ópticas de temperatura mostram-se promissores. Para a amostra α -NaY_{0,685}Gd_{0,30}Eu_{0,015}F₄, utilizando-se como parâmetro termométrico a razão entre a intensidade da banda larga e da banda atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do Eu(III), foi obtida S_R máxima de 1,2 %K⁻¹ (243K). Para a amostra β -NaY_{0,685}Gd_{0,30}Eu_{0,015}F₄ 15 OM, utilizando a razão entre a intensidade das bandas atribuídas às transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do Eu(III), foi observada uma S_R máxima

de $0,4 \text{ \%K}^{-1}$ (273 – 348 K). Para esta mesma amostra, porém utilizando-se tempo de vida do nível ${}^5\text{D}_1$ e a razão entre os tempos de vida dos níveis ${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_0$, foram obtidas S_R máximas de 5 \%K^{-1} (273 K) e $3,9 \text{ \%K}^{-1}$ (273), respectivamente.

6 Capítulo VI – Perspectivas Futuras

Dentre as perspectivas futuras para maior robustez do trabalho, encontram-se análises de microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman das demais amostras, a fim de corroborar as conclusões elucidadas pelas caracterizações de XRD e fotoluminescência. Deve-se realizar um estudo comparativo entre os espectros de FT-IR-ATR e por transmitância, avaliando-se a remoção do oleato das NPs por meio de tratamento com HCl em pH controlado. Cálculos teóricos estão em andamento para melhor elucidação da natureza dos defeitos pontuais apontados como responsáveis pela banda larga de emissão estudada. Análises de ressonância paramagnética eletrônica serão realizadas para verificar a presença ou ausência de radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ na matriz, o qual pode ser advindo da decomposição dos precursores. Por fim, sugere-se um estudo do tempo de vida em função de temperaturas superiores às estudadas, monitorando-se curvas de decaimento de emissão a partir dos níveis $^5\text{D}_2$ (monitorando-se a emissão $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_3$) e $^5\text{D}_0$ (monitorando-se a emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$).

7 Referências bibliográficas

1. Blasse G, Grabmaier BC. **Luminescent Materials**. Springer-Verlag; 1994.
2. Yen WM, Shionoya S, Yamamoto H. **Phosphor handbook**. 2nd Ed. Boca Raton: CRC Press; 2007.
3. Cotton S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Chichester: Wiley; 2006.
4. Filho PC de S, Serra OA. **Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas**. Quim Nova. 2014;37(4):753–60.
5. Shannon RD. **Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides**. Acta Cryst A. 1976;32:751–67.
6. De Bettencourt-Dias A. **Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials**. Wiley; 2014.
7. Jiang S, Wang B, Gao S. **Advances in Lanthanide Single-Ion Magnets**. In: Molecular Nanomagnets and Related Phenomena Structure and bonding. Springer, Berlin, Heidelberg; 2014.
8. Carnall WT, Goodman GL, Rajnak K, Rana RS. **A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃**. J Chem Phys. 1989;90:3443.
9. Binnemans K. **Interpretation of europium(III) spectra**. Coord Chem Rev. 2015;295:1–45.
10. Judd BR. **Optical absorption intensities of rare-earth ions**. Phys Rev. 1962;127(3):750–61.
11. Ofelt GS. **Intensities of crystal spectra of rare-earth ions**. J Chem Phys. 1962;37(3):511–20.
12. Carnall WT, Crosswhite H, Crosswhite HM. **Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃**. United States Department of Energy. 1977.

