

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

ALESSANDRO BRUNO SILVA GARCIA

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS ÓPTICOS PARA TERMOMETRIA COM ALUMINATO DE
LANTÂNIO DOPADO COM TERRAS RARAS EM ESTRUTURA DO TIPO CAROÇO CASCA (*CORE
SHELL*)**

ARARAQUARA

2024

ALESSANDRO BRUNO SILVA GARCIA

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS ÓPTICOS PARA TERMOMETRIA COM ALUMINATO DE LANTÂNIO DOPADO COM TERRAS RARAS EM ESTRUTURA DO TIPO CAROÇO CASCA (*CORE SHELL*)

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires

Coorientador(a): Prof^a. Dr^a. Marian Rosaly Davolos

Araraquara

2024

G216d	Garcia, Alessandro Bruno Silva Desenvolvimento de sistemas ópticos para termometria com aluminato de lantânio dopado com terras raras em estrutura do tipo caroço casca (core shell) / Alessandro Bruno Silva Garcia. -- Araraquara, 2024 229 f. : il. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara Orientadora: Ana Maria Pires Coorientadora: Marian Rosaly Davolos 1. Érbio. 2. Luminescência. 3. Sílica. 4. Perovskita. 5. Itérbio. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

IMPACTO POTENCIAL DESSA PESQUISA

Sistemas do tipo *core@shell* baseados em nanopartículas de aluminato de lantânio dopadas com lantanídeos têm aplicabilidade em termometria de fotoluminescência na fabricação de sensores de temperatura de maior precisão e sensibilidade, contribuindo com avanços na medicina, indústria e pesquisa científica, ao monitorar com maior confiabilidade condições térmicas em diversas aplicações cotidianas.

POTENCIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

Core@shell systems based on lanthanum aluminate nanoparticles doped with lanthanides have applicability in photoluminescence thermometry in the manufacture of temperature sensors with greater precision and sensitivity, contributing to advances in medicine, industry and scientific research, by monitoring with greater reliability thermal conditions in various everyday applications.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

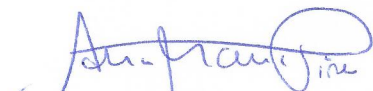
TÍTULO DA TESE: Desenvolvimento de Sistemas Ópticos para Termometria com Aluminato de Lantânio Dopado com Terras Raras em Estrutura do tipo caroço casca (core shell)

AUTOR: ALESSANDRO BRUNO SILVA GARCIA

ORIENTADORA: ANA MARIA PIRES

COORDINADORA: MARIAN ROSALY DAVOLOS

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Química, pela Comissão Examinadora:



Profa. Dra. ANA MARIA PIRES (Participação Presencial)

Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Presidente Prudente

Prof. Dr. FERNANDO APARECIDO SIGOLI (Participação Virtual)

Departamento de Química Inorgânica / Instituto de Química - UNICAMP - Campinas

Prof. Dr. JOSÉ MAURÍCIO ALMEIDA CAIUT (Participação Virtual)

Departamento de Química / Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP - Ribeirão Preto

Profa. Dra. ROGÉRIA ROCHA GONÇALVES (Participação Virtual)

Departamento de Química / Faculdade de Filosofia Ciências e Letras - USP - Ribeirão Preto

Profa. Dra. ANDREA SIMONE STUCCHI DE CAMARGO (Participação Virtual)

Federal Institute for Materials Research and Testing / Friedrich-Schiller-Universität Jena, Otto-Schott-Institute

Araraquara, 16 de abril de 2024

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Alessandro Bruno Silva Garcia

Nome em citações bibliográficas: GARCIA, A. B. S.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Instituto de Química - UNESP Araraquara. Rua Professor Francisco Degni. Jardim Quitandinha 14800060 - Araraquara, SP – Brasil Telefone: (18) 991287251

FORMAÇÃO ACADÊMICA TITULAÇÃO

2017 - 2019 - Mestrado em andamento em Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. Orientador: Ana Maria Pires. Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil. Grande área: Ciências Exatas e da Terra

2012 – 2016 - Graduação em Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2016 – 2016 BIOCATÁLISE: QUÍMICA A SERVIÇO DA SUSTENTABILIDADE. (Carga horária: 30h). Instituto de Química de São Carlos, IQSC, Brasil.

2013 – 2013 -Farmoquímica de produtos naturais. (Carga horária: 4h). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. 2013 - 2013

Astrofísica. (Carga horária: 4h). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos aceitos para publicação em periódicos

1. GARCIA, A. B. S. *et al.* Core@shell strategies to enhance green upconversion emission of LaAlO₃:Er^{III}, Yb^{III} nanoparticles. **Journal of Luminescence**, 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120653>

Artigos completos publicados em periódicos

1. GARCIA, A. B. S. *et al.* Effects of the Pechini's modified synthetic route on structural and photophysical properties of Eu³⁺ or Tb³⁺-doped LaAlO₃. **Materials Research Bulletin**, v. 143, p. 111462, nov. 2021.

Resumos publicados em anais de congressos.

1. SILVA, R. C; CANISARES, F. S. M.; GARCIA, A. B. S; PIRES, A. M; LIMA, S. A. M. Emission color tuning dependence by solvatochromic effect in Ir-Ln bimetallic complexes (Ln = Gd^{III} or Eu^{III}). In: In: 11th International Conference of *f*-Elements - 22 a 26 de agosto de 2023, Strasbourg. Book of Abstracts 11-ICFE, 2023. v. T4. p. 470-471.

2. GARCIA, A. B. S.; DAVOLOS, M. R.; LIMA, S. A. M; PIRES, A. M. *Core@shell* strategy to enhance green up conversion emission of $\text{LaAlO}_3:\text{Er}^{\text{III}}, \text{Yb}^{\text{III}}$ nanoparticles.. In: In: 20th International Conference on Luminescence (ICL'23) - 27 agosto a 1 setembro de 2023, 2023, Paris. Book of Abstracts -ICL 2023, 2023. v. 0.4.11. p. 470-471.
3. GARCIA, A. B. S.; DAVOLOS, M. R.; LIMA, S. A. M ; PIRES, A. M. . Gold particles embedded in upconverter nanoparticles via modified Pechini method. In: In: 46^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (46RASBQ), 2023, Águas de Lindóia. Anais da 46^a Reunião Anual da SBQ, 2023. v. 46°. p. MAT-653.
4. GARCIA, A. B. S.; DAVOLOS, M. R.; PIRES, A. M.; LIMA, S. A. M. $\text{LaAlO}_3:\text{Er}^{\text{III}}, \text{Yb}^{\text{III}}$ nanoparticles coated with undoped phase: a successful *upconversion* enhancement strategy. In: 11th International Conference of f-Elements, 2023, Strasbourg. In: 11th International Conference of f-Elements - 22 a 26 de agosto de 2023, 2023. v. T4. p. 334.
5. GARCIA, A. B. S.; LIMA, S. A. M.; PIRES, A. M. Aminofunctionalized *core@multishell* green/red emitter for light converting devices. In: XVIII Brazil MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú. anais XVIII Brazil MRS Meeting, 2019.

Participação em bancas

1. Avaliador de trabalhos de iniciação científica no XXXII CIC Unesp. 2020. Instituto de Química - UNESP Araraquara

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente à minha família, em especial à minha mãe, Maria José de Souza Silva, que desempenhou um papel fundamental em todas as etapas do meu crescimento, desde o início até o dia de hoje. Aos meus irmãos, Alex, Danilo e Bruno, que sempre me apoiaram em minhas decisões e contribuíram significativamente para o meu desenvolvimento pessoal.

À minha orientadora, cujo apoio foi além da graduação e alcançou a pós-graduação, expresso minha profunda gratidão. Seu papel em minha vida foi essencial, tanto no meu crescimento profissional quanto pessoal. Uma pessoa maravilhosa, sempre pronta para ajudar, mesmo nos momentos mais desafiadores. Acredito sinceramente que grande parte das minhas conquistas se deve à sua orientação e incentivo. Portanto, só tenho a agradecer-lá do fundo do coração. MUITO OBRIGADO.

Aos professores Sergio, Marian e Marco Aurélio, minha gratidão pela amizade, discussões e colaborações que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos da pós-graduação, em especial destaco o apoio inestimável de João Antônio Oliveira Santos, meu amigo desde a 5ª Série, e Rhayane Margutti Rocha, que tive o privilégio de conhecer durante o Doutorado. Mesmo nos momentos mais difíceis, encontramos forças para seguir em frente. Além deles, incluo nesse grupo de amigos que levarei para a vida toda o Luis Felipe (LF), um grande amigo sempre disposto a ajudar, independentemente da situação. E não posso esquecer de mencionar o Douglas Scarabello, um amigo incrível que fiz durante o doutorado, sempre presente em todos os momentos, exceto quando precisava de ajuda para uma mudança; fora isso, sua presença foi extremamente importante.

Aos colegas do grupo LML (Laboratório de Materiais Luminescentes) e LLuMeS (Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores), agradeço pela colaboração e convivência ao longo deste período.

Aos técnicos do IQ, Neide, Serginho, Rafa e Albertinho, expresso minha gratidão pela realização de todas as análises apresentadas nesta Tese.

Ao Grupo de Pesquisa MaterLumen, coordenado pela Professora Rogéria Rocha Gonçalves, agradeço pelas medidas de tempo de vida *upconversion* e termometria fotoluminescente.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida, processo nº 141761/2019-9

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001

“Vi veri veniversum vivus vici.”

V for vendetta

RESUMO

Esta tese apresenta uma investigação abrangente sobre a preparação e caracterização de nanopartículas com conversão ascendente de $\text{LaAlO}_3:\text{Ln}^{3+}$, Yb^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$, Tm^{3+} , Ho^{3+}), as quais foram recobertas com LaAlO_3 (LAO), La_2O_3 , GdAlO_3 (GAO) ou SiO_2 , sendo que para LAO e GAO realizou-se um estudo envolvendo múltiplas deposições. A partir de dados de difração de raios X, espectroscopia vibracional no infravermelho e microscopia eletrônica, confirmou-se a formação da fase LAO e a presença dos recobrimentos contendo LAO, La_2O_3 , GAO e SiO_2 . A dopagem com lantanídeos e as modificações superficiais demonstraram impacto significativo nas propriedades fotoluminescentes das nanopartículas. Por espectroscopia de luminescência, verificou-se emissões características dos íons dopantes, com variações de intensidade e comprimento de onda em resposta a diferentes condições de dopagem e recobrimento. Além disso, a presença de recobrimentos, como LAO, La_2O_3 , GAO e SiO_2 , influenciaram a emissão das nanopartículas, possibilitando o desenvolvimento de sistemas termométricos mais eficientes. A deposição de ouro também foi investigada, revelando seu efeito no deslocamento da cor de emissão e na intensidade da luminescência. Destaca-se a promissora aplicação das nanopartículas dopadas com lantanídeos na termometria de fotoluminescência, com valores de sensibilidade relativamente altos, superiores a $1\% \text{ K}^{-1}$, especialmente quando combinadas com sistemas *core/shell* otimizados. A utilização de excitação dupla mostrou-se particularmente eficaz, oferecendo resultados superiores em comparação com excitações isoladas. O sistema LAO:Er, Yb @ 3C GAO demonstrou ser o mais promissor entre os materiais sintetizados, apresentando uma sensibilidade relativa térmica de $2,39\% \text{ K}^{-1}$ a 980 nm e $1,51\% \text{ K}^{-1}$ a 808 nm. Assim, os materiais sintetizados contribuem para o avanço do campo da termometria de fotoluminescência, oferecendo o desenvolvimento de sensores de temperatura mais precisos e sensíveis em uma variedade de aplicações.

