



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

ITAMAR NUNES DE ASSIS JUNIOR

Nanopartículas de CaF_2 dopados com Er^{3+} para termometria óptica

Cabo de Santo Agostinho - PE

2024

ITAMAR NUNES DE ASSIS JUNIOR

Nanopartículas de CaF_2 dopados com Er^{3+} para termometria óptica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física

Área de concentração: Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Mohammad Reza Dousti

Coorientador: Prof. Dr. Ramon Raudel Pena-Garcia

Cabo de Santo Agostinho – PE

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A848n

Assis Júnior, Itamar Nunes de

Nanopartículas de CaF₂ dopados com Er³⁺ para termometria óptica / Itamar Nunes de Assis Júnior. - 2024.
116 f. : il.

Orientador: Mohammad Reza Dousti.

Coorientador: Ramon Raudel Pena Pena-Garcia.

Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2024.

1. Nanopartículas. 2. Luminescência. 3. Termometria óptica. 4. CAE. 5. Nanotermômetros. I. Dousti, Mohammad Reza, orient. II. Pena-Garcia, Ramon Raudel Pena, coorient. III. Título

CDD 621

ITAMAR NUNES DE ASSIS JUNIOR

Nanopartículas de CaF_2 dopados com Er^{3+} para termometria óptica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

Aprovada em: 23 de fevereiro de 2024.

Banca examinadora

Prof. Dr. Mohammad Reza Dousti (orientador)

Prof. Dr. Ramon Raudel Pena-Garcia (coorientador)

Prof. Dr. Albert Stevens Reyna Ocas (membro interno)

Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo (membro externo)

DEDICATORIA

*Ao meu filho,
Noah Levi Silva Torres de Assis*

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente a todas as pessoas e instituições que contribuíram de maneira significativa para a realização deste trabalho de dissertação, definitivamente não consigo incluir todas aqui.

Em primeiro lugar, expresso minha profunda gratidão à minha querida mãe, Reusa Maria Barros Nunes, pela constante inspiração, apoio incondicional e sacrifícios incansáveis ao longo desta jornada acadêmica, começando na pré-escola e chegando aqui no fim do mestrado. Suas palavras de estímulo foram a força motriz por trás de cada passo que dei. Muito obrigado de verdade!

Gostaria de estender meus agradecimentos calorosos ao meu orientador, o Professor Mohammad Reza Dousti, pela orientação perspicaz, paciência infinita e comprometimento com a excelência acadêmica. Suas valiosas sugestões e conselhos foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Mais do que isso, sua coragem em enfrentar os desafios da vida, de sair da sua terra natal e vim para o Brasil fazer ciência me influenciaram a ser melhor, você é o cara.

À minha família, Ivson Carlos Barros Nunes e Camila Barros Nunes (meus irmãos) e aos meus amigos próximos, Erik Leandro e Daniel Ardiles, entre outros, agradeço por seu apoio emocional e incentivo constante. Cada palavra de encorajamento foi um impulso essencial nos momentos desafiadores.

Não posso deixar de expressar minha gratidão à Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco, onde pude desfrutar de um ambiente acadêmico enriquecedor, ao Professor Marcos Gomes Ghislandi por disponibilizar generosamente o laboratório do NanoA (Grupo de Nanotecnologia Aplicada e Ambiental) necessário para a realização das sínteses, ao Professor Ramon Raudel Pena Garcia por ter cedido os técnicos e o espaço do Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) para realização de parte das caracterizações e pôr fim ao Professor Carlos Jacinto da Silva do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas por ter cedido o Laboratório de Laboratório de Nano-Fotônica e Imagens (LNFIIm). Agradeço a todos os professores, funcionários e colegas que contribuíram para minha formação.

À FACEPE pelo apoio financeiro e por ter acreditado em meu trabalho.

Por fim, dedico este trabalho à memória do meu pai Itamar Nunes de Assis, cujo legado inspirador moldou minha perspectiva e motivou-me a perseguir a excelência.

A todos os mencionados e aos inúmeros outros que, de alguma forma, influenciaram positivamente minha jornada acadêmica, meu mais profundo agradecimento. Este trabalho é o resultado de um esforço coletivo, e sou grato por ter compartilhado essa jornada com pessoas tão notáveis.

EPIGRAFE

"Nos domínios nano, a síntese torna-se a poesia da descoberta, iluminando caminhos inexplorados na jornada pela excelência material."

Autor: Paul Dirac

RESUMO

Nesta dissertação, foram aprimoradas rotas de síntese já conhecidas na literatura para a preparação de nanofluoretos de cálcio dopados com íons érbio ($\text{CaF}_2:\text{xEr}^{+3}$), visando melhoria nas propriedades estruturais e ópticas para diversas aplicações. As propriedades estruturais, ópticas e a sensibilidade térmica foram investigadas em amostras sintetizadas por rotas hidrotérmica e de coprecipitação úmida. A análise estrutural revelou a formação da estrutura cristalina cúbica de face centrada do CaF_2 , com tamanhos médios de cristalito estimados em aproximadamente 55 nm (coprecipitação) e 68 nm (hidrotérmica). As luminescências foram estudadas, destacando o fenômeno de *quenching* por concentração, em $x = 2,0\%$ e $2,5\%$ Er^{+3} na rota de coprecipitação. Para as medidas de termometria óptica, a técnica de razão de intensidade de luminescência (LIR) de níveis termicamente acoplados foi empregada, para temperaturas entre 25°C à 70°C , revelando uma sensibilidade térmica relativa máxima (S_{rmax}) de $1,11\%K^{-1}$ e $1,15\%K^{-1}$ para $x = 2,0\%$ Er^{+3} nas amostras preparadas por coprecipitação e hidrotérmica, respectivamente. Além disso, investigou-se o impacto dos tratamentos térmicos na estrutura, morfologia e luminescência de nanofluoretos de cálcio dopados com 1,5% em massa de ErCl_3 sintetizados na rota por coprecipitação úmida. As amostras foram submetidas a tratamento térmico em diferentes temperaturas 300°C , 400°C , 500°C , 600°C , 700°C , 800°C e 900°C . A análise estrutural confirmou as fases cristalinas cúbica e tetragonal do CaF_2 , com melhoria da cristalinidade a 500°C . O aumento da temperatura também influenciou a pureza e na interação com o campo cristalino, evidenciados pelos espectros de reflectância difusa no UV-Vis. Nas medidas de luminescência, observou-se aumento significativo da intensidade para amostras na fase tetragonal a 800°C . As medidas de termometria óptica revelaram S_{rmax} de $1,1\% K^{-1}$, $1,2\% K^{-1}$ e $0,78\% K^{-1}$, com $\Delta E = 673\text{ cm}^{-1}$, 739 cm^{-1} e 477 cm^{-1} para amostras a 500°C , 700°C e 900°C , respectivamente.

Palavras-chave: terra rara; luminescência; termometria óptica; nanopartículas; nanotermômetros.

ABSTRACT

In this dissertation, synthesis routes already known in the literature were improved for the preparation of calcium nanofluorides doped with erbium ions ($\text{CaF}_2:\text{xEr}^{3+}$), aiming to improve their structural and optical properties for various applications. The structural and optical properties as well as the thermal sensitivities were investigated in samples synthesized by hydrothermal and wet coprecipitation routes. Structural analysis revealed the formation of the face-centered cubic crystal structure of CaF_2 , with average crystallite sizes estimated to be around 55 nm (coprecipitation) and 68 nm (hydrothermal). The luminescence spectra were studied, highlighting the phenomenon of quenching by concentration, at $x = 2.0\%$ and 2.5% of Er^{3+} in the coprecipitation route. For optical thermometry measurements, the luminescence intensity ratio (LIR) technique of thermally coupled levels was used, for temperatures between 25°C and 70°C , revealing a maximum relative thermal sensitivity (S_{rmax}) of $1.11\% \text{ K}^{-1}$ and $1.15\% \text{ K}^{-1}$ for $x = 2.0\%$ of Er^{3+} in samples prepared by coprecipitation and hydrothermal, respectively. Furthermore, the impact of thermal treatments on the structure, morphology and luminescence of calcium nanofluorides doped with 1.5% by mass of ErCl_3 synthesized via wet coprecipitation was investigated. The samples were subjected to heat treatment at different temperatures 300°C , 400°C , 500°C , 600°C , 700°C , 800°C and 900°C . Structural analysis confirmed the cubic and tetragonal crystalline phases of CaF_2 , with improved crystallinity at 500°C . The increase in temperature also influenced the purity and interaction with the crystalline field, evidenced by the diffuse reflectance spectra using UV-Vis. In luminescence measurements, a significant increase in intensity was observed for samples in the tetragonal phase at 800°C . Optical thermometry measurements revealed S_{rmax} of $1.1\% \text{ K}^{-1}$, $1.2\% \text{ K}^{-1}$ and $0.78\% \text{ K}^{-1}$, with $\Delta E = 673 \text{ cm}^{-1}$, 739 cm^{-1} and 477 cm^{-1} for samples at 500°C , 700°C and 900°C , respectively.

Keywords: rare earth; luminescence; optical thermometry; nanoparticles; nanothermometers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema dos estágios da síntese de nanopartículas pela rota hidrotermal.	28
Figura 2 - Diagrama resumindo as etapas da síntese por coprecipitação.	29
Figura 3- Representação esquemática das camadas 4f e 6s representando a blindagem da camada 4f.	34
Figura 4- Diagrama dos desdobramentos das linhas espectrais do nível 4f.	37
Figura 5- Diagrama de energia do íon de er^{3+} com suas transições dos estados excitado ao fundamental.	38
Figura 6- Transições eletrônicas permitas e proibidas pela regra de seleção de spin.	39
Figura 7- Mecanismo de redistribuição entre os níveis de energia em um sistema codopados com duas espécies de íons diferentes a e b, onde um a emissão de um íon permanece inalterada.	42
Figura 8- Mecanismo de redistribuição entre os níveis de energia em um sistema codopados com duas espécies de íons diferentes a e b, onde as emissões de ambos os íons são alteradas.	43
Figura 9- Mecanismo de redistribuição entre os níveis de energia em um sistema dopado com apenas uma espécie de íon, com a participação de dois níveis termicamente acoplados.	43
Figura 10- Arranjo experimental para medidas de termometria óptica.	52
Figura 11- Padrão de difração de raio x da amostra de caf_2 e espectros de difração de raio das amostras de caf_2 sintetizadas na rota hidrotermal nas concentrações de 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% de er^{3+} .	57
Figura 12- Padrão de difração de raio x da amostra de caf_2 e espectros de difração de raio das amostras de caf_2 sintetizadas na rota por coprecipitação nas concentrações de 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% de er^{3+} .	57
Figura 13- Espectros de difração de raio-x das amostras de caf_2 : 1,5% er^{3+} tratadas termicamente entre 300 - 900° c e o seu respectivo padrão de drx.	58
Figura 14- Comparação entre os espectros de difração de raio x das amostras de caf_2 sintetizadas nas rotas por coprecipitação, em cima, e hidrotermal, em baixo, com concentração de 0,5% de er^{3+} no intervalo de 26° à 34° exibindo o surgimento de um	

novo pico referente ao plano (200) e as diferenças na intensidade do pico referente ao plano (111).	59
Figura 15- Intervalo entre 46,6° à 47,6° exibindo o deslocamento no pico do plano (220) comparando as amostras sintetizadas nas rotas hidrotermal e coprecipitação.	59
Figura 16- Detalhe dos espectros de difração de raio-x, entre 27,6° e 29,0°, das amostras de CaF_2 : 1,5% Er^{3+} tratadas entre 300° - 900° c, sem tratamento térmico e padrão das amostras mostrando o pico,	63
Figura 17- Detalhe dos espectros de difração de raio-x, entre 29,3° e 29,8°, das amostras de CaF_2 : 1,5% Er^{3+} tratadas entre 300° - 900° c, mostrando o novo pico referente a estrutura tetragonal do CaF_2 .	64
Figura 18- Espectros de reflectância difusa medido entre 200 - 800 nm para as amostras de CaF_2 sintetizadas nas rotas (a) por coprecipitação e (b) hidrotermal.	65
Figura 19 - Espectros de reflectância difusa das amostras de CaF_2 : 1,5% Er^{3+} tratadas termicamente entre 300° e 900° c.	67
Figura 20 - Curvas tauc das medidas de reflectância difusa das amostras das nps de CaF_2 : xEr^{3+} (onde $\text{x} = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0$ e $2,5\%$) sintetizadas nas rotas hidrotermais e por coprecipitação para as transições indiretas = 2..	70
Figura 21- Curvas tauc para determinação de gap ótico das amostras de CaF_2 : 1,5% Er^{3+} tratadas termicamente entre 300° a 900° c para $n = \frac{1}{2}$ e $n = 2$.	70
Figura 22- (a) Espectros de emissão das amostras de CaF_2 sintetizadas pela rota por coprecipitação, (b) diagrama de energia proposto para as emissões e (c) área integralizadas das curvas das emissões em ${}^2\text{h}_{11/2}$, ${}^4\text{s}_{3/2}$ e ${}^4\text{i}_{15/2}$.	72
Figura 23- (a) Espectros de emissão das amostras de CaF_2 sintetizadas pela rota hidrotermal, (b) diagrama de energia proposto para as emissões e (c) área integralizadas das curvas das emissões em ${}^2\text{h}_{11/2}$, ${}^4\text{s}_{3/2}$ e ${}^4\text{i}_{15/2}$.	73
Figura 24- Espectros de luminescência das amostras de CaF_2 : 1,5% Er^{3+} sem tratamento térmico e tratadas entre 300° e 900° c por 3h.	74
Figura 25- Area embaixo das curvas integralizadas das amostras de CaF_2 : 1,5% Er^{3+} sem tratamento térmico e tratadas entre 300° e 900° c.	76
Figura 26- - Curva de decaimento radioativo das emissões em 525, 545 e 658 nm para as amostras de CaF_2 : xEr^{3+} (sendo $\text{x} = 1\%$ e 2%), nas rotas por hidrotermal e por coprecipitação.	78

- Figura 27- Curvas de decaimento radioativo para as amostras de $\text{CaF}_2: 1,5\% \text{Er}^{3+}$, tratadas termicamente a (a) 500, (b) 700 e (c) 900° c por 3h, explorando as emissões em 525, 545 e 658 nm. 80
- Figura 28- Espectros de emissão normalizados, variando as intensidades com a temperatura, das nanopartículas dopadas com 1% e 2% de Er^{3+} sintetizadas pelas rotas por coprecipitação e hidrotermal. 82
- Figura 29 - Espectros de emissão normalizados, variando as intensidades com a temperatura, das nanopartículas dopadas com 1,5% de Er^{3+} sintetizadas pela rota por coprecipitação e tratadas termicamente a 500, 700 e 900° c por 3h.. 84
- Figura 30 - Ln da razão de intensidade de luminescência em função do inverso da temperatura e seu ajuste linear com o valor da δ_e das amostras de $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$, $x = 1\%$ ou 2% nas rotas por (a) coprecipitação e (b) hidrotermal. 85
- Figura 31- Sensibilidade térmica relativa para as amostras de $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$, $x = 1\%$ ou 2% nas rotas por (a) coprecipitação e (b) hidrotermal. 89
- Figura 32 - Gráficos do Ln da razão de intensidade de luminescência em função do inverso da temperatura e seu ajuste linear com o valor da δ_e das amostras de $\text{CaF}_2: 1,5\%\text{Er}^{3+}$, na rota por coprecipitação e a sensibilidade térmica relativa para as amostras de $\text{CaF}_2: 1,5\%\text{Er}^{3+}$, na rota por coprecipitação e tratadas termicamente a 500, 700 e 900° c. 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lantanídeos, terra raras, e suas principais características atômicas.	35
Tabela 2- Resumo dos valores referentes ao refinamento reitfeld com os parâmetros de rede, volume da célula unitária e tamanho dos cristalitos das amostras de CaF_2 sintetizadas pelas rotas hidrotermal e coprecipitação com concentração de 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% de Er^{3+} e tratadas termicamente.	60
Tabela 3- Valores dos tempos de vida das emissões em 525, 545 e 658 nm das nps de CaF_2 : $x\text{Er}^{3+}$ (sendo $x = 1\%$ e 2%), nas rotas por hidrotermal e por coprecipitação.	79
Tabela 4 - Valores dos tempos de vida das amostras de CaF_2 : 1,5% Er^{3+} , tratadas termicamente a 500, 700 e 900° c por 3h, explorando as emissões em 525, 545 e 658 nm.	79
Tabela 5- Resumos dos hospedeiros/dopantes e dos valores das faixas de temperatura, das energias de lacuna e das sensibilidades relativas obtidos em outros trabalhos e neste trabalho de dissertação.	87
Tabela 6 - Resumo dos valores do ΔE e da S_{rmax} obtidas nesse trabalho.	94

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens, comparação entre as duas rotas de síntese.	28
Quadro 2- Comparação dos valores da máxima energia de fônon dos fluoretos e óxidos.	30
Quadro 3 - Relação entre fatores de mudanças e suas possíveis contribuições nas mudanças da sensibilidade térmica relativa para as amostras de $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$, sendo $x = 1\%$ ou 2% , nas rotas de síntese por coprecipitação ou hidrotermal.	90
Quadro 4 - Resumos com os fatores e suas possíveis contribuições para a ascensão de um subnível no nível $^2S_{3/2}$.	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

$^{\circ}\text{C}^{-1}$	Graus Celsius inverso
A	Absorbância da amostra.
Å	Ångströms (unidade de comprimento)
A	Probabilidade de emissão radiativa espontânea
A_{ij}	Coefficiente de Einstein para a transição entre os níveis i e j
BSE	Emissão de elétrons retroespalhados
C	Concentração da substância na amostra.
c	Velocidade da luz
CAE	Conversão Ascendente de Energia
CaF_2	Fluoreto de cálcio
CEMUPEC	Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais – UFRPE/UACSA
Cl^{-1}	Ânion de cloro
cm^{-1}	Centímetros inversos
CO_2	Dióxido de carbono
COD	Crystallography Open Database
Cu	Cobre
D	Tamanho médio dos cristalitos
d_{hkl}	Espaçamento atômico entre os planos da fase cristalina
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DRx	Difração de Raio-X
E_{ab}	Gap de energia entre os níveis acoplados N_a e N_b
EDX ou EDS	Espectrômetro de Raio-x por Dispersão de Energia
EOA	Elétrons Opticamente Ativos
E_{opt}	Gap de energia óptico na equação (20)
Er^{+3}	Íons érbio trivalente
Er^{3+}	Íons érbio trivalente
ErCl_3	Cloreto de Érbio
eV	Elétron-volt, unidade de energia

F^{1-}	Ânion de flúor
FACEPE	Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco
FWHM	Largura à meia altura (Full Width at Half Maximum)
g_{ij}	Degenerescência dos níveis
h	Constante de Planck
H_2O	Água
HC	Interação coulombiana dos elétrons na camada 4f
Ho^{3+}	Íons hólmio trivalente
$h\nu$	Energia do fóton
I_a/I_b	Razão de intensidade de luminescência entre os níveis N_a e N_b
III-JB	Terceira janela biológica
II-JB	Segunda janela biológica
I-JB	Primeira Janela biológica
J	Momento angular total
K_b	Constante de Boltzmann
K_F	Constante cinética para o processo de fluorescência
K_p	Constante cinética para o processo de fosforescência
l	Comprimento do percurso da luz através da amostra.
L	Momento angular orbital
LaF_3	Fluoreto de lantânio
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
\ln (RIL)	Logaritmo natural da Razão de Intensidade de Luminescência
Ln^{3+}	Íons de lantanídeos trivalentes
LnF_3	Tri-fluoretos de terras raras ($Ln = La, Gd, Y$)
LNFIIm	Laboratório de Laboratório de Nano-Fotônica e Imagens – UFAL/IF
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF_2	Di-fluoretos de metais alcalino-terrosos ($M = Ca, Sr, Ba$)
n	Índice de refração
N	População total
$NaNbO_3$	Niobato de sódio
NanoA	Grupo de Nanotecnologia Aplicada e Ambiental – UFRPE/UACSA
$NaYF_4$	Fluoreto de sódio e ítrio

NH ₄ ⁺	Cátion amônio
NH ₄ F	Fluoreto de Amônio
N _i	População do estado de energia E _i
NIR	Infravermelho próximo
nm	Nanômetros
NPLs	Nanopartículas luminescentes
NPs	Nanopartículas
OH ⁻	Íon hidroxila (hidróxido)
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i>
P(E _i)	Probabilidade de um dado nível de energia N _i estar sujeito a uma temperatura
RC	Relaxação Cruzada
R _{cpt1}	Razão de intensidade de luminescência amostra coprecipitada 1%Er ³⁺
R _{cpt2}	Razão de intensidade de luminescência amostra coprecipitada 2%Er ³⁺
R _{hdt1}	Razão de intensidade de luminescência amostra hidrotérmica 1%Er ³⁺
R _{hdt2}	Razão de intensidade de luminescência amostra hidrotérmica 2%Er ³⁺
RIL	Razão de Intensidade de Luminescência
Rpm	Rotações por Minuto (rotação de centrifugação)
R _{TT500}	Razão de intensidade de luminescência amostra tratada 500°C
R _{TT700}	Razão de intensidade de luminescência amostra tratada 700°C
R _{TT900}	Razão de intensidade de luminescência amostra tratada 900°C
S	Momento angular spin
S ₁	Singleto (estado eletrônico excitado)
SE	Emissão de elétrons secundários
S ₀	Singleto (estado eletrônico fundamental)
S _r	Sensibilidade térmica relativa
S _{rmax}	Sensibilidade térmica relativa máxima
T	Temperatura do nível
T ₁	Tripleto (estado eletrônico excitado)
TE	Emissão de elétrons transmitidos
TE	Transferência de energia
Tm ³⁺	Íons túlio trivalente
TR ³⁺	Íons de terras raras trivalentes

TRE	Transferência de Ressonância de Energia
TRs	Íons de terras raras
UACSA	Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UFRPE	Universidade Federal Rural de Pernambuco
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
Vis	Visível
W_{nr}	Taxa de processos não-radiativos
W_R	Taxa de emissão espontânea
Yb^{3+}	Íons itérbio trivalente
$Z(T)$	Função partição
α	Coeficiente de absorção
ΔE	Gap de energia entre os níveis N_a e N_b
ϵ	Coeficiente de absorção molar.
θ	Ângulo de incidência dos raio-x
λ	Comprimento de onda
λ_{Emi}	comprimento de onda de emissão
λ_{Exc}	comprimento de onda de excitação
λ_{ij}	Comprimento de onda da transição i e j
μm	Micrômetros
ν	Frequência da emissão
τ	Tempo de vida do estado excitado
τ_R	Tempo de vida radiativo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	20
1.1	Organização da dissertação	23
1.2	Objetivo geral	24
1.3	Objetivo específico	24
2	REFERENCIAL TEÓRICO	26
2.1	Síntese das nanopartículas	26
2.1.1	Síntese Hidrotermal	27
2.1.2	Coprecipitação química húmida	28
2.2	CaF₂ como matriz hospedeira de íons terras raras	29
2.3	Íons terras raras	32
2.3.1	Transições 4f-4f.....	32
2.3.2	Diagrama de energia dos íons Er ³⁺	36
2.4	Emissão radiativa e processos não radiativos	38
2.5	Termometria óptica	41
2.5.1	Razão de luminescência aplicada a termometria óptica.....	41
2.5.2	Termometria óptica a partir do acoplamento térmico.....	44
2.6	Desempenho dos termômetros	47
2.6.1	Parâmetros termométricos.....	47
3	MATERIAIS E METODOS	50
3.1	Materiais	50
3.2	Caracterização	50
3.2.1	Difração de Raio-x (DRx).....	50
3.2.2	UV-Vis	51
3.2.3	Fotoluminescência e medidas do tempo de vida	51
3.2.4	Termometria óptica	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	Síntese e caracterização de nanopartículas de CaF₂: x Er³⁺ (x = 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5%) coprecipitadas e hidrotérmicas: estudo estrutural e espectroscópico, e análise pós-tratamento térmico	54
4.1.1	Rotas de Síntese	54
4.1.2	Sínteses das Nanopartículas	54
4.1.3	Tratamento térmico.....	56
4.1.4	DRX.....	56
4.1.5	Refletância difusa no UV-Vis e Energy Band Gap Óptico	65

4.1.6	Fotoluminescência de Conversão Ascendente de Energia (CAE) e tempo de vida	71
4.2	Termometria óptica das nanopartículas de CaF₂: x Er³⁺, sendo x = 1,0% e 2,0% nas rotas por coprecipitação tratadas termicamente e hidrotermal para aplicação em nanotermometria	81
4.2.1	Introdução.....	81
4.2.2	Acoplamento térmico dos níveis de energia e o Energy band gap	82
4.2.3	Sensibilidade térmica relativa.....	86
5	CONCLUSÃO	96
	REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO GERAL

As ciências físicas ao se debruçar na busca por materiais cada vez mais eficientes com uma ampla gama de funcionalidades e que ocupem menores espaços tem dado destaque aos nanomateriais que apresentam tamanhos entre 1 - 100 nm e tem propriedades interessantes quando comparadas aos seus respectivos macro materiais, isso devido ao seu tamanho e suas áreas superficiais (Hishino *et al.*, 2012; Mazrad *et al.*, 2018; Pinaud *et al.*, 2006). A busca por estabilidade química e física tem sido o motivo de diversos trabalhos feitos por muitos pesquisadores no mundo, entre os principais objetivos estão a busca por rotas de sínteses cada vez mais eficiente e otimização das propriedades para aplicações específicas, o que tem total relação com a morfologia, tamanho e distribuição das nanopartículas (Sun; Wang; Yan, 2014).

Pesquisas recentes vêm ganhando força a fim de dar utilidade tecnológica as nanopartículas, em especial no desenvolvimento de tecnologia fotônica, entre suas principais aplicações estão as lâmpadas fluorescente, LED, OLED, mostradores digitais (Calderón-villajos; Zaldo; Cascales, 2012; Hussain; Yu, 2017), e com destaque para os emissores de luz brancas e luz ajustável por cor (Upendra Kumar *et al.*, 2012), uma vez que esses dispositivos apresentam baixos consumo de energia (Sueesh *et al.*, 2011; Wang; Li; Li, 2014). Dentre as diversas técnicas para obtenção de luz branca está a mistura das três cores fundamentais em quantidades ideais para sua produção, a mesma abordagem pode ser usada para a produção dos ajustes por cor como no vermelho-alaranjado, azul-esverdeado entre outras. Uma outra tendencia que vem ganhando espaço é o aproveitamento da dependência das emissões no visível com a temperatura, sendo muitas vezes a temperatura um fator crucial nas aplicações, até mesmo as mais elevadas, alguns trabalhos tem focado em materiais óticos que a luz ajustável por cor está intimamente ligada a temperatura (Dimaiio; Kokuos; Ballato, 2006).

Algumas outras aplicações, também, com grande potencial estão as que ligam as nanopartículas à medicina e à biomedicina para tratamento de doenças por terapias e também seus diagnósticos por bioimagem ou marcadores biológicos (Feng *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2015; Serkova, 2017). O controle e monitoramento de

temperatura em tecidos biológicos é algo vital para o tratamento de doenças e tem sido amplamente usado (Del rosa *et al.*, 2017; Ximendes *et al.*, 2016), com isso diversos trabalhos tem desenvolvido nanopartículas na ordem de 1-3 nm que possuem alta sensibilidade e baixo poder invasivo, proporcionando assim melhores resultados (Miquel *et al.*, 1976).

Para as aplicações de materiais em vivo há a necessidade de uma série de fatores essenciais, um deles é que eles operarem dentro das Janelas Biológicas, que é que nos tecidos biológicos pode se observa que algumas regiões do espectro eletromagnético interagem menos com estes (Marciniak *et al.*, 2015), ou seja, apresentam menor coeficiente de absorção, muitas nanopartículas dopadas com íons terra rara já emitem nesse intervalo, no entanto o desafio está nas suas excitações que muitas vezes recaem fora desse espectro (Liu *et al.*, 2014a). O grande desafio está em buscar uma forma de resolver esse problema, ou seja, buscar matérias que sejam excelentes candidatos a nano termômetros que operem com alta resolução, baixa toxicidade, sejam poucos invasivos e estejam com emissão e excitação dentro das ditas janelas biológicas (Nyk *et al.*, 2008). Em termos de comprimento de onda, a primeira janela biológica (I-JB) é compreendida de 650 nm até 950 nm, a segunda janela (II-JB) compreendida de 1000 nm até 1400 nm (Smith; Mancini; Nie, 2009) e para A. Skripka e colaboradores, o entendimento é que a região de 1500-1800 nm é uma única janela, chamada de terceira janela biológica (III-JB) (Skripka *et al.*, 2017).

Para a obtenção de matérias de tecnologia fotônica funcional com alta qualidade e eficiência é necessário que os íons luminescentes de terra rara estejam hospedados em matrizes (Chen *et al.*, 2014). Ao longo dos anos foram usadas diversas matrizes como vidros, vidros-cerâmicos e cristais, não muito recente os nano cristais também passaram a ser usados como hospedeiros com trabalhos bem fundamentados com Lu_2O_3 (Gao *et al.*, 2012), com NaYF_4 (Deng *et al.*, 2011), com Y_2O_3 (Setua *et al.*, 2010) e com LaF_3 (Shao *et al.*, 2017). Outro nanomaterial bastante estudado como matriz hospedeira de íons TRs é o fluoreto de cálcio (CaF_2), que é o material desta dissertação de mestrado, tem atraído muita atenção nos últimos anos, principalmente devido à sua alta transparência em uma ampla faixa espectral do ultravioleta até o infravermelho (200 nm -10 mm) e baixa energia de fônon, em torno

de 280 cm^{-1} , o que reduz a ocorrência de relaxações não-radiativas (Balabhadra *et al.*, 2020; Balabhadra; Wellsw; Reid, 2022; Ding *et al.*, 2018; Lakshminarayana *et al.*, 2009). Há também um destaque especial para as NPLs de Fluoreto de Lantânio (LaF_3), estudadas por Patrícia Y. Poma e colaboradores (POMA *et al.*, 2020), que a escolherem devidos ao alto limiar de dano óptico que apresenta, permitindo o bombeamento com altas potências, por serem transparente sobre uma ampla região do espectro, incluindo o infravermelho, tendo com isso pouca absorção da radiação de bombeamento, por sua inercia química. Além disso, essa matriz possui máxima energia de fônon menor que 400 cm^{-1} , o que dificulta os decaimentos não radiativos. Em seu trabalho as NPLs foram dopadas e codopadas com Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+} e por seus eficientes processos de conversão ascendente de energia mostram-se excelentes candidatos para as aplicações biológicas.

Diante do cenário exposto até aqui os materiais luminescentes dopados com íons terra rara, que usam como matriz nanocristais, vem sendo utilizado para produção e estudo de nano termômetros com o objetivo de monitorar e controlar a temperatura (Singh; Kumar; Rai, 2009; Zhuohong *et al.*, 2020a). As nanopartículas luminescentes (NPLs) vem sendo exploradas para serem usadas como sondas térmicas sem contatos, ou seja, sem necessidade de interação entre observador e o sistema. Esse tipo de NPL se livra das perturbações que podem interferir nas medidas (Zhu *et al.*, 2016).

As NPLs que ao serem excitados por um dado comprimento de onda emitem em comprimentos de ondas de maior energia são chamadas de NPLs de conversão ascendente de energia. Em 2015, A. F. Pereira e colaboradores (Pereira *et al.*, 2015) publicaram um artigo onde NPLs de conversão ascendente de energia de NaNbO_3 dopadas com Tm^{3+} emitiram em 800 nm após serem excitadas em 1319 nm, com emissão e excitação operando dentro da I-JB e II-JB, resultado que mostraram a possibilidade de aplicação eficiente das NPLs para aplicações biológicas com alta penetração nos tecidos e com sensibilidade térmica relativa máxima de $0,8 \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

A medida de temperatura sempre foi um desafio para a indústria, medicina, militares e cientistas. Um termômetro é composto basicamente de uma escala

numérica que associa o grau de agitação dos átomos e moléculas de um dado corpo a um número que quantifica essa agitação e um sensor térmico que é um material que pode ter alterada suas propriedades físicas em função do grau dessa agitação, logo com essa dupla, escala e sensor, é possível então aferir a temperatura. Dentre as propriedades físicas exploradas para serem utilizadas com sensor térmico estão a dilatação volumétricas, a corrente elétrica e a luz. Entre os primeiros termômetros desenvolvidos estão os de contato entre observador e sistema, com o avanço e com a necessidade de medir de temperaturas em locais de difíceis acesso foram desenvolvidos os termômetros sem contato e os de medidas remotas, estes dois últimos tipo usando as propriedades ópticas como sensor (Brites *et al.*, 2012).