13. Moura RT, Neto ANC, Longo RL, Malta OL. **On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability.** J Lumin. 2016;170:420–30.
14. Dong H, Du SR, Zheng XY, Lyu GM, Sun LD, Li LD et al. **Lanthanide Nanoparticles: From Design toward Bioimaging and Therapy.** Chem Rev. 2015;115(19):10725–815.
15. Jia L, Zhang B, Xu J, Zhu T, Chen R, Zhou F. **Chameleon Luminophore for Erasable Encrypted and Decrypted Devices: From Dual-Channel, Programmable, Smart Sensory Lanthanide Hydrogel to Logic Devices.** ACS Appl Mater Interfaces. 2020;12(17):19955–64.
16. Bispo-jr AG, Lima SAM, Carlos LD, Pires AM, Ferreira RAS. **Eu (II)-Activated Silicates for UV Light-Emitting Diodes Tuning into Warm White Light.** Adv Eng Mater. 2020;22(6):2000422.
17. Ferreira F de S, de Moraes AJ, Calado CMS, Brunet G, Iikawa F, Couto Jr. ODD, Brunet G, Murugesu M, Mazali IO, Sigoli FA. **Dual magnetic field and temperature optical probes of controlled crystalline phases in lanthanide doped multi-shell nanoparticles.** Nanoscale. 2021;13:14723-14733.
18. Terraschke H, Wickleder C. **UV, Blue, Green, Yellow, Red, and Small: Newest Developments on Eu²⁺-Doped Nanophosphors.** Chem Rev. 2015;115(20):11352–78.
19. Hossain MK, Khan MI, El-Denglawey A. **A review on biomedical applications, prospects, and challenges of rare earth oxides.** Appl Mater Today. 2021;24:101104.
20. Gouget G, Pellerin M, Al Rahal Al Orabi R, Pautrot-D'Alençon L, Le Mercier T, Murray CB. **Rare-Earth Sulfide Nanocrystals from Wet Colloidal Synthesis: Tunable Compositions, Size-Dependent Light Absorption, and Sensitized Rare-Earth Luminescence.** J Am Chem Soc. 2021;143(9):3300–5.
21. Kim MA, Lee SJ, Jung J, Park JK. **A facile reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in gadolinium monosulfide nanoparticles using a mixed solvent of oleic**

- acid/hexadecylamine.** Chem Commun. 2012;48(6):904–6.
22. Guida G, Huband S, Walker M, Walton RI, De Sousa Filho PC. **Tuning morphology, surface, and nanocrystallinity of rare earth vanadates by one-pot colloidal conversion of hydroxycarbonates.** Nanoscale. 2021;13(9):4931–45.
 23. Jung J, Kim J, Shim Y-S, Hwang D, Son CS. **Structure and Photoluminescence Properties of Rare-Earth (Dy³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺)-Doped BaWO₄ Phosphors Synthesized via Co-Precipitation for Anti-Counterfeiting.** Materials (Basel). 2020;13:4165.
 24. Hu M, Yang Y, Min X, Liu B, Wu Y, Wu Y, et al. **Rare earth ion (RE = Tb/Eu/Dy) doped nanocrystalline oxyfluoride glass-ceramic 5BaF₂–95SiO₂.** J Am Ceram Soc. 2021;104(10):5317–27.
 25. Ye W, Liu X, Huang Q, Zhou Z, Hu G. **Co-precipitation synthesis and self-reduction of CaF₂:Eu²⁺ nanoparticles using different surfactants.** Mater Res Bull. 2016;83:428–33.
 26. Liu D, Xu X, Du Y, Qin X, Zhang Y, Ma C, et al. **Three-dimensional controlled growth of monodisperse sub-50 nm heterogeneous nanocrystals.** Nat Commun. 2015;7:1–8.
 27. Zhang D, Peng R, Liu W, Donovan MJ, Wang L, Ismail I, et al. **Engineering DNA on the Surface of Upconversion Nanoparticles for Bioanalysis and Therapeutics.** ACS Nano. 2021;15:17257–74.
 28. Sun M, Dong H, Dougherty AW, Lu Q, Peng D, Wong WT, et al. **Nanophotonic energy storage in upconversion nanoparticles.** Nano Energy. 2019;56:473–81.
 29. Rodrigues EM, Gálico DA, Mazali IO, Sigoli FA. **Temperature probing and emission color tuning by morphology and size control of upconverting β-NaYb_{0.67}Gd_{0.30}F₄:Tm_{0.015}:Ho_{0.015} nanoparticles.** Methods Appl Fluoresc. 2017;5(2).
 30. Oliveira GH, Ferreira FS, Ferbonink GF, Belançon MP, Sigoli FA, Nome RA.