ABSTRACT

This thesis introduces a comprehensive investigation into the preparation and characterization of $\text{LaAlO}_3\text{:Ln}^{3+}$, Yb^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$, Tm^{3+} , Ho^{3+}) upconversion nanoparticles, which were coated with LaAlO_3 (LAO), La_2O_3 , GdAlO_3 (GAO) or SiO_2 , with for LAO and GAO a study was carried out involving multiple depositions. From X-ray diffraction data, infrared vibrational spectroscopy and electron microscopy, the formation of the LAO phase and the presence of coatings containing LAO, La_2O_3 , GAO and SiO_2 were confirmed. Lanthanide doping and surface modifications demonstrated significant impact on the photoluminescent properties of the nanoparticles. Using luminescence spectroscopy, characteristic emissions of doping ions were observed, with variations in intensity and wavelength in response to different doping and coating conditions. Furthermore, the presence of coatings, such as LAO, La_2O_3 , GAO and SiO_2 , influenced the emission of nanoparticles, enabling the development of more efficient thermometric systems. Gold deposition was also investigated, revealing its effect on emission color shift and luminescence intensity. The promising application of lanthanide-doped nanoparticles in photoluminescence thermometry stands out, with relatively high sensitivity values, greater than $1\% \text{ K}^{-1}$, especially when combined with optimized *core/shell* systems. The use of dual excitation proved to be particularly effective, offering superior results compared to isolated excitations. The LAO:Er, Yb @ 3C GAO system proved to be the most promising among the synthesized materials, presenting a relative thermal sensitivity of $2.39\% \text{ K}^{-1}$ at 980 nm and $1.51\% \text{ K}^{-1}$ at 808 nm. Thus, the synthesized materials contribute to the advancement of the field of photoluminescence thermometry, offering the development of more accurate and sensitive temperature sensors in a variety of applications.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Motivação	14
1.2. Termometria luminescente	19
1.3. Lantanídeos	21
1.4. Materiais luminescentes baseados em lantanídeos	25
1.5. Mecanismo <i>Upconversion</i>	27
1.6. Termometria em luminóforos dopados com lantanídeos	29
1.7. Matrizes para lantanídeos	35
1.8. Aluminato de lantânio	36
1.9. Método Pechini	39
1.10. <i>Core/shell</i>	41
1.11. Histórico de Pesquisa do Grupo	44
2. OBJETIVOS	46
3. MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1. Preparo das soluções de nitratos dos metais	48
3.2. Síntese via método Pechini	49
3.3. <i>Core/shell</i>	50
3.3.1. <i>Influência da lavagem no recobrimento</i>	52
3.3.2. <i>Influência da temperatura de calcinação</i>	52
3.3.3. <i>Recobrimento das partículas com SiO₂</i>	53
3.3.4. <i>Recobrimento com nanopartículas de ouro</i>	54
3.4. Caracterização	56
3.4.1. <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	56
3.4.2. <i>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	56
3.4.3. <i>Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-VIS-NIR) acoplado com módulo para medida de Reflectância Difusa (RD)</i>	57
3.4.4. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	57
3.4.5. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	57
3.4.6. <i>Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)</i>	58
3.4.7. <i>Termometria de Fotoluminescência (TF)</i>	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1. <i>Core: Caracterização</i>	60

4.1.1.	Difração de raios X.....	60
4.1.2.	Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do infravermelho (FTIR) 67	
4.1.3.	Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-VIS-NIR) acoplado com módulo para medida de Reflectância Difusa (RD) 68	
4.1.4.	Propriedades espectroscópicas do LAO:Er, Yb.....	73
4.1.5.	Propriedades espectroscópicas do LAO:Tm,Yb.....	79
4.1.6.	Propriedades espectroscópicas do LAO:Ho,Yb.....	83
4.1.7.	Propriedades espectroscópicas do LAO:Yb, Ho, Tm e Er.....	85
4.1.8.	Excitação a 808 nm, investigação inicial dos sistemas core.....	88
4.2.	Core/Shell	91
4.2.1.	Parâmetros de síntese: influência da lavagem no recobrimento	92
4.2.2.	Influência da temperatura de calcinação	97
4.2.3.	Estudo de sistemas utilizando recobrimento com LAO.....	99
4.2.4.	Estudo de sistemas contendo variando o número de camadas de LAO e GAO 105	
4.2.5.	Recobrimento com SiO ₂ e LAO:Eu	116
4.2.6.	Recobrimento com nanopartículas de ouro.....	140
4.3.	Termometria de fotoluminescência	153
4.3.1.	LAO:Er _{0,01}	153
4.3.2.	LAO:Er _{0,01} Yb _{0,01}	159
4.3.3.	LAO:Er _{0,01} ,Yb _{0,01} @ 3c GAO	161
4.3.4.	LAO:Er, Yb @ 3c LAO	164
4.3.5.	LAO:Er, Ho, Tm, Yb	170
4.3.6.	LAO:Er _{0,01} ,Yb _{0,01} @ LAO:Nd _{0,3} Yb _{0,03}	177
4.3.7.	LAO:Er, Yb @ 3% SiO ₂ @ LAO:Nd	180
4.3.8.	LAO:Er, Yb @ 3%SiO ₂ @ 3C LAO:Nd _{0,10}	182
4.3.9.	LAO:Er _{0,01} ,Yb _{0,01} @ 3% SiO ₂ @ 15% La ₂ O ₃ :Eu ³⁺ _{0,01}	185
4.3.10.	LAO:Tm, Yb @ Au 0,025 mL.....	188
5.	CONCLUSÕES	192
6.	REFERÊNCIAS	194
7.	APÊNDICE.....	203
	Apêndice A - Nanopartículas Magnéticas.....	204
	Apêndice B - Recobrimento com ZnO : LAO:Eu @ZnO 1 e 5%.....	209
	Apêndice B1 - Excitação única de uma emissão única	218
	Apêndice B2 - Excitação dupla de uma emissão única	221

<i>Apêndice C - Sistema LAO:Er, Yb @ 3 LAO – Termometria baseada no Tempo de vida.</i>	226
<i>Apêndice D - Estudo complementar recobrimento com LAO:Nd, Yb.....</i>	227

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação

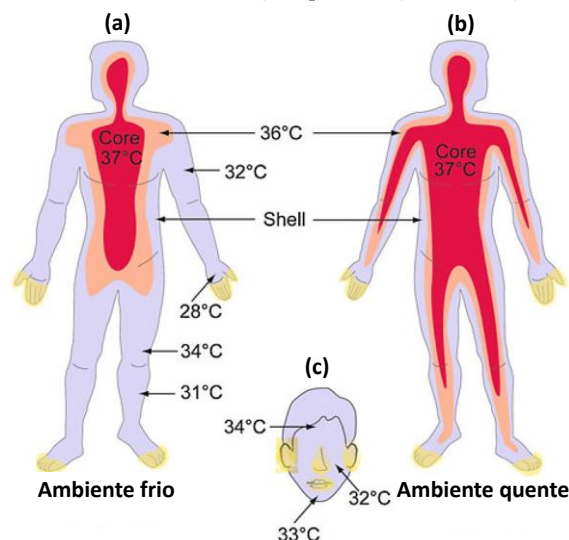
A temperatura é uma grandeza física fundamental para uma infinidade de contextos, utilizada para descrever diferentes sistemas, apresentando grande importância em numerosas aplicações, tendo relevância significativa em áreas como segurança alimentar e saúde. A estocagem de certos medicamentos e alimentos, por exemplo, requer baixas temperaturas, sendo em alguns casos necessárias temperaturas criogênicas. Temperatura, desta forma, é um parâmetro essencial em processos industriais, em pesquisas científicas, na agricultura, no clima e meio ambiente etc. Conceitualmente temos que a temperatura é descrita como o grau de agitação das moléculas, ou seja, é uma medida de energia cinética das partículas de um sistema, o que está diretamente relacionado ao conceito de entropia; sendo assim, temperatura deve ser correlacionada à variação da entropia com a energia interna de um sistema (CARVAJAL MARTÍ; PUJOL BAIGES, 2023).

A determinação da temperatura nas mais variadas situações, portanto, é de extrema importância, sendo que a precisão vai depender de sistema para sistema. Considerando os sensores aplicados atualmente, os de temperatura são responsáveis por cerca de 80% de todos os que já são comercializados, e isso justifica a busca por sistemas cada vez mais robustos para determinar tal parâmetro. Além disso, valores precisos a respeito da temperatura é um dos parâmetros termodinâmicos capazes de diagnosticar condições médicas, já que o aumento da temperatura configura um dos primeiros sintomas de uma variedade de inflamações e doenças (HYMCZAK et al., 2021; MARCINIAK et al., 2022).

Durante a Pandemia de Covid-19 uma das principais ferramentas para diagnosticar de forma rápida indivíduos sintomáticos (GORCZEWSKA et al., 2022) foi através da aferição da temperatura, possibilitando agilidade na identificação de potenciais pacientes contaminados e na tomada de ações para limitar o contágio, reduzindo de maneira significativa sua propagação. Embora a forma de medição utilizada em muitos casos tenha sido questionada, já que sabemos que a temperatura no corpo humano varia dependendo da região analisada, regiões como os tecidos viscerais profundos e o sistema nervoso central, denominado *core*, apresentam temperaturas significativamente maiores, conforme podemos ver na Figura 1. Nesta figura tem-se uma representação das

temperaturas associadas às diferentes regiões corporais, destacando-se a central ou núcleo, que é regulada com variações de cerca de $37 \pm 0,5$ °C. Embora o corpo humano exiba variações na temperatura, entre núcleo e as extremidades, o que delimita as proporções dessas regiões é a temperatura do ambiente circundante. Em ambientes frios, a região regulada a 37°C (núcleo) tende a contrair-se, enquanto a área periférica (extremidade) se expande, Figura 1 a). Por outro lado, em ambientes quentes, o volume do corpo mantido a 37°C (núcleo) aumenta, Figura 1 b). As áreas destacadas em amarelo nas Figuras 1 a), b) e c) representam as regiões "acrópodes", que desempenham um papel crucial no controle da temperatura corporal (WHITE et al., 2011).

Figura 1. Ilustração diagramática da temperatura no corpo humano e dependência com a temperatura do ambiente, sob ambiente frio a) e quente b). Rosto c).



Fonte: Reproduzido da referência (WHITE et al., 2011)

O mecanismo responsável por manter a temperatura do núcleo corporal em torno de 37°C é denominado termorregulação, que por sua vez, é um elemento da homeostase, cujo gerenciamento central é baseado no sinal térmico aferenteⁱ proveniente de termorreceptores centrais e periféricos, que são integrados pelo sistema nervoso central, especialmente o hipotálamo (HYMCZAK et al., 2021). A temperatura do *core* é estabilizada através da relação entre o calor gerado pelo corpo e o calor perdido para o ambiente. Pelo fato de os humanos serem animais de sangue quente, seus corpos podem ajustar as taxas metabólicas de modo a igualar a perda e a produção de calor a partir da transformação química dos alimentos através de reações oxidativas metabólicas celulares.

ⁱ FISILOGIA (nervo) que conduz um impulso a um centro nervoso

Com relação à perda de calor, a pele é responsável por cerca de 90%, sendo essa taxa de perda medida a partir da transferência de calor dos tecidos internos para a pele, e da pele para o ambiente através de quatro mecanismos: radiação, evaporação, convecção e condução. A radiação é a energia eletromagnética irradiada por um corpo na forma de ondas eletromagnéticas, sendo responsável pela perda de aproximadamente 65% do calor, um processo que normalmente ocorre em temperaturas inferiores a 20°C. Já a evaporação é um processo endotérmico que converte líquidos em gás sendo a segunda fonte de perda de calor, 20%, e o principal mecanismo de perdas energéticas para altas temperaturas, superiores a 20°C. A convecção, por sua vez, está associada ao movimento de líquidos ou gases de um lugar para outro. Por fim, a condução é a perda de calor associada a energia cinética molecular e ocorre quando o calor é transferido entre dois objetos que estão em contato (KOOP; TADI, 2024; TANSEY; JOHNSON, 2015; WANG et al., 2016). Temos dessa forma a compreensão que diversos processos e reações que ocorrem no organismo humano são dependentes da temperatura.

Com relação à relevância de tal parâmetro na indústria alimentícia, os processos de resfriamento de alimentos, mencionados anteriormente, são de extrema importância. Embora existam diferentes formas de conservar um determinado alimento, tais como secar, salgar e enlatar, algumas de suas características como gosto, textura, cheiro e aparência, podem ser prejudicadas por esses processos, enquanto o resfriamento permite manter tais características. No processo de resfriamento de alimentos a temperatura é um fator crucial, já que nestas condições o crescimento de bactérias patogênicas pode ser reduzido, e até mesmo inibido (JAMES; JAMES, 2014). Na Tabela 1 temos o tempo de geração, tempo necessário para que uma população de bactérias seja dobrada, de bactérias de origem alimentar em carne crua. Bactérias como a *E. Coli* tem seu crescimento inibido a 2°C; entretanto, existem bactérias que sua população é aumentada com a redução da temperatura, como o caso da *Salmonella spp*, sendo necessários procedimentos de pasteurização para inibi-la. Uma alternativa, aplicável em alguns casos, envolve a saturação da atmosfera com CO₂ (JAMES; JAMES, 2014).