Nos três métodos de leituras, por contato, sem contato e remota, os primeiros apresentam diversas limitações, mesmo assim ainda são os mais produzidos e mais comercializados, entre as limitações estão a necessidade de conexão térmica entre sensor e sistemas a ser estudado, os segundo eliminam a barreira do contato, como exemplo pode ser citada a termografia infravermelha que tem com fundamento a emissão do corpo negro, porém apresentam limitações como incerteza na medida dependendo da orientação relativa entre o sensor e o objeto em análise, além de ser muito dependente da emissividade do corpo em estudo (Brites; Millán; Carlos, 2016) e os últimos são pouco invasivos e fazem medições nas escalas micro e nano métrica (Robert p.; Benedict, 1984)

Com esse objetivo nos últimos anos foram desenvolvidos diversos materiais luminescentes para serem utilizados como sensor, que relacionam as variações dos parâmetros óticos e a temperatura. Diversas matrizes e íons terra rara foram experimentados, testados e estudados para serem utilizados na termometria óptica, onde o tempo de vida de um estado excitado, o alargamento de banda da emissão, a intensidade da emissão, as razões entre emissões são métricas ópticas possíveis de serem usadas para a calibração de um sensor óptico aplicado em termometria (Brites; Millán; Carlos, 2016).

1.1 Organização da dissertação

Os resultados dessa dissertação foram apresentados em duas seções abordando os seguintes aspectos dos objetivos geral e específicos a fim de facilitar o entendimento dos leitores. As seções abordaram os seguintes aspectos:

Seção 4.1 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{CaF}_2: X \text{Er}^{3+}$ ($X = 0,5\%, 1,0\%, 1,5\%, 2,0\%, 2,5\%$) COPRECIPITADAS E HIDROTERMICAS: ESTUDO ESTRUTURAL E ESPECTROSCÓPICO, E ANÁLISE PÓS-TRATAMENTO TÉRMICO;

Seção 4.2 – TERMOMETRIA ÓPTICA DAS NANOPARTÍCULAS DE $\text{CaF}_2: X \text{Er}^{3+}$, SENDO $X = 1,0\%$ E $2,0\%$ NAS ROTAS POR COPRECIPITAÇÃO TRATADAS TERMICAMENTE E HIDROTERMAL PARA APLICAÇÃO EM NANOTERMOMETROS.

1.2 Objetivo geral

Preparar e caracterizar nanopartículas de CaF_2 dopadas com íons de terras raras (Er^{3+}) para aplicação na termometria e sua possível utilização como a laser de estado sólidos ou sensor térmico.

1.3 Objetivo específico

1. Síntese e preparação das amostras pelas rotas por coprecipitação, com temperaturas de tratamentos térmicos diferentes, e hidrotermal dopadas com íons de Er^{3+} com concentrações diferentes;
2. Estudo da luminescência dos íons de terras raras e a caracterização óptica, tais como: luminescência, tempo de vida, etc.
3. Comparação dos parâmetros ópticos das amostras em estudo e correlacionar essas propriedades com a estrutura da nanopartícula;
4. Avaliação da possibilidade de utilização da técnica de termometria por razão

de intensidade de luminescência de níveis termicamente acoplados para as dopagens com íons de Er^{3+} e calcular a sensibilidade térmica.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Síntese das nanopartículas

Como já foi explanado na introdução desta dissertação, nanopartículas são aquelas que possuem dimensões entre $\sim 1 - 100$ nm. O valor da razão entre volume e superfície indica para esses materiais características importantes, tais como propriedades ópticas, elétricas, magnéticas, entre outras, que se destacam quando comparadas com seus respectivos materiais macroscópicos.

O controle dessas propriedades está intimamente ligado ao tamanho e forma das nanopartículas. Em outras palavras, ao realizar os ajustes necessários durante a síntese, é possível aprimorar suas propriedades.

Para ter noção do aumento da área superficial com a diminuição do espaço ocupado por cristais, pode-se pensar em um cristal de 1 mm de diâmetro. Nanomizando-o para o tamanho de 10 nm, sua superfície aumenta em 10.000 vezes. Resultando em mais átomos disponíveis na superfície para reagir, por exemplo (Neikov; Yefimov, 2019).

Em materiais nanocristalinos, nos quais os átomos estão dispostos de maneira ordenada em longas distâncias atômicas, é de se esperar que as partículas subatômicas, como os elétrons, estejam restritas ao espaço 'permitido', dentro dos limites do contorno de grão. A esse fenômeno se atribui o nome de confinamento quântico, o qual tem diversos efeitos nas propriedades dos nanocristais.

O efeito de confinamento quântico é observado quando o tamanho da partícula é muito pequeno para ser comparável ao comprimento de onda do elétron. O confinamento quântico dos portadores de cargas, como elétrons ou lacunas, depende igualmente das propriedades intrínsecas do material.

Não há um tamanho específico para que um material esteja sujeito ao confinamento quântico, entretanto, sabe-se que quanto menor o tamanho, maior é esse confinamento.

Quando os cristais ultrapassam a ordem de tamanho dos 100 nm, nota-se uma perda considerável dos efeitos do confinamento quântico (Suresh, 2013). Quando comparamos os tamanhos das nanopartículas com outros objetos do

macro ao atômico as nanopartículas estão na ordem de comparação com DNA, Virus e proteínas (Hemmer *et al.*, 2016).

Com o objetivo de adaptar as suas propriedades às mais diversas formas de aplicações, foram desenvolvidas uma variedade de rotas de sínteses. Para este trabalho, considerando as aplicações em nanotermometria óptica, optou-se por utilizar duas rotas de síntese diferentes.

Esse método de síntese desempenha um papel crucial na modulação das propriedades, ajustando-as para serem aplicadas de maneira específica (Nicoleta *et al.*, 2011). As rotas escolhidas para este trabalho foram a hidrotermal e a coprecipitação química húmida.

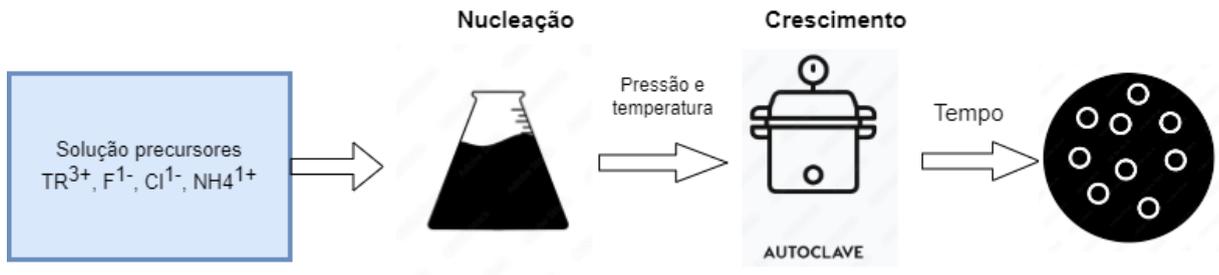
2.1.1 Síntese Hidrotermal

A rota hidrotermal tem ganhado destaque entre os diversos métodos de síntese utilizados pela indústria e pesquisadores. Sua aplicação abrange a produção de materiais avançados para diversas áreas, como biomedicina, eletrônica, catalise e cerâmicas magnéticas para armazenamento de dados. Notavelmente, essa rota oferece a vantagem de possibilitar a síntese altamente homogênea de materiais monodispersos, especialmente quando se trata de nanomateriais luminescentes com emissores Ln³⁺. Contudo, é importante destacar que essa síntese demanda um tempo relativamente mais longo em comparação com outras rotas.

A reação na rota hidrotermal ocorre em recipientes cilíndricos de aço de paredes espessas, conhecidos como Autoclave, nos quais são colocados reagentes solúveis em água. Para evitar a corrosão, a mistura é inserida em frascos de Teflon (Balabhadra *et al.*, 2020). Durante o processo, as nanopartículas são formadas por meio do processo de recristalização, que ocorre após a dissolução dos reagentes, sob condições controladas de temperatura e pressão.

A imagem da Figura 1 mostra um esquema adaptado do trabalho do T. de Oliveira Sales que mostra os estágios da síntese de nanopartículas pela rota hidrotermal.

Figura 1 - Esquema dos estágios da síntese de nanopartículas pela rota hidrotermal.



Fonte: O autor, 2023.

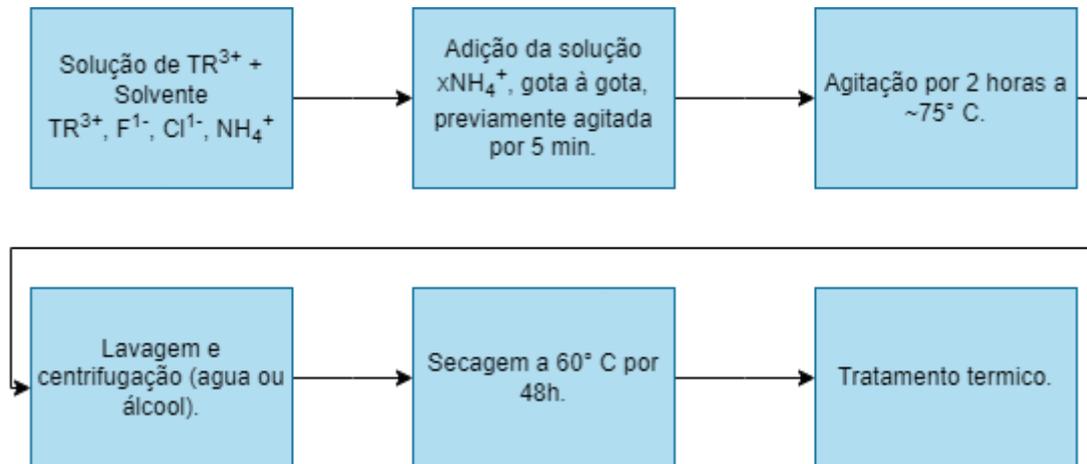
2.1.2 Coprecipitação química húmida

Apesar da rota hidrotermal apresentar um excelente rendimento de produtos e homogeneidade das nanopartículas, a utilização da autoclave e o tempo necessário para a síntese podem tornar o processo menos prático devido à sua complexidade e duração. Nesse contexto, a síntese por coprecipitação química húmida destaca-se como uma alternativa mais eficiente, eliminando essas desvantagens significativas. Além disso, as condições para a síntese por coprecipitação química húmida são simples, resultando em uma distribuição estreita de tamanho das nanopartículas.

Van Veggel e colaboradores (Stouwdam; Van Veggel, 2002) fizeram o primeiro relato do uso da técnica para nanopartículas de LaF_3 dopados com íons terra rara. A abordagem foi expandida e refinada por Chow e colaboradores (Yi; Chow, 2005), que sintetizaram NPs de LaF_3 com menores tamanhos (~ 5 nm) e distribuição de tamanho mais estreita a partir de simples precursores inorgânicos solúveis em água.

O diagrama na Figura 2 mostra um esquema dos passos no processo de síntese típica de nanopartículas por coprecipitação química húmida.

Figura 2 - Diagrama resumindo as etapas da síntese por coprecipitação.



Fonte: O autor, 2023.

A pretexto de comparar as duas rotas de síntese foi feito no Quadro 1 onde se compara as vantagens e desvantagens compilada de diversos trabalhos nos últimos anos.

2.2 CaF₂ como matriz hospedeira de íons terras raras

Como brevemente apresentado na introdução desta dissertação, existem diversas características essenciais para o desempenho exemplar de nanopartículas quando atuam como hospedeiras de íons luminescentes.

Uma característica de papel fundamental é a energia de fônon, ou energia vibracional do hospedeiro. Trata-se de fenômenos não radiativos, nos quais decaimentos envolvem processos de relaxação assistida por multifonons. Esses processos influenciam diretamente os estados excitados dos íons emissores, determinando se serão populados ou não.

A relaxação ocorre quando um íon em estado excitado sofre decaimento para o próximo nível inferior, devido à perda de fônons gerados pela vibração da rede cristalina. Esse fenômeno é de extrema importância para a eficiência das emissões radiativas dos íons de terra rara.

Quadro 1- Vantagens e desvantagens, comparação entre as duas rotas de síntese.

Método	Vantagens	Desvantagens	Referencia
Hidrotermal	Alta qualidade; Melhor controle do tamanho; Baixa quantidade de subprodutos tóxicos; Maior rendimento dos produtos;	Necessidade de recipientes de reação especializados (Autoclaves); Tempo de preparação relativamente longo;	(Gao <i>et al.</i> , 2014; Yang <i>et al.</i> , 2014; Zhao <i>et al.</i> , 2014)
Coprecipitação química húmida	Curto tempo de preparação; Procedimento relativamente barato e fácil.	Tratamento em alta temperatura; pouco controle de tamanho; Agregação;	(Grzyb; Lis, 2009; Kuznetsov <i>et al.</i> , 2014)

Fonte: O autor, 2023.

As nanopartículas emissoras de luminescência podem ser formadas por óxidos, fluoretos e por outros ânions. Particularmente os fluoretos tem chamado bastante atenção dos pesquisadores, em especial, por ter energia de fônon mais baixa que os óxidos. Além do mais, há outras características que também os qualificam, como já foi dito anteriormente:

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

Relacionamos no Quadro 2 alguns tipos de nanopartículas hospedeiras de íons emissores:

Quadro 2 - Comparação dos valores da máxima energia de fônon dos fluoretos e óxidos.

Hospedeiro	Energia de fônon	Referencia
Di-fluoretos de MF ₂ (M = Ca, Sr, Ba)	~ 350 cm ⁻¹	(Chen <i>et al.</i> , 2011)
Tri-fluoretos de LnF ₃ (Ln = La, Gd, Y)		(Evanics <i>et al.</i> , 2006; Talik <i>et al.</i> , 2014)
Tetra-fluoretos de ALnF ₄ (A = Li, Na, K)		(Kuznetsov <i>et al.</i> , 2014; Suyver <i>et al.</i> , 2006)
Óxidos (La ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , NaNbO ₄ , YNbO ₄ , BaBi ₂ Nb ₂ O ₉ , LaVO ₄ , YVO ₄)	~ 675 cm ⁻¹	(Kannan; Venkataraman, 2014; Liu <i>et al.</i> , 2014b)

Fonte: O autor, 2023.

Para este trabalho de dissertação as nanopartículas de CaF₂ foram sintetizadas levando em consideração a expressão geral (1) da reação para produção de nanocristais fluorados elaborada por Gutierrez e colaboradores patenteada em 2015 (Gutierrez; Furman; Baker, 2014):



Onde;

- A é um metal alcalino (Grupo 1 da Tabela Periódica) ou alcalino-terrosos

(Grupo 2 da Tabela Periódica) ou uma mistura de um ou mais metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos;

- X é um halogênio (cloreto, óxido, etc.) ou grupo NO_3 ;
- M é um metal ou metaloide di-, tri- ou tetravalente,
- NH_4F é o fluoreto de amônia;
- z é o número inteiro 2, 3, 4 ou 5;
- m é o número inteiro 1 ou 2; e
- n é o número inteiro 3.

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

2.3 Íons terras raras

Os Terra Raras (TR), compostos por 15 elementos da tabela periódica, apresentam características, como suas propriedades eletrônicas e magnéticas, que os tornam interessantes para aplicação em dispositivos eletrônicos. Esse grupo tem chamado a atenção de pesquisadores e organizações ao redor do mundo. Esses elementos, também conhecidos genericamente como lantanídeos, possuem números atômicos que variam do 57 ao 71. Além desses, à lista podem ser acrescentados o Escândio e o Ítrio, que compartilham características similares, mas ocupam posições não periódicas na tabela dos elementos químicos.

Os íons de terras raras são notórios por seus espectros de emissão altamente distintos e ricos em detalhes. Eles emitem em bandas específicas e estreitas, o que desperta grande interesse nas áreas de física atômica, fotônica, medicina, entre outras. Esses espectros são gerados pelas transições eletrônicas entre diferentes estados quânticos dos elétrons na camada 4f dos íons de terras raras (Torquato et al., 2021).

2.3.1 Transições 4f-4f

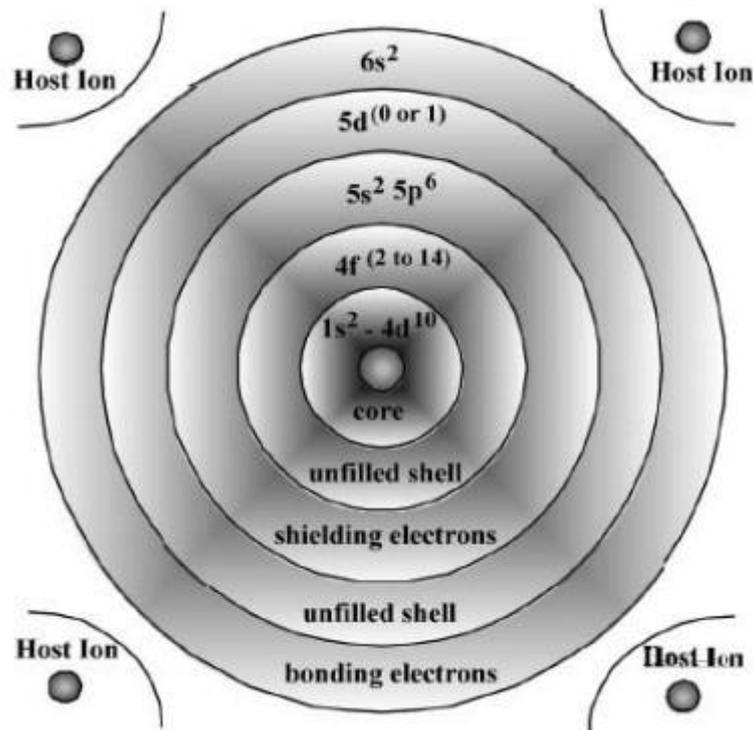
As emissões dos íons de terras raras estão relacionadas com as configurações

eletrônicas do tipo $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2$ e $[\text{Xe}] 4f^n 5d^{10} 5s^2$ com $1 \leq n \leq 14$, sendo 4f uma camada interna blindada pela camada 6s, composta por 7 orbitais que podem comportar até 14 elétrons. Diante disso, é necessário explicar como ocorrem as transições estando esses elétrons blindados, sendo, portanto, relativamente insensíveis às mudanças no ambiente químico ao seu redor.

Apesar de apresentarem emissões insensíveis às mudanças no ambiente químico ao seu redor, pequenas modificações podem ocorrer devido ao campo cristalino. Essas modificações podem ser estudadas comparando as emissões isoladas do íon de terras raras com aquelas quando estão hospedados em um material específico, como cristais ou vidros (Moore, 1963). Para discutir com mais detalhes como ocorrem as transições 4f-4f nos terras raras, é preciso compreender algumas características essenciais desses íons. Como:

- Os íons terra rara são altamente solúveis;
- O estado de oxidação mais comum é (3+) (TR), no entanto também existem alguns íons que estão no estado bivalente (2+) e tetravalente (4+);
- Os ditos Elétrons Ópticamente Ativos (EOA), elétrons de valência que permanecem ligados ao terra rara, participação do processo de excitação do íon (Reis, 2015).

Figura 3- Representação esquemática das camadas 4f e 6s representando a blindagem da camada 4f.



Fonte: (Walsh, 2006).

Na Figura 3, podemos observar um modelo genérico para a estrutura eletrônica dos elementos das terras raras, e também na Tabela 1, podemos confirmar esse padrão, sendo as camadas $5s^2$ e $5p^6$ totalmente preenchidas. As características eletrônicas desses íons são governadas pelos elétrons da camada 4f, que não são os mais externos. Os dois elétrons presentes na camada 6s são considerados de fácil remoção, e são as camadas 5d e 6s que participam efetivamente das ligações do elemento (Sales, 2019).

À medida que o número de elétrons aumenta na camada 4f, o tamanho do raio iônico diminui devido ao fenômeno chamado de contração lantanídea. Isso ocorre porque, com o aumento da carga nuclear efetiva, os elétrons tendem a ser atraídos para perto do núcleo, favorecendo a blindagem eletrônica dos EOA da subcamada 4f pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$, conforme pode ser observado na Figura 3. Sendo assim, os elétrons da camada 4f sofrem pouca influência do local químico onde estão hospedados, estando eles blindados, com alta independência da matriz e de seus fenômenos vibracionais, por exemplo, resultando em emissões específicas

em bandas estreitas, como já mencionado.

Tabela 1 - Lantanídeos, terra raras, e suas principais características atômicas.

Elemento	Número Atômico (Z)	Configuração Neutra	Raio Iônico (Å)
Lantânio	57	$[Xe] 5d^1 6s^2$	1,15
Cério	58	$[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$	1,02
Praseodímio	59	$[Xe] 4f^3 6s^2$	1,00
Neodímio	60	$[Xe] 4f^4 6s^2$	0,99
Promécio	61	$[Xe] 4f^5 6s^2$	0,98
Samário	62	$[Xe] 4f^6 6s^2$	0,97
Európio	63	$[Xe] 4f^7 6s^2$	0,97
Gadolínio	64	$[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$	0,97
Térbio	65	$[Xe] 4f^9 6s^2$	1,00
Disprósio	66	$[Xe] 4f^{10} 6s^2$	0,99
Hólmio	67	$[Xe] 4f^{11} 6s^2$	0,97
Érbio	68	$[Xe] 4f^{12} 6s^2$	0,96
Tulio	69	$[Xe] 4f^{13} 6s^2$	0,95
Itérbio	70	$[Xe] 4f^{14} 6s^2$	0,94
Lutécio	71	$[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	0,93

Fonte: Adaptado da (Maestro *et al.*, 2010).

No elemento terra rara, que apresenta uma distribuição de carga desigual, existe o dipolo elétrico e, conseqüentemente, o momento dipolar elétrico. Segundo Van Vleck, as linhas estreitas e bem definidas dos íons de terra rara resultam de transições dentro da configuração $4f^n$. Além disso, ele propôs três possibilidades para explicar essas transições: dipolo magnético, dipolo elétrico forçado e quadrupolo elétrico. Essas configurações $4f^n$ são atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico forçado, com uma restrição relacionada à posição do centro de simetria do íon de terra rara. Sua contribuição foi publicada em 1937 (Van Vleck, 1937).

Essa teoria contradizia a regra de Laporte, que afirmava que transições configuracionais f^n , ou seja, f-f, eram proibidas, sendo apenas possíveis as do f-d, que geravam bandas mais intensas e largas. Esse impasse foi definitivamente resolvido com o trabalho de Judd e Ofelt ao calcularem as forças de oscilador

intraconfiguracionais. Foi possível definir que as transições $4f^n$ têm, em sua maioria, natureza de dipolo elétrico forçado. Portanto, é necessário que haja perturbações externas, como campos cristalinos estáticos de uma matriz cristalina, a fim de induzir emissões específicas com bandas estreitas (Judd, 1967; Opelt, 1962).

2.3.2 Diagrama de energia dos íons Er^{3+}

Os níveis de energia do íon de Er^{3+} podem ser descritos por três componentes, a saber:

- o momento angular orbital (L)
- o momento angular spin (S); e
- o momento angular total (J).

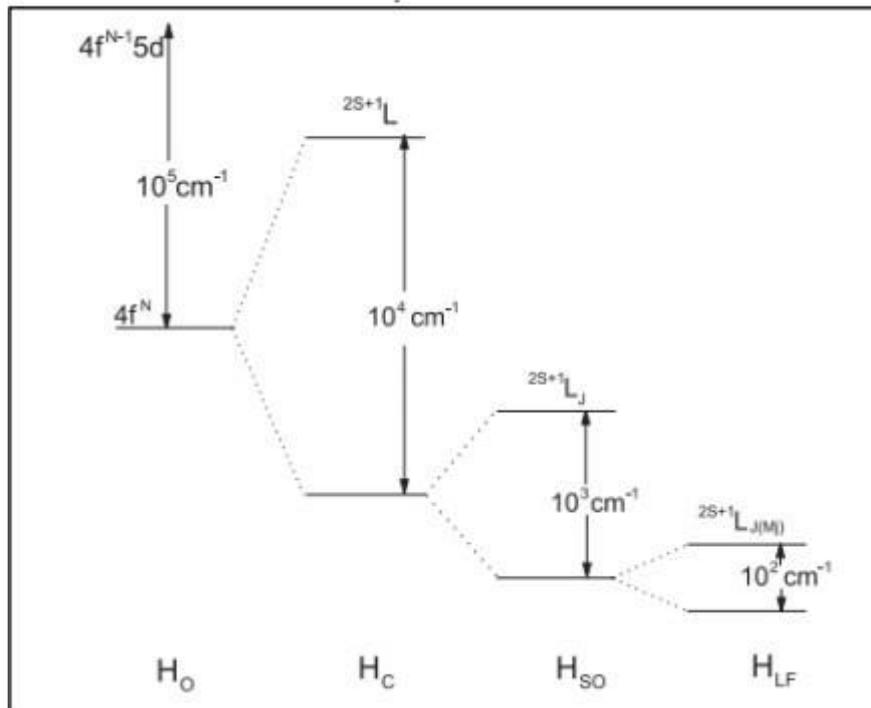
Os desdobramentos das linhas espectrais do nível $4f$ são representados na Figura 4, existem três tipos de interações que causam esses desdobramentos:

Interação coulombiana dos elétrons na camada $4f$ (HC) gera uma divisão da ordem de 10^4 cm^{-1} baseado na multiplicidade do Spin ($2S+1$) do nível $4f^n$ (LIU *et al.*, 2020);

Acoplamento spin-orbita irá gerar subníveis de energia para cada valor de ^{2S+1}L de acordo com o momento angular total J ($J=L+S$), que por sua vez são separados em torno de 10^3 cm^{-1} ; e

Interação com o campo ligante da matriz hospedeira irá gerar uma pequena perturbação nos níveis de energia da ordem de 10^{-2} cm^{-1} para cada nível ^{2S+1}L (Malta; Carlos, 2003).

Figura 4- Diagrama dos desdobramentos das linhas espectrais do nível 4f.

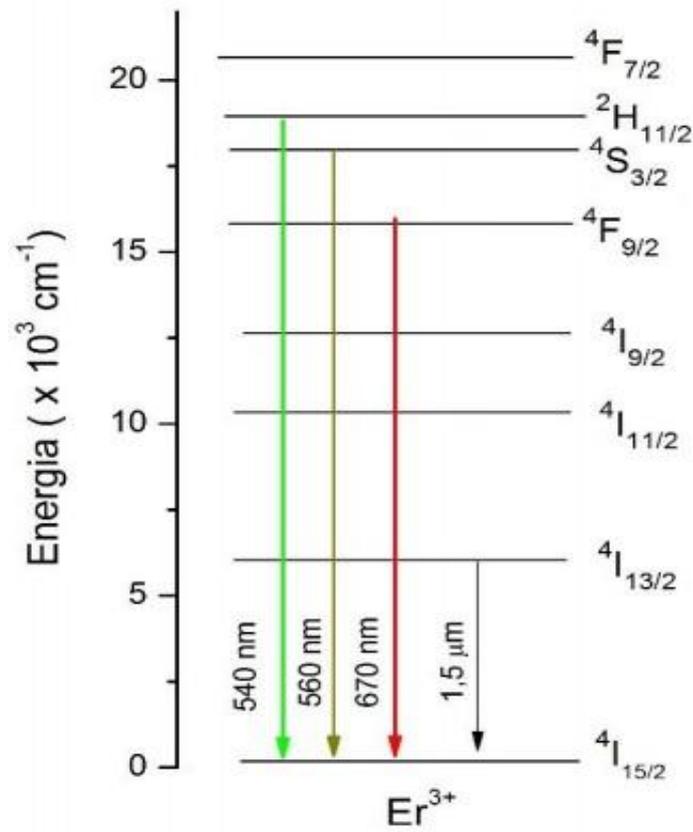


Fonte: (Malta; Carlos, 2003).

Agora, compreendendo como ocorrem as transições nos níveis 4f-4f nos terra raras, é necessário descrever essas transições. Para isso, Dieke e Crosswhite (Dieke, G. H.; Crosswhite, 1963) propuseram um método para identificar as transições eletrônicas responsáveis pelas bandas de absorção observadas nos espectros, destacando a variabilidade de níveis energéticos nesses íons terra raras.

Levando em consideração a configuração eletrônica do orbital $4f^n$, há uma diversidade de transições possíveis nos subníveis ^{2S+1}L , onde $2S+1$ é a multiplicidade do spin, L é o momento angular, e J é o momento angular total do sistema. Com isso, podemos descrever os estados eletrônicos dos íons de terra raras. Como exemplo, exibimos o diagrama de energia dos íons de Er^{3+} na Figura 5, objeto de estudo deste trabalho de dissertação, com suas emissões que são resultados das transições dos níveis $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ para o nível fundamental $^4I_{15/2}$.

Figura 5- Diagrama de energia do íon de Er³⁺ com suas transições dos estados excitado ao fundamental.



Fonte: O autor, 2023.

2.4 Emissão radiativa e processos não radiativos

Os processos de emissão radiativa e não radiativa são eventos que ocorrem em sistemas atômicos e moleculares, resultando de diversos processos muitas vezes competitivos (Campbell; Suratwala, 2000). Nem sempre o processo mais eficiente nos estágios de excitação e emissão é o predominante (Liu et al., 2020), sendo essenciais para excitar ou relaxar estados eletrônicos.

Neste ponto da fundamentação teórica deste trabalho de dissertação, vamos conhecer um pouco sobre alguns desses processos.

Alguns dos processos não radiativos mais comuns são:

Transferência de Energia por Ressonância (Transferência de Förster): Nesse processo, a energia é transferida de um estado excitado para outro sistema próximo sem emissão de radiação. Isso ocorre por meio de interações de dipolo-dipolo entre

os sistemas.

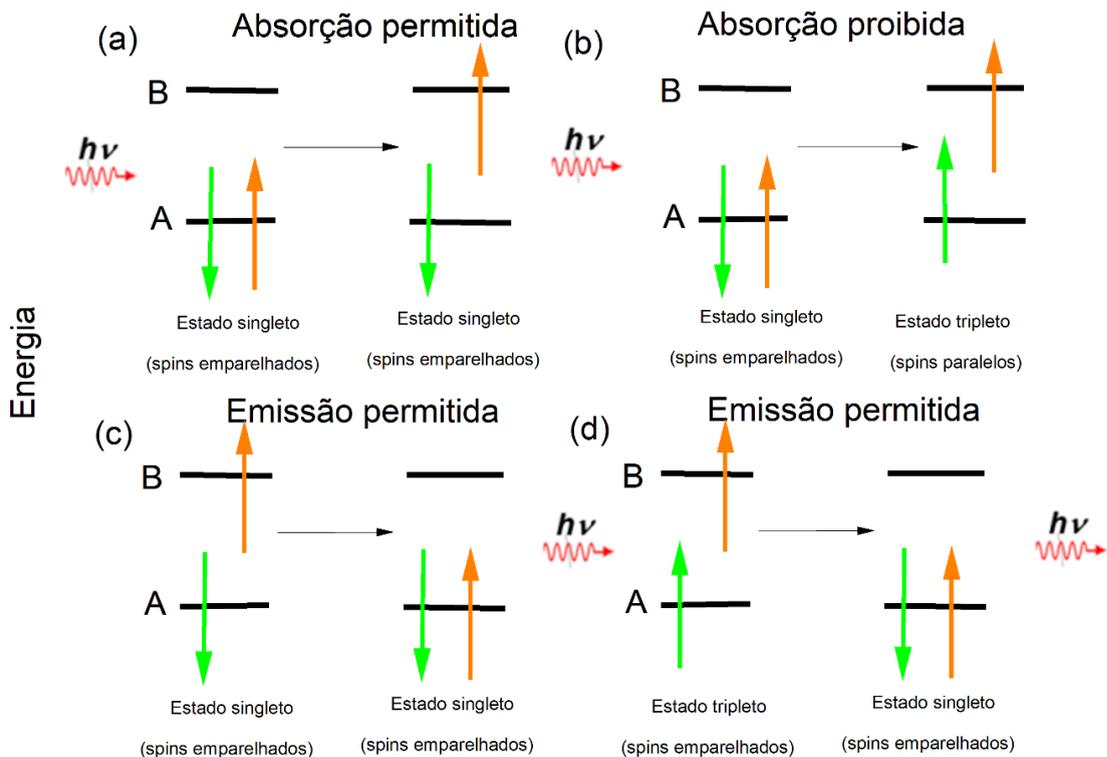
Conversão Interna: Nesse processo, a energia do estado excitado é convertida em calor. Isso ocorre quando a energia é transferida para vibrações moleculares ou rotações internas, resultando em um aumento na temperatura do sistema.

Relaxação Cruzada: Esse processo envolve a mudança do spin eletrônico, permitindo a transição entre estados de multiplicidades diferentes. Durante esse processo, a energia é redistribuída internamente, sem emissão de radiação.

Os processos de emissão radiativa ocorrem após a absorção, por um átomo ou molécula, da radiação visível, ultravioleta ou infravermelha. Para que a absorção ocorra, um elétron precisa passar de um orbital ocupado e emparelhado para um orbital desocupado de maior energia.

O processo de absorção pode gerar dois estados relacionados aos emparelhamentos dos spins dos orbitais. Para orbitais emparelhados, tem-se um estado denominado singleto. Já para orbitais desemparelhados, tem-se os chamados tripletos, estes últimos com inversão dos spins, conforme mostra a Figura 6.

Figura 6- Transições eletrônicas permitidas e proibidas pela regra de seleção de Spin.



Os processos radiativos mais comuns são:

Fluorescência, que corresponde a transição “permitida” singleto \rightarrow singleto $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$, caracterizada por uma constante cinética k_F .