- Femtosecond laser induced luminescence in hierarchically structured Nd^{III}, Yb^{III}, Er^{III} co-doped upconversion nanoparticles: Light-matter interaction mechanisms from experiments and simulations.** *J Lumin.* 2021;234.
31. Rodrigues EM, Gálico DA, Lemes MA, Bettini J, Neto ET, Mazali IO, Murugesu M, Sigoli FA. **One pot synthesis and systematic study of the photophysical and magnetic properties and thermal sensing of α and β -phase NaLnF₄ and β -phase core@shell nanoparticles.** *New J Chem.* 2018;42(16):13393–405.
 32. Tu D, Liu Y, Zhu H, Li R, Liu L, Chen X. **Breakdown of crystallographic site symmetry in lanthanide-doped NaYF₄ crystals.** *Angew Chemie Int Ed.* 2013;52(4):1128–33.
 33. Hudry D, Abeykoon AMM, Dooryhee E, Nykypanchuk D, Dickerson JH. **Probing the Crystal Structure and Formation Mechanism of Lanthanide-Doped Upconverting Nanocrystals.** *Chem Mater.* 2016;28(23):8752–63.
 34. Ghosh P, Sharma RK, Chouryal YN, Mudring AV. **Size of the rare-earth ions: A key factor in phase tuning and morphology control of binary and ternary rare-earth fluoride materials.** *RSC Adv.* 2017;7(53):33467–76.
 35. Amouroux B, Roux C, Marty J, Pasturel M, Bouchet A, Sliwa M, et al. **Importance of the Mixing and High-Temperature Heating Steps in the Controlled Thermal Coprecipitation Synthesis of Sub-5-nm Na(Gd–Yb)F₄:Tm.** *Inorg Chem.* 2019;58:5082–8.
 36. Mai HX, Zhang YW, Si R, Yan ZG, Sun LD, You LP, et al. **High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical properties.** *J Am Chem Soc.* 2006;128(19):6426–36.
 37. Mai HX, Zhang YW, Sun LD, Yan CH. **Size- and phase-controlled synthesis of monodisperse NaYF₄:Yb,Er nanocrystals from a unique delayed nucleation pathway monitored with upconversion spectroscopy.** *J Phys Chem C.* 2007;111(37):13730–9.
 38. Niu W, Wu S, Zhang S. **Utilizing the amidation reaction to address the “cooperative effect” of carboxylic acid/amine on the size, shape, and**

- multicolor output of fluoride upconversion nanoparticles.** *J Mater Chem.* 2011;21(29):10894–902.
39. Diogenis IMS, Rodrigues EM, Mazali IO, Sigoli FA. **Spectroscopic evidence of preferential excitation of interfacial EuIII by interfacial energy transfer process on core@shell nanoparticles.** *J Lumin.* 2021;232:117848.
40. Li R, Fang X, Ren J, Chen B, Yuan X, Pan X, et al. **The effect of surface-capping oleic acid on the optical properties of lanthanide-doped nanocrystals.** *Nanoscale.* 2021;13(29):12494–504.
41. Fu L, Fu Z, Yu Y, Wu Z, Jeong JH. **An Eu/Tb-codoped inorganic apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ luminescent thermometer.** *Ceram Int.* 2015;41:7010–6.
42. Bogdan N, Vetrone F, Ozin GA, Capobianco JA. **Synthesis of ligand-free colloiddally stable water dispersible brightly luminescent lanthanide-doped upconverting nanoparticles.** *Nano Lett.* 2011;11(2):835–40.
43. Liu N, Gobeil N, Evers P, Gessner I, Rodrigues EM, Hemmer E. **Water dispersible ligand-free rare earth fluoride nanoparticles: water transfer versus NaREF_4 -to- REF_3 phase transformation.** *Dalt T.* 2020;49:16204–16.
44. Wang F, Deng R, Wang J, Wang Q, Han Y, Zhu H, et al. **Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles.** *Nat Mater.* 2011;10(12):968–73.
45. Grzyb T, Szczeszak A, Śniadecki Z, Idzikowski B, Lis S. **White and red emitting LaF_3 nanocrystals doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions: Spectroscopic and magnetic studies.** *J Alloys Compd.* 2016;686:489–95.
46. Yu C, Cao M, Yan D, Lou S, Xia C, Xuan T, et al. **Synthesis of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ Co-Doped Gallium oxide nanocrystals as a full colour converter for white light emitting diodes.** *J Colloid Interface Sci.* 2018;530:52–7.
47. Li C, Chen B, Deng D, Yu H, Li H, Shen C, et al. **A ratiometric optical thermometer with tunable sensitivity and superior signal discriminability based on $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{AlO}_3$ phosphors.** *J Lumin.* 2020;221:117036.