Tabela 1. Tempos de geração de bactérias de origem alimentar em carne crua

Bactéria	Temperatura / °C	Tempo / h	
		Atraso	Geração
<i>Salmonela spp.</i>	12,5		6,79
<i>Clostridium perfringens</i>	12		11,5
<i>E. coli</i> , O157:H7 pH 5,7	12	16,2	6,0
<i>E. coli</i> , O157:H7 pH 6,3	12	2,78	3,9
<i>Salmonela spp.</i>	10		13,87
<i>Salmonella Typhimurium</i>	10	45	9,65
<i>Yernisia enterocolitica</i>	10	40	12,73
<i>E. coli</i> SF	8,2		6,9
<i>B. cereus</i>	5		8,3
<i>Y. enterocolitica</i>	5		16,53
<i>Listeria monocytogenes</i>	4		22,8
<i>E. coli</i> O157:H7	2		Sem crescimento

Fonte: Reproduzido da referência (KOOP; TADI, 2024)

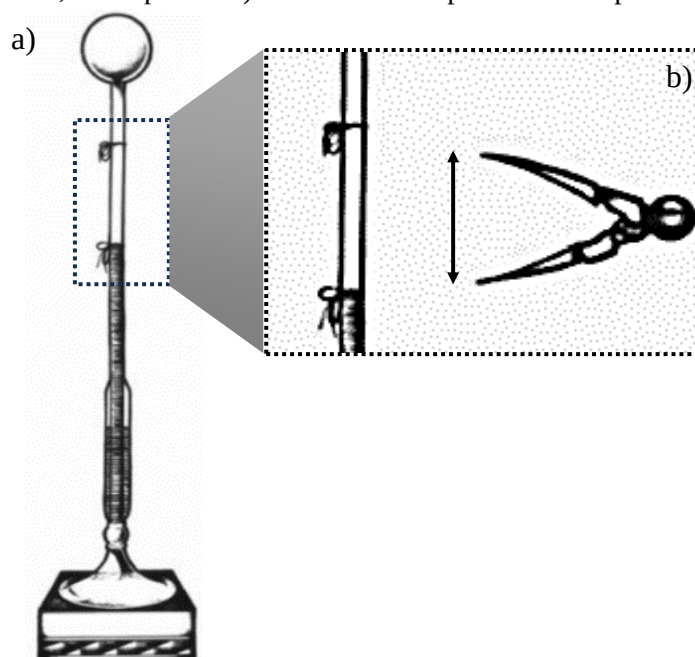
Esses são alguns dos exemplos que demonstram a grande importância do controle e determinação da temperatura com precisão. Historicamente a utilização do conceito de “temperatura” é descrita desde a antiguidade por volta 400 A.C por Hipócrates, descrevendo um corpo saudável como composto por quatro elementos – quente, frio, seco e molhado – onde entendeu-se que deveria haver um balanço entre eles. O termo temperatura só surgiu durante o Renascimento, tendo seu nome originado do latim que descrevia a mistura ou equilíbrio de qualquer par de propriedades contrastantes, o que incluía quente e frio (WHITE, 2020). Por volta de 170 D.C, o médico grego Galeno de Pérgamo refinou a prática medicinal e propôs que um corpo saudável deveria apresentar a mesma temperatura que uma mistura de gelo com água fervente, e isso configurou o zero na primeira escala de temperatura. Essa escala media o equilíbrio entre o quente e frio como propriedades distintas, sem quantificação ou magnitude (WHITE, 2020).

No início do século XVII surgiram os primeiros instrumentos para medição da temperatura, sendo inspirados pelos experimentos dos gregos Philo de Byzantium e Hero de Alexandria. Por volta de 1600, Santorio inventa o Termoscópio, que consistia em um bulbo de vidro e um capilar imerso em água, Figura 2, e à medida que o ar dentro do bulbo se expande ou contraí, a água desce ou sobe no capilar, sendo nesse caso um indicativo de mudança na temperatura. Na sequência, os fabricantes de Termoscópios da época incluíram marcações no capilar como indicativos permanentes das variações nessa

escala; tais escalas inicialmente foram denominadas *gradus* do latim, e mais tarde vieram a se tornar grau com origem do francês (WHITE, 2020).

Os Termocópios foram então selados, onde o ar foi substituído por água com a finalidade de eliminar quaisquer influências da pressão atmosférica, na sequência o álcool etílico substituiu a água decorrente de sua maior sensibilidade a variações de temperatura e faixas de temperatura abaixo de 0°C , conseqüentemente em virtude da reprodutibilidade o álcool etílico foi substituído por mercúrio, as escalas foram padronizadas a partir de referências como temperaturas de fusão e ebulição da água. Até a produção dos termômetros de Fahrenheit não havia uma base quantitativa para as indicações, foi então que Joseph Black cientista do século XVIII utilizou tais termômetros para descrever medidas consistentes.

Figura 2. Um termômetro de ar primitivo ou termoscópio a). As temperaturas medidas eram marcadas usando corda, e compassos b) eram utilizados para medir os passos de mudança.



Fonte: Reproduzido da referência (WANG et al., 2016)

Diversos estudos foram realizados com o passar dos anos até chegarmos aos termômetros que conhecemos hoje, existindo diversos tipos para diversas aplicações. Através desses estudos novos métodos e técnicas foram surgindo e se aprimorando para determinação da temperatura com maiores precisões e em diferentes ambientes. A busca constante na melhoria de sistemas e métodos para estimar a temperatura se deve aos sensores de temperatura serem responsáveis por cerca de 80% de todos os sensores no mercado, como já foi destacado anteriormente. O grande número de sensores é fruto das

especificidades inerentes às diferentes aplicações. No entanto, cada sistema apresenta desvantagens e vantagens, e isso está diretamente associado à sua utilização, considerando que em algumas aplicações sensores sem escalas decimais podem ser aplicados, enquanto em outras uma grande precisão da temperatura medida é requerida (BRITES; MILLÁN; CARLOS, 2016a).

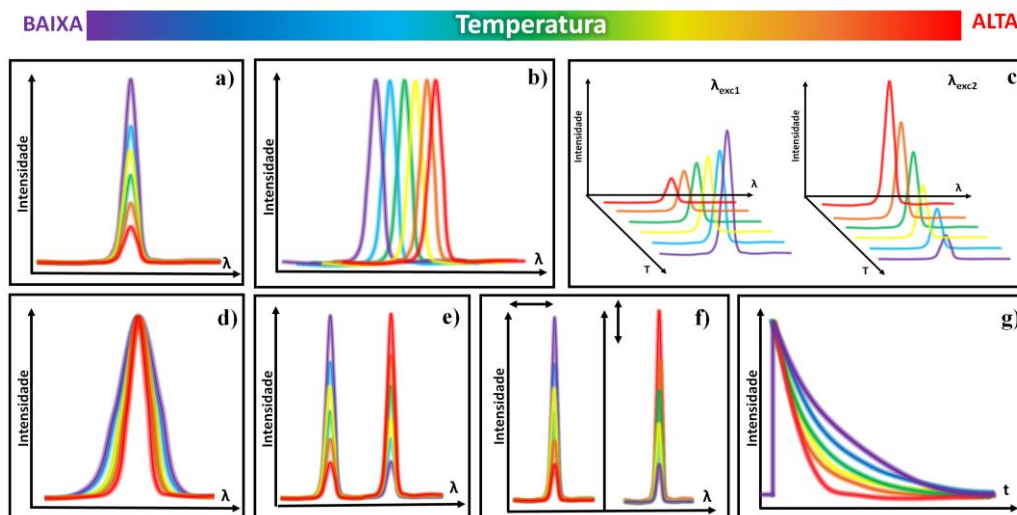
Alguns dos principais tipos de termômetros atualmente em uso serão mencionados aqui, destacando-se suas características e distinções: os termômetros que operam por meio da expansão de sólidos, líquidos e gases, bem como os termoeletricos, os quais envolvem o contato direto entre o meio a ser medido e o sensor, são categorizados como termômetros invasivos. Por outro lado, os termômetros não invasivos foram desenvolvidos para superar algumas das limitações associadas aos ditos invasivos. Entre os termômetros não invasivos, os mais comuns medem a temperatura à distância, sendo os termômetros de câmera infravermelha principais nessa categoria. No entanto, uma desvantagem desse método é a necessidade de conhecer a emissividade do objeto testado, um parâmetro complexo de ser estimado, o que reduz a confiabilidade da medida. Além disso, a maioria das câmeras infravermelhas permite apenas a estimativa da temperatura da superfície testada, uma vez que a maioria dos objetos não é transparente na faixa espectral de 7 a 14 μm .

1.2. Termometria luminescente

Uma abordagem alternativa para a medição remota de temperatura é a termometria luminescente, que se baseia em mudanças espectrais provocadas por quaisquer mudanças na temperatura. Esta metodologia pode ser aplicada usando espectros de emissão de partículas de um luminóforo específico em contato direto com o objeto analisado. Para estimar a temperatura utilizando esse método é necessário o contato direto entre as partículas e a superfície testada; nesse sentido, para sua utilização na estimativa da temperatura nas células biológicas se faz necessário sua internalização em tal meio. Com base nas características espectroscópicas, inicialmente os parâmetros termométricos específicos (Δ) são calibrados com variações da temperatura, e a curva gerada pode ser utilizada para estimar a temperatura. Os parâmetros termométricos específicos (Δ), podem ser extraídos dos espectros de emissão sendo: intensidade de emissão, deslocamento de banda, largura à meia altura da emissão, polarização, intensidade de emissão ratiométrica, cinética de emissão e excitação dupla de banda única, além de medidas de

tempo de vida, sendo todos esses parâmetros dependentes da temperatura, Figura 3 (MARCINIAK et al., 2022).

Figura 3. Diferentes formas de se determinar a temperatura em termometria luminescente, a) intensidade luminescente, b) deslocamento da banda de emissão, c) excitação dupla de banda única, d) largura da banda, e) bandas ratiométricas f) polarização e g) tempo de vida do estado excitado.



Fonte: Adaptado da referência (MARCINIAK et al., 2022)

Devido às várias possibilidades de determinação da temperatura a partir da termometria de fotoluminescência, a Tabela 2 apresenta diferentes modos de leitura com diferentes características. Nesse sentido, temos que diversas partículas com propriedades luminescentes podem ser utilizadas em termometria de fotoluminescência, tanto partículas orgânicas, quanto inorgânicas, destacando nesse caso os nano diamantes, pontos de carbono ou chamados, *carbon dots*, nanopartículas poliméricas, semicondutores de pontos quânticos, ou *quantum dots*, lantanídeos e metais de transição.

Tabela 2. Comparação entre diferentes modos de leituras da temperatura a partir da luminescência

Leitura	Método de detecção	Autorreferência	Complexidade instrumental	Sensibilidade a perturbações	Tempo da medida	Precisão
Intensidade de emissão	Estado estacionário	Não	Baixa	Alto	Curto	Moderada
Posição da banda	Estado estacionário	Não	Baixa	-	Curto	Muito alta
Largura da banda	Estado estacionário	Não	Baixa	-	Curto	Alta
Razão de bandas (LIR)	Estado estacionário	Sim	Baixa	Baixo	Curto	Moderada
Banda de emissão única excitada duplamente	Estado estacionário	Sim	Baixa	Moderado	Moderado	Moderada
Tempo de vida de emissão	Resolvida no tempo	Sim	Moderado	Baixo	Moderado	Muito Alta
Tempo de subida da emissão ⁱⁱ	Resolvida no tempo	Sim	Moderado	Baixo	Alto	Muito Alta
Ângulo de fase	Domínio de frequência	Sim	Moderado	Baixo	Moderado	Muito Alta
Emissão resolvida no tempo	Resolvida no tempo	Não	Alto	Moderado	Moderado	Moderada
Polarização	Estado estacionário	Sim	Alto	Baixo	Curto	Alta
Tempo de vida de polarização	Resolvida no tempo	Sim	Alto	Baixo	Moderado	Alta