Fosforescência que corresponde à transição “proibida” tripleto \rightarrow singleto $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$, caracterizada por uma constante cinética k_P

Para tal processo devemos considerar a probabilidade de emissão espontânea em uma transição entre dois níveis i e j , através do coeficiente de Einstein (Luo; Huang, 2020):

$$A_{ij} = \frac{8\pi c n^2 a_{ij}}{\lambda_{ij}^4 g_{ij}} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

Onde:

c é a velocidade da luz; n é o índice de refração

λ é o comprimento de onda da transição i e j ;

g é a degenerescência dos níveis; e

α é o coeficiente de absorção.

Para termos o somatório de todas as transições possíveis entre os níveis i e j , precisamos considerar um estado metaestável, logo esse somatório é igual ao inverso do tempo de vida radiativo:

$$W_R = \frac{1}{\tau_R} = \sum A_{ij} \quad (3)$$

onde W_R significa a taxa de emissão espontânea.

O tempo de vida é influenciado pelas taxas radiativas e não-radiativas envolvidas nas transições, dada pela seguinte equação:

$$\frac{1}{\tau} = W_R + W_{nr} \quad (4)$$

onde τ , W_R e W_{nr} são, respectivamente, o tempo de vida do estado excitado, a taxa radiativa e a taxa de processos não-radiativos. Logo, uma redução no tempo de vida pode ser relacionada tanto ao aumento na taxa radiativa, como a um aumento na probabilidade dos processos não radiativos. Porém, os efeitos sobre a intensidade de emissão são diferentes, enquanto no primeiro caso se espera um aumento na intensidade da emissão, no segundo caso ocorre uma redução dessa intensidade.

2.5 Termometria óptica

Diante do cenário até aqui exposto, já se sabe que a luminescência é fortemente influenciada pela temperatura. É possível avaliar e medir essas mudanças através de parâmetros térmicos que estão ligados ao material emissor. Entre esses parâmetros, destacam-se:

- I. A intensidade de emissão integrada de uma única transição ou de um par de transições.
- II. O deslocamento espectral, forma de banda ou largura de banda de uma dada transição.
- III. Medidas de tempo de vida, utilizando os perfis de intensidade de decaimento de tempo de emissão de estados excitados.

A termometria óptica explora as mudanças induzidas pela temperatura de emissão, podendo seguir as mudanças espectrais de um determinado espectro de emissão, intensidade da emissão, forma de banda ou largura de banda – esquema integrado no tempo. Também é possível seguir as mudanças temporais de uma determinada transição (Brites; Balabhadra; Carlos, 2019).

Nas próximas subseções, detalharemos a técnica de razão de intensidade de emissão, os parâmetros termométricos e a determinação da sensibilidade térmica.

2.5.1 Razão de luminescência aplicada a termometria óptica

A Razão de Luminescência (RL) é uma técnica utilizada na análise e estudo da termometria óptica. Ela é aplicada para determinação da sensibilidade térmica de

sistemas com 1 ou mais íons emissores. Seu fundamento está na redistribuição da população eletrônica entre os níveis de energia, influenciada pela mudança da temperatura. Assim, a Razão de Luminescência é fortemente influenciada por essa redistribuição.

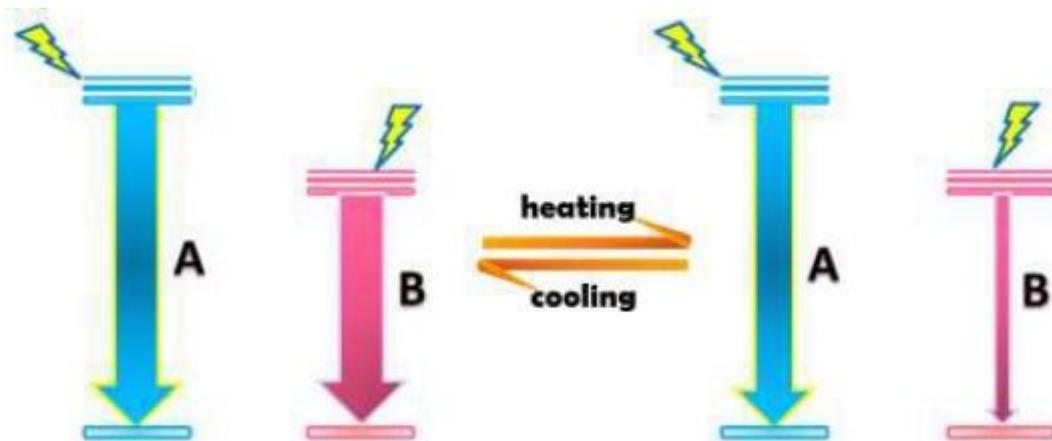
Essa redistribuição, quando ocorre em sistemas com mais de um íon emissor, pode acontecer pelo fenômeno de Transferência de Energia (TE). Já nos sistemas com apenas um íon emissor, o fenômeno que ocorre com maior possibilidade é o acoplamento térmico entre os níveis de energia.

As redistribuições entre os níveis de energia podem ocorrer por três mecanismos diferentes, conforme relatado por Cheng et al. em 2018 (Cheng *et al.*, 2018). Dessa forma:

Mecanismo tipo I:

Em um sistema codopado com íons A e B, ocorre a redução da emissão do íon B após o aumento da temperatura, enquanto a emissão do íon A permanece inalterada. Veja o esquema do mecanismo descrito na Figura 7.

Figura 7- Mecanismo de redistribuição entre os níveis de energia em um sistema codopados com duas espécies de íons diferentes A e B, onde um a emissão de um íon permanece inalterada.

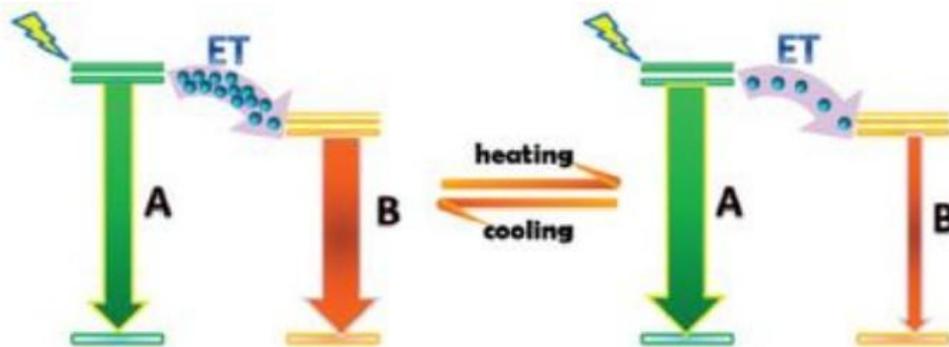


Fonte: (Cheng *et al.*, 2018)

Mecanismo tipo II: assim como no mecanismo I há a participação de dois íons emissores A e B, no entanto a temperatura afeta o fenômeno de Transferência de Energia e conseqüentemente as emissões dos íons aumentando um em detrimento do outro, no exemplo do esquema na Figura 8 causa uma diminuição do íon B em

favorecimento do íon A.

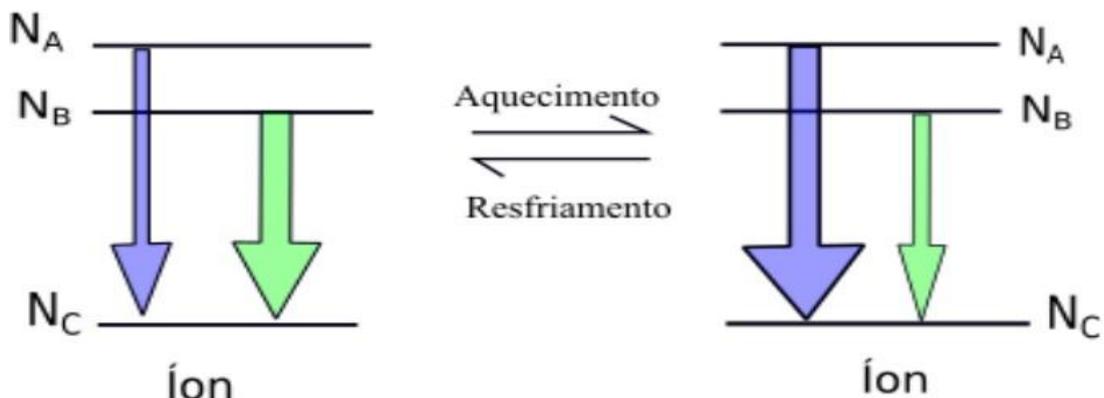
Figura 8- Mecanismo de redistribuição entre os níveis de energia em um sistema codopados com duas espécies de íons diferentes A e B, onde as emissões de ambos os íons são alteradas.



Fonte: (Cheng *et al.*, 2018)

Mecanismo tipo III: nesse mecanismo, há a participação de apenas um íon emissor. Agora, ocorre a interação entre dois níveis eletrônicos termicamente acoplados, A e B. Neste caso, o nível eletrônico B sofre influência da temperatura, resultando em uma transferência de energia para o nível eletrônico A. Consequentemente, a emissão de B diminui, enquanto a de A aumenta. Devido a ser um fenômeno bem compreendido pela mecânica estatística, ele é amplamente vantajoso e utilizado em muitas pesquisas. Como mostra a Figura 9.

Figura 9-Mecanismo de redistribuição entre os níveis de energia em um sistema dopado com apenas uma espécie de íon, com a participação de dois níveis termicamente acoplados.



Fonte: (Torquato, 2021)

Alisson Torquato et al (Torquato, 2021) ao estudar vidros de Zinco Teluretos

codopados com 1% Er³⁺ e com nanopartículas de Ag mostraram a ocorrência desse mecanismo por acoplamento térmico observando as emissões do nível ²H_{11/2}.

Esse trabalho de dissertação, que usa apenas o íon Er³⁺ como emissor, será focado nesse mecanismo onde as populações de um nível eletrônico se redistribuirá através de acoplamento térmico.

2.5.2 Termometria óptica a partir do acoplamento térmico

Uma vez que já conhecemos os mecanismos envolvidos nos processos de redistribuição das populações dos níveis energéticos, vamos inicialmente através da mecânica estatística mais especificamente da descrição da distribuição probabilísticas de Boltzman que define a probabilidade de um dado nível de energia N_i está sujeito a uma temperatura T (Biman Bagchi, 2018):

$$P(E_i) = \frac{\exp\left(\frac{-E_i}{K_B T}\right)}{Z(T)} \quad (5)$$

Onde:

K_B é constante de Boltzman;

T é temperatura que o nível;

N_i está sujeito;

E_i é a energia do microestado; e

Z(T) é a função partição, descrita como

somatório dos microestados pelo fator Boltzman,

desta forma:

$$Z(T) = \sum_{i=1}^N \exp\left(\frac{-E_i}{K_B T}\right) \quad (6)$$

Agora, considere dois níveis de energia N_a e N_b , como descrito na Figura 9, estando em equilíbrio térmico, com a equação da distribuição probabilística de Boltzman é possível descrever a população com energia E_i . Logo a probabilidade de encontrar N_i estados com energia E_i é dada por:

$$P(E_i) = \frac{N_i}{N} \quad (7)$$

sendo N a população total.

Então, para determinarmos as populações dos níveis N_a e N_b podemos escrever:

$$N_a = \frac{N \exp \frac{-E_a}{K_b T}}{Z(T)} \quad (8)$$

$$N_b = \frac{N \exp \frac{-E_b}{K_b T}}{Z(T)} \quad (9)$$

Considerando que entre os níveis N_a e N_b existe um gap de energia dado por:

$$\Delta E = E_a - E_b \quad (10)$$

Obtém-se o acoplamento térmico entre os níveis acoplados N_a e N_b fazendo a razão entre as populações das equações (8) e (9). Dessa forma:

$$N_a = N_b \frac{g_a}{g_b} \exp \frac{-E_{ab}}{K_B T} \quad (11)$$

Ressaltamos que no desenvolvimento desta dedução os níveis são considerados degenerados (degenerescência representada por g).

Quando se faz o Razão de Intensidade de Luminescência entre os níveis N_a e N_b ,

temos:

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{h\nu_a A_a N_a}{h\nu_b A_b N_b} \quad (12)$$

Onde h é a constante de Planck;

ν é a frequência da emissão;

A é a probabilidade de emissão radiativa espontânea;

N é população do estado.

Substituindo o acoplamento térmico entre os níveis N_a e N_b na equação da Razão de Intensidade de Luminescência (RIL), obtemos:

$$RIL = \frac{I_a}{I_b} = \frac{\alpha_a \nu_a A_a}{\alpha_b \nu_b A_b} \exp\left[\frac{-E_{ab}}{K_B T}\right] - C \exp\left[\frac{-E_{ab}}{K_B T}\right] \quad (13)$$

$$\ln(RIL) = \ln(C) + \frac{-E_{ab}}{K_B T} \quad (14)$$

onde C é uma constante pré-exponencial que agrupa os termos anteriormente descritos.

Como sabemos, a construção de um bom termômetro requer fundamentalmente a concepção de um bom sensor térmico. Levando em consideração o mecanismo III, que envolve um íon emissor com pares de níveis de energia separados por uma diferença de energia capaz de ser suprida pela energia térmica, é essencial que esses níveis estejam convencionalmente separados entre os limites de 200 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} . Essa separação adequada evita a sobreposição das bandas de emissão e permite que o nível superior mantenha a população mínima de elétrons, conforme explicado por Wang et al. (Wang et al., 2015).

Portanto, essa técnica, que utiliza o mecanismo III, é amplamente empregada para a calibração de sensores térmicos, especialmente de níveis termicamente acoplados, contribuindo para a composição de termômetros e é conhecida como Razão de Intensidade de Luminescência.

2.6 Desempenho dos termômetros

Como já foi dito um termômetro funcional consiste basicamente de uma escala de temperatura graduada mais um sensor que utiliza a uma propriedade física que é influenciada pela alteração da temperatura como exemplo o volume, a corrente elétrica, a luminescência entre outras, essa propriedade em um termômetro precisa ser convertida em temperatura para, por fim, ser determinada a temperatura que está associada a um número na escala termométrica (Brites; Millán; Carlos, 2016).

Para determinar o desempenho de um termômetro é necessário avaliar alguns parâmetros que indicam a precisão e confiabilidade.

2.6.1 Parâmetros termométricos

Entre os principais parâmetros termométricos estão a precisão, exatidão, repetibilidade, estabilidade, linearidade, sensibilidade, histerese, tempo de resposta, faixa de operação, efeito de carga, calibração e incerteza. Dentre os parâmetros listados acima, a sensibilidade térmica tem ganhado destaque devido à sua ampla possibilidade de comparação com outros termômetros (Balabhadra, 2017).

Como definição, podemos dizer que a sensibilidade térmica é a capacidade do sensor, que utiliza a propriedade física para determinar a temperatura, de detectar e responder a variações de temperatura. Suas principais vantagens estão na possibilidade de ser utilizada para pequenas variações de temperatura, por ter uma resposta rápida na detecção e na possibilidade de avaliar termômetros utilizados para sistemas biológicos.

Existem duas grandezas relacionadas à sensibilidade térmica: a relativa e a absoluta. Neste trabalho, utilizaremos a sensibilidade térmica relativa como parâmetro termométrico, pois ela é comumente utilizada para comparar diferentes termômetros, independentemente de sua natureza.

A Sensibilidade Térmica Relativa, S_r , indica a mudança relativa LIR por grau de mudança da temperatura. Dessa forma:

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \frac{\delta \Delta}{\delta T} \quad (15)$$

Essa medida é dada em %K⁻¹, vamos denotar $S_{r_{\max}}$ como sensibilidade térmica relativa máxima.

Determinação do Erro na Razão de Intensidade de Luminescência: Na presente dissertação, é fundamental compreender e quantificar o erro associado à razão de intensidade de luminescência, uma medida crucial para nosso estudo em termometria ótica. Neste contexto, descreveremos o método utilizado para calcular esse erro, proporcionando uma base sólida para a análise de nossos resultados.

Para determinar o erro na razão de intensidade de luminescência, realizamos para cada amostra 6 medidas nas diferentes temperaturas propostas nesse trabalho a fim de garantir uma análise robusta e resultados seguros. Posteriormente, calculamos a média aritmética das intensidades em cada temperatura, e essa média foi considerada a intensidade utilizada para o estudo da termometria ótica.

Cálculo do Desvio Padrão: Após obtermos as médias das intensidades em cada temperatura, procedemos ao cálculo do desvio padrão da média, o qual representa o erro associado à razão de intensidade de luminescência em cada temperatura. Utilizamos a seguinte fórmula para calcular o desvio padrão da média:

$$\delta R = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (R_i - R)^2}}{\sqrt{n}}$$

Onde R_i representa as medidas individuais de intensidade, R é a média das intensidades e n é o número de medidas.

Propagação do Erro: Além disso, propagamos o erro associado à média das intensidades para cada razão de intensidade de luminescência, utilizando a seguinte

fórmula:

$$\delta R_i = R_i \times \delta R$$

Onde R_i é a razão de intensidade de luminescência em cada temperatura e δR é o erro associado à média das intensidades.

Os valores calculados para o erro associado à razão de intensidade de luminescência foram devidamente registrados e serão considerados na análise dos resultados obtidos.

3 MATERIAIS E METODOS

3.1 Materiais

Todas as nanopartículas de CaF_2 dopadas com Er^{3+} utilizadas neste trabalho foram preparadas pelos métodos de coprecipitação química húmida e hidrotermal. Para o processo de síntese foram utilizados Cloreto de Calcio (CaCl_2 - 99,9%), Cloreto de Érbio (III) (ErCl_3 - 99,9%) e Fluoreto de Amónio (NH_4F , 99,9%), adquiridos em alta pureza da Sigma-Aldrich e por isso todos foram utilizados diretamente sem purificação adicional.

3.2 Caracterização

Para cumprir os objetivos dessa dissertação de estudar e analisar a estrutura e luminescência das nanopartícula de $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$, sintetizadas pelas rotas hidrotermal e por coprecipitação, e os efeitos dos tratamentos térmicos foram feitas caracterizações para determinar estrutura cristalina, tamanho dos cristalitos e composição química, estudar morfologia e superfície, averiguar mudanças nos espectros de absorção na região UV-Visível, acompanhar mudanças na luminescência e para determinar a sensibilidade térmica. As seguintes técnicas foram utilizadas: Difração de Raio-x (DRx), Espectroscopia no UV-Vis, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Luminescência, Tempo de Vida de Estado Excitado e Termometria Óptica. Para melhorar o entendimento do leitor será explicado os detalhes de cada técnica nesse trecho da dissertação.

3.2.1 Difração de Raio-x (DRx)

Nesta dissertação, para estudar a estrutura das amostras de $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$, com $x = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0$ e $2,5\%$, foi utilizado um difratômetro Bruker D8 ADVANCE. O difratômetro estava equipado com uma fonte de cobre ($\text{Cu } \alpha_1$). As amostras de pó foram separadas em lotes de aproximadamente 2g. A varredura do perfil foi realizada

entre ângulos 2θ de 10 a 90°, com passo de 0,02° e tempos de aquisição de 3 segundos/cada passo. As análises foram realizadas no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) nas dependências da UFRPE-UACSA.

3.2.2 UV-Vis

Para análises espectroscópicas na região UV-Vis foi utilizado um espectrômetro de duplo feixe SHIMADZU (modelo UV-2600/UV-2700), na região de 200 – 800 nm. O fotoespectrômetro é equipado com lâmpadas de tungstênio e/ou deutério, alternando automaticamente entre as regiões visível e ultravioleta próxima.

Os espectros coletados foram tratados usando a função Kubelka-Munk, Equação 19 (Arul Mary *et al.*, 2014; Łukaszewicz; Tomala; Lisiecki, 2020; Pandey; Kurchania; Haque, 2015):

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (19)$$

onde R é a refletância difusa. Esta função transforma dados de refletância difusa em absorção, sendo mais uma forma de analisar dados obtidos através de UV-Vis. As medidas foram realizadas no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) nas dependências da UFRPE-UACSA.

3.2.3 Fotoluminescência e medidas do tempo de vida

Nas medidas de conversão ascendente de energia das amostras dopadas com érbio, utilizamos um fluorímetro Nanolog HORIBA acoplado a um laser Lumincs sintonizado em 980 nm com potência de 230 mW. O sistema óptico contém uma grade de difração com 600 linhas/mm e blaze de 1000 nm. O detector foi um tubo fotomultiplicador modelo R928P para emissões entre 450 nm – 800 nm.

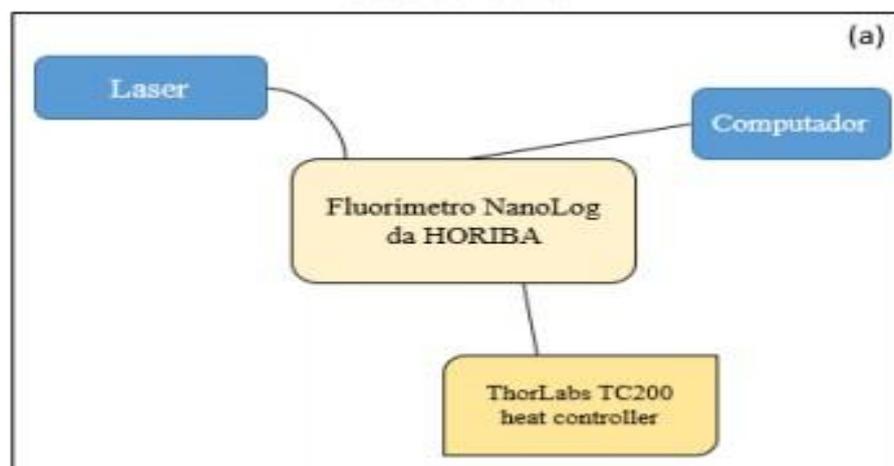
3.2.4 Termometria óptica

Para a realização do experimento de termometria óptica, a amostra é mantida no fluorímetro Nanolog da Horiba, o mesmo descrito no tópico anterior, sendo aquecida por uma bobina resistiva HT15W. A aquisição dos valores de temperatura na amostra foi feita por um termistor TH100PT com coeficiente de temperatura positivo (PTC). Para controlar o aquecimento, nós usamos um controlador de temperatura de bancada do modelo Thorlabs TC200 heat controller.

O espectro de luminescência das amostras foi coletado a cada 5° C, entre 25° C e 70° C. Em cada temperatura, foi registrada a luminescência 6 (seis) vezes, ou seja, foram realizadas 6 medidas diferentes em cada temperatura. Para obter a luminescência final em cada temperatura, foi calculada a média aritmética das seis medidas, proporcionando uma avaliação mais representativa e confiável da intensidade da luminescência em diferentes condições térmicas. Este procedimento foi adotado para garantir a precisão e a consistência dos resultados obtidos.

No caso de excitação laser, nós usamos um laser Lumics externo acoplado ao sistema por fibra óptica. O arranjo experimental está disposto na Figura 10. As medidas de termometria óptica também foram realizadas no Laboratório de Nano-Fotônica e Imagens (LNFIIm) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Figura 10- Arranjo experimental para medidas de termometria óptica.



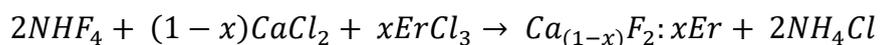
Fonte: (Torquato, 2021)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram preparadas cinco amostras com diferentes concentrações em massa do reagente do dopante, 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% de Er^{3+} , para cada uma das rotas de síntese. A amostra $CaF_2: 1,5\% Er^{3+}$ da rota por coprecipitação foi preparada com grande quantidade e dividida em 8 lotes para a segunda parte do estudo, com tratamento térmico em temperaturas diferentes de 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900°C durante 3 horas.

As outras quatro amostras foram preparadas em menor quantidade, destinadas à primeira parte do estudo, que visa apenas caracterizar estrutura e luminescência nas amostras com proporções de dopantes diferentes. Na terceira parte desta dissertação, foram utilizadas todas as amostras com concentrações e temperaturas de tratamento térmico diferentes para o estudo da sensibilidade térmica.

Para a identificação, em termos de massa, da proporção de utilização de cada um dos reagentes, escrevemos inicialmente a relação estequiométrica da reação envolvida na síntese das nanopartículas. Essa relação é baseada na equação geral formulada por Gutierrez e colaboradores (Gutierrez; Furman; Baker, 2014), como já explanado na fundamentação teórica desta dissertação. Essa relação é a seguinte:



onde x representa, as concentrações de dopantes dos íons de Er^{3+} , em mol do reagente, na amostra.

Assim, levando em conta o peso molecular de cada um dos reagentes, é possível obter a quantidade de cada reagente a ser utilizada no processo de síntese por meio de pesagem em uma balança de precisão.

4.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de $\text{CaF}_2: x \text{Er}^{3+}$ ($x = 0,5\%, 1,0\%, 1,5\%, 2,0\%, 2,5\%$) coprecipitadas e hidrotérmicas: estudo estrutural e espectroscópico, e análise pós-tratamento térmico.

4.1.1 Rotas de Síntese

A rota de síntese desempenha um papel crucial na determinação das propriedades de materiais, influenciando a estrutura, morfologia, tamanho de partícula, pureza e características físicas e químicas (Saleh; Gupta, 2016). Simultaneamente, a concentração de dopantes luminescentes, como íons de terras raras, exerce um impacto fundamental nas propriedades ópticas, afetando as intensidades das emissões e a estrutura do material (Chen et al., 2016).

Nesta seção abordaremos a significativa influência das rotas de síntese, coprecipitação e hidrotermal, nas propriedades ópticas e estruturais das nanopartículas de CaF_2 . Além disso, uma análise aprofundada é realizada sobre como as concentrações de Er^{3+} podem interferir, especialmente nas emissões. O objetivo é determinar a amostra ideal para otimizar as propriedades estruturais e ópticas, visando sua aplicação em termometria óptica.

Apesar das excelentes características das nanopartículas de fluoretos dopadas com íons terra rara, é reconhecido que apresentam rendimentos quânticos de luminescência baixos e tempos de vida de estado excitado curtos, devido a defeitos na superfície. Tratamentos térmicos em temperaturas específicas têm o potencial de melhorar a cristalinidade, reduzir defeitos superficiais e influenciar positivamente as emissões (Li; Wang; Gao, 2019). Dessa forma, serão realizados tratamentos térmicos na amostra de $\text{CaF}_2: 1,5\% \text{Er}^{3+}$ sintetizada por coprecipitação, visando otimizar as propriedades estruturais e ópticas para aplicações em termometria óptica.

Assim, abordamos tanto a importância das rotas de síntese quanto a influência dos tratamentos térmicos na busca pela caracterização ideal das nanopartículas de $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ para aplicações em termometria óptica.

4.1.2 Sínteses das Nanopartículas

A preparação das nanopartículas de $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$ (sendo $x = 0,5\%$, $1,0\%$, $1,5\%$, $2,0\%$ e $2,5\%$ em massa do reagente) pela rota de coprecipitação química úmida foi realizada através do método proposto por van Veggel (Stouwdam; Van Veggel, 2002) e adaptada por Rocha et al (Uéslen et al., 2013). O procedimento envolveu a adição de $0,89$ mmol de CaCl_2 e $0,01$ mmol de ErCl_3 em um Becker de 100 ml contendo 20 ml de água ultrapura, aquecido a $\sim 90^\circ\text{C}$. Posteriormente, adicionou-se 2 mmol de uma solução de NH_4F gota a gota, mantendo a temperatura em $\sim 90^\circ\text{C}$ por 1 h sob agitação vigorosa. A mistura foi resfriada à temperatura ambiente, permitindo que as nanopartículas precipitassem no fundo do Becker. O material resultante foi coletado por centrifugação, com duas lavagens com álcool etílico a 8000 rpm por 10 min. O produto final foi seco à temperatura ambiente e em atmosfera ambiente por 48 h. As amostras sintetizadas para esta dissertação tinham as seguintes concentrações: $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$, sendo $x = 0,5\%$, $1,0\%$, $1,5\%$, $2,0\%$ e $2,5\%$.

Nanopartículas de CaF_2 com diferentes concentrações molares de Er^{3+} ($0,5\%$, $1,0\%$, $1,5\%$, $2,0\%$ e $2,5\%$ em massa do reagente) foram preparadas utilizando o método hidrotérmico (Balabhadra et al., 2020). Em detalhes, quantidades estequiométricas de CaCl_2 e ErCl_3 para uma razão molar nominal de $0,99:0,01$ - $\text{Ca}^{2+}:\text{Er}^{3+}$ (para as amostras com 1% em massa do reagente) foram dissolvidas em 15 ml de água ultrapura em um Becker. Posteriormente, uma solução aquosa de fluoreto de amônio (7 ml de uma solução $3,5$ M) foi adicionada à mistura reacional, proporcionando um leve excesso de íons fluoreto. A solução límpida-opaca resultante foi tratada termicamente a 190°C por 18 h sob pressão autógena em autoclave de Teflon. Após o tratamento, a autoclave foi rapidamente resfriada à temperatura ambiente para interromper a reação e limitar o crescimento das nanopartículas. As nanopartículas foram obtidas por centrifugação (8000 rpm, 10 min), lavadas duas vezes com álcool etílico e novamente coletadas por centrifugação (8000 rpm, 10 min). Para obter as nanopartículas na forma de pó, o gel resultante da lavagem com álcool etílico foi seco à temperatura ambiente por 48 horas ao ar.

4.1.3 Tratamento térmico

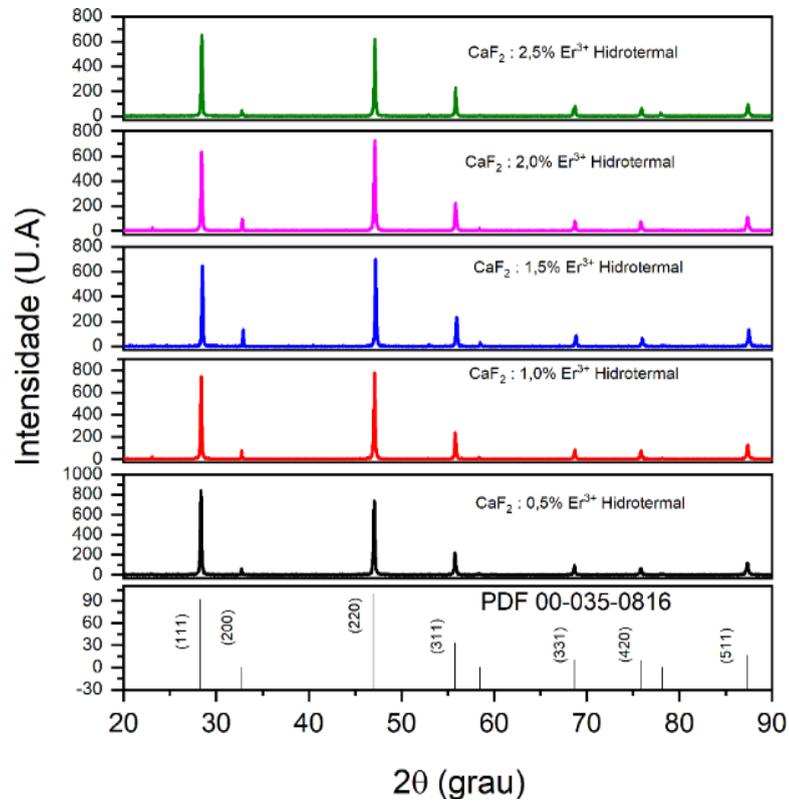
As amostras de $\text{CaF}_2: 1,5\% \text{Er}^{3+}$, foram preparadas em excesso para serem separadas em 8 lotes, onde 7 deles passariam por tratamento térmico de 3h a 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900° C a fim de otimizar as suas propriedades ópticas e estruturais visando a aplicação em termometria óptica.

4.1.4 DRX

A Figura 11 apresenta os espectros de Difração de Raio-X das nanopartículas de $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$, onde x varia de 0,5% a 2,5%, sintetizadas pela rota Hidrotermal. A comparação com o padrão da COD - Crystallography Open Database PDF 00-035-0816 revela a formação da estrutura característica do fluoreto de cálcio (CaF_2) (Soni et al., 2011). Já para as nanopartículas obtidas pela rota de coprecipitação química úmida, os espectros de Raio-X na Figura 12 também indicam a formação da mesma estrutura, com algumas variações nos picos e intensidades em relação à rota hidrotermal. Essas discrepâncias podem estar associadas ao grau de cristalinidade, podendo os cristais sintetizados na rota hidrotermal mais cristalinos em comparação às por coprecipitação.