48. Kim MA, Lee SJ, Jung J, Park JK. **A facile reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in gadolinium monosulfide nanoparticles using a mixed solvent of oleic acid/hexadecylamine.** Chem Commun. 2012;48(6):904–6.
49. Mourdikoudis S, Liz-Marzán LM. **Oleylamine in nanoparticle synthesis.** Chem Mater. 2013;25(9):1465–76.
50. Pan Y, Xie X, Huang Q, Gao C, Wang Y, Wang L, et al. **Inherently $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ Codoped Sc_2O_3 Nanoparticles as High-Performance Nanothermometers.** Adv Mater. 2018;30(14):3–8.
51. Du P, Ran W, Hou Y, Luo L, Li W. **Eu^{3+} -Activated NaGdF_4 Nanorods for near-ultraviolet light-triggered indoor illumination.** ACS Appl Nano Mater. 2019;2(12):4275–85.
52. Smart LE, Moore EA. **Solid State Chemistry: An introduction.** 3rd Ed. CRC Press Taylor & Francis Group; 2005.
53. Kröger FA, Vink HJ. **Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids.** In: Solid State Physics. Academic Press; 1956. p. 307–435.
54. LQES E. LQES INDEX: Notação de Kröger-Vink para Defeitos Pontuais em Sólidos Iônicos [Internet]. [cited 2021 Aug 8]. Available from: https://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/vivencia_lqes/vivencia_lqes_lqes_index.html
55. Callister WD. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** 7th ed. Journal of Materials Science. John Wiley & Sons, Inc.; 2007.
56. Zhang C, Lin J. **Defect-related luminescent materials: Synthesis, emission properties and applications.** Chem Soc Rev. 2012;41(23):7938–61.
57. Zhang L, Zhao S, Liang Z, Zhang J, Zhu W, Liu P, et al. **The colour tuning of upconversion emission from green to red in $\text{NaScF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals by adjusting the reaction time.** J Alloys Compd. 2017;699:1–6.
58. Vetrone F, Naccache R, Mahalingam V, Morgan CG, Capobianco JA. **The Active-Core / Active-Shell Approach: A Strategy to Enhance the**

- Upconversion Luminescence in Nanoparticles.** 2009;2924–9.
59. Brites CDS, Balabhadra S, Carlos LD. **Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry.** *Adv Opt Mater.* 2019;7(5):1–30.
 60. Dramićanin M. **Luminescence Thermometry: Methods, Materials and Applications.** Elsevier; 2018.
 61. Jaque D, Vetrone F. **Luminescence nanothermometry.** *Nanoscale.* 2012;4(15):4301–26.
 62. Zhou J, del Rosal B, Jaque D, Uchiyama S, Jin D. **Advances and challenges for fluorescence nanothermometry.** *Nat Methods.* 2020;17(10):967–80.
 63. Verhoeven JW. **Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Reconunendations 1996).** *Pure Appl Chem.* 1996;68(12):2223–86.
 64. Wang XD, Wolfbeis OS, Meier RJ. **Luminescent probes and sensors for temperature.** *Chem Soc Rev.* 2013;42(19):7834–69.
 65. Yi GS, Chow GM. **Synthesis of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb,Er and NaYF₄:Yb,Tm Nanocrystals with Efficient Up-Conversion Fluorescence.** *Adv Funct Mater.* 2006;16:2324–9.
 66. Wang F, Han Y, Lim CS, Lu Y, Wang J, Xu J, et al. **Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping.** *Nature.* 2010;463(7284):1061–5.
 67. Liu N, Gobeil N, Evers P, Gessner I, Rodrigues EM, Hemmer E. **Water dispersible ligand-free rare earth fluoride nanoparticles: water transfer versus NaREF₄-to-REF₃ phase transformation .** *Dalt Trans.* 2020;
 68. Vob B, Nordmann J, Uhl A, Kombar R, Haase M. **Effect of the crystal structure of small precursor particles on the growth of β -NaREF₄ (RE = Sm, Eu, Gd, Tb) nanocrystals.** *Nanoscale.* 2013;5:806–12.
 69. Rinkel T, Nordmann J, Raj AN, Haase M. **Ostwald-ripening and particle size focussing of sub-10 nm NaYF₄ upconversion nanocrystals.** *Nanoscale.*