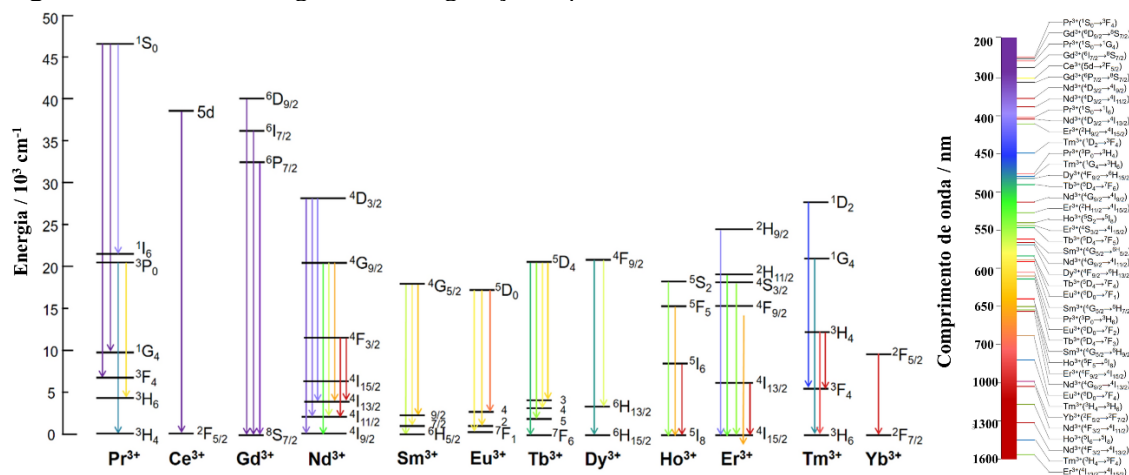
Fonte: Reproduzido da referência (DRAMICANIN, 2020a)

1.3. Lantanídeos

Um grupo de elementos químicos com aplicação em dispositivos sensores de temperatura baseados em termometria de fotoluminescência são os lantanídeos, série que compreende entre os elementos lantânio ao lutécio, e que ao incluir o escândio e o ítrio são denominados elementos terras raras. Embora não sejam todos que apresentem propriedades luminescentes, na sua maioria observamos o fenômeno. De forma resumida, na Figura 4 temos os níveis de energia referentes às transições intraconfiguracionais desses íons, no estado de oxidação trivalente, com a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{n-1}$. (LEI et al., 2022)

ⁱⁱ Expressão do inglês: *Emission rise time*

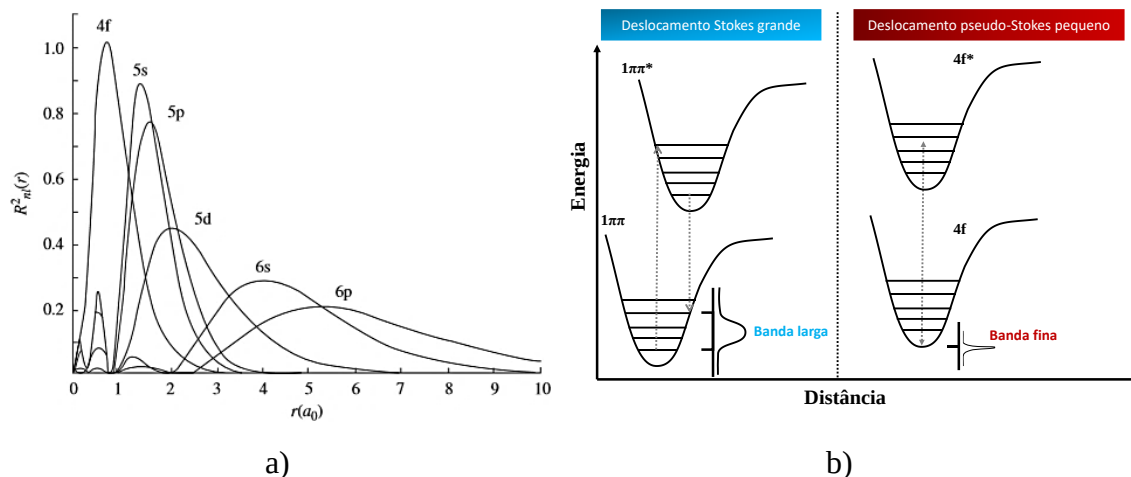
Figura 4. Níveis de energia das configurações $4f^n$ de íons Terras Raras trivalentes.



Fonte: Adaptado da Referência (LEI et al., 2022).

Esses íons são característicos por apresentarem bandas finas de emissão que compreendem do ultravioleta ao infravermelho. Este perfil espectral específico observado para os íons lantanídeos como centro metálico em complexos ou como dopante em matrizes inorgânicas deve-se ao fato de que a promoção de um elétron em um orbital $4f$ não causa e nem sofre perturbação significativa com relação à estrutura eletrônica do sistema, pois os mesmos não participam diretamente da ligação (a covalência da ligação **Ln-ligante** é de no máximo 5-7 %), já que os orbitais $4f$ estão protegidos pelos orbitais preenchidos mais externos $5s$ e $5p$, como pode ser verificado a partir da distribuição radial das funções dos elétrons, Figura 5 a). Desta forma, a distância internuclear é praticamente a mesma entre os estados excitados e fundamental, gerando bandas estreitas e um deslocamento pseudo-Stokes muito pequeno. Algo diferente do observado para moléculas orgânicas, onde o acoplamento é forte, gerando um estado excitado deslocado em relação ao estado fundamental inicial, resultando em um grande deslocamento Stokes e bandas largas de emissão, conforme apresentado na Figura 5 b) (BÜNZLI; ELISEEVA, 2010). A força do campo cristalino no caso dos metais de transição d^n está na faixa de 10.000 cm^{-1} , e para o caso dos lantanídeos é cerca de 100 cm^{-1} (ĐAČANIN FAR; DRAMIĆANIN, 2023a; REISFELD et al., 2003).

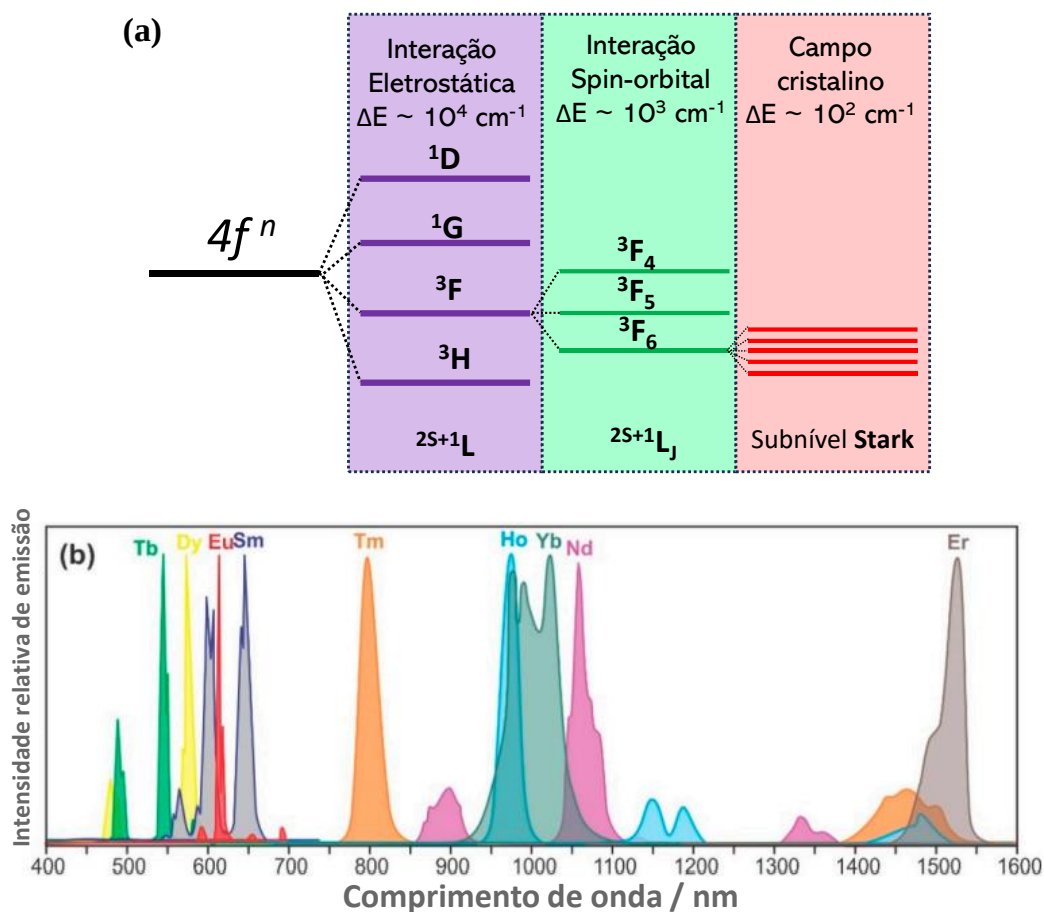
Figura 5. Distribuição radial das funções dos elétrons $4f$, $5s$, $5p$, $5d$, $6s$, $6p$ para o cério a), diagrama de coordenada configuracional para emissão de um (esquerda) cromóforo orgânico e (direita) íon lantanídeo b).



Fonte: Adaptado da Referência (BÜNZLI; ELISEEVA, 2010)

Na Figura 4 fica evidente a diversidade dos níveis de energia nos lantanídeos dentro de uma rede cristalina. Já na Figura 6 a), temos um esquema da divisão de níveis em subníveis, sob ação de cada tipo de interação. Os níveis são designados de acordo com o termo espectroscópico $^{2S+1}L_J$, onde L é o momento angular orbital, indicado como S, P, D, F, G, H para $L = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, respectivamente; S é o momento angular de spin; J é o momento angular total; $J = L - S$ quando $n < 7$ e $J = L + S$ quando $n > 7$, sendo que J é mais influenciado por interação spin-orbital do que em virtude do campo cristalino. O número de subníveis Stark originados do campo cristalino é $2J + 1$ quando J é um número inteiro e $J + 1/2$ quando J é uma fração. Numerosos níveis de energia de íons lantanídeos proporcionam uma variedade de emissões luminescentes conforme observado na Figura 6 b). (ĐAČANIN FAR; DRAMIĆANIN, 2023a)

Figura 6. Divisão dos níveis de energia dos íons lantanídeos a) e espectros de emissão dos diferentes íons lantanídeos no intervalo entre 400 e 1600 nm b).



Fonte: Adaptado da Referência (ĐAČANIN FAR; DRAMIĆANIN, 2023b)

Podemos descrever as propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos como sendo uma espécie de impressão digital de cada íon; conforme mencionado, as transições não apresentam variações significativas em virtude da presença do campo cristalino. Íons trivalentes como Sm^{3+} ($4f^5$), Eu^{3+} ($4f^6$), Tb^{3+} ($4f^8$), Dy^{3+} ($4f^9$) e Ho^{3+} ($4f^{10}$) por sua vez apresentam emissão na região do visível. Enquanto os íons Nd^{3+} ($4f^3$), Er^{3+} ($4f^{11}$) e Tm^{3+} ($4f^{12}$) exibem emissão menos energética no infravermelho próximo. A emissão do Gd^{3+} por sua vez é mais energética ocorrendo na região do ultravioleta, devido à ausência de estados intermediários com menores energias; em razão disso tais íons podem atuar como centros emissores em termometria de fotoluminescência em uma grande faixa espectral desde o ultravioleta ao infravermelho (ĐAČANIN FAR; DRAMIĆANIN, 2023a).

Os diferentes mecanismos apresentam dependência com a temperatura independentemente da fonte de excitação utilizada. Quando a temperatura de um determinado sistema é aumentada observamos como resposta o alargamento nos picos de emissão, estando esse fator diretamente relacionado às vibrações da rede cristalina a qual

o íon está inserido, sendo que a intensidade de forma geral diminui, exceto para estados termicamente acoplados, onde verifica-se em alguns casos aumento da intensidade da transição mais energética. Outro fator variável em decorrência de mudanças na temperatura são os tempos de vida das transições radiativas que tendem a diminuir ocasionado por relaxações fônicas cada vez mais prováveis com o aumento da temperatura (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, 2019a; DRAMIĆANIN, 2018; NEXHA et al., 2021). Na medição da temperatura, a presença desses íons viabiliza a determinação de uma faixa de temperatura considerável, abrangendo desde temperaturas criogênicas (~ 4 K) até valores superiores a 1400 K. Essa característica confere uma significativa aplicabilidade a esses íons, especialmente em ambientes mais extremos (severos).

Conforme já mencionado os Ln^{3+} exibem uma ampla variedade de comprimentos de onda tanto de excitação quanto de emissão (UV ao NIR) (QUINTANILLA; LIZ-MARZÁN, 2018). Entretanto, há desvantagens associadas a tais íons devido às baixas absorções, relaxação cruzada e os baixos rendimentos quânticos das transições $f-f$ quando comparado a outras sondas luminescentes, podendo ser compensadas através de uma maior potência da fonte de excitação ou tempo de detecção prolongado (QUINTANILLA; LIZ-MARZÁN, 2018), entre outras formas.