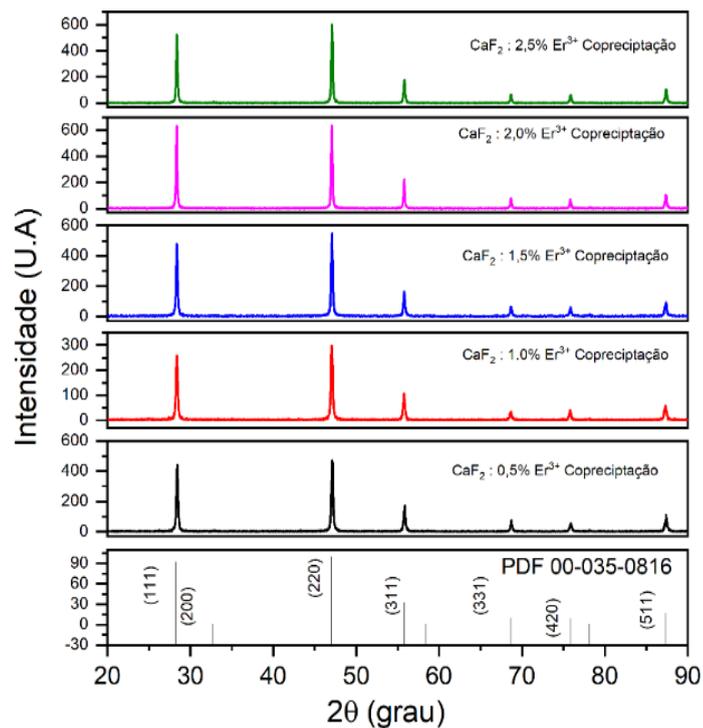
Ao abordar a caracterização por Difração de Raio-X das amostras de $\text{CaF}_2: 1,5\% \text{Er}^{3+}$, a Figura 13 destaca os resultados da rota por coprecipitação úmida e as variações térmicas de 300 a 900° C por 3 horas. Os padrões apresentados confirmam a presença da estrutura do CaF_2 (grupo espacial Fm-3m), observada nas amostras tratadas entre 300° e 900° C

Figura 11- Padrão de difração de raio x da amostra de CaF_2 e espectros de difração de raio das amostras de CaF_2 sintetizadas na rota hidrotermal nas concentrações de 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% de Er^{3+} .



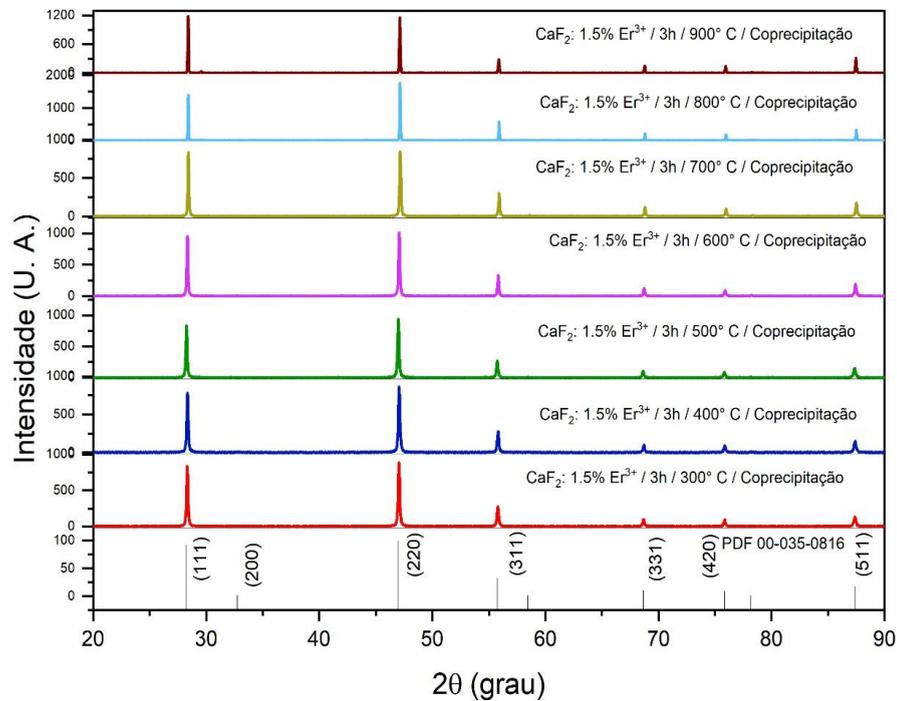
Fonte: O autor, 2023.

Figura 12- Padrão de difração de raio x da amostra de CaF_2 e espectros de difração de raio das amostras de CaF_2 sintetizadas na rota por coprecipitação nas concentrações de 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% de Er^{3+} .



Fonte: O autor, 2023.

Figura 13- Espectros de Difração de Raio-x das amostras de CaF_2 : 1,5% Er^{3+} tratadas termicamente entre 300 - 900° C e o seu respectivo padrão de DRx.

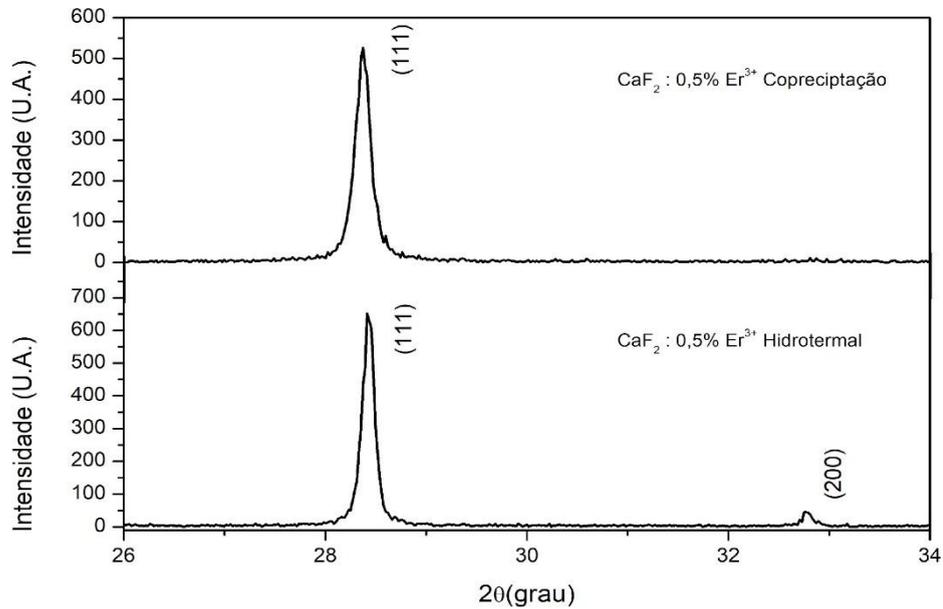


Fonte: O autor, 2023.

Os estudos anteriores conduzidos por S. Balabhadra et al. (Balabhadra et al., 2020, 2021) revelaram resultados semelhantes ao deste trabalho, destacando que o plano (200) não era inicialmente evidenciado em amostras com tempos de síntese de 6h e 48h. No entanto, em amostras sintetizadas por 96h, observou-se a presença desse pico em altas temperaturas, indicando uma melhora na cristalinidade devido ao processo difusional prolongado. A Figura 14 ilustra o pico ausente na nanopartícula por coprecipitação e presente na hidrotérmica, com uma maior intensidade no pico do plano (111).

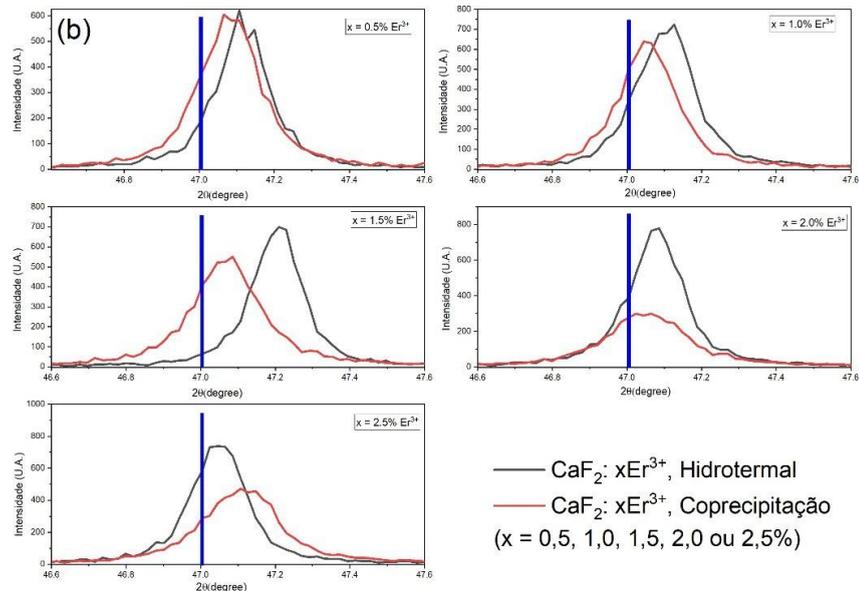
Ao abordar os tamanhos dos cristalitos e parâmetros de rede, ambos em razão da concentração de Er^{3+} , é notável a influência deles nos espectros de difração de raio-x. Verifica-se um deslocamento desses espectros para valores de ângulos maiores do que os padrões, relacionado aos tamanhos maiores reportados por S. Balabhadra et al. (Balabhadra et al., 2021), conforme exibido na Figura 15.

Figura 14- Comparação entre os espectros de difração de raio x das amostras de CaF₂ sintetizadas nas rotas por coprecipitação, em cima, e hidrotermal, em baixo, com concentração de 0,5% de Er³⁺ no intervalo de 26° à 34° exibindo o surgimento de um novo pico referente ao plano (200) e as diferenças na intensidade do pico referente ao plano (111).



Fonte: O autor, 2023.

Figura 15- Intervalo entre 46,6° à 47,6° exibindo o deslocamento no pico do plano (220) comparando as amostras sintetizadas nas rotas hidrotermal e coprecipitação.



Fonte: O autor, 2023.

Os resultados do Refinamento de Reitfeld para as amostras sintetizadas nas rotas hidrotérmicas e por coprecipitação, apresentados na Tabela 2, fornecem dados

Tabela 2- Resumo dos valores referentes ao refinamento Reitfeld com os parâmetros de rede, Volume da célula unitária e tamanho dos cristalitos das amostras de CaF₂ sintetizadas pelas rotas hidrotermal e coprecipitação com concentração de 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% de Er³⁺ e tratadas termicamente.

Amostra	Parâmetros de Rede (Å)	Volume da Célula Unitária(Å³)	Tamanho dos cristalitos (nm)
Hidrotérmica			
CaF ₂ :0,5%Er ³⁺	5,4580	162,59	75,17
CaF ₂ :1,0%Er ³⁺	5,4583	162,68	60,80
CaF ₂ :1,5%Er ³⁺	5,4484	161,73	70,30
CaF ₂ :2,0%Er ³⁺	5,4598	162,75	71,36
CaF ₂ :2,5%Er ³⁺	5,4628	163,02	63,40
Coprecipitada			
CaF ₂ :0,5%Er ³⁺	5,4604	162,81	54,27
CaF ₂ :1,0%Er ³⁺	5,4620	162,95	66,10
CaF ₂ :1,5%Er ³⁺	5,4611	162,87	55,60
CaF ₂ :1,5%Er ³⁺ 300° C	a = b = c = 5,4649	163,04	52,00
CaF ₂ :1,5%Er ³⁺ 400° C	a = b = c = 5,4649	163,04	41,04
CaF ₂ :1,5%Er ³⁺ 500° C	a = b = c = 5,4649	163,20	39,20
CaF ₂ :1,5%Er ³⁺ 600° C	a = b = c = 5,4569	162,50	55,02
CaF ₂ :1,5%Er ³⁺ 700° C	a = b = c 5,4630	163,04	56,22
CaF ₂ :1,5%Er ³⁺	a = b = 9,7796	779,01	84,80
800° C	c = 8,1452		
CaF ₂ :1,5%Er ³⁺	a = b = 9,4099	697,92	115,20
900° C	c = 7,8818		
CaF ₂ :2,0%Er ³⁺	5,4622	162,97	45,51
CaF ₂ :2,5%Er ³⁺	5,45818	162,61	65,68

Fonte: O autor, 2023.

cruciais, incluindo parâmetros de rede (Å), volume da célula unitária (Å³) e tamanhos

do cristalito (nm). Embora os parâmetros de rede e o volume da célula unitária estejam em concordância com a literatura (Gao et al., 2021; Zhao et al., 2019), os tamanhos dos cristalitos estão ligeiramente maiores do que em estudos anteriores (Balabhadra et al., 2020, 2021; Balabhadra; Wells; Reid, 2022). O tamanho médio das partículas por coprecipitação foi de cerca de 57 nm, enquanto por hidrotermal foi de aproximadamente 65 nm.

Para analisar a relação entre tamanho dos cristalitos para as amostras de nanopartículas de $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ estudadas nesta dissertação, podemos observar algumas tendências gerais:

No geral, não há uma tendência clara de aumento ou diminuição do tamanho dos cristalitos com o aumento da concentração de Er^{3+} em ambas as sínteses (hidrotérmica e coprecipitada). Por exemplo, para a síntese hidrotérmica, o tamanho dos cristalitos parece diminuir de 0,5% para 1,0% de Er^{3+} , mas depois aumenta ligeiramente para 1,5% e 2,0%, e então diminuem novamente para 2,5%. No entanto, para a síntese coprecipitada, não há uma tendência clara em relação à concentração de Er^{3+} .

O método de síntese parece influenciar os tamanhos dos cristalitos. Para algumas concentrações de Er^{3+} , as amostras sintetizadas pela rota hidrotérmica tendem a ter tamanhos de cristalitos maiores em comparação com as amostras coprecipitadas. Por exemplo, $\text{CaF}_2:1,5\%\text{Er}^{3+}$ tem um tamanho de cristalito de 70,30 nm na síntese hidrotérmica, enquanto é de 55,60 nm na síntese coprecipitada. Esse aumento possivelmente está relacionado aos processos divisionais durante a síntese hidrotermal, a temperaturas em torno de 190°C por 18 horas, proporcionando tempo e temperatura suficientes para a ocorrência dos processos difusivos (Lacroix et al., 2014).

Após tratamento térmico nas amostras coprecipitadas, há uma variação significativa nos tamanhos dos cristalitos para diferentes temperaturas de tratamento térmico. Isso é particularmente evidente nas amostras tratadas a 500° C e 900° C, onde os tamanhos dos cristalitos variam de 39,20 nm ($\text{CaF}_2: 1,5 \%\text{Er}^{3+}$ 500° C) a 115,20 nm ($\text{CaF}_2: 1,5 \%\text{Er}^{3+}$ 900° C). Esse crescimento é atribuído a novas nucleações, crescimento dos cristalitos e coalescência dos pré-existentes, resultantes

dos movimentos difusionais causados pela alta temperatura do tratamento térmico (Finke; Watzky; Whitehead, 2020; Galwey, 2008).

Em resumo, os tamanhos dos cristalitos das amostras de $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ são influenciados por uma combinação complexa de método de síntese e temperatura de tratamento térmico. Não há uma relação direta entre o aumento ou diminuição do tamanho dos cristalitos com o aumento da concentração de Er^{3+} , e a influência de outros fatores experimentais também deve ser considerada, com por exemplo a presença de impurezas durante a síntese.

Ainda sobre os resultados do refinamento dos dados observa-se que os valores dos parâmetros de rede têm poucas mudanças para as amostras sem tratamento térmico, em ambas as rotas de síntese, e também para as amostras tratadas entre 300° e 700° C, mas para as amostras com tratamentos de 800° e 900° C observa-se um aumento para os parâmetros c da célula unitária indicando uma mudança para a fase tetragonal do CaF_2 , segundo H. Okamoto (1997) que confirma em seu trabalho que no diagrama de fase do CaF_2 há um ponto eutético aproximadamente 820° C que indica uma mudança de fase (Okamoto, 1997).

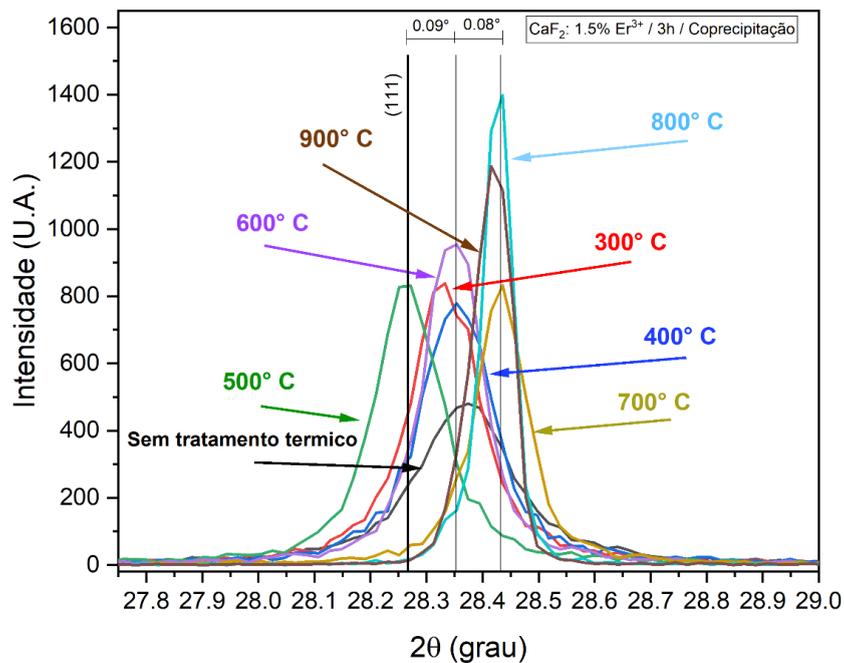
Uma análise adicional do refinamento Reitfeld sugere a possibilidade de aumento da desordem e a formação de uma nova estrutura $\alpha\text{-CaF}_2$ tetragonal para amostras tratadas a 800 e 900°C . Essa mudança é considerada desordem, pois parte de uma estrutura cúbica para tetragonal, na ordem de 4 \AA . Essa alteração afeta o fator de forma, modificando o tamanho e a orientação dos nanocristais, resultando na modificação da intensidade dos picos (Poma et al., 2020).

Por outro lado, ao analisar os espectros e resultados discutidos nos parágrafos anteriores desta seção, observa-se uma mudança considerável nas intensidades dos picos, especialmente no plano (220), em resposta ao tratamento térmico. A maior intensidade é registrada na amostra tratada termicamente a 800°C . Fatores como a promoção de nucleação e crescimento dos nanocristais, coalescência dos nanocristais pré-existentes e a desordem ou redistribuição dos átomos são considerados responsáveis por esse aumento (Shevchenko *et al.*, 2003).

Esse crescimento é atribuído a novas nucleações, crescimento dos cristalitos e coalescência dos pré-existentes, resultantes dos movimentos difusionais causados

pelo aumento da temperatura (Finke; Watzky; Whitehead, 2020; Galwey, 2008; Opelt, 1962). Os resultados estão compilados na Tabela 2.

Figura 16- Detalhe dos espectros de Difração de Raio-x, entre 27,6° e 29,0°, das amostras de CaF_2 : 1,5% Er^{3+} tratadas entre 300° - 900° C, sem tratamento térmico e padrão das amostras mostrando o pico,



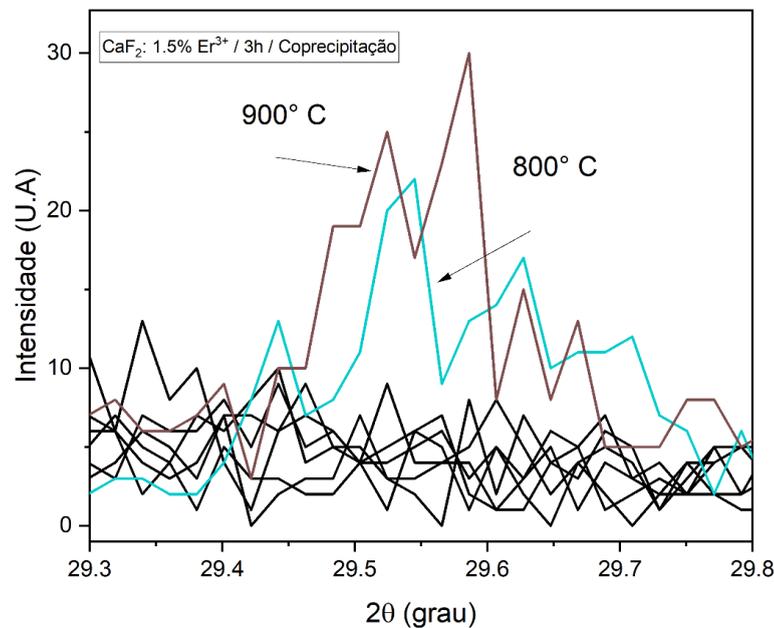
Fonte: O autor, 2023.

Na Figura 16, são apresentados detalhes do pico relacionado ao plano (111) para todas as amostras, tanto sem tratamento térmico quanto tratadas termicamente. Evidenciam-se mudanças não apenas nas intensidades dos picos, mas também em sua posição angular e largura. A amostra sem tratamento térmico e as tratadas a 300 e 400°C exibem um deslocamento de 0,09° para valores maiores em comparação com o padrão. Esse padrão se mantém nas amostras tratadas a 500°C, coincidindo exatamente com o padrão do documento da COD - Crystallography Open Database PDF 00-035-0816, indicando uma melhora significativa na cristalinidade. Nas amostras tratadas a 800 e 900°C, há uma mudança da estrutura cúbica para a tetragonal, formando a $\alpha\text{-CaF}_2$. Esse fenômeno resulta em um deslocamento angular ainda maior, cerca de 0,17°, também presente na amostra tratada a 700°C, mesmo sem evidências no refinamento dessas mudanças nos parâmetros de rede, conforme

mostrado na Tabela 2.

Outro aspecto crucial para a estrutura dessas amostras é a observação de novos picos na Figura 17, especialmente nas amostras tratadas a 800 e 900°C, onde a presença da α -CaF₂ é confirmada. Este pico, posicionado em aproximadamente 29,5°, não corresponde ao padrão do documento da COD - Crystallography Open Database PDF 00-035-0816, confirmando o surgimento de uma fase α do CaF₂. Em temperaturas mais elevadas, essa fase pode dar origem a outra estrutura cristalina (Poma et al., 2020)."

Figura 17- Detalhe dos espectros de Difração de Raio-x, entre 29,3° e 29,8°, das amostras de CaF₂: 1,5% Er³⁺ tratadas entre 300° - 900° C, mostrando o novo pico referente a estrutura tetragonal do CaF₂.



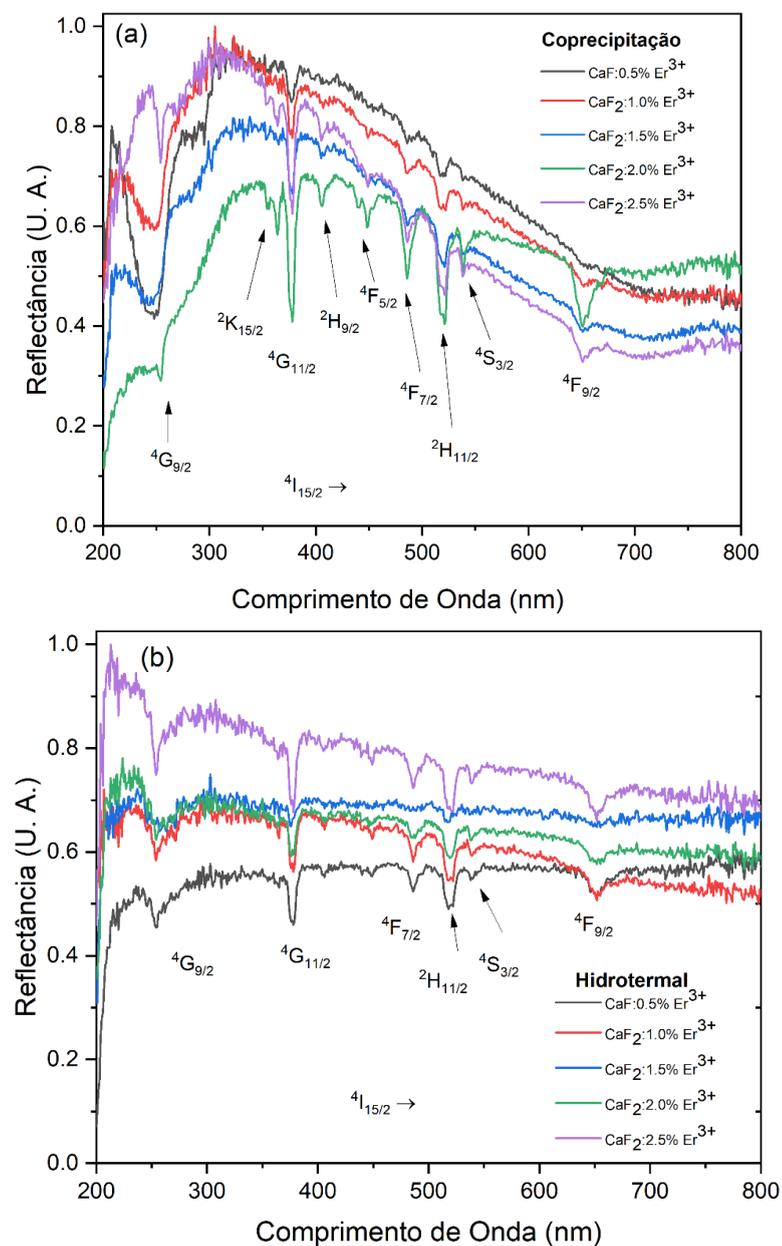
Fonte: O autor, 2023.

Portanto, os resultados da difração de raio-x evidencia não apenas a consistência na formação da estrutura do CaF₂ nas amostras de diferentes concentrações e rotas de síntese, mas também destaca as alterações induzidas pelo tratamento térmico. Esses resultados contribuem para uma compreensão abrangente da estrutura cristalina das amostras de CaF₂: Er³⁺, essencial para suas aplicações em termometria óptica uma vez que esses fatores podem influenciar nos parâmetros termométricos.

4.1.5 Refletância difusa no UV-Vis e Energy Band Gap Óptico

Nesta seção, exploramos as características estruturais e espectroscópicas das nanopartículas de $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$ ($x = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0$ e $2,5\%$), sintetizadas pelas rotas hidrotérmicas e coprecipitadas, e para as amostras coprecipitadas com $1,5\%$ de Er^{3+} tratadas termicamente. Vamos abordar os resultados referentes às refletâncias difusas no UV-Vis, medidas entre $200 - 800$ nm.

Figura 18- Espectros de refletância difusa medido entre $200 - 800$ nm para as amostras de CaF_2 sintetizadas nas rotas (a) por coprecipitação e (b) hidrotérmica.



Fonte: O autor, 2023.

Nas Figuras 18(a) e 18(b), examinamos os espectros da refletância difusa no UV-Vis das amostras sintetizadas por coprecipitação e hidrotermal, respectivamente, em todas as concentrações propostas de Er^{3+} . A rota por coprecipitação exibe nove bandas de refletância difusa, com variações notáveis para $x = 0,5\%$, $1,0\%$ e $1,5\%$ de Er^{3+} , sugerindo que o aumento da concentração de Er^{3+} tem possível influência no campo cristalino do íon terra rara, pois a banda ${}^4\text{G}_{9/1}$ aumenta de intensidade a medida de que a concentração de Er^{3+} .

Entre outros motivos possivelmente a causa das bandas largas nessas transições pode estar relacionada com o efeito do campo cristalino com o íon terra rara onde a relação é quanto maior for a distância entre íons de terra rara e a estrutura cristalina mais fraco será o campo cristalino gerando bandas largas como observados na concentração citada (Jha; Joshi; Shen, 2008).

Transições específicas, como ${}^2\text{K}_{15/2}$ (364 nm), são evidentes apenas para $x = 2,0\%$ e $2,5\%$, enquanto ${}^4\text{G}_{11/2}$ (378 nm) está presente em todas as amostras, esta transição está associada a um centro de cor do tipo F típico do CaF_2 (Arends, 1964). Outras transições, como ${}^2\text{H}_{9/2}$ (404 nm) e ${}^4\text{F}_{5/2}$ (448 nm), são notáveis apenas para $x = 2,0\%$, e ${}^4\text{F}_{7/2}$ (486 nm) e ${}^2\text{H}_{11/2}$ (522 nm) aumentam em intensidade de refletância com o acréscimo de Er^{3+} , sendo elas transições características intraconfiguracionais 4f do íon Er^{3+} (Li et al., 2018b).

Para concentrações sintetizadas pela rota hidrotermal, observamos seis bandas de espectros de refletância difusa, apresentando uniformidade e intensidades de refletância menores quando comparadas as amostras coprecipitadas. Essas bandas, em geral, coincidem com as nove discutidas anteriormente para a síntese por coprecipitação, indicando uma tendência consistente nas características espectroscópicas (Taylor et al., 1977).

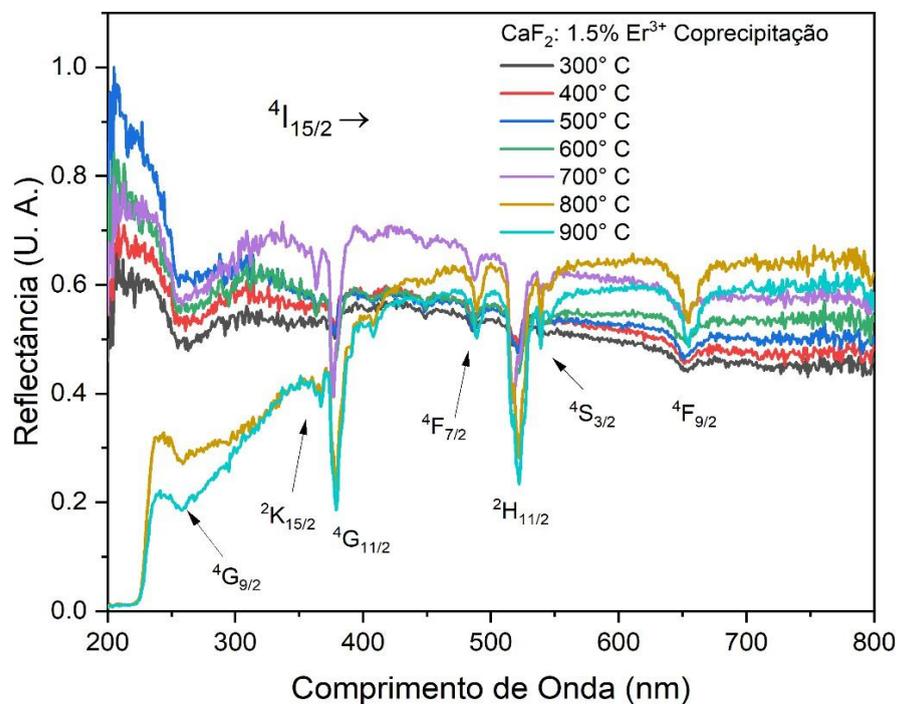
É notável que as transições hipersensíveis do íon Er^{3+} em 522 nm, 540 nm e 653 nm nas amostras hidrotermais são impactadas pelo aumento da cristalinidade e menor concentração de impurezas, gerando bandas mais homogêneas em comparação com as amostras por coprecipitação. Essas mudanças de intensidade são coerentes com a menor cristalinidade e maior presença de impurezas na síntese por coprecipitação (Taylor et al., 1977; Ameta; Singh, 2014).

Adicionalmente, identificamos duas bandas de reflectância específicas nas nanopartículas por coprecipitação, ausentes nas amostras hidrotermais, possivelmente devido à presença de átomos cromóforos essas bandas são as ${}^2K_{15/2}$ e ${}^2H_{9/2}$ (Markus et al., 2017).

Sobre o espectro de reflectância difusa das amostras por coprecipitação, observamos deslocamentos nas bandas quando comparadas às amostras hidrotermais, resultando no efeito hiper cromático, especialmente no aumento da intensidade na transição ${}^4F_{9/2}$ devido à maior concentração de Er^{3+} , a banda ${}^4G_{11/2}$ tem seu máximo na amostra com 2% de Er^{3+} .

Prosseguindo, avaliamos as reflectâncias difusas das amostras tratadas termicamente, comparando os resultados com as amostras sem tratamento térmico, visando inferir mudanças estruturais que podem impactar as propriedades ópticas. As medidas revelaram sete bandas de reflectância nas amostras tratadas termicamente de 300 – 900° C.

Figura 19 - - Espectros de reflectância difusa das amostras de CaF_2 : 1,5% Er^{3+} tratadas termicamente entre 300° e 900° C.



Fonte: O autor, 2023.

A Figura 19 exhibe os espectros de reflectância das amostras tratadas

termicamente, evidenciando um pequeno deslocamento vertical sinalizando o efeito de hipercromismo em relação às amostras sem tratamento térmico. Notavelmente, a estrutura cúbica do CaF_2 presente nas amostras tratadas entre 300 – 700°C sugere uma relação com a interação campo cristalino - íon terra rara, fortalecendo-se com o aumento da temperatura, uma vez que a banda $^4\text{G}_{9/2}$ diminui a intensidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Já para as amostras tratadas a 800 e 900° C, agora com a estrutura tetragonal $\alpha\text{-CaF}_2$, observamos um aumento na distância interatômicas como já discutidos nas seções anteriores ao vermos as mudanças nos parâmetros de rede, resultando em um enfraquecimento do campo cristalino e aumento nas intensidades e larguras das bandas (Jha; Joshi; Shen, 2008).

As transições hipersensíveis do íon Er^{3+} , como $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$, apresentam mudanças consideráveis devido ao tratamento térmico, indicando alterações estruturais na vizinhança do íon Er^{3+} , pois há um aumento nas intensidades. Outras transições, como $^4\text{F}_{7/2}$, e $^2\text{K}_{15/2}$ também aumentam em intensidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Em comparação com as amostras sem tratamento térmico, observa-se uma diminuição acentuada de algumas bandas nas absorções não típicas do Er^{3+} , anteriormente consideradas resultados de impurezas e átomos cromóforos. Isso sugere que o tratamento térmico pode ter sido eficaz na eliminação desses elementos indesejados (El-Bassuony; Abdelsalam, 2020; Udono; Kikuma; Okada, 2000).