- 2014;6:14523–30.
70. Lage MM, Moreira RL, Matinaga FM, Gesland J. **Raman and Infrared Reflectivity Determination of Phonon Modes and Crystal Structure of Czochralski-Grown NaLnF₄ (Ln = La, Ce, Pr, Sm, Eu, and Gd) Single Crystals.** Chem Mater. 2005;17:4523–9.
 71. Renero-Lecuna C, Martín-Rodríguez R, Valiente R. **Origin of the High Upconversion Green Luminescence Efficiency in β -NaYF₄:2%Er³⁺,20%Yb³⁺.** Chem Mater. 2011;23:3442–8.
 72. Shan BJ, Uddi M, Yao N, Ju Y. **Anomalous Raman Scattering of Colloidal Yb³⁺, Er³⁺ Codoped NaYF₄ Nanophosphors and Dynamic Probing of the Upconversion Luminescence.** Adv Funct Mater. 2010;20:3530–7.
 73. Anghel S, Golbert S, Meijerink A, Mudring AV. **Divalent Europium doped CaF₂ and BaF₂ nanocrystals from ionic liquids.** J Lumin. 2017;189:2–8.
 74. O. JR. **Doubly-valent rare-earth ions in halide crystals.** J Phys Chem Solids. 1991;52:101–74.
 75. Drabik J, Ledwa K, Marciniak Ł. **Implementing defects for ratiometric luminescence thermometry.** Nanomaterials. 2020;10(7):1333–44.
 76. Zhou J, Li C, Lei R, Wang H, Li M, Li D, et al. **Novel Optical Thermometry Strategy Based on Gd and Defect-Related Luminescence of ZrO₂:Gd Nanoparticles.** J Phys Chem C. 2020;124(39):21664–73.
 77. Trejgis K, Ledwa K, Bednarkiewicz A, Marciniak L. **Impact of host composition and dopant ion concentration on the thermometric properties of a Eu³⁺ activated fluoride-based single-band ratiometric luminescent thermometer.** J Alloys Compd. 2021;162839.
 78. Lojpur V, Čulubrk S, Dramićanin MD. **Ratiometric luminescence thermometry with different combinations of emissions from Eu³⁺ doped Gd₂Ti₂O₇ nanoparticles.** J Lumin. 2016;169:534–8.
 79. Tymiński A, Śmiechowicz E, Martín IR, Grzyb T. **Ultraviolet and Near-Infrared Excitable LaPO₄:Yb/Tm/Ln (Ln = Eu, Tb) Nanoparticles for Luminescent**

- Fibers and Optical Thermometers.** ACS Appl Nano Mater. 2020;3(7):6541–51.
80. Kolesnikov IE, Kalinichev AA, Kurochkin MA, Mamonova D V., Kolesnikov EY, Lähderanta E. **Ratiometric Optical Thermometry Based on Emission and Excitation Spectra of YVO₄:Eu³⁺ Nanophosphors.** J Phys Chem C. 2019;123(8):5136–43.