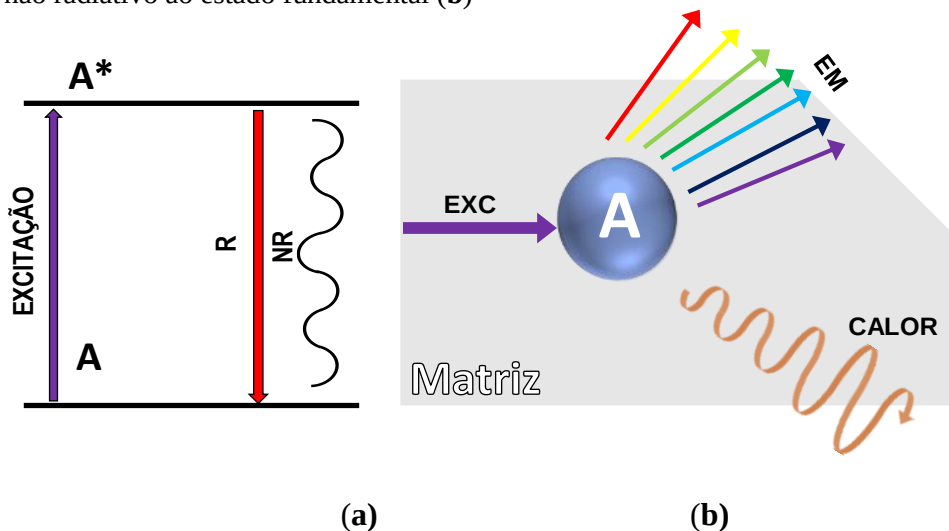
1.4. Materiais luminescentes baseados em lantanídeos

Materiais luminescentes podem ser obtidos pela incorporação dos íons citados em uma determinada rede cristalina, e esses íons podem então absorver energia de diversas formas (de origem não térmica) com posterior emissão de parte da mesma, de forma radiativa (emissão de fótons), Figura 7 b). De modo geral os processos de absorção e de emissão da radiação descritos anteriormente sugerem que qualquer composto pode manifestar o fenômeno da luminescência. Entretanto, a razão para que isso realmente não ocorra é a existência de processos competidores, os quais envolvem a perda da energia absorvida via decaimento não radiativo (processos do tipo vibrônicos).

Nos mecanismos de luminescência em sólidos inorgânicos, representado esquematicamente na Figura 7 a), inicialmente a radiação de excitação é absorvida por um íon ativador ou centro luminescente (**A**) presente em uma matriz ou rede hospedeira, elevando-se a um estado excitado de maior energia (**A***). O estado excitado retorna ao estado fundamental com emissão radiativa, podendo também ocorrer perdas não

radiativas em virtude da matriz e até mesmo pelo próprio ativador. Para produzir materiais luminescentes com maior eficiência é necessário, portanto, reduzir os processos não radiativos (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Figura 7. A luminescência de um íon **A** em uma matriz hospedeira, onde **EXC**: excitação; **EM** emissão; **CALOR**: retorno não radiativo ao estado fundamental (a), Esquema do nível de energia do íon luminescente **A**, o asterisco (*) indica o estado excitado, **R** o retorno radiativo e **NR** o retorno não radiativo ao estado fundamental (b)



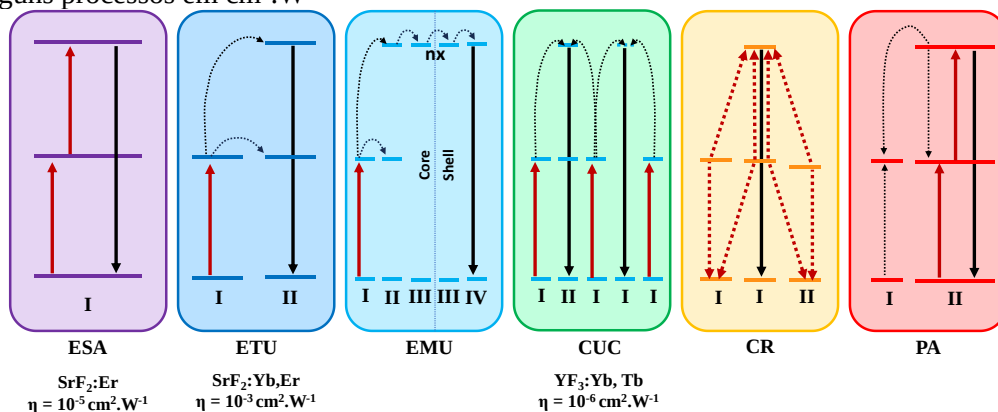
Fonte: Adaptado das Referências (BLASSE; GRABMAIER, 1994)

De modo geral os mecanismos de fotoluminescência envolvem excitação com posterior emissão e podem ser classificados de acordo com a energia de excitação, energia de emissão e número de fótons envolvidos no processo, sendo eles: processo do tipo Stokes, o qual na língua inglesa é denominado *downshifting*, conversão ascendente ou *upconversion* e conversão descendente ou *downconversion* (AUZEL, 2020). Os mecanismos do tipo *downshifting* envolvem absorção de altas energias com emissão de energias menores; já em processos *downconversion* há a absorção de um fóton de alta energia com emissão de dois ou mais fótons de energias menores; enquanto o processo de *upconversion* envolve a absorção de dois ou mais fótons de baixa energia com posterior emissão de um fóton mais energético, sendo que cada mecanismo depende, além do ativador, da fonte de excitação. Devido à predominância nesta tese no estudo de sistemas cujo fenômeno de conversão ascendente é o dominante, será feita uma abordagem mais aprofundada neste tipo de mecanismo, a seguir.

1.5. Mecanismo *Upconversion*

Em geral, os processos de conversão ascendente ou *upconversion* em lantanídeos podem ser categorizados em seis classes: absorção pelo estado excitado (do inglês, *excited-state absorption* - **ESA**), transferência de energia por conversão ascendente (do inglês, *energy transfer upconversion* - **ETU**), conversão ascendente cooperativa (do inglês, *cooperative upconversion* – **CUC**), relaxação cruzada (do inglês, *cross-relaxation* – **CR**), avalanche de fótons (do inglês, *photon avalanche* - **PA**) e conversão ascendente mediante migração de energia (do inglês, *energy migration-mediated upconversion* - **EMU**), Figura 8 (AUZEL, 2020; ZHENG et al., 2019).

Figura 8. Principais mecanismos de *upconversion* em nanocristais dopados com lantanídeos. **ESA**, **ETU**, **EMU**, **CUC**, **CR** e **PA** representam absorção pelo estado excitado, transferência de energia de conversão ascendente, conversão ascendente mediada por migração de energia, conversão ascendente cooperativa (incluindo luminescência cooperativa e sensibilização cooperativa), relaxação cruzada e avalanche de fótons, respectivamente, com a eficiência quântica de alguns processos em $\text{cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$



Fonte: Adaptado das Referências (AUZEL, 2020; SAFDAR et al., 2020; ZHENG et al., 2019)

O mecanismo **ESA** envolve a absorção sucessiva de fótons por um único ativador (I), onde inicialmente o primeiro estado excitado é populado; na sequência, um segundo fóton leva à população de um estado excitado mais energético. Para a população dos estados mais energéticos é necessário que entre os níveis haja diferenças de energia compatíveis com a fonte de excitação. Este tipo de absorção sequencial pode ser observado em apenas um pequeno conjunto de íons Ln^{3+} , como Ho^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} (CHEN et al., 2017; WANG et al., 2018).

O mecanismo **ETU** diz respeito à transferência de energia de uma espécie ao ativador; os íons responsáveis pela absorção e transferência de energia aos ativadores, são denominados sensibilizadores, os quais podem absorver no mesmo comprimento de onda assistido por fônons. Os íons utilizados na sensibilização dos ativadores dependem do

comprimento de onda de excitação; dentre os mais utilizados na transferência de energia aos ativadores tem-se o Yb^{3+} e o Nd^{3+} , sendo que o primeiro absorve radiação de comprimento de onda de aproximadamente 980 nm, enquanto o segundo promove a absorção de comprimentos de onda mais energéticos, cerca de 808 nm.

O mecanismo **CUC** envolve três ou quatro íons, onde a população de níveis emissores geralmente surge a partir da transferência cooperativa de energia entre os íons vizinhos ao ativador. **CUC** geralmente abrange luminescência cooperativa e sensibilização cooperativa. No caso da luminescência cooperativa, o doador de energia (I) e o receptor de energia (I) são do mesmo tipo de íons de lantanídeos, por exemplo, o par de íons Yb^{3+} - Yb^{3+} . No caso da sensibilização cooperativa, esses dois íons são diferentes (I e II), por exemplo, pares de íons Yb^{3+} - Eu^{3+} , Yb^{3+} - Tb^{3+} e Yb^{3+} - Pr^{3+} (DWIVEDI; THAKUR; RAI, 2007; LIANG et al., 2009). Devido ao surgimento de níveis virtuais durante as transições eletrônicas não são esperados altos valores de eficiência para esse mecanismo.

O mecanismo **CR** é um processo de transferência de energia que ocorre entre eles (par I e I) ou diferentes (par I e II) tipos de ativadores, caso exista compatibilidade entre as energias de determinados níveis eletrônicos entre esses íons. Embora o **CR** seja o principal fator pela supressão da luminescência por concentração, pode ser direcionado e modulado por determinada transição e favorecer certos tipos de emissão. Um exemplo desse mecanismo associado ao direcionamento da emissão é obtido ao incorporar Ce^{3+} , na presença dos codopantes Yb^{3+} e Ho^{3+} , onde é observada a mudança da cor de emissão do verde para o vermelho dos íons Ho^{3+} (CHEN et al., 2015a; DENG et al., 2015).

O mecanismo **PA** para ocorrer necessita da intensidade de excitação acima de um determinado limite. A fraca absorção do estado fundamental, a forte absorção do estado excitado e a relaxação cruzada eficiente são três fatores essenciais para induzir ao **PA**. Devido à reabsorção contínua do estado excitado, juntamente com a relaxação cruzada, a **PA** apresenta a mais alta eficiência em *upconversion*. No entanto, suas desvantagens, como um limiar de excitação elevado e um tempo de excitação prolongado, limitam suas aplicações (ZHENG et al., 2019).

O mecanismo **EMU** é governado por uma emissão do tipo *upconversion* que faz necessária a presença de quatro tipos de dopantes de lantanídeos em um sistema do tipo caroço/casca, ou mais comumente denominado *core/shell* (SHI et al., 2011; WEN et al., 2013). Inicialmente o sensibilizador (I) absorve a energia e então transfere para o acumulador (II); na sequência, um outro íon denominado migrador (III), que é

responsável pela transferência de energia entre os diferentes meios (do *core* ao *shell*, ou vice versa), onde normalmente o Gd^{3+} é escolhido com essa finalidade; após essa migração de energia entre o *core* e o *shell* a energia pode então ser absorvida pelo ativador (IV) com subsequente emissão. A escolha tanto das matrizes quanto dos dopantes é fundamental para otimizar a eficiência desse mecanismo.

Embora todos os mecanismos apresentados anteriormente ocorram, as intensidades das transições ópticas são governadas por regras de seleção, das quais destacaremos as duas mais importantes:

(1) A regra de seleção de spin proíbe transições eletrônicas entre níveis com diferentes estados de spin ($\Delta S \neq 0$)

(2) A regra de seleção de paridade, ou regra de seleção de Laporte, proíbe transições eletrônicas (dipolo elétrico) entre níveis com a mesma paridade; podemos citar como exemplos as transições entre configurações eletrônicas *d* para *d*, ou *f* para *f*.

Devido às restrições das regras de seleção, muitas transições entre diferentes níveis de energia são ditas “proibidas”. Para o caso de Ln^{3+} dopados em matrizes inorgânicas, no entanto, as regras de seleção raramente podem ser tomadas como absolutas, (BLASSE; GRABMAIER, 1994) já que podem ser relaxadas pela mistura de funções de onda a partir das funções originais, não perturbadas. Esta mistura de funções se manifesta como uma consequência de diversos fenômenos físicos, entre eles o hamiltoniano de campo ligante (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

1.6. Termometria em luminóforos dopados com lantanídeos

Em virtude das características mencionadas os íons lantanídeos podem ser aplicados em termometria de fotoluminescência, sendo a luminescência por razão de intensidade (do inglês, *luminescence intensity ratio* - **LIR**) a mais utilizada, que envolve a razão entre duas bandas. As medidas de razões de bandas de emissão baseiam-se na dependência de tais banda com a temperatura; dessa forma, esse método se torna isento de flutuações na excitação e na detecção (MCSHERRY; FITZPATRICK; LEWIS, 2005). Se dois estados excitados tiverem diferenças de energia menores do que 2000 cm^{-1} , o nível de mais alta energia pode ser termicamente populado, o que significa que o aumento da temperatura tende a popular cada vez mais esse nível eletrônico mais energético. Esses níveis são então denominados termicamente acoplados, sendo que alguns dos níveis de Ln^{3+} comumente utilizados por exibirem esta característica são apresentados na Tabela 3 (ĆIRIĆ; STOJADINović; DRAMIĆANIN, 2019).