Ao explorarmos as propriedades ópticas das amostras de $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$, é crucial analisar o Energy Band Gap Óptico, uma propriedade intrínseca que desempenha um papel central nas características elétricas e na reflectância de luz do material. Na presente dissertação, os valores do gap óptico foram calculados usando a relação proposta por Davis e Mott, conforme a Equação (Said Mahraz; Sahar; Ghoshal, 2014):

$$hv\alpha(\nu) = (Bhv - E_{opt})^n \quad (20)$$

Aqui, B é uma constante relacionada à extensão da cauda da banda, E_{opt} é o gap de energia óptico, $h\nu$ é a energia do fóton, $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de refletância, e n é o número do índice (n = 2 para transições indiretas e n = 1/2 para transições diretas).

Os resultados do Energy Band Gap para transições indiretas, conforme apresentado na Figura 20, foram obtidos plotando o gráfico de Tauc entre $h\nu\alpha(\nu)$ em função da energia do fóton $h\nu$, extrapolando a região linear da curva para $h\nu = 0$. Os valores obtidos, superiores a 6,2 eV, indicam comprimentos de onda menores que 200 nm, além do alcance do equipamento de medição. Essa limitação técnica impossibilita determinar exatamente os valores do gap óptico, mas as evidências apontam para homogeneidade nas propriedades ópticas das nanopartículas em ambas as rotas de síntese, sugerindo ausência de mudanças estruturais significativas no CaF_2 , mesmo com o aumento da concentração de ErCl_3 ou mudando a rota de síntese (Chopra *et al.*, 2018).

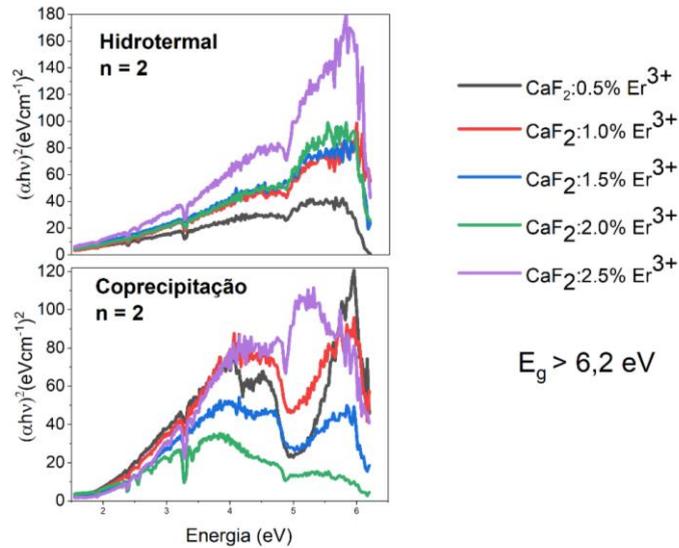
Em contrapartida, ao examinarmos as curvas Tauc na Figura 21, que determinam o Energy Band Gap óptico para amostras tratadas termicamente, observamos mudanças significativas nos valores do Energy Band Gap em relação às diferentes temperaturas de tratamento térmico. Esse efeito é notável nas amostras tratadas a 800° e 900° C, quando comparadas às amostras sem tratamento térmico.

Para amostras tratadas entre 300° e 700° C, que na imagem têm suas curvas representadas por uma única amostra, uma vez que nesse intervalo de temperatura as curvas tem o mesmo padrão, observamos nenhuma alteração na indeterminação do valor do gap óptico com valores superiores a 6,2 eV. Entretanto, com a manifestação da estrutura $\alpha\text{-CaF}_2$, tetragonal, os valores do gap óptico agora estão dentro da faixa de atuação do equipamento, em torno de 349 nm (5,6 eV) e 356 nm (5,5 eV) para as amostras tratadas a 800° e 900° C, respectivamente. Essas mudanças estão associadas às alterações promovidas na estrutura cristalina durante o tratamento térmico.

Corroborando com Deotale e Nandedkar (2016), há fortes indícios de correlação entre o Energy Band Gap direto ($n = \frac{1}{2}$) e indireto ($n = 2$) com o tamanho dos cristalitos, relacionados a fatores como efeito de superfície e interface, mudança na estrutura cristalina por tratamento térmico e deformação da rede na amostra (Deotale; Nandedkar, 2016). A relação entre temperatura de tratamento térmico e Energy Band Gap também é respaldada por Deotale et al. (2023), concordando com as observações de aumento do movimento difusional e aumento do tamanho dos cristalitos, formando a estrutura $\alpha\text{-CaF}_2$ (Deotale *et al.*, 2023). Esses resultados aqui

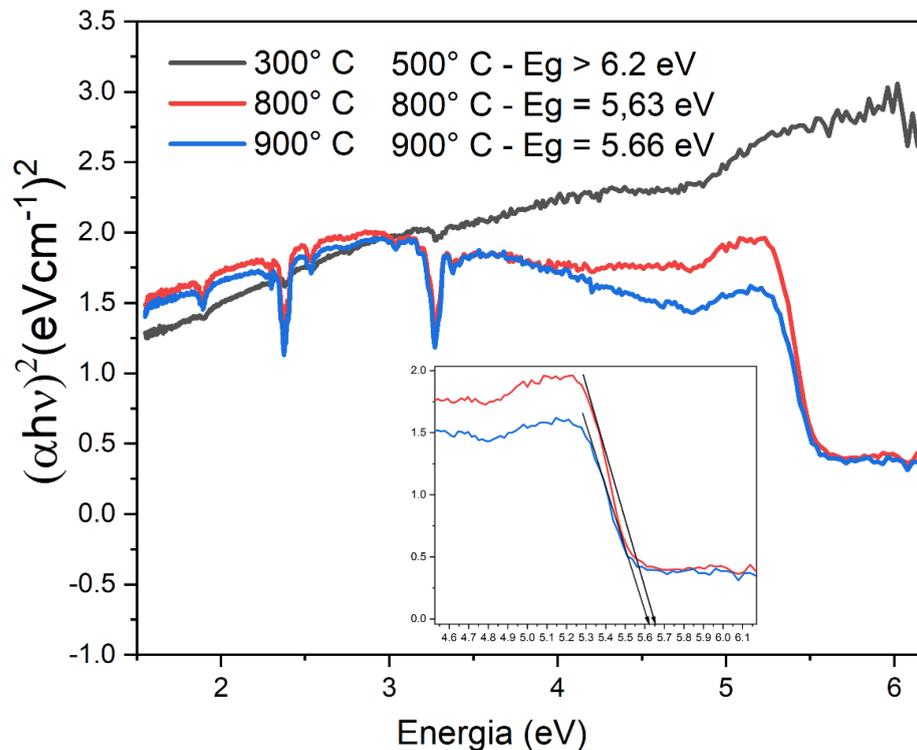
discutidos estão em sintonia com os estudos de Kumar (2013)(Kumar *et al.*, 2013) e Al-kuhaili (2012)(Al-kuhaili; Saleem; Durrani, 2012).

Figura 20 - Curvas Tauc das medidas de reflectância difusa das amostras das NPs de $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$ (onde $x= 0,5, 1,0, 1,5, 2,0$ e $2,5\%$) sintetizadas nas rotas hidrotermais e por coprecipitação para as transições indiretas $n=2$.



Fonte: O autor, 2023.

Figura 21- Curvas Tauc para determinação de gap óptico das amostras de $\text{CaF}_2: 1,5\% \text{Er}^{3+}$ tratadas termicamente entre 300°C a 900°C para $n = \frac{1}{2}$ e $n = 2$.



Fonte: O autor, 2023.

4.1.6 Fotoluminescência de Conversão Ascendente de Energia (CAE) e tempo de vida

Ao explorarmos as propriedades luminescentes das amostras de $\text{CaF}_2: \text{Er}^{3+}$, é essencial examinar as informações provenientes da caracterização da emissão, destacando diferenças significativas entre as amostras sintetizadas pelas rotas de coprecipitação e hidrotermal.

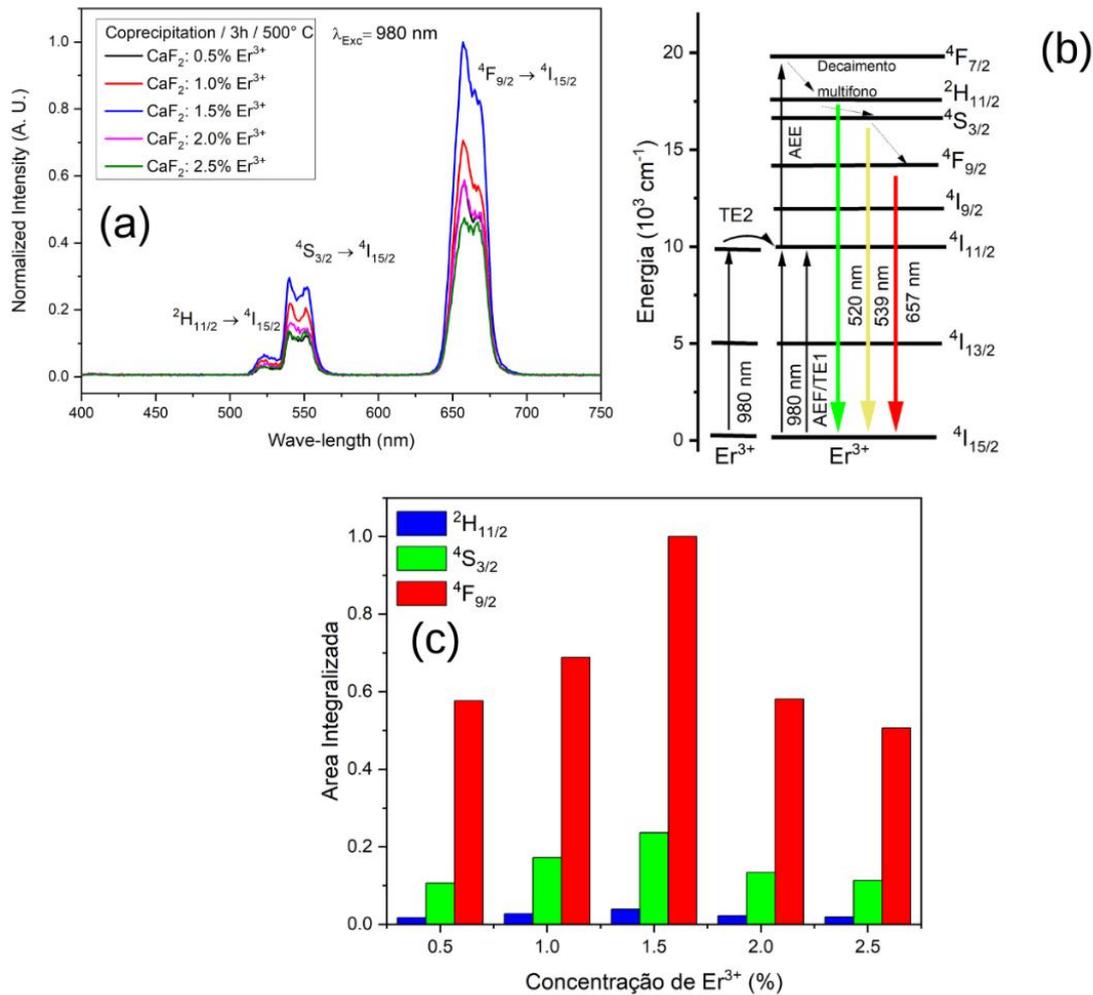
Nas Figura 22(a) e 23(a), foram apresentados os espectros de emissão entre 400 nm e 750 nm para amostras sintetizadas por coprecipitação e tratadas termicamente a 500 °C por 3h, além das amostras hidrotermais. As emissões para todas as concentrações de Er^{3+} ($x = 0,5\%$, $1,0\%$, $1,5\%$, $2,0\%$ e $2,5\%$) foram observadas, evidenciando transições dos níveis ${}^2\text{H}_{11/2}$ (520 nm), ${}^4\text{S}_{3/2}$ (539 nm) e ${}^4\text{F}_{9/2}$ (657 nm) para o nível fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$. Todas as amostras foram excitadas a 980 nm para a ocorrência da Conversão Ascendente de Energia (CAE).

Para as amostras tratadas termicamente a 500 °C por 3h, observamos, na Figura 22(c), onde temos as áreas integralizadas de cada transição em função da concentração de Er^{3+} , um aumento evidente na intensidade da emissão à medida que a concentração de Er^{3+} varia de 0,5% para 1,5%. No entanto, para as amostras com $x = 2,0\%$ e $2,5\%$ de Er^{3+} , ocorre uma mitigação significativa nas intensidades das emissões, sugerindo o fenômeno de transferência de energia entre íons de Er^{3+} ocorrendo um quenching por concentração, influenciado pela alta concentração desses íons. A concentração de $x = 1,5\%$ em massa de ErCl_3 é identificada como a ideal, em termo de intensidade de emissão, para otimizar as emissões nessa rota de síntese visando um melhor aproveitamento delas (Poma et al., 2020; Tasso de Oliveira Sales, 2015).

Ao serem excitados em 980 nm, os elétrons dos íons de Er^{3+} que antes povoavam o nível ${}^4\text{I}_{15/2}$ passam agora a povoar o ${}^4\text{I}_{11/2}$, no processo AEF. Em seguida, outros íons de Er^{3+} nas proximidades atômicas, também excitados, transferem energia para esses íons igualmente excitados no processo TE2, promovendo suas populações para o nível ${}^4\text{F}_{7/2}$. Com isso ocorre por meio de uma sequência de

decaimentos multifônicos, culminando na emissão nos níveis ${}^4\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2}$. Esses processos estão esquematizados na Figura 22(b).

Figura 22- (a) Espectros de emissão das amostras de CaF_2 sintetizadas pela rota por coprecipitação, (b) Diagrama de Energia proposto para as emissões e (c) área integralizadas das curvas das emissões em ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2}$.

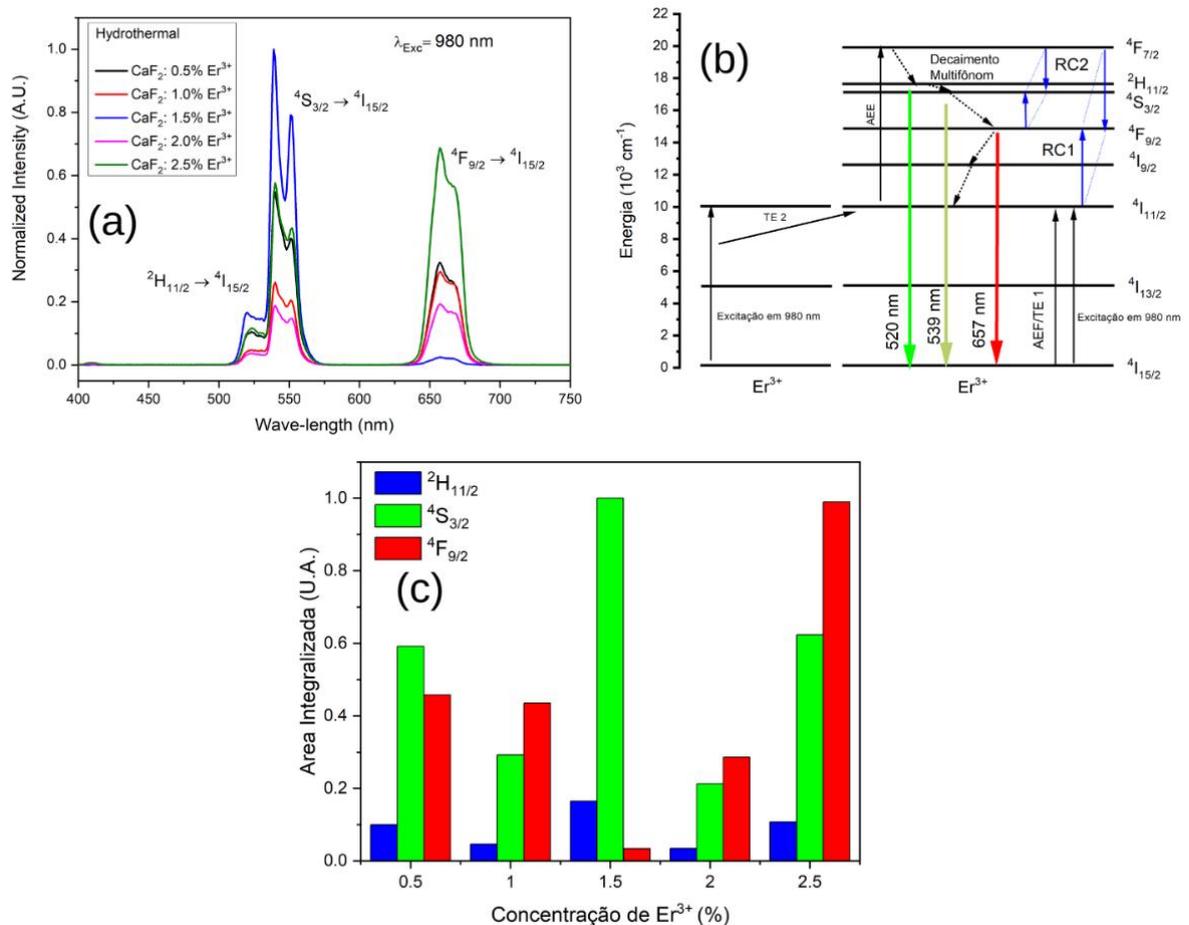


Fonte: O autor, 2023.

Já nas amostras sintetizadas por rota hidrotermal, observamos um padrão menos comum, com variações menos previsíveis nas intensidades luminescentes. A análise específica de cada transição é necessária para compreender essas peculiaridades. Na transição ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, a intensidade diminui com o aumento da concentração de Er^{3+} , exceto em $x = 2,5\%$, onde ocorre um aumento, possivelmente devido ao aumento da probabilidade de emissão (Peacock, 2007; Tanabe *et al.*,

1992). O mesmo padrão é observado na transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^2H_{15/2}$, com a amostra $x = 1,5\%$ mostrando um aumento inesperado, contrariando padrões conhecidos (DING et al., 2015), e retornando ao padrão em $x = 2,5\%$. Na transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, a amostra $x = 1,5\%$ também exibe uma mitigação anômala.

Figura 23- (a) Espectros de emissão das amostras de CaF_2 sintetizadas pela rota hidrotermal, (b) Diagrama de Energia proposto para as emissões e (c) área integralizada das curvas das emissões em $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$.



Fonte: O autor, 2023.

Diversos fatores podem ter contribuído para essas anomalias, incluindo processos de relaxação cruzada e transferências de energia, conforme destacado por Chen (2006), que favorecem emissões no vermelho devido à formação de aglomerados de Er^{3+} . Esses processos não ocorrem conforme esperado para a amostra com 1,5% de Er^{3+} , indicando possível não formação desses aglomerados (Chen *et al.*, 2006). Outro fator razoável são os processos não radiativos de superfície, influenciados pela hidrólise dos reagentes na rota hidrotermal, gerando

grupos dominantes de hidroxilas (OH⁻) que podem interagir com os íons de Er³⁺, causando relação vibracional.

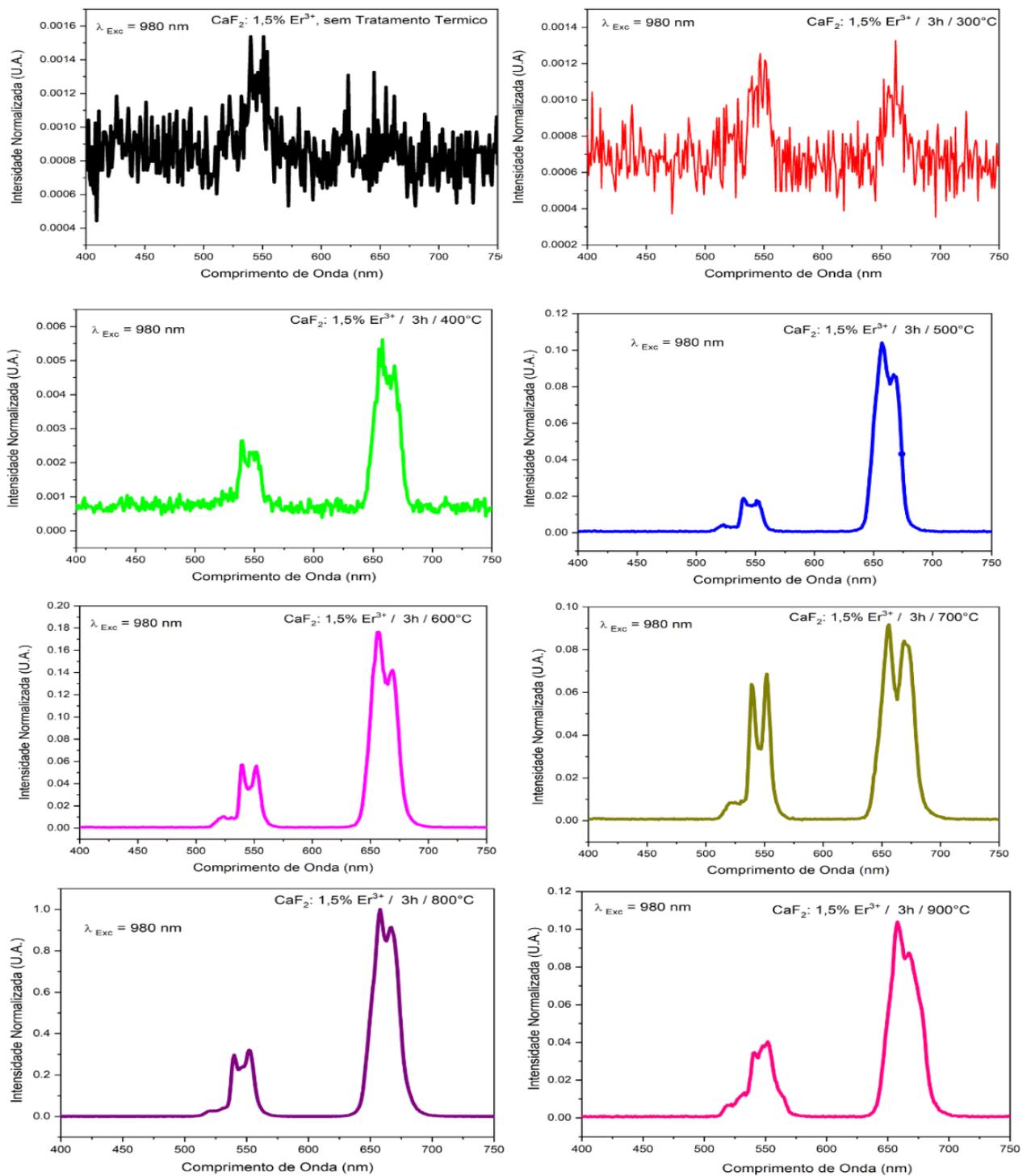
Na Figura 23(b), foi proposto um possível diagrama de energia para as amostras hidrotermais, abordando a complexidade desses resultados.

A caracterização detalhada da emissão luminescente foi realizada para as nanopartículas de CaF₂ dopadas com 1,5% em massa de ErCl₃ (Er³⁺). Os espectros normalizados, em razão da maior emissão na amostra tratada a 800° C para melhor comparar as diferentes amostras, de emissão por conversão ascendente de energia foram analisados para amostras tratadas termicamente em diversas temperaturas e não tratada, com foco especial na faixa espectral de 400 a 750 nm.

Na Figura 24, observamos variações comportamentais na intensidade da luminescência em cada temperatura de tratamento térmico, estabelecendo uma relação significativa entre esses fatores. As três bandas características do Er³⁺ com emissões entre 511 - 534, 535 - 568 e 640 - 690 nm, relacionadas às transições dos estados excitados ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} e ⁴F_{9/2} para o nível fundamental ⁴I_{15/2}, foram claramente identificadas. Essas emissões foram observadas para todas as amostras, com ajustes nas intensidades e formatos das bandas em diferentes temperaturas de tratamento.

Ao analisar as áreas sob as curvas nos espectros de emissão, exibidas na Figura 25, observamos pouca variação nas emissões das amostras tratadas a 300 e 400° C em comparação com a amostra sem tratamento térmico, especialmente em termos de intensidades de emissão. Contudo, mesmo para a amostra tratada a 400° C, já é possível perceber os formatos das bandas das emissões. O comportamento mais destacado ocorre nas amostras tratadas a 500° C, que apresentam as melhores características estruturais e espectroscópicas apresentadas até aqui, resultando em aumento progressivo nas intensidades de emissão, alcançando quase 20 vezes em relação à amostra tratada a 400° C. Esse aumento é mantido para as amostras tratadas a 600 e 700° C, onde a fase cúbica do CaF₂ ainda prevalece.

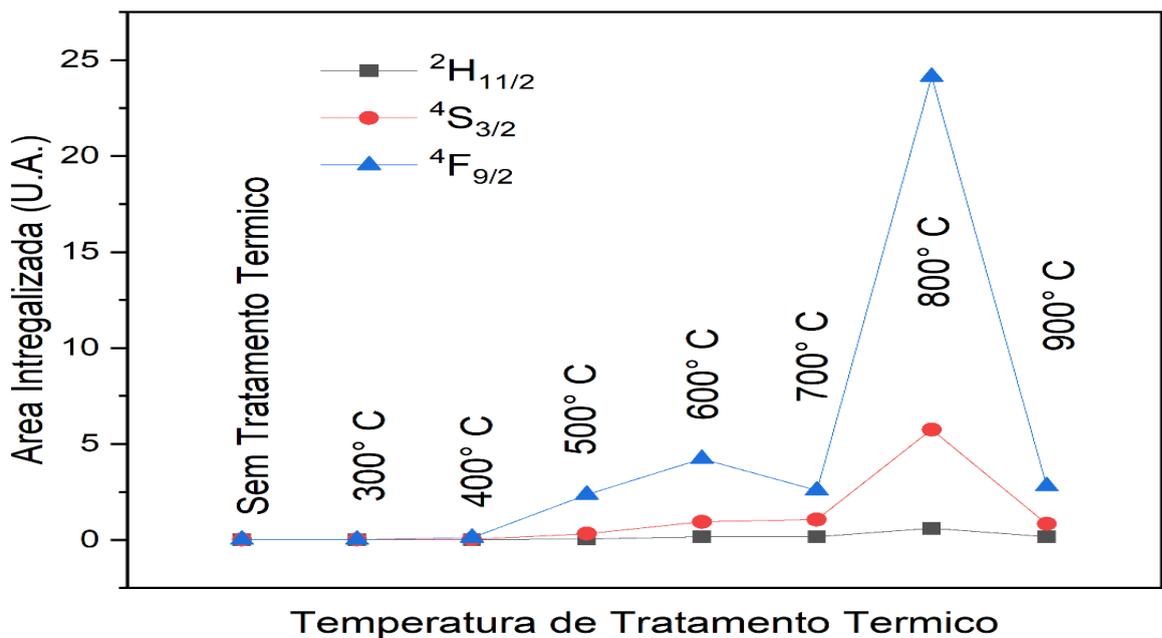
Figura 24- Espectros de luminescência das amostras de $\text{CaF}_2: 1,5\% \text{Er}^{3+}$ sem tratamento térmico e tratadas entre 300° e 900°C por 3h.



Fonte: elabora pelo autor (2023).

A transição para a fase α -CaF₂ a 800° C resulta em um aumento substancial das emissões, acompanhado por um aumento na largura da banda, que retorna ao mesmo nível em 900° C. Essa mudança é justificada pela alteração na vizinhança do íon Er³⁺ devido ao tratamento térmico, contribuindo para a eficiência das emissões. Destaca-se o aumento dos processos de transferência de energia entre os íons de Er³⁺, especialmente o mecanismo de transferência de energia dipolo-dipolo. Esse processo é favorecido pela modificação do arranjo nanocristalinos, mantendo os íons em proximidade adequada para uma transferência eficiente de energia (Lacroix *et al.*, 2014).

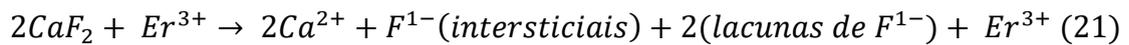
Figura 25- Area embaixo das curvas integralizadas das amostras de CaF₂: 1,5% Er³⁺ sem tratamento térmico e tratadas entre 300° e 900° C.



Fonte: O autor, 2023.

No processo de síntese das nanopartículas de CaF₂, a dopagem do íon de Er³⁺ ocorre por substituição do íon de Ca²⁺ pelo íon de Er³⁺ e devido ao desequilíbrio nas cargas totais dos cristais ocorre uma compensação de carga com íons de F¹⁻ intersticiais formando assim diversos arranjos atômicos e centros luminosos na estrutura cristalina (Balabhadra; Wells; Reid, 2022) esse íons de F¹⁻ são colocados em excesso durante a síntese por coprecipitação o que segundo Balabhadra (2021) e como resultado há a formação de centros de aglomerados de Er³⁺ (Dražić *et al.*, 2008)

e centros cúbicos carregados negativamente não compensados e isso indica variações nas distribuições dos íons de Er^{3+} e nas distâncias interatômicas (Balabhadra *et al.*, 2020; Lacroix *et al.*, 2014), isso por sua vez pode afetar consideravelmente as emissões. O processo de compensação de carga na matriz de CaF_2 pode ser descrita assim:



Esses dois fatores combinados são os responsáveis pelas ampliações nas luminescências nas amostras pós tratamento térmico.

Para determinar o tempo de vida do estado excitado usamos a Lei de Decaimento Exponencial que é dado por:

$$I_t = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (21)$$

onde:

I_t é a intensidade de emissão do estado excitado no tempo t ;

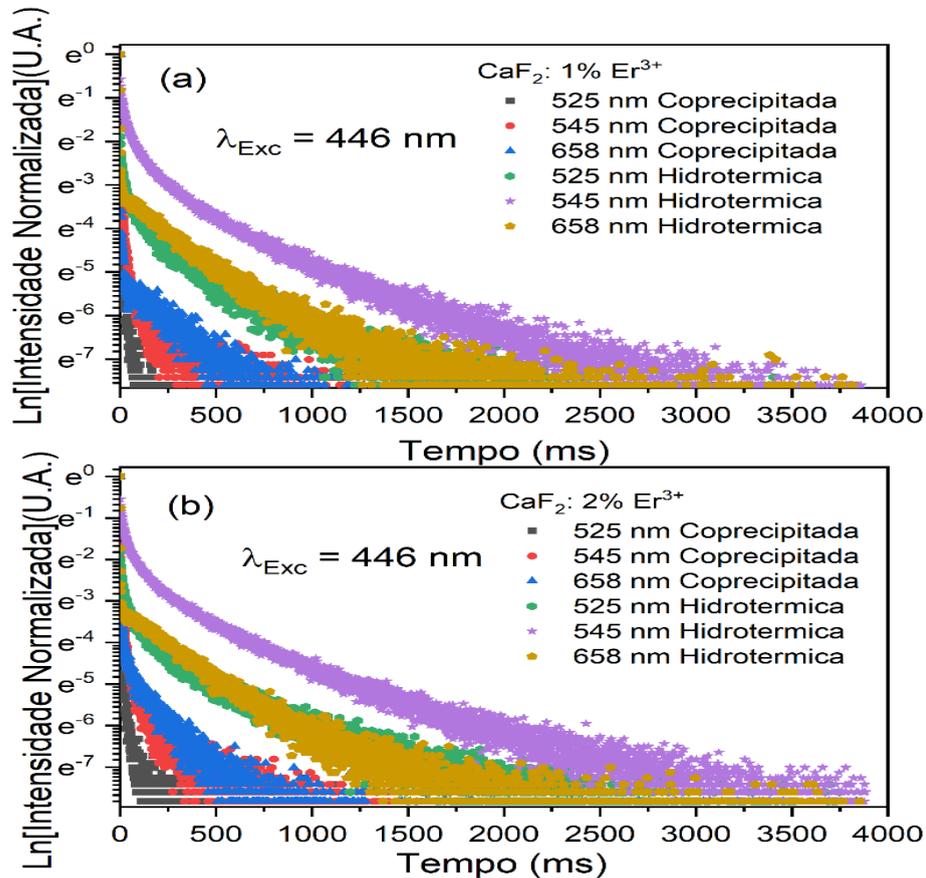
I_0 é a intensidade de emissão do estado excitado no tempo $t=0$; t é o tempo decorrido;

τ é o tempo de vida característico ou tempo de decaimento, que representa o tempo necessário para que a intensidade ou população seja reduzida a $1/e$ (cerca de 36,8%) do valor inicial.

Para a investigação dos tempos de vida do estado excitado, utilizamos a Lei de Decaimento Exponencial expressa pela equação (21). A Figura 26 apresenta as curvas de decaimento radioativo para amostras sintetizadas nas rotas hidrotermal e coprecipitada, variando a concentração de Er^{3+} ($x = 1\%$ e 2%). Notavelmente, observamos um aumento no tempo de vida para todas as emissões analisadas nas amostras com $2\% Er^{3+}$. Este fenômeno é atribuído à emissão cooperativa, onde múltiplos íons de Er^{3+} contribuem para um único processo de emissão de luz, prolongando assim o tempo de vida do estado excitado (de

Mello *et al.*, 2013).

Figura 26- - Curva de decaimento radioativo das emissões em 525, 545 e 658 nm para as amostras de CaF_2 : $x\text{Er}^{3+}$ (sendo $x = 1\%$ e 2%), nas rotas por hidrotermal e por coprecipitação.



Fonte: O autor, 2023.

A interação com outros íons não luminescentes na matriz, juntamente com defeitos e impurezas, desempenha um papel crucial. Em particular, os centros F, que atuam como armadilhas para elétrons, retardam os processos de recombinação radiativa, resultando em tempos de vida mais prolongados (Trimpl *et al.*, 2020). Ao compararmos as rotas de síntese, notamos uma mitigação clara nos tempos de vida para amostras coprecipitadas, onde os centros F podem desempenhar um papel primordial na diminuição desses tempos (Hachimi *et al.*, 1988).

Outra observação significativa é o possível impacto do grau de cristalinidade nos tempos de vida do estado excitado. Amostras sintetizadas pela rota de coprecipitação, com menor cristalinidade e possivelmente maior volume de defeitos, exibem menores valores de tempo de vida em comparação com suas contrapartes hidrotermais. Esse comportamento

indica que um ambiente mais cristalino e com menor volume de defeitos oferece melhores condições para os íons de terra rara manterem seus estados excitados (Xiao *et al.*, 2018). A Tabela 3 apresenta os valores compilados dos tempos de vida de estado excitados para referência.

Tabela 3- Valores dos tempos de vida das emissões em 525, 545 e 658 nm das NPs de $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$ (sendo $x = 1\%$ e 2%), nas rotas por hidrotermal e por coprecipitação.

Tempo de Vida (ms)						
Rota →	Hidrotermal			Coprecipitação		
Concentração Er^{3+} (%) ↓	Comprimento de Onda (nm)					
	525 nm	545 nm	658 nm	525 nm	545 nm	658 nm
1	1,34	1,23	1,77	1,04	1,34	1,45
2	1,49	1,43	1,82	1,76	1,31	1,65

Fonte: O autor, 2023.

Tabela 4 - Valores dos tempos de vida das amostras de $\text{CaF}_2: 1,5\% \text{Er}^{3+}$, tratadas termicamente a 500, 700 e 900° C por 3h, explorando as emissões em 525, 545 e 658 nm.

Tempo de Vida (ms)			
Rota →	Coprecipitação		
Temperatura de Tratamento	Comprimento de Onda (nm)		
Térmico ↓	525	545	658
500° C	5,59	8,67	1,27
700° C	1,40	8,38	2,18
900° C	1,31	6,71	1,83

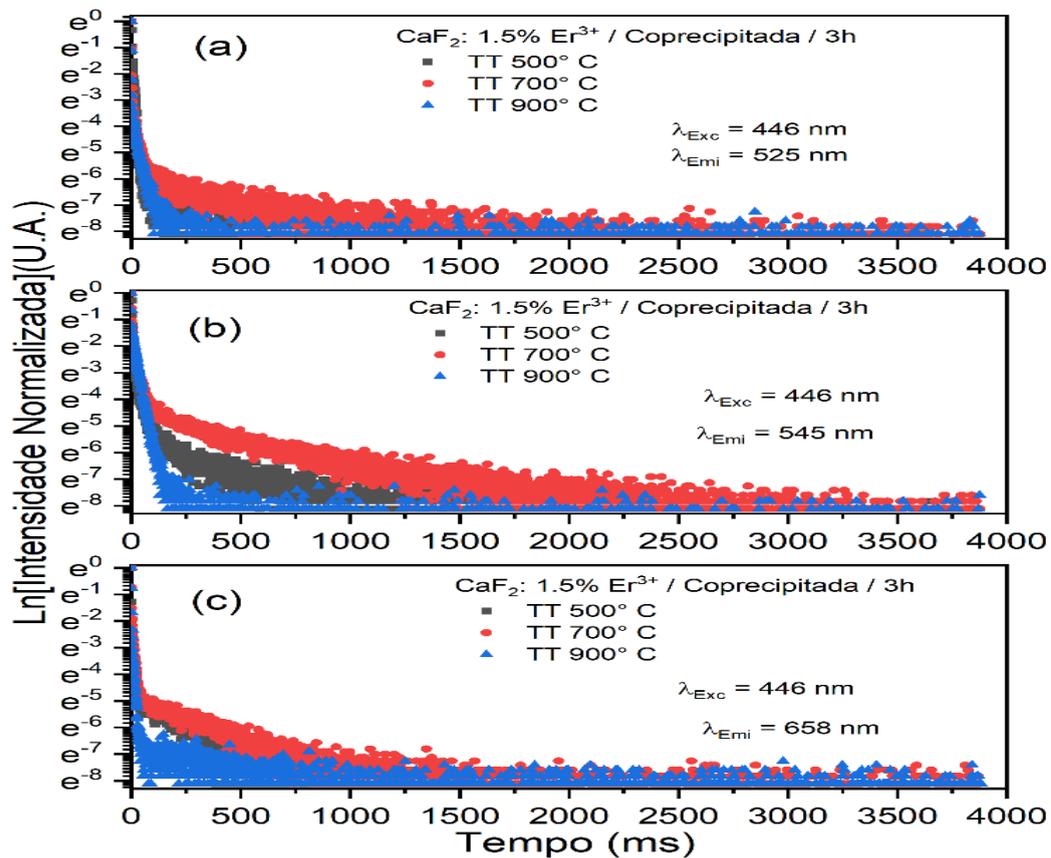
Fonte: O autor, 2023.

Na Figura 27, são exibidas as curvas de decaimento radioativo para amostras de $\text{CaF}_2: 1,5\% \text{Er}^{3+}$, tratadas termicamente a 500, 700 e 900° C por 3h, explorando emissões em 525, 545 e 658 nm. As amostras, excitadas em 446 nm, demonstram mudanças notáveis nas emissões para todas as faixas observadas. Vale ressaltar que há uma diminuição nas emissões ao aumentar a temperatura de tratamento térmico de 500° C para 700° C, e uma redução adicional ao aumentar de 700° C para 900° C na emissão a 658 nm, como

evidenciado pela Tabela 4.

Essas variações estão intrinsecamente ligadas à mudança de fase da estrutura cúbica do CaF_2 para a estrutura tetragonal $\alpha\text{-CaF}_2$, ocorrendo nas amostras tratadas a 900°C . Essa transição tem uma influência substancial no tempo de vida do estado excitado, uma vez que a permanência nesse estado está relacionada à vizinhança do íon de terra rara. A mudança para a fase $\alpha\text{-CaF}_2$ pode ter aumentado a energia máxima de fônon, contribuindo para uma diminuição para todas as emissões investigadas (Kirchartz *et al.*, 2018).

Figura 27- Curvas de decaimento radioativo para as amostras de $\text{CaF}_2: 1,5\% \text{Er}^{3+}$, tratadas termicamente a (a) 500°C , (b) 700°C e (c) 900°C por 3h, explorando as emissões em 525, 545 e 658 nm.



Fonte: O autor, 2023.

Um ponto final a ser destacado é o aumento do tamanho médio dos cristalitos, resultando em um aumento do acoplamento entre elétrons e fônons. Em nanopartículas maiores, como as tratadas a 900°C , esse acoplamento é mais pronunciado, levando a processos não radiativos e, conseqüentemente, a uma diminuição do tempo de vida do

estado excitado. Em contrapartida, nanopartículas menores apresentam um acoplamento reduzido devido ao confinamento quântico, resultando em tempos de vida mais longos (Elbassuony; Abdelsalam, 2020). Essas informações contribuem para uma compreensão abrangente dos tempos de vida do estado excitado em diferentes condições de síntese e tratamento térmico.

4.2 Termometria óptica das nanopartículas de $\text{CaF}_2: x \text{Er}^{3+}$, sendo $x = 1,0\%$ e $2,0\%$ nas rotas por coprecipitação tratadas termicamente e hidrotermal para aplicação em nanotermometria

4.2.1 Introdução

Nesta etapa desta dissertação, abordaremos a influência de diversos fatores na sensibilidade térmica das amostras de $\text{CaF}_2: \text{Er}^{3+}$, incluindo o tamanho dos cristalitos, as intensidades das emissões, o tempo de vida de estado excitado e a presença de impurezas e defeitos, entre outros.

Inicialmente, discutiremos como a luminescência variou com a temperatura, explorando o acoplamento térmico, a energia entre os níveis termicamente acoplados e a sensibilidade térmica nas amostras sintetizadas nas rotas hidrotermal e por coprecipitação. Optamos por utilizar concentrações específicas para cada rota de síntese, sendo as amostras tratadas a 500°C discutidas anteriormente. Apresentaremos resultados para concentrações de 1% e 2% de Er^{3+} . As medidas de luminescência com temperatura abrangeram o intervalo de 298,15 K a 343,15 K, com incrementos de 5 K, visando explorar as potenciais aplicações desses nanocristais em sistemas biológicos.

Avançando para as seções posteriores, examinaremos como os parâmetros de acoplamento térmico, a energia entre os níveis termicamente acoplados e a sensibilidade térmica foram modificados após o tratamento térmico das amostras com concentração de 1,5% Er^{3+} , sintetizadas pela rota por coprecipitação e tratadas a 500, 700 e 900°C . As medidas de luminescência com temperatura também abrangeram o intervalo de 298,15 K a 343,15 K, com incrementos de 5 K C. Essa análise tem como objetivo investigar a aplicabilidade desses nanocristais em sistemas

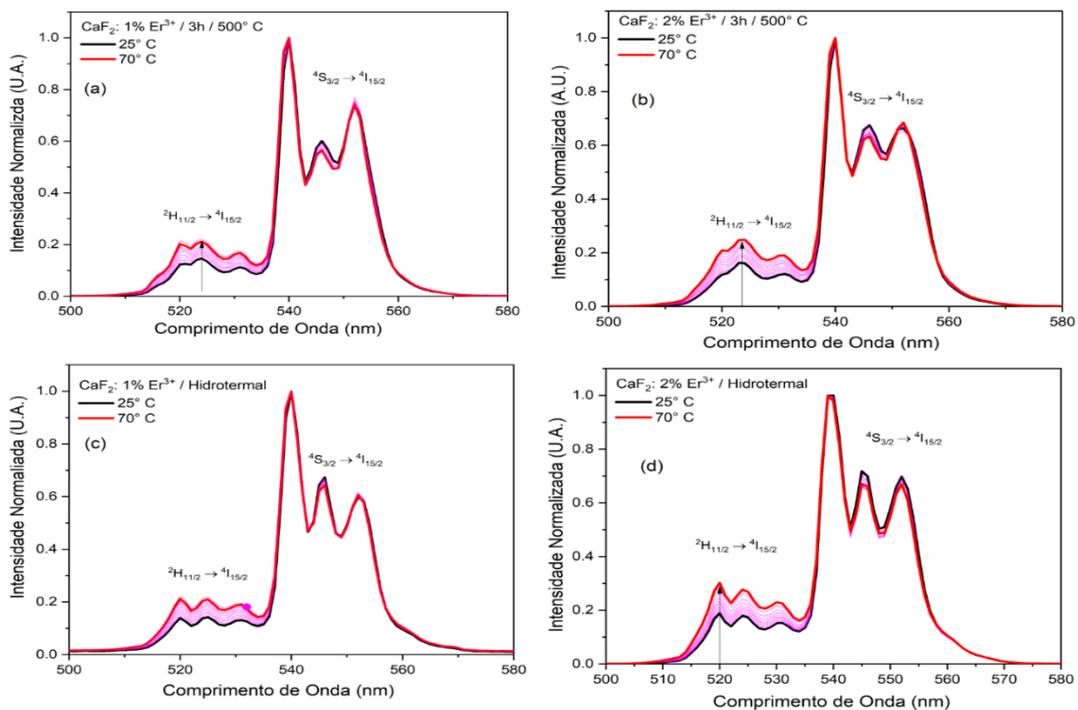
biológicos, considerando as alterações decorrentes do tratamento térmico.

Assim, conectamos a discussão sobre a sensibilidade térmica das amostras nas diferentes etapas, explorando os efeitos da síntese inicial e do subsequente tratamento térmico, oferecendo uma visão abrangente das propriedades ópticas desses nanocristais de $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$.

4.2.2 Acoplamento térmico dos níveis de energia e o Energy band gap

As imagens (a), (b), (c) e (d) da Figura 28 exibem os espectros de emissão normalizados, revelando as variações nas intensidades em resposta à temperatura, nas nanopartículas dopadas com 1% e 2% de Er^{3+} , sintetizadas pelas rotas de coprecipitação e hidrotérmica, respectivamente. Analisando as transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, notamos um aumento na intensidade de emissão da transição ${}^2\text{H}_{11/2}$ com o aumento da temperatura para todas as amostras (Chouahda *et al.*, 2009).

Figura 28- espectros de emissão normalizados, variando as intensidades com a temperatura, das nanopartículas dopadas com 1% e 2% de Er^{3+} sintetizadas pelas rotas por coprecipitação e hidrotérmica.



Fonte: O autor, 2023.

Especificamente, nas amostras com 1% de Er^{3+} sintetizadas nas rotas hidrotermal e por coprecipitação, observamos um acoplamento térmico entre os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$. Contudo, enquanto o nível $^4\text{S}_{3/2}$ apresenta pouca variação de intensidade nas amostras com 1%, nas amostras com 2%, a variação é um pouco mais evidente, indicando um possível fenômeno relacionado às colaborações da energia de fônon da matriz de CaF_2 (Wu *et al.*, 2017).

A Razão de Intensidade de Luminescência (RIL) para níveis termicamente acoplados foi adotada, revelando valores das energias entre os níveis termicamente acoplados (ΔE) que se aproximam dos esperados, por volta de 800 cm^{-1} , contribuindo para a compreensão das mudanças observadas nas amostras (Wang *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2020). Para determinar os valores das energias entre os níveis eletrônicos termicamente acoplado é feito um ajuste linear das curvas da RIL em função da $1000/T_k$, o valor da inclinação da curva é numericamente igual a $\Delta E/K_B T$, onde K_B é a constante de Boltzman e T a temperatura em Kelvin. A RIL pode calculado dessa forma, a exemplo da amostra com 1% Er^{3+} coprecipitada:

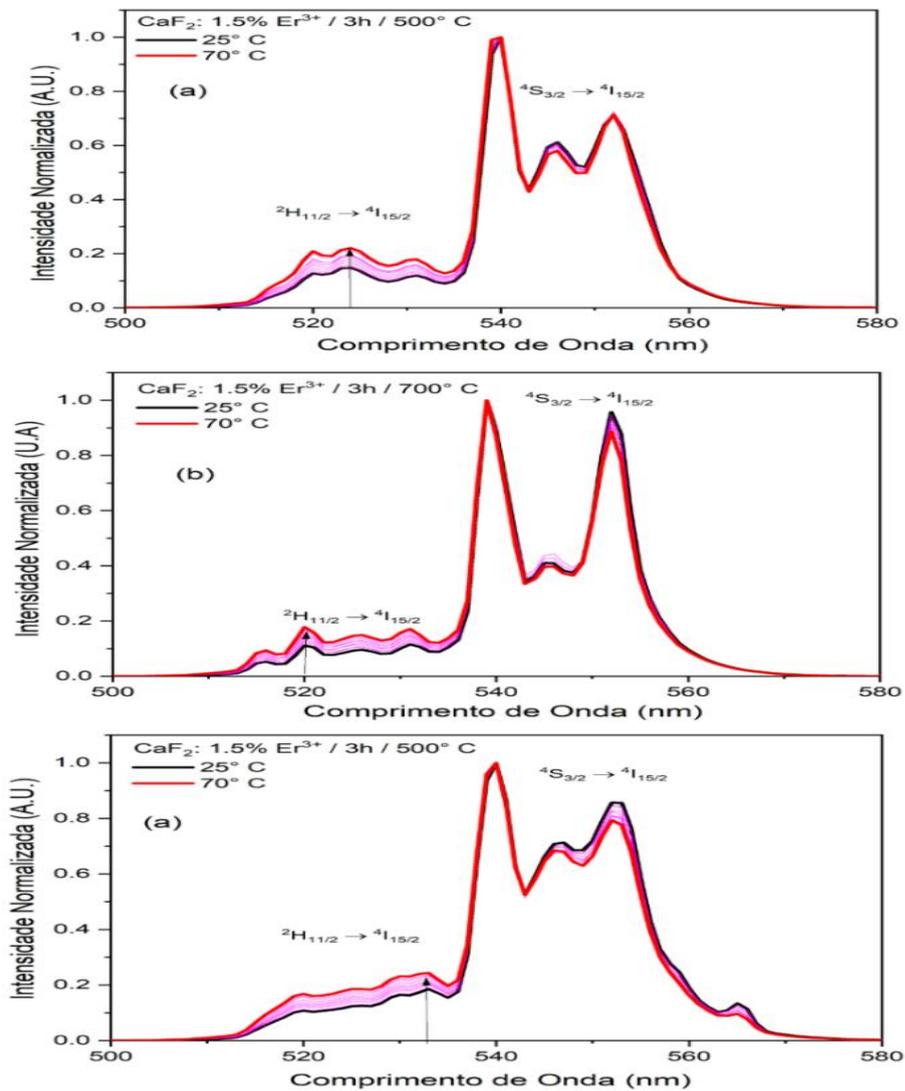
$$R_{cpt1} = \frac{\text{Intensidade em } 524 \text{ nm}}{\text{Intensidade em } 540 \text{ nm}}$$

Para garantir a repetibilidade das medidas de termometria óptica foram feitas 6 medidas da luminescência em cada amostras e em cada temperatura e com isso calculamos o erro propagado a Razão de Intensidade de Luminescência, sendo esses erros na ordem de 10^{-4} o que garante a solidez desses resultados para os valores das sensibilidades térmicas.

Na Figura 29, os espectros de emissão das amostras de CaF_2 : 1,5% de Er^{3+} , sintetizadas por coprecipitação e tratadas termicamente a diferentes temperaturas (500°C , 700°C e 900°C), evidenciam a influência da temperatura de tratamento térmico nas intensidades das emissões. A análise das razões de intensidade para níveis termicamente acoplados (R_{TT500} , R_{TT700} e R_{TT900}) revela resistência crescente para popular o nível $^2\text{H}_{11/2}$ e um aumento significativo na despopulação do nível $^4\text{S}_{3/2}$ à

medida que a temperatura aumenta. Esse comportamento está relacionado à mudança de fase e ao aumento do tamanho dos cristalitos, afetando as densidades de defeitos na estrutura (Wu *et al.*, 2018).

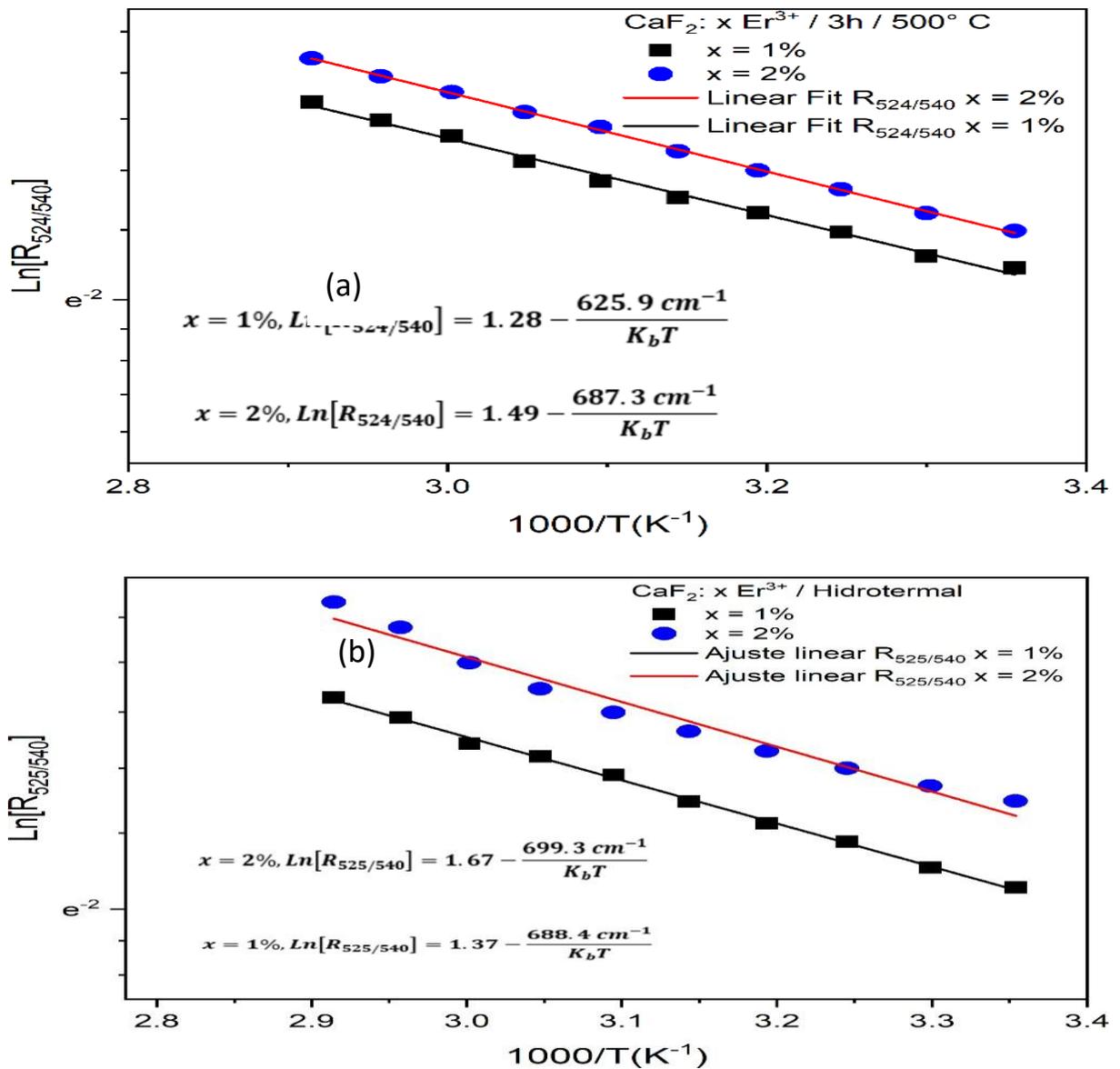
Figura 29 - Espectros de emissão normalizados, variando as intensidades com a temperatura, das nanopartículas dopadas com 1,5% de Er^{3+} sintetizadas pela rota por coprecipitação e tratadas termicamente a 500, 700 e 900° C por 3h.



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

Dessa forma é evidente que há acoplamento térmico também para as amostras tratadas termicamente, é importante notar que para a amostra tratada a 900° onde está presente a fase tetragonal do CaF_2 há um decréscimo da intensidade da emissão com o aumento da temperatura.

Figura 30 - Gráficos do Ln da Razão de Intensidade de Luminescência em função do inverso da temperatura e seu ajuste linear com o valor da ΔE das amostras de $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$, $x = 1\%$ ou 2% nas rotas por (a) coprecipitação e (b) hidrotermal.



Fonte: O autor, 2023.

As mudanças nas taxas de variações das populações dos níveis termicamente acoplados resultam de mudanças nas estruturas cristalinas e no ambiente químico, alterando-se com o aumento da temperatura de tratamento térmico (Neikov; Yefimov, 2019). As Figuras 30 e 32(d) apresentam os gráficos do Ln[Razão de Intensidade] em função de $1000/T$ para as amostras hidrotermais e coprecipitadas, e tratadas termicamente respectivamente, indicando a energia entre os níveis termicamente acoplados (ΔE). Os valores obtidos refletem as características das amostras tratadas termicamente, evidenciando a influência da fase e do tamanho dos cristalitos.

Esses valores estão muito próximos dos valores reportados em outros trabalhos a exemplo de Xin Yang et al (2020) (Yang *et al.*, 2020) que seus resultados exibiram valores da $\Delta E = 698 \text{ cm}^{-1}$ em uma matriz de LiTaO₃ próximo aos valores das amostras hidrotermais, também a exemplos de valores mais baixos, próximos aos valores das amostras por coprecipitação, como Wang et al (2007) (Wang *et al.*, 2007) com $\Delta E = 611 \text{ cm}^{-1}$ agora em uma matriz de ZnO.

Há uma tendência muito clara nos comportamentos dos valores da ΔE , percebemos que, primeiro, a ΔE aumenta com o aumento da concentração de Er³⁺. Segundo a ΔE também aumenta quando as amostras são sintetizadas na rota hidrotérmica e por fim a ΔE aumenta quando se aumenta a temperatura de tratamento térmico, exceto quando está a matriz presente seja a tetragonal.

Todos os valores foram relativamente próximos ao esperado uma vez que a composição química da matriz é mesma, os tamanhos dos cristalitos estão relativamente próximos com exceção das amostras tratadas a 800° e 900° C com matriz tetragonal e cristalitos com valores acima de 100 nm.

É importante ressaltar que alguns fatores podem ter contribuído para os valores das amostras coprecipitadas terem sido relativamente menor, isso ocorre devido as mudanças no ambiente cristalino, uma vez que as amostras hidrotermais tendem a ser mais cristalinas que as coprecipitadas (Balabhadra *et al.*, 2021).

Outro fator importante é a possibilidade de haver impurezas e defeitos nas amostras por coprecipitação já que como observado no tópico 4.1 nos espectros de reflectância difusa há bandas de absorção relativas aos defeitos do tipo F.

4.2.3 Sensibilidade térmica relativa

A sensibilidade térmica de materiais luminescentes é influenciada por uma variedade de fatores, incluindo a concentração de dopantes, presença de impurezas, composição química, grau de cristalinidade da matriz, método de processamento do material, e outros. Estudos anteriores, como o de L. Marciniak (2017) (Marciniak; Prorok; Bednarkiewicz, 2017), destacam como o tamanho dos cristalitos pode afetar

parâmetros termométricos.

Até o momento desta dissertação, faremos uma comparação da sensibilidade térmica em relação a alguns dos parâmetros estudados anteriormente. Na Figura 31, os gráficos revelam as sensibilidades térmicas e a sensibilidade térmica máxima, que é o maior valor de S_r atingida pela amostra, para amostras sintetizadas por coprecipitação, mostrando um aumento de 0,04% na S_{rmax} para concentração de Er^{3+} de 1,0% para 2,0%. Similarmente, para amostras sintetizadas por hidrotermal, a S_{rmax} aumenta em 0,04% ao passar de 1,0% para 2,0% de Er^{3+} . Embora esperássemos que a ΔE influenciasse a sensibilidade térmica relativa, as diferenças nas S_{rmax} não seguem estritamente as diferenças nas ΔE , indicando a complexidade desse fenômeno (Li et al., 2018a).

Na Tabela 5 são exibidos outros valores para serem utilizados como referência.

Tabela 5- Resumos dos hospedeiros/dopantes e dos valores das faixas de temperatura, das energias de lacuna e das sensibilidades relativas obtidos em outros trabalhos e neste trabalho de dissertação.

Continua				
Matriz/Dopantes	Faixa de Temperatura (°C)	ΔE (cm ⁻¹)	S_r (K ⁻¹ %)	Referencia
45SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -10CaCO ₃ -25 (CaF ₂ : x% YbF ₃ + 2% ErF ₃), x = 15, 20, 25, 30 e 35.	22 - 450	876	1,4	(Cai et al., 2016)
Yb ³⁺ -Er ³⁺ -YSZ vidro	30 - 480	565	0,88	(Li et al., 2018)
GeO ₂ -PbO-PbF ₂ vidro	27 - 197	817	1,3	(Kalinichev et al., 2019)
Sr ₅ (PO ₄) ₃ F: Yb ³⁺ , Er ³⁺ vidro e vidro cerâmico	30 - 380	796	1,26	(Xing et al., 2021)

Tabela 5- Resumos dos hospedeiros/dopantes e dos valores das faixas de temperatura, das energias de lacuna e das sensibilidades relativas obtidos em outros trabalhos e neste trabalho de dissertação.

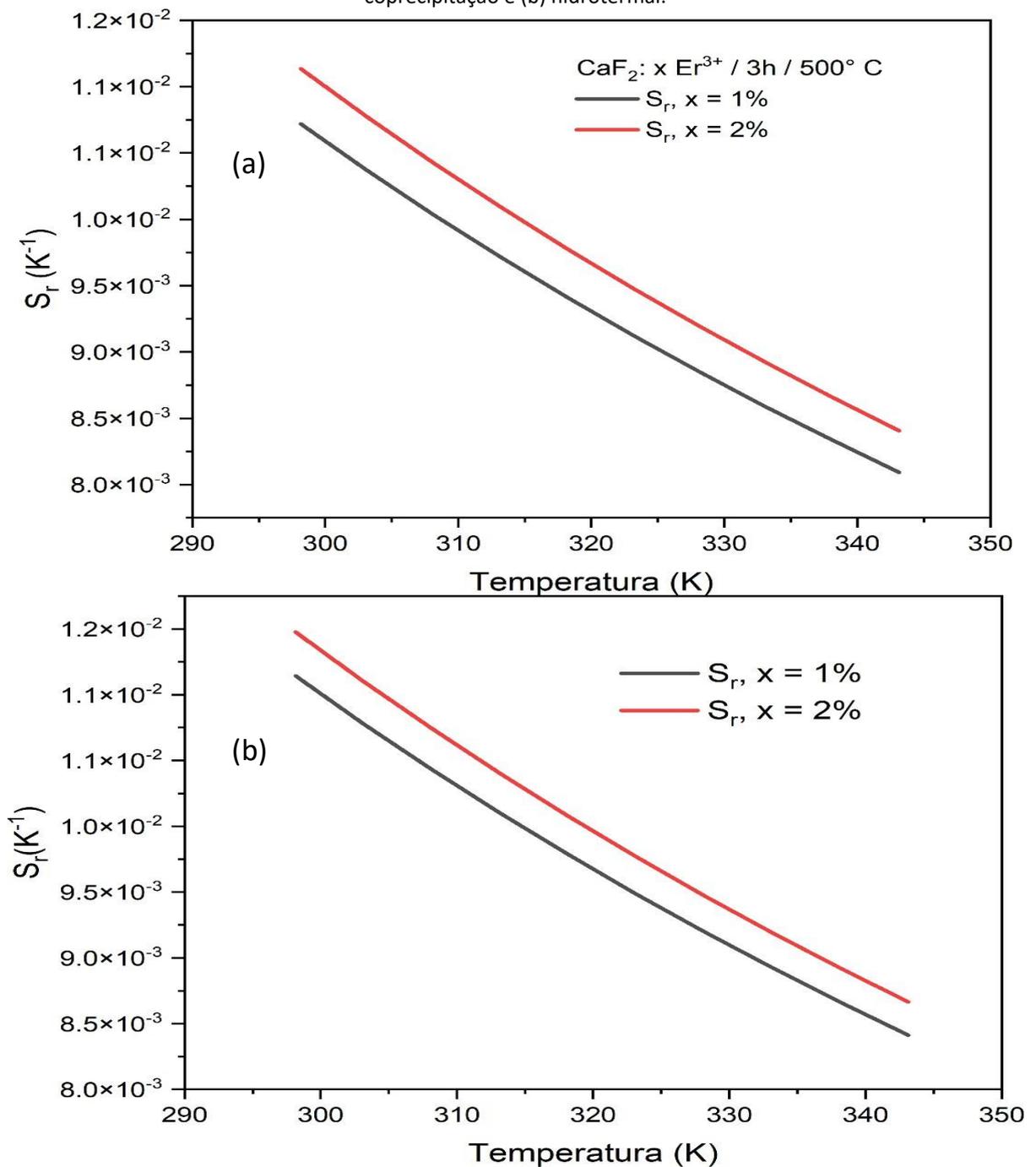
Matriz/Dopantes	Faixa de Temperatura (°C)	ΔE (cm ⁻¹) ¹⁾	Sr (K ⁻¹ %)	Referencia	Conclusão
β -NaYF ₄ : Er ³⁺	-160 - 170	710	2,15	(Zhuohong <i>et al.</i> , 2020a)	
NaYF ₄ : Er ³⁺	-160 - 170		2,96	(Feng <i>et al.</i> , 2021)(Zhuohong <i>et al.</i> , 2020b)	
β -NaYF ₄ : Yb ³⁺ -Er ³⁺	30 - 210		1,19	(LI <i>et al.</i> , 2019)	
Y ₂ O ₂ SO ₄ : Er ³⁺	22 - 57	675	1,1	(Hernández-Rodríguez <i>et al.</i> , 2019)	
InF ₃ : Yb ³⁺ - Er ³⁺	27 - 300	780	1,24	(Starzyk <i>et al.</i> , 2023)	
Gd ₂ O ₃ :Yb ³⁺ /Ho ³⁺ /Er ³⁺	30 - 210		0,98	(Liu; Chen, 2020)	
CaF ₂ : 1.0% Er ³⁺ Coprecipitação		626	1,07	Neste trabalho	
CaF ₂ : 2.0% Er ³⁺ Coprecipitação	298-343	687	1,11		
CaF ₂ : 1.0% Er ³⁺ Hidrotermal		688	1,11		
CaF ₂ : 2.0% Er ³⁺ Hidrotermal		699	1,15		

Fonte: O autor, 2023.

Para facilitar as relações entre fatores e contribuição para as mudanças nas

sensibilidades térmicas até agora discutidas exibimos no seguinte Quadro 3 as informações compiladas relacionando fatores de mudança e suas possíveis contribuições para as mudanças já mencionadas.

Figura 31- Sensibilidade térmica relativa para as amostras de $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$, $x = 1\%$ ou 2% nas rotas por (a) coprecipitação e (b) hidrotermal.