Tabela 3. Resumo dos níveis termicamente acoplados dos Ln³⁺ e suas respectivas diferenças de energia.

Íon	Níveis termicamente acoplados		ΔE [cm ⁻¹]
	Alto	Baixo	
Pr ³⁺	³ P ₁	³ P ₀	580
Nd ³⁺	⁴ F _{5/2}	⁴ F _{3/2}	1000
Sm ³⁺	⁴ F _{3/2}	⁴ G _{5/2}	1000
Eu ³⁺	⁵ D ₁	⁵ D ₀	1750
Dy ³⁺	⁴ I _{15/2}	⁴ F _{9/2}	1000
Ho ³⁺	⁵ F ₄	⁵ S ₂	120
Er ³⁺	² H _{11/2}	⁴ S _{3/2}	780
Tm ³⁺	³ F _{2,3}	³ H ₄	1700

Fonte: Reproduzido da Referência (ĆIRIĆ; STOJADINOVIĆ; DRAMIĆANIN, 2019)

A termometria de fotoluminescência baseada em LIR para níveis termicamente acoplados, comumente denominada LIR Boltzmann, deve-se a esses níveis serem populados de acordo com a distribuição de Boltzmann. Assim sendo, a razão entre as intensidades das transições pode ser representada pela Equação 1 (CARVAJAL MARTÍ; PUJOL BAIGES, 2023).

$$LIR = \frac{I_H}{I_L} = B \times \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{Equação 1})$$

Onde I_H é a intensidade de emissão do estado excitado de maior energia, I_L é a intensidade de emissão do estado excitado de menor energia, ΔE é a diferença de energia entre os estados termicamente estáveis, e k é a constante de Boltzmann ($k = 0,694 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Sendo $B = v_H A_H g_H / v_L A_L g_L$, onde A é a probabilidade da transição, v é a frequência (ou energia) do baricentro de emissão, e $g = 2J + 1$ é a degenerescência do nível (CARVAJAL MARTÍ; PUJOL BAIGES, 2023).

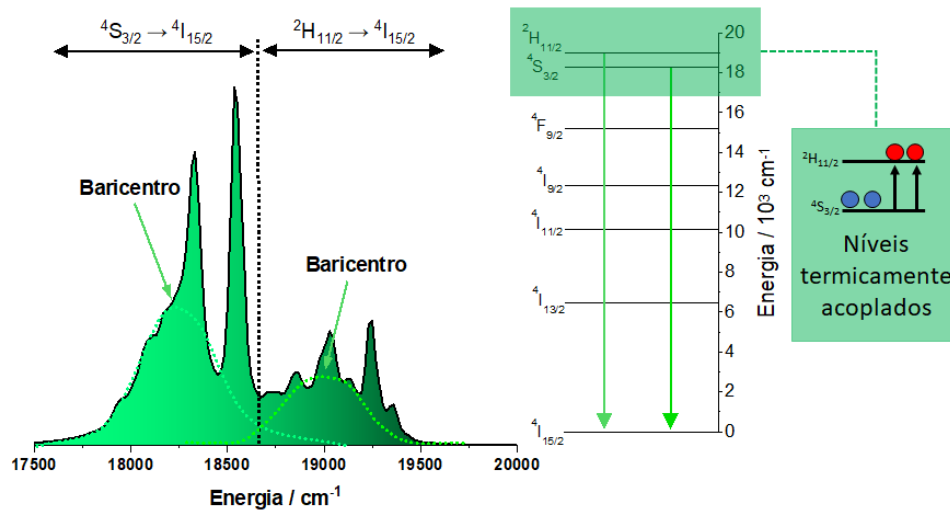
Os parâmetros termométricos (como: **LIR**, intensidade de emissão, deslocamento de banda, largura à meia altura da emissão etc.) não são unidades significativas para descrever os processos térmicos. Isso se deve ao fato de diferentes meios de análise resultarem em diferentes valores e grandezas, impossibilitando a comparação entre elas. Assim são necessários parâmetros ou figuras de mérito para descrever e comparar um determinado termômetro. Sendo uma das mais utilizadas para descrever os processos térmicos, a sensibilidade absoluta (S_a) é definida como o coeficiente de mudança de um indicador em função da mudança na temperatura sendo expressa em unidades do indicador por Kelvin (K). Outra figura de mérito frequentemente utilizada para descrever

processos termométricos é a sensibilidade relativa (S_R), sendo referente a razão entre a sensibilidade absoluta e o valor do indicador, expressa em % por K, descrevendo os parâmetros em percentual, não em unidades do indicador, sendo frequentemente utilizada para comparar diferentes termômetros, e é calculada conforme Equação 2.(CARVAJAL MARTÍ; PUJOL BAIGES, 2023)

$$S_R = \left[\frac{1}{LIR} x \frac{dLIR}{dT} \right] \times 100\% = \frac{\Delta E}{kT^2} \times 100\% \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo assim podemos estimar o valor da sensibilidade relativa em função da temperatura a partir das diferenças de energias dos estados excitados (ΔE). Como exemplo temos o caso dos íons Eu^{3+} , onde a diferença de energia observada entre os níveis excitados 5D_0 e 5D_1 é de aproximadamente 1750 cm^{-1} ; isso significa que a sensibilidade relativa varia com a temperatura na ordem de $252 \times 10^3 / T^2$ (% K) e que o valor máximo de sensibilidade relativa que pode ser obtido é de aproximadamente $2,8 \text{ \% K}^{-1}$ a 300 K para diferentes matrizes. Esses valores podem mudar dependendo das matrizes uma vez que diferentes matrizes vão apresentar pequenas variações na energia dos estados excitados. Quanto maiores são os intervalos, ou os chamados *gaps* de energia, maiores serão os valores máximos de sensibilidade relativa. Pode-se citar nesse caso um ativador comumente utilizado em sistemas *upconversion*, o íon Er^{3+} , com diferença de energia de aproximadamente 780 cm^{-1} entre os estados excitados $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$; sendo assim são esperados valores a 300 K em torno de 1,25 a 0,93% K^{-1} , esquematicamente representado na Figura 9. Além disso, ainda considerando o Er^{3+} , variações nos valores das sensibilidades relativas podem ser explicadas por população do estado excitado $^2H_{11/2}$ através da relaxação cruzada partindo de níveis mais energéticos. (CARVAJAL MARTÍ; PUJOL BAIGES, 2023)

Figura 9. Representação dos níveis $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$ do íon Er^{3+} termicamente acoplados.



Fonte: Autoria própria.

Além de usar bandas termicamente acopladas, é possível utilizar para a construção de termômetros bandas que tenham diferença de energia superior a $2000 cm^{-1}$. Dessa forma, utiliza-se um estado energético superior ao do estado excitado de maior energia, ou seja, o novo valor de $\Delta E' > \Delta E$; entretanto, para que esses níveis possam ser utilizados como termômetro deve existir um equilíbrio térmico entre eles. Tal processo pode ser observado, por exemplo, entre as transições do íon Er^{3+} , no verde e no azul, onde a sensibilidade relativa pode ser de até 3,6 % a 300 K, sendo que a diferença de energia entre esses estados ($^4F_{7/2}$ e $^4S_{3/2}$) é de aproximadamente $2260 cm^{-1}$. Além disso, um dos problemas associados à utilização de estados excitados mais energéticos decorre do fato desses estados apresentarem baixas intensidades de emissão levando a maiores incertezas na temperatura, reduzindo dessa forma a resolução da medida. Assim, uma sensibilidade relativamente alta não traria benefícios concretos na determinação da temperatura (DRAMICANIN, 2020b). Para que emissões de níveis mais energéticos ocorram são necessários mais fótons, e quanto maior o número de fótons menos eficiente é um processo, resultado em baixas intensidades de emissão, consequentemente mais ruídos, e maiores incertezas nos resultados. A Tabela 4 resume algumas das figuras de mérito utilizadas em termometria.

Tabela 4. Definição das figuras de mérito, onde Q é a indicação (isto é, razão de intensidade, tempo de vida, deslocamento da banda) $\bar{Q}$ valor médio de Q , δ desvio padrão das medições e desvio padrão relativo das medidas.

Parâmetro Termométrico	Definição matemática
Sensibilidade absoluta, S_a	$s_a = \left \frac{dQ}{dT} \right $
Sensibilidade relativa, S_r	$S_r = \left \frac{1}{Q} \times \frac{dQ}{dT} \right \times 100\%$
Resolução da Temperatura, δT	$\delta T = \frac{\sigma}{s_a} = \frac{\sigma_r}{S_r}$
Resolução espacial, δx_{min}	$\delta x_{min} = \frac{\delta T}{ dT/dx }$
Resolução Temporal, δt_{min}	$\delta t_{min} = \frac{\delta T}{ dT/dt }$
Repetibilidade, R	$R = 1 - \frac{\max \bar{Q} - Q_i }{Q}$

Fonte: Reproduzido da Referência (CARVAJAL MARTÍ; PUJOL BAIGES, 2023)

Com base nos resultados obtidos para um termômetro específico, é possível classificar esse dispositivo como um termômetro primário ou secundário. Os termômetros definidos como primários apresentam uma equação de estado bem estabelecida que descreve diretamente variações em um determinado parâmetro com a temperatura, sem necessidade de calibração, enquanto termômetros secundários precisam ser referenciados com uma temperatura conhecida para sua calibração (BRITES et al., 2012).

Em virtude dessa calibração, os termômetros secundários apresentam problemas associados ao meio em que foram calibrados. Mudanças no ambiente podem levar a inconsistências nos valores, sendo assim, sempre que os termômetros operarem em um meio diferente é necessária uma nova calibração. Já termômetros primários superam essa limitação, uma vez que a calibração pode ser calculada sempre que o termômetro operar em diferentes meios, o que os torna ideais para determinação de temperaturas em escalas nanométricas.

Os termômetros baseados em luminóforos contendo estados termicamente acoplados são definidos como termômetros primários, pois conforme mencionado, a população térmica do estado excitado de maior energia seguirá a equação de Boltzmann (BRITES; MILLÁN; CARLOS, 2016b). A escolha da matriz hospedeira é fundamental em sistemas *upconversion*, devendo ser opticamente inativa na região de excitação e de emissão do ativador.

Apenas certos tipos de redes podem acomodar Ln^{3+} . Além disso, para a escolha da matriz certas características devem ser levadas em consideração, como a distribuição

espacial relativa, distância entre os íons Ln^{3+} - Ln^{3+} , número de coordenação e os íons ligantes que rodeiam o Ln^{3+} . Por sua vez, a matriz tem forte influência nas propriedades espectroscópicas *upconversion* do ativador, influenciando diretamente a probabilidade de decaimentos não radiativos.

A matriz pode afetar processos *upconversion* de duas formas: **i)** campo cristalino; e **ii)** processos não radiativos induzidos por fônons (GAO et al., 2017). Normalmente, baixas energia de fônons máxima e baixa simetria do campo cristalino ao redor do íon são desejáveis visando aumentar a eficiência de processos *upconversion*. Matrizes hospedeiras com altos valores de energia de fônons resultam em perdas de energia mais significativas por vibração em comparação com aquelas que possuem valores menores, prejudicando a eficiência de emissão do Ln^{3+} . Dado que o mecanismo *upconversion* implica na excitação direta do ativador e, como já apresentado, as transições *f-f* são proibidas, ou seja, qualquer mecanismo de desativação reduzirá significativamente a eficiência do luminóforo (GAO et al., 2017).

Outro fator que desativa estados eletrônicos excitados é a presença de grupos desativadores, como por exemplo, pequena quantidade de grupos hidroxila (-OH), os quais são responsáveis pelo aumento significativo das taxas de relaxação não radiativa, o que resulta em supressão significativa da luminescência (GAO et al., 2017). Portanto, qualquer que seja a matriz, independente da baixa energia de fônons, a presença de grupos desativadores sempre é indesejada. Tal característica é verificada ao se investigar as matrizes compostas por cloretos, brometos e iodetos, embora apresentem baixas energias de fônons são extremamente higroscópicas, e consequentemente exibem baixas taxas de emissão radiativa *upconversion*.

Além dos dois fatores mencionados, outro fator causador de desativação das transições deve-se à presença de defeitos da rede cristalina. Em contrapartida ao se aumentar a cristalinidade, os defeitos estruturais são reduzidos resultando em uma maior eficiência nos processos *upconversion* (GEORGE; DENAULT; SESHADRI, 2013). Visando minimizar a quantidade de defeitos estruturais podemos utilizar para compor a matriz hospedeira íons de mesmos estados de oxidação, proximidades de raios iônicos, bem como semelhanças nas propriedades químicas dos íons ativadores. Uma das possibilidades são os Ln^{3+} opticamente inativos, os quais contêm a camada 4*f* vazia ou totalmente cheia, que incluem Sc^{3+} , Y^{3+} , Lu^{3+} e La^{3+} . Além desses é comum a utilização de sistemas contendo Gd^{3+} , embora apresente elétrons na camada 4*f* o primeiro estado

excitado (${}^6P_{7/2}$) apresenta energia na ordem de 32000 cm^{-1} (310 nm) (MARTÍN-RODRÍGUEZ et al., 2015). Dessa forma, uma matriz adequada para comportar íons ativadores deve apresentar baixa energia de fônon, baixo teor de água e alta cristalinidade.

1.7. Matrizes para lantanídeos

O design de materiais hospedeiros para Ln^{3+} deve possuir oito características principais (DONG; SUN; YAN, 2015), visando a utilização de matrizes inorgânicas baseadas em processos *upconversion*: 1) Alta capacidade de dopagem por Ln^{3+} de modo a garantir eficiente transferência de energia (**ET**) e alta intensidade de absorção, ressaltando a existência de um limite de concentração onde o excedente pode levar a formação de fases secundárias; 2) Simetrias com tamanhos adequados para acomodar os Ln^{3+} ; 3) Baixas energias de fônon e baixas concentrações de água para minimizar as taxas de relaxação não radiativa; 4) Baixa ou nenhuma absorção da matriz nos comprimentos de onda de emissão e excitação do Ln^{3+} ; 5) A matriz deve ser fotoestável; 6) Apresentar excelente estabilidade química e térmica para aplicação em termometria; 7) Alta cristalinidade com baixa concentração de defeitos; 8) Além de biocompatibilidade quando sua aplicação visa o meio biológico. Na Tabela 5 são apresentadas algumas matrizes hospedeiras juntamente com suas energias de fônon máximas.

Tabela 5. As máximas energias de fônons vibracionais ($\hbar\omega_{\max}$) de materiais hospedeiros inorgânicos comumente utilizados para Ln^{3+} e exemplos típicos.

Matriz	$\hbar\omega_{\max} (\text{cm}^{-1})$	Exemplo	$\hbar\omega_{\max} (\text{cm}^{-1})$
Borato	1400	YBO_3	1300
Fosfato	1200	YPO_4	1070
Silicato	900-1050	SrSiO_4	950
Titanato	800	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	712
Aluminato	600-800	YAlO_3	550
Vanadato	800-900	YVO_4	890
Óxidos Simples	550-900	ZrO_2	500
		Y_2O_3	600
Óxidos baseados em índio	450-600	$\text{Ca/SrIn}_2\text{O}_4$	475
Óxisulfetos	500-600	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	520
Óxifluoretos	500-600	GdOF	400
Óxicloreto	500-600	GdOCl	505
Fluoretos	400-600	$\beta\text{-NaYF}_4$	370
Calcogenetos	300-500	Vidros calcogenetos	400-500
Cloretos	200-300	YCl_3	260
Brometos	175-190	LaBr_3	200
Iodetos	160	LaI_3	160

Fonte: Reproduzido da Referência (GAO et al., 2017)

1.8. Aluminato de lantânio

Atualmente, no contexto da termometria fotoluminescente, certas matrizes se sobressaem devido às suas propriedades espectroscópicas, combinadas com a presença de níveis termicamente acoplados de seus ativadores. Por exemplo, o CaF_2 e o NaYF_4 têm sido extensivamente investigados para esse fim. Embora esses sistemas tenham se mostrado eficazes nessa aplicação, há uma crescente evidência do potencial de outros sistemas, destacando-se os baseados em óxidos. Esses compostos apresentam vantagens como baixa toxicidade, estabilidade química e térmica e fotoestabilidade. Além disso, como ressaltado na Tabela 5, os sistemas baseados em óxidos exibem energias de fônon intermediárias, o que os torna adequados para a incorporação de diferentes íons lantanídeos de conversão ascendente (JAHANBAZI; MAO, 2021).

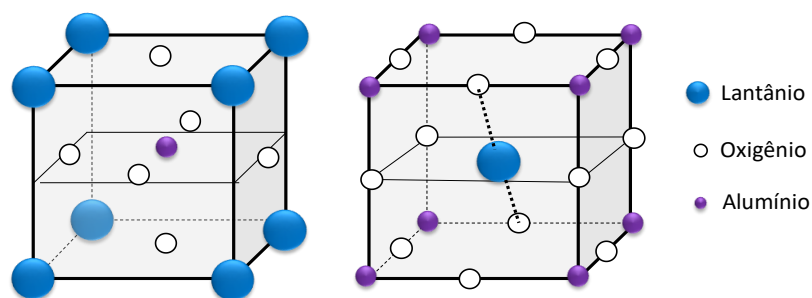
Com base nisso escolhemos neste trabalho, como matriz, o aluminato de lantânio (LaAlO_3), que é um óxido misto do tipo perovskita de estrutura cristalina romboédrica com grupo espacial R-3c, havendo conversão para uma estrutura cúbica (Pm-3m) a

temperatura acima de 525 °C (SILVEIRA; FERREIRA; SOUZA, 2021). Considerando a estrutura romboédrica, os íons de lantânio trivalentes (La^{3+}) ocupam um sítio de simetria D_3 (DERENÍ et al., 2010), Figura 10.

O LaAlO_3 é intensivamente aplicado como substrato para filmes finos supercondutores, magnéticos e ferromagnéticos e como matriz hospedeira luminescente, já que possui alta estabilidade térmica (temperatura de fusão ~ 2110 °C), além de durabilidade mecânica (CHEN; YU; LIANG, 2011; MORALES-HERNÁNDEZ et al., 2016; SIMON et al., 1988). Muito interesse tem sido focado nas propriedades luminescentes desta matriz dopada com íons lantanídeos, já que os sistemas produzidos manifestam excelentes propriedades ópticas (CHEN; YU; LIANG, 2011).

Apesar da formação de LaAlO_3 do tipo perovskita usualmente requerer altas temperaturas, a escolha do método pode contornar este problema (CHEN; YU; LIANG, 2011). Na literatura são encontrados diversos trabalhos nos quais essa matriz é produzida por uma variedade de metodologias, como por exemplo, síntese no estado sólido (SUNG; KANG; PARK, 1991), método sol-gel (BARRERA et al., 2007; CHROMA et al., 2005; KOC et al., 2006), método da combustão (DHAHRI et al., 2013; KINGSLEY; PATIL, 1988; KUMAR et al., 1995), método Pechini (GARCIA et al., 2021), precipitação em gel (BEHERA et al., 2004), etc, sendo que cada técnica gera um material com forma e tamanho diferentes, variando também a temperatura para formação da fase de interesse e a pureza. Em geral, com exceção da síntese em estado sólido, os demais métodos citados envolvem a produção de precursores intermediários que conseguem de forma efetiva reduzir a temperatura de síntese além de promover o controle de forma e tamanho desejados.

Figura 10. Células unitárias para o LaAlO_3 sendo que no primeiro caso o alumínio está como átomo central, e no segundo o lantânio.



Fonte: Adaptado da referência (ATKINS, 2005).

É importante ressaltar que cada um dos trabalhos mencionados se baseia em metodologias distintas para obtenção de **LaAlO₃**, portanto, partículas desta mesma fase são produzidas com formas e tamanhos diferentes. Na Tabela 6 estão reunidas estas informações de forma a facilitar a comparação, enquanto na Tabela 7 tem-se uma comparação entre as metodologias utilizadas para obtenção de perovskitas de modo geral. Dentre todos os métodos encontrados para preparação dos luminóforos de **LaAlO₃** dopados com lantanídeos, os considerados mais vantajosos para aplicações que envolvam dispositivos ópticos, filmes e marcação biológica, por exemplo, são aqueles que resultem na síntese da fase **LaAlO₃** pura do ponto de vista estrutural com diâmetro de partícula nanométrico, ou seja, menor que 100 nm, que deve estar associado a tamanho médio de cristalito também da mesma ordem ou menor, alta cristalinidade e elevada área superficial. A estrutura romboédrica tem sido relatada com mais frequência, entretanto estruturas ortorrômbicas, hexagonais e cúbicas também são constatadas.

Tabela 6. Trabalhos da literatura onde a fase **LaAlO₃** é preparada a partir de diferentes metodologias e a forma e tamanho de partícula resultantes em cada caso.

Material	Método	Forma	Tamanho	Referência
LaAlO₃	Precipitação em gel	Esférica	20 nm	(BEHERA et al., 2004)
La(Sr)AlO₃	Método Sol-Gel	Sem morfologia definida	500 nm a 25µm	(KOC et al., 2006)
LaAlO₃	Método de Combustão	Esferoidal	60 nm	(KINGSLEY; PATIL, 1988)
LaAlO₃	Método Pechini	Aproximadamente esférica	20-90 nm	(GARCIA et al., 2021)

Tabela 7. Características dos métodos para síntese de perovskitas

Método de Síntese	Tamanho de partícula e grau de aglomeração	Pureza	Temperatura de cristalização (°C)	Vantagens	Desvantagens
Reação do estado sólido	>1000 nm, aglomeração moderada	Muito baixa	1100-1400	Economicamente viável, convencional, o mais simples e de simplicidade operacional.	Proporciona uma ampla distribuição de partículas, bem como a formação de fases secundárias.
Coprecipitação	>10 nm, alta aglomeração	Alta	800	Controle do tamanho e forma de perovskitas, de maneira simples e amigável ao meio ambiente.	Falta otimização global, o que pode ser atribuído aos controles necessários durante a etapa de lavagem. Deficiência de cátions metálicos.
Processo sol-gel e Pechini	>10 nm, aglomeração moderada	Excelente	800-1000	Alta homogeneidade e pureza, controle preciso da composição do produto final.	Alta temperatura e longos períodos de tempo.
Combustão	>10 nm, baixa aglomeração	Alta	600-800	Altamente puro, homogeneidade e cristalinidade.	Produção de uma grande quantidade de carbono no produto final.
Microondas	>100 nm, baixa aglomeração	Excelente	600-800	Altamente puro e evitando o engrossamento de partículas. Economia de tempo e energia.	Difícil de escalar (scale-up) e equipamento caro.
Hidrotérmica e solvotérmica	>100 nm, baixa aglomeração	Muito alta	Sem calcinação	Pode-se controlar facilmente a morfologia, o tamanho das partículas e a cristalinidade.	Requer altas pressões (até 15 MPa) dentro da autoclave.

Fonte: Retirado da referência (MUÑOZ; KORILI; GIL, 2022)

A Tabela 7 apresenta algumas das metodologias de síntese empregadas para a obtenção de perovskitas, destacando suas vantagens e desvantagens; os fatores que contribuem para as diferenças observadas são os precursores assim como a temperatura e o tempo dos tratamentos térmicos. No próximo tópico será abordada a metodologia de síntese utilizada neste trabalho para a obtenção do **LaAlO₃** dopado e não dopado com lantanídeos.

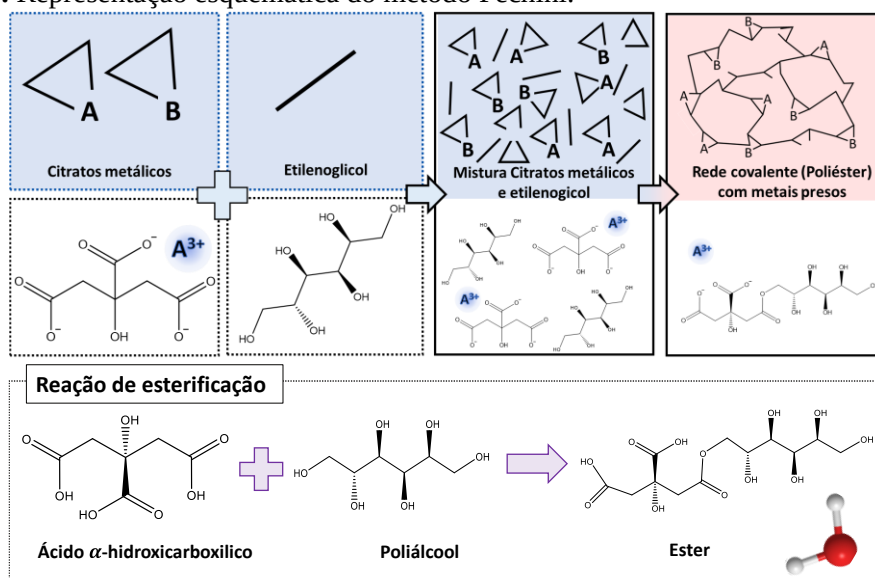
1.9. Método Pechini

Uma das metodologias apresentada anteriormente para a obtenção de nanopartículas é o método Pechini, também denominado métodos dos precursores poliméricos, inicialmente desenvolvido por Magio Pechini (GARCIA et al., 2021; PECHINI, 1967). Essa metodologia apresenta algumas vantagens como a obtenção de pós em escala nanométrica, baixa temperatura de calcinação (quando comparado à síntese

via estado sólido), homogeneidade química dos componentes em escala molecular, tamanho uniforme de partículas, baixo teor de impurezas, controle direto da estequiometria em sistemas mais complexos (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016a).