Fonte: O autor, 2023.

Quadro 3 - Relação entre fatores de mudanças e suas possíveis contribuições nas mudanças da sensibilidade térmica relativa para as amostras de $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$, sendo $x = 1\%$ ou 2% , nas rotas de síntese por coprecipitação ou hidrotermal.

(Continua)

Parâmetro	Método de síntese	Mudanças nos fatores	Contribuição	Ref.
Tamanho das NPs	Coprecipitação	Diminuição do tamanho dos cristalitos de $1,0\% \text{Er}^{3+} = 66 \text{ nm}$ para $2,0\% \text{Er}^{3+} = 46 \text{ nm}$.	As mudanças nos tamanhos das NPs contribuem para dois fenômenos que por sua vez influenciam a sensibilidade térmica o confinamento quântico e a consequente mudanças nas transições energéticas. Em NPs menores há um maior confinamento dos buracos e elétrons que por fim resultam nas mudanças das transições eletrônicas e consequentemente na sensibilidade térmica. No contexto deste trabalho as mudanças nos tamanhos dos cristalitos não impactaram nas sensibilidades térmicas uma que não há um padrão evidente de relação.	(Otero-Martínez <i>et al.</i> , 2021)
	Hidrotermal	Aumento do tamanho dos cristalitos de $1,0\% \text{Er}^{3+} = 61 \text{ nm}$ para $2,0\% \text{Er}^{3+} = 71 \text{ nm}$.		
Presença de impurezas e defeitos	Coprecipitação	Alterações nos espectros de reflectância difusa no UV-Vis: aumento da banda $^4\text{G}_{11/2}$ para $2,0\% \text{Er}^{3+}$.	A presença do centro F, onde um elétron fica preso na vacância de F^{-1} , no processo de compensação de carga, acarreta níveis de energia que podem interagir com os estados eletrônicos dos íons de terra rara que modifica as transições eletrônicas e a luminescência e por fim tem influência na sensibilidade térmica. As amostras hidrotermais apresentam menor influência de defeito, pois tem bandas menos intensas para o centro F, e logo têm maiores valores de sensibilidade térmica.	(Amirsalari <i>et al.</i> , 2017)
	Hidrotermal	Homogeneidade para a banda $^4\text{G}_{11/2}$.		
Cristalinidade e mudanças no campo cristalino	Coprecipitação	Maior intensidade dos picos de DRX para $1,0\% \text{Er}^{3+}$; maior proeminência e maior largura da banda $^4\text{G}_{9/2}$ no espectro de absorção UV-Vis.	A cristalinidade tem forte influência na resposta térmica, quanto maior a cristalinidade mais rápida é a resposta térmica do material o que pode ter relação com a sensibilidade térmica, a interação entre íon de	(Dantelle <i>et al.</i> , 2019)

Quadro 3 - Relação entre fatores de mudanças e suas possíveis contribuições nas mudanças da sensibilidade térmica relativa para as amostras de $\text{CaF}_2: x\text{Er}^{3+}$, sendo $x = 1\%$ ou 2% , nas rotas de síntese por coprecipitação ou hidrotermal.

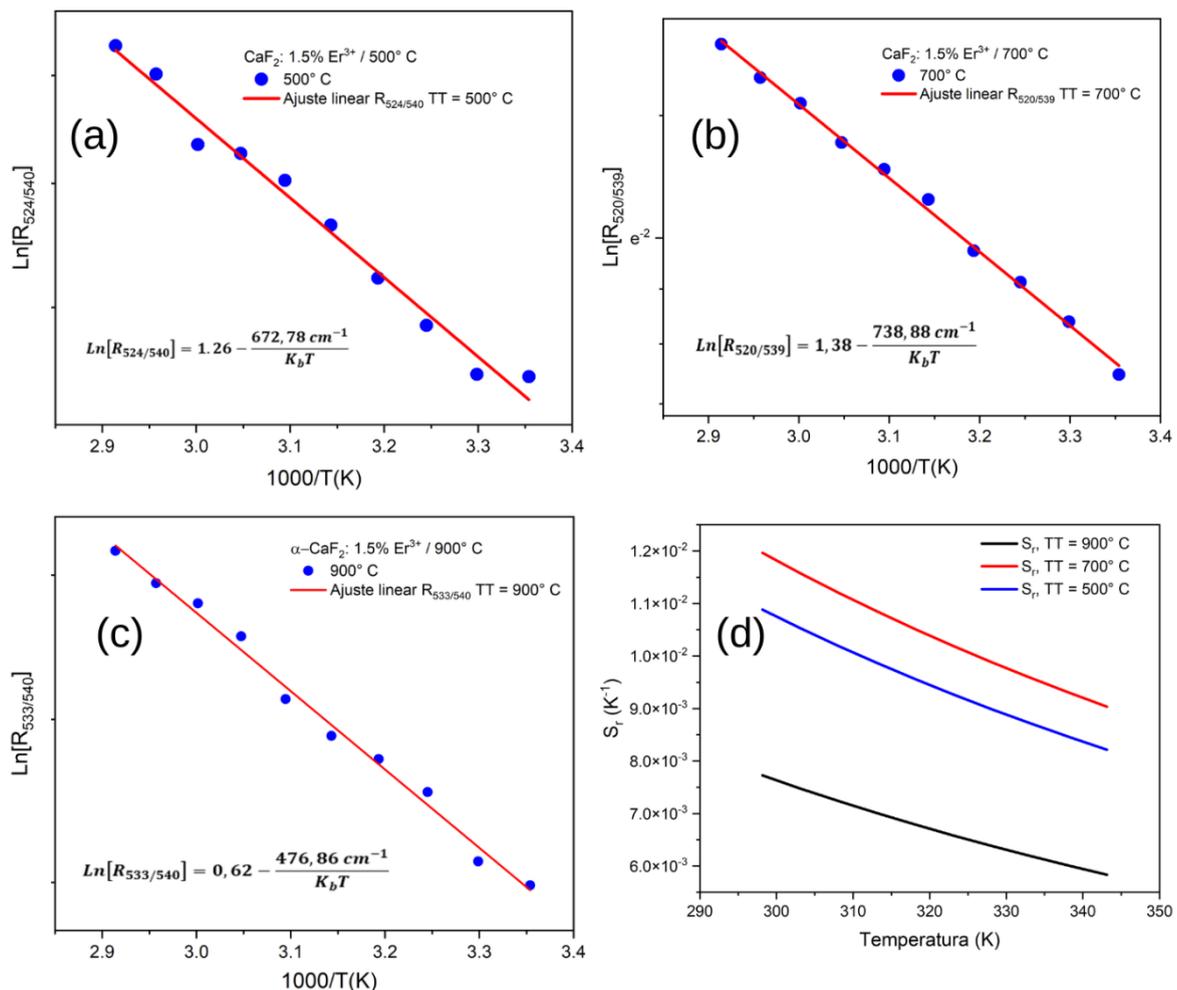
(Conclusão)

Parâmetro	Método de síntese	Mudanças nos fatores	Contribuição	Ref.
Cristalinidade e mudanças no campo cristalino	Hidrotermal	Intensidades dos picos, larguras dos picos e posição dos picos de DRX semelhantes para ambas as concentrações de Er^{3+} e também as bandas de absorção no UV-Vis homogêneas.	Er^{3+} e campo cristalino é afetada pela força do campo cristalino que por sua vez é afetada pela cristalinidade. Logo, como observado as amostras sintetizadas pela rota hidrotermal têm maiores valores de sensibilidade térmica e indicam ter melhor cristalinidade.	
Intensidade da Luminância	Coprecipitação	Diminuição da intensidade da luminescência para as transições $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ da amostra com $2,0\%$ de Er^{3+} .	A intensidade de luminescência é resultado de uma série de fatores, o que por si só dificulta a relação com a sensibilidade térmica, embora essa barreira, aqui as mudanças que para ambas as rotas de síntese há um quenching da intensidade quando aumentamos a concentração de Er^{3+} e esse quenching está acompanhada com um aumento da sensibilidade térmica o que indica que não há clara relação entre intensidade de luminescência e a sensibilidade térmica.	(Dramićanin, 2020)
	Hidrotermal	Diminuição da intensidade da luminescência para as transições $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ da amostra com $2,0\%$ de Er^{3+} .		
Tempo de Vida de Estado Excitado	Coprecipitação	Aumento dos Tempos de Vida de Estado Excitado as transições $^2\text{H}_{11/2}$ de $1,0\% \text{Er}^{3+} = 0,68 \text{ ms}$ para $2,0\% \text{Er}^{3+} = 0,78 \text{ ms}$ e para a transição $^4\text{S}_{3/2}$ $1,0\% \text{Er}^{3+} = 0,95 \text{ ms}$ para $2,0\% \text{Er}^{3+} = 1,08 \text{ ms}$.	Há uma relação direta entre sensibilidade térmica, rendimento quântico e tempo de vida, quanto maior o tempo de vida maior deve ser a sensibilidade térmica. Nesses resultados as NPs hidrotermais seguem esse padrão, ou seja, com o aumento dos tempos de vida para essas amostras há também um aumento nas sensibilidades térmicas quando comparadas as amostras coprecipitadas.	(Hamraoui <i>et al.</i> , 2023)
	Hidrotermal	Aumento dos tempos de vida de estado excitado após aumento da concentração de Er^{3+} para as transições $^2\text{H}_{11/2}$ de $1,0\% \text{Er}^{3+} = 0,80 \text{ ms}$ para $2,0\% \text{Er}^{3+} = 1,02 \text{ ms}$ e para a transição $^4\text{S}_{3/2}$ $1,0\% \text{Er}^{3+} = 1,16 \text{ ms}$ para $2,0\% \text{Er}^{3+} = 1,43 \text{ ms}$.		

Fonte: O autor, 2023.

Ao analisar a sensibilidade térmica relativa para amostras tratadas termicamente a diferentes temperaturas, como mostra a Figura 32, notamos que a S_{rmax} para a amostra tratada a 500°C é de 1,08% K⁻¹, intermediária entre as amostras semelhantes discutidas nos parágrafos anteriores. Isso sugere que a sensibilidade térmica aumenta com a concentração de Er³⁺. No entanto, o fenômeno de quenching por concentração, mencionado por Leon-Luis et al (2013), não parece interferir significativamente nos valores de S_{rmax} (León-Luis *et al.*, 2013).

Figura 32 - Gráficos do Ln da Razão de Intensidade de Luminescência em função do inverso da temperatura e seu ajuste linear com o valor da ΔE das amostras de CaF₂: 1,5%Er³⁺, na rota por coprecipitação e a sensibilidade térmica relativa para as amostras de CaF₂: 1,5%Er³⁺, na rota por coprecipitação e tratadas termicamente a 500, 700 e 900° C.



Fonte: O autor, 2023.

Para a amostra tratada a 700°C, observamos um aumento considerável na S_{rmax} para 1,19% K⁻¹, indicando uma influência positiva do tratamento térmico. O aumento no tamanho dos cristalitos e a mudança na intensidade das emissões dos níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ podem contribuir para esse comportamento. Já para a amostra tratada a 900°C, há uma queda significativa na S_{rmax} para 0,70% K⁻¹, relacionada à mudança de fase cubica para tetragonal e ao aumento nos tamanhos dos nanocristais, que aumentam as densidades de defeitos tipo centro F, impactando negativamente a sensibilidade térmica (Del Rosal *et al.*, 2017).

Ainda é importante destacar a ascensão de subnível de forma nítida por volta de 566 nm, diversos fatores podem ter cooperados isoladamente ou em conjunto para o surgimento desse subnível em 566 nm, no Quadro 4 resumimos quais fatores podem ter contribuído.

Em resumo, os resultados indicam que o tratamento térmico a 700°C otimizou as propriedades das nanopartículas de CaF₂: Er³⁺ para aplicações em termometria óptica, demonstrando a complexidade das interações entre os parâmetros estudados. Os valores de S_{rmax} e ΔE estão resumidos na Tabela 6, destacando a eficácia do tratamento térmico em melhorar a sensibilidade térmica das amostras (León-Luis *et al.*, 2013).

Com isso, concluímos que a influência dos parâmetros nas propriedades termométricas é multifacetada, envolvendo aspectos como tamanho dos cristalitos, concentração de dopantes e tratamento térmico, que devem ser considerados de maneira integrada na análise da sensibilidade térmica de CaF₂: Er³⁺.

Quadro 4 - Resumos com os fatores e suas possíveis contribuições para a ascensão de um subnível no nível $^2S_{3/2}$.

Fator para possível alteração	Contribuição do fator	Referencia
Alterações na Estrutura Eletrônica	A transição para a fase tetragonal pode modificar os campos elétricos locais e a estrutura da banda eletrônica, afetando as transições ópticas do material.	(Chen <i>et al.</i> , 2022)
Introdução de Defeitos	O tratamento térmico pode introduzir defeitos, criando novos estados de energia e contribuindo para a formação do novo pico em 565 nm.	(Rudolph, 2007)
Influência do Tamanho da Partícula	O aumento no tamanho dos cristalitos pode afetar as propriedades ópticas devido ao confinamento quântico, causando um deslocamento nos níveis de energia permitidos.	(Neikov; Yefimov, 2019)
Interações de Superfície	A mudança na estrutura cristalina e no tamanho da partícula pode resultar em alterações nas interações de superfície, introduzindo novos estados eletrônicos.	(Chen <i>et al.</i> , 2020)
Mudanças na Coordenação Atômica	A transição para a fase tetragonal pode alterar a coordenação atômica ao redor dos íons de cálcio, influenciando as transições eletrônicas e, conseqüentemente, os picos de luminescência.	(Wang <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: O autor, 2023.

Tabela 6 - Resumo dos valores do ΔE e da S_{rmax} obtidas nesse trabalho.

Rota de Síntese	Concentração de Er³⁺ (%)	Tratamento Térmico (° C)	ΔE (cm⁻¹)	S_{rmax} (%K⁻¹)
Hidrotermal	1,0		688	1,11
	2,0		699	1,15
Coprecipitação	1,0		626	1,07
		500	672	1,08
		700	738	1,19
		900	476	0,70
	2,0		687	1,11

Fonte: O autor, 2023.

5 CONCLUSÃO

Nesta dissertação, exploramos a síntese bem-sucedida de nanopartículas de CaF_2 : $x\text{Er}^{3+}$ (com x variando de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5%) por meio de rotas de coprecipitação e hidrotermal. Nosso estudo revelou diferenças marcantes entre as amostras obtidas por essas duas abordagens. Na rota por coprecipitação, verificamos tamanhos médios dos cristalitos em torno de 55 nm, enquanto na rota hidrotermal, esse valor aumentou para aproximadamente 67 nm, acompanhado de uma melhor cristalinidade.

No decorrer do trabalho, tratamos as nanopartículas de CaF_2 : 1,5% Er^{3+} termicamente em diferentes faixas de temperatura. O tratamento entre 300°C a 700°C resultou na manutenção da fase cúbica do CaF_2 , com tamanhos dos cristalitos em torno de 47 nm. A transição para a fase α - CaF_2 , tetragonal, ocorreu a 800°C e 900°C, acompanhada por um aumento significativo nos tamanhos dos cristalitos para ~ 85 nm e ~ 115 nm, respectivamente. Essas mudanças estruturais influenciaram diretamente nas propriedades ópticas, destacando-se uma amplificação notável nas emissões, especialmente a 800°C.

Ao concentrarmo-nos na termometria óptica, observando acoplamento térmico entre os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ em diferentes concentrações de Er^{3+} . Detectamos influências cruciais da concentração de Er^{3+} , cristalinidade, e presença de defeitos e impurezas na sensibilidade térmica. A amostra com 2% Er^{3+} sintetizada pela rota hidrotermal destacou-se com uma sensibilidade máxima de $1,15 \text{ \% K}^{-1}$.

Finalmente, investigamos o impacto do tratamento térmico a 500° C, 700°C e 900° C por 3h nas nanopartículas de CaF_2 : 1,5% Er^{3+} . Este procedimento se mostrou eficaz para otimizar as propriedades ópticas e estruturais, resultando em uma sensibilidade térmica máxima de $1,19 \text{ \% K}^{-1}$, com um aumento fora da margem de erro, para amostras com 700° C de tratamento térmico com a presença da fase cubica do CaF_2 , evidenciando a importância do controle cuidadoso das condições de tratamento térmico.

Em síntese, este trabalho proporcionou uma compreensão abrangente das propriedades estruturais, espectroscópicas e térmicas das nanopartículas de CaF_2 dopadas com Er^{3+} ,

destacando diferenças e semelhanças cruciais entre as amostras sintetizadas em diferentes condições. Essas descobertas contribuem significativamente para o entendimento e aprimoramento do desempenho desses materiais em aplicações futuras, sobretudo em sensores térmicos de alta sensibilidade.

REFERÊNCIAS

- AL-KUHAILI, M. F.; SALEEM, M.; DURRANI, S. M. A. Optical properties of iron oxide (α -Fe 2O 3) thin films deposited by the reactive evaporation of iron. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 521, p. 178–182, 2012. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.01.115. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838812001879?via%3Dihub>. Acesso em: 15 abr. 2023.
- AMIRSALARI, A.; ABDOLAHZADEH ZIABARI, A.; TAHERI GHAHRIZJANI, R.; FARJAMI SHAYESTE, S. A fundamental study on the effects of nano-silver incorporation on the structure and luminescence properties of color centers in γ' -alumina nanoparticles. **Journal of Luminescence**, [S.l.], v. 192, p. 910–918, 2017. DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.08.011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231316319421?via%3Dihub>. Acesso em: 01 jan. 2023.
- ARUL MARY, J.; JUDITH VIJAYA, J.; BOUOUDINA, M.; JOHN KENNEDY, L. Simple microwave assisted solution combustion synthesis of cerium and nickel doped ZnO nanostructures: Effects on structural, morphological, optical, and magnetic properties. **Superlattices and Microstructures**, [S.l.], v. 76, p. 174–185, 2014. DOI: 10.1016/j.spmi.2014.09.038 Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S074960361400367X?via%3Dihub>. Acesso em: 17 fev. 2023.
- BALABHADRA, SANGEETHA. **Nanopartículas contendo iões lantanídeos para termometria de luminescência Ln 3+-doped nanoparticles for luminescence thermometry**. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2017. Disponível em: https://ria.ua.pt/handle/10773/23491?locale=pt_PT. Acesso em: 10 jun 2023.
- BALABHADRA, S.; REID, M. F.; GOLOVKO, V.; WELLS, J. P. R. Absorption spectra, defect site distribution and upconversion excitation spectra of CaF₂/SrF₂/BaF₂:Yb³⁺:Er³⁺ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 834, p. 1–7, 2020. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155165. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838820315280>. Acesso em: 05 abr. 2023.
- BALABHADRA, S.; REID, M. F.; GOLOVKO, V.; WELLS, J. P. R. Influence of the synthesis method on preferential clustering of Yb³⁺ in CaF₂:Yb³⁺/Er³⁺ upconverting nanoparticles. **Optical Materials**, [S.l.], v. 112, n. November 2020, p. 110736, 2021. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110736. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346720310752?via%3Dihub>. Acesso em: 11 jul. 2023.
- BALABHADRA, S.; WELLS, J. P. R.; REID, M. F. Near-infrared absorption thermometry exploiting an anomalously large spectral line-shift for the Yb³⁺ cubic centre in CaF₂:Yb³⁺/Er³⁺ nanoparticles. **Optics and Laser Technology**, [S.l.], v. 150, n. February, p. 107997, 2022. DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.107997. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0030399222001542?via%3Dihub>.

Acesso em: 11 jul. 2023.

BAGCHI, B. *Statistical Mechanics for Chemistry and Materials Science*, 1 ed. [S.l.], CRC Press, 2018. Disponível em: <https://www.routledge.com/Statistical-Mechanics-for-Chemistry-and-Materials-Science/Bagchi/p/book/9781482299861>. Acesso em: 29 ago. 2023.

BENEDICT, ROBERT P. Installation Effects on Temperature Sensors. In: **Fundamentals of Temperature, Pressure, and Flow Measurements**. [s.l.], p. 224–252. 1984. DOI: 10.1002/9780470172698. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470172698>. Acesso em: 18 jan. 2024.

BRITES, C. D. S.; BALABHADRA, S.; CARLOS, L. D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. **Advanced Optical Materials**, [S.l.], v. 7, n. 5, p. 1–30, 2019. DOI: 10.1002/adom.201801239. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adom.201801239>. Acesso em: 26 nov 2023.

BRITES, C. D. S.; LIMA, P. P.; SILVA, N. J. O.; MILLÁN, A.; AMARAL, V. S.; PALACIO, F.; CARLOS, L. D. Thermometry at the nanoscale. **Nanoscale**, [S.l.], v. 4, n. 16, p. 4799–4829, 2012. DOI: 10.1039/C2NR30663H. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/nr/c2nr30663h>. Acesso em: 05 jul 2023.

BRITES, C. D. S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, [S.l.], v. 49, p. 339–427, 2016. DOI: 10.1016/bs.hpcr.2016.03.005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0168127316000064?via%3Dihub>. Acesso em: 03 dez. 2023.

CAI, J.; WEI, X.; HU, F.; CAO, Z.; ZHAO, L.; CHEN, Y.; DUAN, C.; YIN, M. Up-conversion luminescence and optical thermometry properties of transparent glass ceramics containing CaF₂:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals. **Ceramics International**, [S.l.], v. 12, p. 2–7, 2016. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S027288421630832X?via%3Dihub>. Acesso em: 27 out. 2023.

CALDERÓN-VILLAJOS, R.; ZALDO, C.; CASCALES, C. Enhanced upconversion multicolor and white light luminescence in SiO₂-coated lanthanide-doped GdVO₄ hydrothermal nanocrystals. **Nanotechnology**, [S.l.], v. 23, n. 50, 2012. DOI: 10.1088/0957-4484/23/50/505205. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/23/50/505205>. Acesso em: 07 fev. 2023.

CAMPBELL, J. H.; SURATWALA, T. I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 263, n. March 2000, p. 318–341, 2000. DOI: 10.1016/S0022-3093(99)00645-6. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309399006456?via%3Dihub>. Acesso em: 14 abr 2023.

CHEN, D.; YU, Y.; HUANG, F.; HUANG, P.; YANG, A.; WANG, Z.; WANG, Y. Monodisperse upconversion Er³⁺/Yb³⁺:MFCI (M = Ca, Sr, Ba) nanocrystals synthesized via a seed-based chlorination route. **Chemical Communications**, [S.l.], v. 47, n. 39, p. 11083–11085, 2011.

DOI: 10.1039/C1CC13763H. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/cc/c1cc13763h>. Acesso em: 27 mar. 2023.

CHEN, G.; QIU, H.; PRASAD, P. N.; CHEN, X. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. **Chemical Reviews**, [S.l.], v. 114, n. 10, p. 5161–5214, 2014. DOI: 10.1021/cr400425h. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr400425h>. Acesso em: 21 jan. 2024.

CHEN, H.; ZHANG, M.; WANG, Y.; SUN, K.; WANG, L.; XIE, Z.; SHEN, Y.; HAN, X.; YANG, L.; ZOU, X. Crystal phase engineering of electrocatalysts for energy conversions. **Nano Research**, [S.l.], v. 15, n. 10194–10217, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12274-022-4605-y#citeas>. Acesso em: 08 mar. 2023

CHEN, Y.; LAI, Z.; ZHANG, X.; FAN, Z.; HE, Q.; TAN, C.; ZHANG, H. Phase engineering of nanomaterials. **Nature Reviews Chemistry**, [S.l.], v. 4, n. 5, p. 269, 2020. DOI: 10.1038/s41570-020-0184-1. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41570-020-0184-1>. Acesso em: 03 out 2023.

CHENG, Y.; GAO, Y.; LIN, H.; HUANG, F.; WANG, Y. Strategy design for ratiometric luminescence thermometry: Circumventing the limitation of thermally coupled levels. **Journal of Materials Chemistry C**, [S.l.], v. 6, n. 28, p. 7462–7478, 2018. DOI: 10.1039/C8TC02401D. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/tc/c8tc02401d>. Acesso em: 28 mar. 2023.

CHOPRA, N.; KAUR, S.; KAUR, M.; SINGLA, S.; MARWAHA, R.; SHARMA, G.; HEER, M. S. Optical, Physical and Structural Properties of Er³⁺ Doped Low-Phonon Energy Vitreous Matrix: ZnO-B₂O₃-TeO₂. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, [S.l.], v. 215, n. 13, p. 1–7, 2018. DOI: 10.1002/pssa.201700934 Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssa.201700934>. Acesso em: 21 jun. 2023.

CHOUAHDA, Z.; JOUART, J. P.; DUVAUT, T.; DIAF, M. The use of the green emission in Er³⁺-doped CaF₂ crystals for thermometry application. **Journal of Physics Condensed Matter**, [S.l.], v. 21, n. 24, 2009. DOI: 10.1088/0953-8984/21/24/245504. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/21/24/245504>. Acesso em: 26 jul. 2023.

DANTELE, G.; MATULIONYTE, M.; TESTEMALE, D.; CANTARANO, A.; IBANEZ, A.; VETRONE, F. Nd³⁺ doped Gd₃Sc₂Al₃O₁₂ nanoparticles: Towards efficient nanoprobe for temperature sensing. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v. 21, n. 21, p. 11132–11141, 2019. DOI: 10.1039/C9CP01808E Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/cp/c9cp01808e>. Acesso em: 14 mai. 2023.

DEL ROSAL, B.; XIMENDES, E.; ROCHA, U.; JAQUE, D. In Vivo Luminescence Nanothermometry: from Materials to Applications. **Advanced Optical Materials**, [S.l.], v. 5, n. 1, 2017. DOI: 10.1002/adom.201600508. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adom.201600508>. Acesso em: 01 jul. 2023.

DENG, M.; MA, Y.; HUANG, S.; HU, G.; WANG, L. Monodisperse upconversion NaYF₄ nanocrystals: Syntheses and bioapplications. **Nano Research**, [S.l.], v. 4, n. 7, p. 685–694, 2011. DOI: 10.1007/s12274-011-0124-y. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12274-011-0124-y>. Acesso em: 18 ago. 2023.

DEOTALE, A. J.; NANDEDKAR, R. V. Correlation between Particle Size, Strain and Band Gap of Iron Oxide Nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**, [S.l.], v. 3, n. 6, p. 2069–2076, 2016. DOI: 10.1016/j.matpr.2016.04.110. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785316301444?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jun. 2023.

DEOTALE, A. J.; SINGH, U.; RATTAWA, K.; SHUKLA, D.; GOME, A. Role of heat treatment on nickel oxide nanoparticles : energy band gap and their effectiveness as antibacterial agents Role of heat treatment on nickel oxide nanoparticles : energy band gap and their effectiveness as antibacterial agents. **Journal of Physics: Conference Series**, [S.l.], v. 2603, n. 012009, 2023. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/2603/1/012009>. Acesso em: 21 ago. 2023.

DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. **Applied Optics**, [S.l.], v. 2, n. 2155–3165, p. 650, 1963. DOI: 10.1364/AO.2.000675. Disponível em: <https://opg.optica.org/ao/fulltext.cfm?uri=ao-2-7-675&id=13122>. Acesso em: 16 dez. 2022.

DIMAIO, J. R.; KOKUOZ, B.; BALLATO, J. White light emissions through down-conversion of rare-earth doped LaF₃ nanoparticles . **Optics Express**, [S.l.], v. 14, n. 23, p. 11412, 2006. DOI: 10.1364/OE.14.011412. Disponível em: <https://opg.optica.org/oe/fulltext.cfm?uri=oe-14-23-11412&id=117899>. Acesso em: 09 set. 2023.

DING, J.; ZHAO, B.; MA, W.; YU, H.; QIAN, X.; KONG, L.; WANG, J.; XIE, G.; WU, A.; ZENG, F.; SU, L. Optical Spectra Properties and Continuous-Wave Laser Performance of Tm,Y:CaF₂ Single Crystals. **International Journal of Optics**, [S.l.], v. 2018, 2018. DOI: 10.1155/2018/8592359. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ijo/2018/8592359/>. Acesso em: 27 out. 2023.

DRAMICANIN, M. D. Trends in luminescence thermometry. **Journal of Applied Physics**, [S.l.], v. 128, n. 4, 2020. DOI: 10.1063/5.0014825. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jap/article/128/4/040902/563363/Trends-in-luminescence-thermometry>. Acesso em: 18 nov. 2023.

DRAŽIĆ, G.; KOBE, S.; CEFALAS, A. C.; SARANTOPOULOU, E.; KOLLIA, Z. Observation of nanostructured cluster formation of Tm ions in CaF₂ crystals. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [S.l.], v. 152, n. 1–3, p. 119–124, 2008. DOI: 10.1016/j.mseb.2008.06.023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510708002109?via%3Dihub>. Acesso em: 05 jan. 2024.

EL-BASSUONY, A. A. H.; ABDELSALAM, H. K. Correlation of heat treatment and the impurities accompanying Ag nanoparticles. **The European Physical Journal Plus**, [S.l.], v. 135, n. 1, 2020. DOI: 10.1140/epjp/s13360-019-00025-y. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1140/epjp/s13360-019-00025-y>. Acesso em: 08 maio 2023.

EVANICS, F.; DIAMENTE, P. R.; VEGGEL, F. C. J. M. Van; STANISZ, G. J.; PROSSER, R. S. Characterization and NMR Relaxation Properties. **Chem. Mater.**, [S.l.], n. 2, p. 2499–2505, 2006. DOI: 10.1021/cm052299w. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm052299w>. Acesso em: 02 nov 2023.

FENG, S.; ZHENG, Z.; XU, Y.; LIN, J.; CHEN, G.; WENG, C.; LIN, D.; QIU, S.; CHENG, M.; HUANG, Z.; WANG, L.; CHEN, R.; XIE, S.; ZENG, H. A noninvasive cancer detection strategy based on gold nanoparticle surface-enhanced raman spectroscopy of urinary modified nucleosides isolated by affinity chromatography. **Biosensors and Bioelectronics**, [S.l.], v. 91, p. 616–622, 2017. DOI: 10.1016/j.bios.2017.01.006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566317300088?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jun. 2023.

FENG, Z.; LIN, L.; WANG, Z.; ZHENG, Z. Highly efficient and wide range low temperature sensing of upconversion luminescence of NaYF₄: Er³⁺ nanoparticles: Effects of concentration of active or sensitive ions, excitation power and particle size on temperature sensing sensitivity. **Optics Communications**, [S.l.], v. 491, n. March, p. 126942, 2021. DOI: 10.1016/j.optcom.2021.126942. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401821001929?via%3Dihub>. Acesso em: 02 ago. 2023.

FINKE, R. G.; WATZKY, M. A.; WHITEHEAD, C. B. Response to Particle Size Is a Primary Determinant for Sigmoidal Kinetics of Nanoparticle Formation: A ‘Disproof’ of the Finke-Watzky (F-W) Nanoparticle Nucleation and Growth Mechanism. **Chemistry of Materials**, [S.l.], v. 32, n. 8, p. 3657–3672, 2020. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02839. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.9b02839>. Acesso em: 18 jan 2023.

GALWEY, A. K. What can we learn about the mechanisms of thermal decompositions of solids from kinetic measurements? **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 92, n. 3, p. 967–983, 2008. DOI: 10.1007/s10973-007-8413-0. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-007-8413-0>. Acesso em: 16 dez. 2023.

GAO, D.; TIAN, D.; CHONG, B.; ZHANG, X.; GAO, W. Rare-earth doped LaF₃ hollow hexagonal nanoplates: Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties. **CrystEngComm**, [S.l.], v. 16, n. 30, p. 7106–7114, 2014. DOI: 10.1039/C4CE00534A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ce/c4ce00534a>. Acesso em: 23 fev. 2023.

GAO, Y.; GONG, J.; FAN, M.; FANG, Q.; WANG, N.; HAN, W.; XU, Z. Large-scale synthesis of Lu₂O₃:Ln³⁺ (Ln³⁺ = Eu³⁺, Tb³⁺, Yb³⁺/Er³⁺, Yb³⁺/Tm³⁺, and Yb³⁺/Ho³⁺) microspheres and their photoluminescence properties. **Materials Research Bulletin**, [S.l.], v. 47, n. 12, p. 4137–4145, 2012. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.08.065. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540812006460?via%3Dihub>. Acesso em: 20 set. 2023.

GRZYB, T.; LIS, S. Photoluminescent properties of LaF₃:Eu³⁺ and GdF₃:Eu³⁺ nanoparticles prepared by co-precipitation method. **Journal of Rare Earths**, [S.l.], v. 27, n. 4, p. 588–592, 2009. DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60294-X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S100207210860294X?via%3Dihub>. Acesso em: 13 abr. 2023.

- GUTIERREZ, R. D.; FURMAN, B. R.; BAKER, C. K. **Fluoride-based luminescent phosphors**. San Antonio, TX (US): Southwest Research Institute, 2015. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US20150329776A1/en>. Acesso em: 25 out. 2023.
- HACHIMI, A.; HAMÁDIA, A.; MARGERIE, J.; MARTIN-BRUNETIÈRE, F.; MECHERNENE, L. Lifetimes of excited states of colour centres in MF₂:A (M₂Ca, Sr; ALi, Na). **Journal of Physics C: Solid State Physics**, [S.l.], v. 21, n. 8, p. 1385–1393, 1988. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.116.122502>. Acesso em: 14 maio 2023.
- HAMRAOUI, K.; TORRES-VERA, V. A.; ZABALA GUTIERREZ, I.; CASILLAS-RUBIO, A.; ALQUDWA FATTOUH, M.; BENAYAS, A.; MARIN, R.; NATILE, M. M.; MANSO SILVAN, M.; RUBIO-ZUAZO, J.; JAQUE, D.; MELLE, S.; CALDERÓN, O. G.; RUBIO-RETAMA, J. Exploring the Origin of the Thermal Sensitivity of Near-Infrared-II Emitting Rare Earth Nanoparticles. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [S.l.], v. 15, n. 27, p. 32667–32677, 2023. DOI: 10.1021/acsami.3c04125. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.3c04125>. Acesso em: 31 out. 2023.
- HEMMER, E.; BENAYAS, A.; LÉGARÉ, F.; VETRONE, F. Exploiting the biological windows: Current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm. **Nanoscale Horizons**, [S.l.], v. 1, n. 3, p. 168–184, 2016. DOI: 10.1039/C5NH00073D. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/nh/c5nh00073d>. Acesso em: 17 jul. 2023.
- HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. A.; TADGE, P.; LOZANO-GORRÍN, A. D.; RODRÍGUEZ-MENDOZA, U. R.; RAY, S.; LAVÍN, V. Upconversion and luminescence temperature sensitivity of Er³⁺ ions in yttrium oxysulfate nanophosphor. **Optical Materials**, [S.l.], v. 95, n. May, p. 109197, 2019. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.109197. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346719304069?via%3Dihub>. Acesso em: 08 nov. 2023.
- HOSHINO, K.; GOPAL, A.; GLAZ, M. S.; VANDEN BOUT, D. A.; ZHANG, X. Nanoscale fluorescence imaging with quantum dot near-field electroluminescence. **Applied Physics Letters**, [S.l.], v. 101, n. 4, 2012. DOI: 10.1063/1.4739235. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article/101/4/043118/111685/Nanoscale-fluorescence-imaging-with-quantum-dot>. Acesso em: 04 set. 2023.
- HUSSAIN, S. K.; YU, J. S. Broad red-emission of Sr₃Y₂Ge₃O₁₂:Eu²⁺ garnet phosphors under blue excitation for warm WLED applications. **RSC Advances**, [S.l.], v. 7, n. 22, p. 13281–13288, 2017. DOI: 10.1039/C6RA28069B. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ra/c6ra28069b>. Acesso em: 26 dez. 2023.
- JHA, A.; JOSHI, P.; SHEN, S. Effect of nano-scale crystal field on the broadening of Er³⁺-emission in sodium tellurite glass ceramics. **Optics Express**, [S.l.], v. 16, n. 18, p. 13526, 2008. DOI: 10.1364/OE.16.013526. Disponível em: <https://opg.optica.org/oe/fulltext.cfm?uri=oe-16-18-13526&id=171160>. Acesso em: 11 out. 2023.
- JUDD, B. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, [S.l.], v. 127, n. 1, p. 750–761, 1967. Disponível em: <https://ci.nii.ac.jp/naid/40022444466/>. Acesso em: 17 set. 2023.

KALINICHEV, A. A.; KUROCHKIN, M. A.; KOLOMYTSEV, A. Y.; KHASBIEVA, R. S.; KOLESNIKOV, E. Y.; LÄHDERANTA, E.; KOLESNIKOV, I. E. Yb³⁺/Er³⁺-codoped GeO₂-PbO-PbF₂ glass ceramics for ratiometric upconversion temperature sensing based on thermally and non-thermally coupled levels. **Optical Materials**, [S.l.], v. 90, n. February, p. 200–207, 2019. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.02.035. Disponível em: <https://opg.optica.org/oe/fulltext.cfmhttps://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.02.035?uri=oe-16-18-13526&id=171160>. Acesso em: 13 fev. 2023.

KANNAN, B. R.; VENKATARAMAN, B. H. Effect of rare earth ion doping on the structural, microstructural and diffused phase transition characteristics of BaBi₂Nb₂O₉ relaxor ferroelectrics. **Ceramics International**, [S.l.], v. 40, n. PB, p. 16365–16369, 2014. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.07.076. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884214011316?via%3Dihub>. Acesso em: 03 abr. 2023.

KIRCHARTZ, T.; MARKVART, T.; RAU, U.; EGGER, D. A. Impact of Small Phonon Energies on the Charge-Carrier Lifetimes in Metal-Halide Perovskites. **Journal of Physical Chemistry Letters**, [S.l.], v. 9, n. 5, p. 939–946, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b03414. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcclett.7b03414>. Acesso em: 13 ago 2023.

KUMAR, P.; MALIK, H. K.; GHOSH, A.; THANGAVEL, R.; ASOKAN, K. Bandgap tuning in highly c-axis oriented Zn_{1-x}Mg_xO thin films. **Applied Physics Letters**, [S.l.], v. 102, n. 22, 2013. DOI: 10.1063/1.4809575. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article-abstract/102/22/221903/129600/Bandgap-tuning-in-highly-c-axis-oriented-Zn1-xMgXO?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 17 jul 2023.

KUZNETSOV, S. V.; OVSYANNIKOVA, A. A.; TUPITSYNA, E. A.; YASYRKINA, D. S.; VORONOV, V. V.; BATYREV, N. I.; ISKHAKOVA, L. D.; OSIKO, V. V.; FEDOROV, P. P. Phase formation in LaF₃-NaGdF₄, NaGdF₄-NaLuF₄, and NaLuF₄-NaYF₄ systems: Synthesis of powders by co-precipitation from aqueous solutions. **Journal of Fluorine Chemistry**, [S.l.], v. 161, p. 95–101, 2014. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2014.02.011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022113914000645?via%3Dihub>. Acesso em: 22 out. 2023.

LACROIX, B.; GENEVOIS, C.; DOUALAN, J. L.; BRASSE, G.; BRAUD, A.; RUTERANA, P.; CAMY, P.; TALBOT, E.; MONCORGÉ, R.; MARGERIE, J. Direct imaging of rare-earth ion clusters in Yb:CaF₂. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, [S.l.], v. 90, n. 12, p. 1–14, 2014. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.125124. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.90.125124>. Acesso em: 09 dez. 2023.

LAKSHMINARAYANA, G.; YANG, R.; MAO, M.; QIU, J.; KITTYK, I. V. Photoluminescence of Sm³⁺, Dy³⁺, and Tm³⁺-doped transparent glass ceramics containing CaF₂ nanocrystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 355, n. 52–54, p. 2668–2673, 2009. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.08.029. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309309005936?via%3Dihub>. Acesso em: 21 mai. 2023.

LEÓN-LUIS, S. F.; RODRÍGUEZ-MENDOZA, U. R.; MARTÍN, I. R.; LALLA, E.; LAVÍN, V. Effects of Er³⁺ concentration on thermal sensitivity in optical temperature fluorotellurite glass sensors.

Sensors and Actuators, B: Chemical, [S.l.], v. 176, p. 1167–1175, 2013. DOI:

10.1016/j.snb.2012.09.067. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092540051200980X?via%3Dihub>.

Acesso em: 12 jun 2023.

LI, J.; WANG, L.; GAO, X. Effect of Structure Change on Luminescent Properties of CsPbBr₂I Perovskite Nanocrystals after Heat Treatment. **Australian Journal of Chemistry**, [S.l.], v. 72, n. 9, p. 663–668, 2019. DOI: 10.1071/CH19080 Disponível em:

<https://www.publish.csiro.au/ch/CH19080>. Acesso em: 03 maio 2023.

LI, L.; QIN, F.; ZHOU, Y.; ZHENG, Y.; ZHAO, H.; ZHANG, Z. Approximate energy gaps, dissimilar relative thermal sensitivities. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [S.l.], v. 269, p. 203–209, 2018. DOI: 10.1016/j.snb.2018.04.158. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400518308694?via%3Dihub>.

Acesso em: 08 jul. 2023.

LI, L.; QIN, F.; ZHOU, Y.; ZHENG, Y.; ZHAO, H.; ZHANG, Z. Study on the thermal sensitivity of β -NaYF₄: Yb³⁺-Er³⁺ nano-thermometers based on luminescence ratiometric technology.

Current Applied Physics, [S.l.], v. 19, n. 4, p. 480–485, 2019. DOI: 10.1016/j.cap.2019.01.021.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1567173919300446?via%3Dihub>.

Acesso em: 25 ago. 2023.

LIU, H.; FAN, Y.; WANG, J.; SONG, Z.; SHI, H.; HAN, R.; SHA, Y.; JIANG, Y. Intracellular Temperature Sensing: An Ultra-bright Luminescent Nanothermometer with Non-sensitivity to pH and Ionic Strength. **Scientific Reports**, [S.l.], v. 5, n. September, p. 1–8, 2015. DOI:

10.1038/srep14879. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/srep14879>. Acesso

em: 12 out. 2023.

LIU, J.; LIU, Y.; BU, W.; BU, J.; SUN, Y.; DU, J.; SHI, J. Ultrasensitive nanosensors based on upconversion nanoparticles for selective hypoxia imaging in vivo upon near-infrared excitation. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 136, n. 27, p. 9701–9709, 2014a. DOI: 10.1021/ja5042989. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja5042989>. Acesso em: 26 jan. 2024.

LIU, X.; LÜ, Y.; CHEN, C.; LUO, S.; ZENG, Y.; ZHANG, X.; SHANG, M.; LI, C.; LIN, J. Synthesis and luminescence properties of YNbO₄:A (A = Eu³⁺ and/or Tb³⁺) nanocrystalline phosphors via a sol-gel process. **Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v. 118, n. 47, p. 27516–27524, 2014b. DOI: 10.1021/jp508773t. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp508773t>.

Acesso em: 14 mar. 2023.

LIU, Z.; CHEN, D. Color tunable upconversion luminescence and optical thermometry properties of mixed Gd₂O₃:Yb³⁺/Ho³⁺/Er³⁺ nanoparticles prepared via laser ablation in liquid. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [S.l.], v. 31, n. 12, p. 9321–9327, 2020. DOI: 10.1007/s10854-020-03471-y. Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-020-03471-y>. Acesso em: 30 nov. 2023.

ŁUKASZEWICZ, M.; TOMALA, R.; LISIECKI, R. From upconversion to thermal radiation: Spectroscopic properties of a submicron Y₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺ ceramic under IR excitation in an extremely broad temperature range. **Journal of Materials Chemistry C**, [S.l.], v. 8, n. 3, p. 1072–1082, 2020. DOI: 10.1039/C9TC05799D. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/tc/c9tc05799d>. Acesso em: 01 mai. 2023.

LUO, Z.; Huang, Y. Physics of Solid-State Laser Materials. **Group Theory and Quantum Theory**, [S.l.], v. 1. 2196-2812. 31–67 p. 2020. DOI: 10.1007/978-981-32-9668-8. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-981-32-9668-8>. Acesso em: 09 set. 2023.

MAESTRO, L. M.; RODRIGUEZ, E. M.; VETRONE, F.; NACCACHE, R.; RAMIREZ, H. L.; JAQUE, D.; CAPOBIANCO, J. A.; SOLÉ, J. G. Nanoparticles for highly efficient multiphoton fluorescence bioimaging. **Optics Express**, [S.l.], v. 18, n. 23, p. 23544, 2010. DOI: 10.1364/OE.18.023544. Disponível em: <https://opg.optica.org/oe/fulltext.cfm?uri=oe-18-23-23544&id=206866>. Acesso em: 18 jun. 2023.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Quimica Nova**, [S.l.], v. 26, n. 6, p. 889–895, 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000600018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja5042989>. Acesso em: 06 ago. 2023.

MARCINIAK, L.; BEDNARKIEWICZ, A.; STEFANSKI, M.; TOMALA, R.; HRENIAK, D.; STREK, W. Near infrared absorbing near infrared emitting highly-sensitive luminescent nanothermometer based on Nd³⁺ to Yb³⁺ energy transfer. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v. 17, n. 37, p. 24315–24321, 2015. DOI: 10.1039/C5CP03861H. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cp/c5cp03861h>. Acesso em: 24 set. 2023.

MARCINIAK, L.; PROROK, K.; BEDNARKIEWICZ, A. Size dependent sensitivity of Yb³⁺, Er³⁺ up-converting luminescent nano-thermometers. **Journal of Materials Chemistry C**, [S.l.], v. 5, n. 31, p. 7890–7897, 2017. DOI: 10.1039/C7TC02322G. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/tc/c7tc02322g>. Acesso em: 25 out. 2023.

MAZRAD, Z. A. I.; KANG, E. B.; IN, I.; PARK, S. Y. Preparation of carbon dot-based ratiometric fluorescent probes for cellular imaging from Curcuma longa. **Luminescence**, [S.l.], v. 33, n. 1, p. 40–46, 2018. DOI: 10.1002/bio.3370. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28719145/>. Acesso em: 11 nov. 2023.

MIQUEL, J.; LUNDGREN, P. R.; BENSCH, K. G.; ATLAN, H. Effects of temperature on the life span, vitality and fine structure of Drosophila melanogaster. **Mechanisms of Ageing and Development**, [S.l.], v. 5, n. C, p. 347–370, 1976. DOI: 10.1016/0047-6374(76)90034-8. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0047637476900348?via%3Dihub>. Acesso em: 29 dez. 2023.

MOORE, C. E. The Atomic Spectra of the Rare Earths: Their Presence in the Sun. **Applied Optics**, [S.l.], v. 2, n. 7, p. 665, 1963. DOI: 10.1364/AO.2.000665. Disponível em: <https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?uri=ao-2-7-665>. Acesso em: 01 abr. 2023.

NEIKOV, O. D.; YEFIMOV, N. A. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications, **Nanopowders**. 2. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2019. 271–311 p. DOI: 10.1016/C2014-0-03938-X. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03938-X>. Acesso em: 15 fev. 2023.

NYK, M.; KUMAR, R.; OHULCHANSKY, T. Y.; BERGEY, E. J.; PRASAD, P. N. High Contrast in

Vitro and in Vivo Photoluminescence Bioimaging Using Near Infrared to Near Infrared Up-Conversion in Tm^{3+} and Yb^{3+} Doped Fluoride Nanophosphors. **Nano Letters**, [S.l.], v. 8, n. 3834–3838, p. 11, 2008. DOI: 10.1021/nl802223f. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl802223f>. Acesso em: 05 abr. 2023.

OKAMOTO, H. Ca-F (calcium-fluorine). **Journal of Phase Equilibria**, [S.l.], v. 18, p. 401, 1997. DOI: 10.1007/s11669-997-0071-1. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11669-997-0071-1>. Acesso em: 23 mai. 2023.

OPELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962. DOI: 10.1063/1.1701366. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-abstract/37/3/511/206596/Intensities-of-Crystal-Spectra-of-Rare-Earth-Ions?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 24 jun. 2023.

OTERO-MARTÍNEZ, C.; GARCÍA-LOJO, D.; PASTORIZA-SANTOS, I.; PÉREZ-JUSTE, J.; POLAVARAPU, L. Dimensionality Control of Inorganic and Hybrid Perovskite Nanocrystals by Reaction Temperature: From No-Confinement to 3D and 1D Quantum Confinement. **Angewandte Chemie - International Edition**, [S.l.], v. 60, n. 51, p. 26677–26684, 2021. DOI: 10.1002/anie.202109308. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202109308>. Acesso em: 10 jul. 2023.

PANDEY, P.; KURCHANIA, R.; HAQUE, F. Z. Structural, diffused reflectance and photoluminescence study of cerium doped ZnO nanoparticles synthesized through simple sol-gel method. **Optik**, [S.l.], v. 126, n. 21, p. 3310–3315, 2015. DOI:10.1016/j.ijleo.2015.06.026. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0030402615004982?via%3Dihub>. Acesso em: 17 jan. 2024.

PEACOCK, R. D. **The intensities of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions**. [s.l.: s.n.], 83–84 p. DOI: 10.1007/BFb0116556. Disponível em: <https://link.springer.com/chapter/10.1007/BFb0116556>. Acesso em: 15 ago. 2023.

PEREIRA, A. F.; KUMAR, K. U.; SILVA, W. F.; SANTOS, W. Q.; JAQUE, D.; JACINTO, C. $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped NaNbO_3 nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [S.l.], v. 213, p. 65–71, 2015. DOI: 10.1016/j.snb.2015.01.136. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400515002336?via%3Dihub>. Acesso em: 05 mar. 2023.

PINAUD, F.; MICHALET, X.; BENTOLILA, L. A.; TSAY, J. M.; DOOSE, S.; LI, J. J.; IYER, G.; WEISS, S. Advances in fluorescence imaging with quantum dot bio-probes. **Biomaterials**, [S.l.], v. 27, n. 9, p. 1679–1687, 2006. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.11.018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014296120501046X?via%3Dihub>. Acesso em: 27 ago. 2023.

POMA, P. Y.; SALES, T. O.; KUMAR, K. U.; JACINTO, C. Role of heat treatment on the structural and luminescence properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Ho}$ and Er) co-doped LaF_3 nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v. 22, n. 42, p. 24535–24543, 2020. DOI: 10.1039/D0CP03316B. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/cp/d0cp03316b>. Acesso em: 14 out. 2023.

REIS, D. H. S. Potencialidades das nanopartículas contendo íons terras raras para aplicações como biomarcadores fotoluminescentes. 1. ed. p. 31. 2015. Editora da Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2015. Disponível em: https://ufsj.edu.br/portal-repositorio/File/coqui/TCC/Monografia-TCC-Daiane_H_S_Reis-20151.pdf. Acesso em: 01 dez. 2023.

RUDOLPH, P. Fundamentals of defects in crystals. **AIP Conference Proceedings**, [S.l.], v. 916, n. 1, p. 69–92, 2007. DOI: 10.1063/1.2751910. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article-abstract/916/1/69/656102/Fundamentals-of-Defects-in-Crystals?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 06 mar. 2023.

SAID MAHRAZ, Z. A.; SAHAR, M. R.; GHOSHAL, S. K. Band gap and polarizability of borotellurite glass: Influence of erbium ions. **Journal of Molecular Structure**, [S.l.], v. 1072, n. 1, p. 238–241, 2014. DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.05.017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022286014005018?via%3Dihub>. Acesso em: 13 nov. 2023.

SERKOVA, N. J. Nanoparticle-based magnetic resonance imaging on tumor-associated macrophages and inflammation. **Frontiers in Immunology**, [S.l.], v. 8, n. MAY, p. 1–7, 2017. DOI: 10.3389/fimmu.2017.00590. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/immunology/articles/10.3389/fimmu.2017.00590/full>. Acesso em: 24 abr. 2023.

SETUA, S.; MENON, D.; ASOK, A.; NAIR, S.; KOYAKUTTY, M. Folate receptor targeted, rare-earth oxide nanocrystals for bi-modal fluorescence and magnetic imaging of cancer cells. **Biomaterials**, [S.l.], v. 31, n. 4, p. 714–729, 2010. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.09.090. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142961209010588?via%3Dihub>. Acesso em: 23 abr. 2023.

SHAO, J.; WANG, Z.; WANG, R.; LIU, Z.; WANG, L.; GUO, J.; LI, X.; ZHANG, M.; ZHANG, C.; ZHENG, H. Investigation on the preparation and luminescence emission of LaF₃:Eu³⁺@LaF₃/SiO₂ core-shell nanostructure. **Journal of Solid State Chemistry**, [S.l.], v. 249, n. March, p. 199–203, 2017. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.03.006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459617300774?via%3Dihub>. Acesso em: 12 jun. 2023.

SHEVCHENKO, E. V.; TALAPIN, D. V.; SCHNABLEGGER, H.; KORNOWSKI, A.; FESTIN, Ö.; SVEDLINDH, P.; HAASE, M.; WELLER, H. Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals: The role of nucleation rate in size control of CoPt₃ nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 125, n. 30, p. 9090–9101, 2003. DOI: 10.1021/ja029937l. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja029937l>. Acesso em: 12 out. 2023.

SINGH, S. K.; KUMAR, K.; RAI, S. B. Er³⁺/Yb³⁺ codoped Gd₂O₃ nano-phosphor for optical thermometry. **Sensors and Actuators, A: Physical**, [S.l.], v. 149, n. 1, p. 16–20, 2009. DOI: 10.1016/j.sna.2008.09.019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924424708004822?via%3Dihub>. Acesso em: 30 jul. 2023.

SKRIPKA, A.; BENAYAS, A.; MARIN, R.; CANTON, P.; HEMMER, E.; VETRONE, F. Double rare-

earth nanothermometer in aqueous media: Opening the third optical transparency window to temperature sensing. **Nanoscale**, [S.l.], v. 9, n. 9, p. 3079–3085, 2017. DOI: 10.1039/C6NR08472A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/nr/c6nr08472a>. Acesso em: 16 set. 2023.

SMITH, A. M.; MANCINI, M. C.; NIE, S. Bioimaging: Second window for in vivo imaging. **Nature Nanotechnology**, [S.l.], v. 4, n. 11, p. 710–711, 2009. DOI: 10.1038/nnano.2009.326 Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nnano.2009.326>. Acesso em: 11 jun. 2023.

STARZYK, B.; JIMENEZ, G. L.; KOCHANOWICZ, M.; KUWIK, M.; ŻMOJDA, J.; MILUSKI, P.; BARANOWSKA, A.; DOROSZ, J.; PISARSKI, W.; PISARSKA, J.; DOROSZ, D. Investigation of Thermal Sensing in Fluoroindate Yb³⁺/Er³⁺ Co-Doped Optical Fiber. **Materials**, [S.l.], v. 16, n. 6, 2023. DOI: 10.3390/ma16062139. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/6/2139>. Acesso em: 04 nov. 2023.

STOUWDAM, J. W.; VAN VEGGEL, F. C. J. M. Near-infrared Emission of Redispersible Er³⁺, Nd³⁺, and Ho³⁺ Doped LaF₃ Nanoparticles. **Nano Letters**, [S.l.], v. 2, n. 7, p. 733–737, 2002. DOI: 10.1021/nl025562q. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl025562q>. Acesso em: 22 dez. 2023.

SUN, L. D.; WANG, Y. F.; YAN, C. H. Paradigms and challenges for bioapplication of rare earth upconversion luminescent nanoparticles: Small size and tunable emission/excitation spectra. **Accounts of Chemical Research**, [S.l.], v. 47, n. 4, p. 1001–1009, 2014. DOI: 10.1021/ar400218t. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar400218t>. Acesso em: 08 fev. 2023.

SURESH, K.; MURTHY, K. V. R.; ATCHYUTHA RAO, C.; POORNACHANDRA RAO, N. V. Rare Earth Doped Alkali Earth Sulfide Phosphors for White-Light LEDs. **ISRN Condensed Matter Physics**, [S.l.], v. 2011, p. 1–3, 2011. DOI: 10.5402/2011/392917. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2011/392917/>. Acesso em: 28 mar. 2023.

SUYVER, J. F.; GRIMM, J.; VAN VEEN, M. K.; BINER, D.; KRÄMER, K. W.; GÜDEL, H. U. Upconversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with Er³⁺, Tm³⁺ and/or Yb³⁺. **Journal of Luminescence**, [S.l.], v. 117, n. 1, p. 1–12, 2006. DOI: 10.1016/j.jlumin.2005.03.011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002223130500089X?via%3Dihub>. Acesso em: 15 mai. 2023.

TALIK, E.; ZAJDEL, P.; GUZIK, A.; SKRZYPEK, D.; LIPIŃSKA, L.; MICHALSKA, M. Electronic and crystal structure, EPR and magnetic investigations of YF₃:1%RE (RE = Pr, Ho, Er and Tm) and LaF₃:1%Pr nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 616, p. 556–568, 2014. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.07.074. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838814016648?via%3Dihub>. Acesso em: 02 jul. 2023.

TANABE, S.; OHYAGI, T.; SOGA, N.; HANADA, T. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er³⁺ ions in alkali-metal borate glasses. **Physical Review B**, [S.l.], v. 46, n. 6, p. 3305–3310, 1992. DOI: 10.1103/physrevb.46.3305. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.46.3305>. Acesso em: 11 nov. 2023.

SALES, TASSO DE OLIVEIRA. **Otimização das propriedades estruturais e ópticas de nanofluoretos (CaF₂, SrF₂, LaF₃, NaYF₄ e SrYF₅) e aplicações em nanotermometria óptica.** Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Alagoas, 2019. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/jspui/handle/riufal/5732>. Acesso em: 11 dez. 2023.

TORQUATO, FRANCISCO ALISSON DA SILVA. **Vidros dopados e co-dopados com Yb³⁺, Er³⁺ e Nd³⁺ para termometria óptica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho, 2021. Disponível em: <http://www.tede2.ufrpe.br:8080/tede2/handle/tede2/8585>. Acesso em: 06 dez. 2022.

TRIMPL, M. J.; WRIGHT, A. D.; SCHUTT, K.; BUIZZA, L. R. V.; WANG, Z.; JOHNSTON, M. B.; SNAITH, H. J.; MÜLLER-BUSCHBAUM, P.; HERZ, L. M. Charge-Carrier Trapping and Radiative Recombination in Metal Halide Perovskite Semiconductors. **Advanced Functional Materials**, [S.l.], v. 30, n. 42, p. 1–12, 2020. DOI: 10.1002/adfm.202004312. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.202004312>. Acesso em: 06 ago. 2023.

UDONO, H.; KIKUMA, I.; OKADA, Y. Effect of (Al, I) impurities and heat treatment on lattice parameter of single-crystal ZnSe. **Journal of Crystal Growth**, [S.l.], v. 214, p. 889–893, 2000. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00215-3. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022024800002153?via%3Dihub>. Acesso em: 21 jun. 2023.

UPENDRA KUMAR, U.; VIJAYA, N.; OLIVA, J.; JACINTO, C.; DE LA ROSA, E.; JAYASANKAR, C. K. Multicolor upconversion emission and color tunability in Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ Tri-Doped NaNbO₃ nanocrystals. **Materials Express**, [S.l.], v. 2, n. 4, p. 294–302, 2012. DOI: 10.1166/mex.2012.1088. Disponível em: <https://www.ingentaconnect.com/content/asp/me/2012/00000002/00000004/art00004;jsessionid=390bjdl1fatq.x-ic-live-02>. Acesso em: 19 ago. 2023.

VAN VLECK, J. H. On the anisotropy of cubic ferromagnetic crystals. **Physical Review**, [S.l.], v. 52, n. 11, p. 1178–1198, 1937. DOI: 10.1103/PhysRev.52.1178. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.52.1178>. Acesso em: 15 abr. 2023.

WALSH, B. M. Judd-ofelt theory: principles and practices. In: **Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing**. [s.l.: s.n.]p. 403–433, 2006. DOI: 10.1007/1-4020-4789-4_21. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/1-4020-4789-4_21. Acesso em: 06 out. 2023.

WANG, F.; FAN, X.; PI, D.; WANG, M. Synthesis and luminescence behavior of Eu³⁺-doped CaF₂ nanoparticles. **Solid State Communications**, [S.l.], v. 133, n. 12, p. 775–779, 2005. DOI: 10.1016/j.ssc.2005.01.014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S003810980500027X?via%3Dihub>. Acesso em: 24 nov. 2023.

WANG, J.; YANG, J.; HU, T.; CHEN, X.; LANG, J.; WU, X.; ZHANG, J.; ZHAO, H.; YANG, J.; CUI, Q. Structural phase transition and compressibility of CaF₂ nanocrystals under high pressure. **Crystals**, [S.l.], v. 8, n. 5, p. 1–9, 2018. DOI: 10.3390/cryst8050199. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4352/8/5/199>. Acesso em: 11 jan. 2024.

WANG, T.; LI, P.; LI, H. Color-tunable luminescence of organoclay-based hybrid materials showing potential applications in white LED and thermosensors. **ACS Applied Materials and**

Interfaces, [S.l.], v. 6, n. 15, p. 12915–12921, 2014. DOI: 10.1021/am5028555. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am5028555>. Acesso em: 29 fev. 2023.

WANG, X.; KONG, X.; YU, Y.; SUN, Y.; ZHANG, H. Effect of annealing on upconversion luminescence of ZnO:Er³⁺ nanocrystals and high thermal sensitivity. **Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v. 111, n. 41, p. 15119–15124, 2007. DOI: 10.1021/jp0686689. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0686689>. Acesso em: 11 nov. 2023.

WANG, X.; LIU, Q.; BU, Y.; LIU, C. S.; LIU, T.; YAN, X. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors. **RSC Advances**, [S.l.], v. 5, n. 105, p. 86219–86236, 2015. DOI: 10.1039/C5RA16986K. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra16986k>. Acesso em: 13 mar. 2023.

WU, J. L.; CAO, B. S.; RINO, L.; HE, Y. Y.; FENG, Z. Q.; DONG, B. Temperature and rhodamine B sensing based on fluorescence intensity ratio of Er³⁺ upconversion emissions. **RSC Advances**, [S.l.], v. 7, n. 76, p. 48494–48500, 2017. DOI: 10.1039/C7RA09977K. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ra/c7ra09977k>. Acesso em: 16 dez. 2023.

WU, Z.; CAO, S.; CHI ZHANG; PIAO, L. Effects of bulk and surface defects on the photocatalytic performance of size-controlled TiO₂ nanoparticles. **Nanotechnology**, [S.l.], v. 28, n. 1361–6528, p. 11–14, 2018. DOI: 10.1088/1361-6528/aa7374. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/aa7374>. Acesso em: 11 nov. 2023.

XIAO, M.; LUO, B.; LYU, M.; WANG, S.; WANG, L. Single-Crystalline Nanomesh Tantalum Nitride Photocatalyst with Improved Hydrogen-Evolving Performance. **Advanced Energy Materials**, [S.l.], v. 8, n. 1, p. 1–8, 2018. DOI: 10.1002/aenm.201701605. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201701605>. Acesso em: 10 dez. 2023.

XIMENDES, E. C.; SANTOS, W. Q.; ROCHA, U.; KAGOLA, U. K.; SANZ-RODRÍGUEZ, F.; FERNÁNDEZ, N.; GOUVEIA-NETO, A. D. S.; BRAVO, D.; DOMINGO, A. M.; DEL ROSAL, B.; BRITES, C. D. S.; CARLOS, L. D.; JAQUE, D.; JACINTO, C. Unveiling in Vivo Subcutaneous Thermal Dynamics by Infrared Luminescent Nanothermometers. **Nano Letters**, [S.l.], v. 16, n. 3, p. 1695–1703, 2016. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04611. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.5b04611>. Acesso em: 18 abr. 2023.

XING, J.; LIU, L.; SHANG, F.; CHEN, G. Preparation, structure and temperature dependence of spectral properties of Yb³⁺/Er³⁺ doped Sr₅(PO₄)₃F transparent glass ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 884, p. 161018, 2021. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838821024270?via%3Dihub>. Acesso em: 29 jul. 2023.

YANG, Z.; GUO, C. F.; CHEN, Y. Q.; LI, L.; LI, T.; JEONG, J. H. Hydrothermal synthesis and up-conversion luminescence of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped CaF₂. **Chinese Physics B**, [S.l.], v. 23, n. 6, 2014. DOI: 10.1088/1674-1056/23/6/064212. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1674-1056/23/6/064212>. Acesso em: 05 jun. 2023.

YI, G.; CHOW, G. Colloidal LaF₃ : Yb , Er , LaF₃ : Yb , Ho and LaF₃ : Yb , Tm nanocrystals with

multicolor upconversion fluorescence. **Journal of Materials Chemistry**. [S.l.], v. 41. p. 4460–4464, 2005. DOI: 10.1039/B508240D. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2005/jm/b508240d>. Acesso em: 23 jul. 2023.

ZHAO, J.; ZHU, M.; MU, L.; YANG, Z.; WANG, L.; GU, L.; HU, Y. S.; DAI, S.; LIU, H. A phase transfer assisted solvo-thermal strategy for the synthesis of REF3 and Ln³⁺-doped REF3 nano-/microcrystals. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 436, p. 171–178, 2014. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.08.067. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979714006249?via%3Dihub>. Acesso em: 15 set. 2023.

ZHU, X.; FENG, W.; CHANG, J.; TAN, Y. W.; LI, J.; CHEN, M.; SUN, Y.; LI, F. Temperature-feedback upconversion nanocomposite for accurate photothermal therapy at facile temperature. **Nature Communications**, [S.l.], v. 7, p. 1–10, 2016. DOI: 10.1038/ncomms10437. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/ncomms10437>. Acesso em: 03 nov. 2023.

ZHUOHONG, F.; LIN, L.; ZHEZHE, W.; ZHIQIANG, Z. NIR optical temperature sensing with efficiently relative sensitivity based on β-NaYF₄: Er³⁺ nanoparticles. **Journal of Luminescence**, [S.l.], v. 221, n. September 2019, p. 117005, 2020a. DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.117005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231319318265?via%3Dihub>. Acesso em: 21 dez. 2023.

ZHUOHONG, F.; LIN, L.; ZHEZHE, W.; ZHIQIANG, Z. Luminescência opticamente estimulada em condições de ressonância plasmônica. **Jornal da Luminescência em nanopartículas ÿ-NaYF₄ : Er³⁺**. [S.l.], v. 221, 2020b. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59135/tde-25062015-143014/en.php>. Acesso em: 11 dez 2023.