A síntese consiste na reação entre um ácido α -hidroxicarboxílico e um poliálcool que quando sob aquecimento resulta na formação de uma rede polimérica; essa rede tem como função prender os íons metálicos. A princípio, os sais metálicos são dissolvidos em água com ácido cítrico e etilenglicol. Essa solução, por sua vez, resulta em um complexo formado entre o metal e o citrato, e o aquecimento da solução gera uma reação de poliesterificação entre o etilenglicol e o citrato produzindo uma rede polimérica, onde os metais são distribuídos uniformemente. A Figura 11 apresenta as etapas para obtenção da resina polimérica.

Figura 11. Representação esquemática do método Pechini.

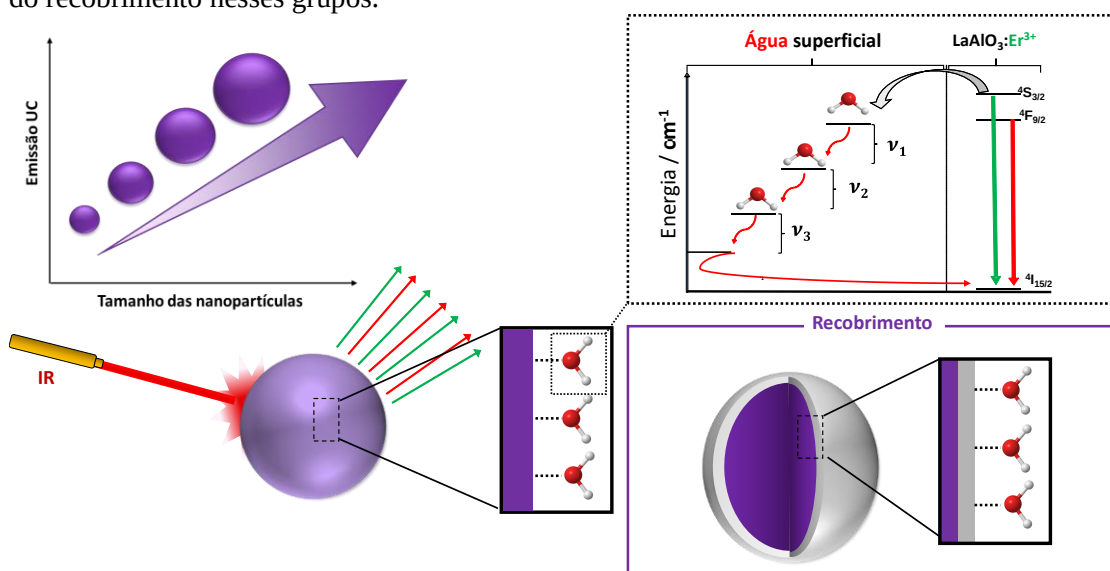


Fonte: Adaptado da referência (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016; PECHINI, 1967)

As propriedades espectroscópicas de um determinado material podem ser otimizadas modificando sua estrutura cristalina, bem como os percentuais dos dopantes. Um fator que deve ser levado em consideração quando descrevemos mecanismos de desativação é que métodos de síntese, como o Pechini, que resultem em partículas na escala nanométrica estão sujeitos a desativação por grupos desativadores superficiais, e isso se torna mais evidente à medida que diminuimos o tamanho das partículas, essa diminuição leva a um aumento da área superficial. Materiais nessa escala por apresentarem altas áreas superficiais são susceptíveis a perdas energéticas pela presença de grupos, esse tipo de grupo é prejudicial para as propriedades luminescentes,

consequentemente para o termômetro, Figura 12. A utilização de sistemas *core/shell* (caroço/casca) podem ser empregados visando impedir o contato direto desses grupos desativadores com a superfície do ativador, criando uma barreira entre essas espécies. Além disso a presença desse tipo de sistemas pode ser aplicada para potencializar as propriedades luminescentes com o emprego de ativadores e sensibilizadores no *shell*.

Figura 12. Resumo dos efeitos de grupos desativadores nas superfícies das partículas, influência do recobrimento nesses grupos.

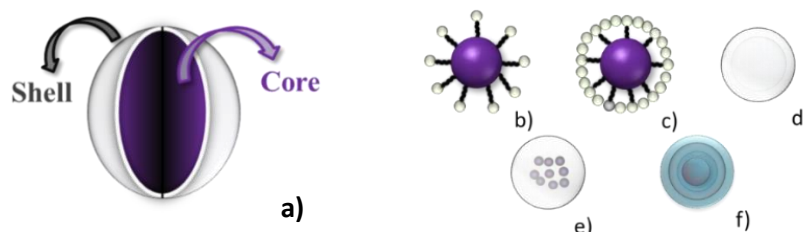


Fonte: Adaptado das referências (YUAN et al., 2013; YUAN; SHUN YI; CHOW, 2009)

1.10. Core/shell

A componente caroço, ou *core*, é responsável pela forma das partículas, além das características físicas e químicas a partir da combinação das propriedades magnéticas, (CARUSO et al., 1999; PHILIPSE; VAN BRUGGEN; PATHMAMANOHRAN, 1994) ópticas, elétricas, mecânicas e catalíticas (YU; LIN; FANG, 2005). A forma final do sistema *core/shell* também pode ser influenciada pela natureza da casca, ou *shell*, mas isso dependerá da espessura da camada, já que recobrimentos com espessuras reduzidas não devem levar a mudanças significativas na forma. Sistemas deste tipo podem apresentar diferentes formas e composição dos componentes que constituem o *core* e o *shell*, podendo ser modulados de acordo com a forma e tamanho, conforme apresentado na Figura 13. O *shell* é a região externa do sistema, e dependendo da sua espessura a mesma não contribuirá com a forma e sim com as propriedades. Esse tipo de material é obtido ao se encapsular uma partícula com sólidos inorgânicos ou orgânicos, biomoléculas ou macromoléculas (CHEN et al., 2015b).

Figura 13. Sistemas do tipo *core/shell*, onde em a) tem-se uma representação da inserção de uma camada à superfície do núcleo, b) moléculas funcionais ancoradas à superfície do núcleo, c) camada completa de moléculas funcionais rodeando o núcleo, d) estruturas *core/shell* "ocas" através da dissolução ou calcinação do núcleo, e) encapsulamento de núcleos pequenos e partículas com multicamadas



Fonte: Adaptado da referência (CHEN et al., 2015b)

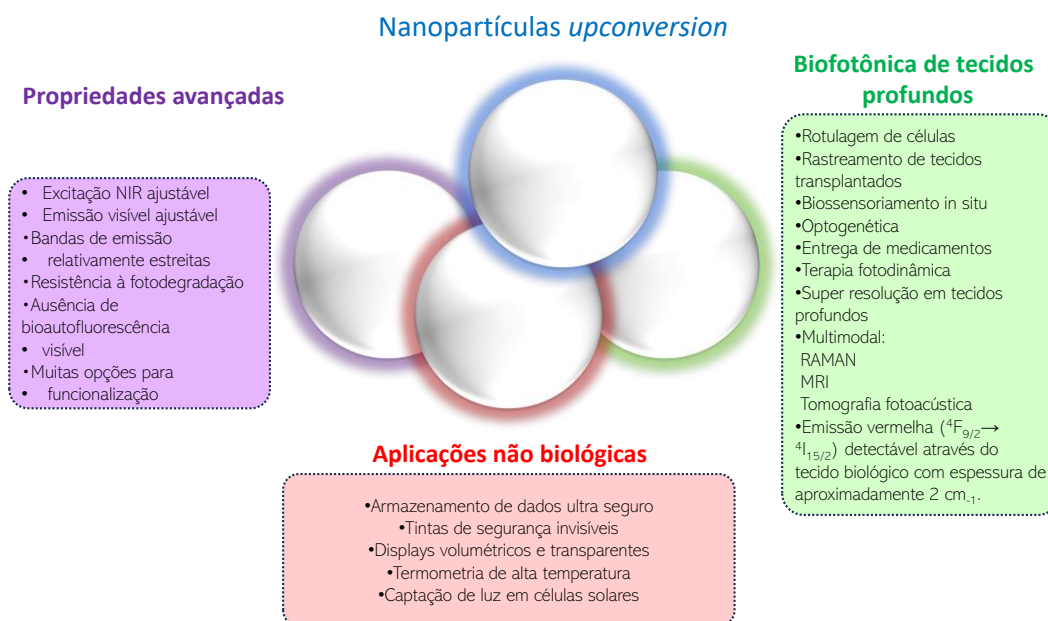
Sistemas do tipo *core/shell* não são apenas formados por partículas esféricas recobertas com uma pequena camada de *shell*; esses materiais podem apresentar formas variadas, desde hastes, fios, tubos, anéis, cubos etc. (IMHOF, 2001). De uma maneira geral a preparação de partículas recobertas envolve um procedimento altamente controlado de síntese em várias etapas para assegurar o encapsulamento completo das partículas do *core*. Existem vários métodos para obtenção de estruturas do tipo *core/shell* (XIA et al., 2000) tais como via precipitação (IMHOF, 2001; OCANA; HSU; MATIJEVIC, 1991), polimerização (*Graft Polymer*) (OKANIWA, 1998), microemulsão de micela inversa (HUANG et al., 1999), condensação sol-gel (SEE et al., 2005), técnica de adsorção camada a camada (CARUSO et al., 2001), entre outros. Dessa forma, a escolha de um *core* e um *shell* com características específicas deve ser feita de modo a obter um sistema com propriedades melhoradas.

O mecanismo de intensificação da luminescência baseado em sistemas *core/shell* proposto por Wang *et al.* (WANG; WANG; LIU, 2010) realizaram o recobrimento com uma camada inerte e observaram que as propriedades espectroscópicas do *core* foram mantidas, bem como a redução dos efeitos de grupos superficiais. Posteriormente, foi confirmado que um recobrimento inerte poderia desativar os processos de extinção superficial e de concentração em nanocristais coloidais dopados com Ln^{3+} , possibilitando altas concentrações de dopantes no *core* luminescente (JOHNSON et al., 2017). Mais recentemente, estudos espectroscópicos com resolução tememonstraram a influência da espessura das camadas nas propriedades espectroscópicas. Inicialmente, a intensidade de emissão tende a aumentar com o aumento da espessura da camada, entretanto, até chegar a um limiar onde o aumento da camada leva a uma redução da intensidade de emissão, devido a algumas possíveis vias de extinção não radiativas a partir da interface (XU et

al., 2019). Na sequência Zhang *et al.* (ZHANG et al., 2021) descreveram um efeito que denominaram "on-off" que ocorre na interface de nanopartículas *core/shell*; a partir disso foi demonstrado a importância de um recobrimento efetivo nas propriedades espectroscópicas do *core*, frente a recobrimentos parciais mais espessos.

Na Figura 14 são apresentadas algumas das aplicações potenciais de nanopartículas *upconversion*, e a partir disso vemos a importância das modificações nessas partículas, visando otimizar suas propriedades espectroscópicas. Neste caso, a escolha tanto do *core* quanto do *shell* tem significativa influência; dessa forma, essa tese se baseou em modificações na superfície dessas partículas através de recobrimentos com diferentes materiais, desde a incorporação do próprio aluminato não dopado (na ausência de ativadores) ou ativado, sílica, além de partículas desativadoras (nanopartículas de ouro).

Figura 14. Aplicações de nanopartículas luminescentes.



Fonte: Adaptado da referência (MACKENZIE; ALVAREZ-RUIZ; PAL, 2022)

O íon Nd^{3+} nessa tese foi incluído apenas nas camadas adicionais ao *core*, durante o recobrimento, já que esse sensibilizador é fundamental para aplicação em sistemas biológicos por ser excitado via laser com comprimento de onda em 808 nm. Diferentemente do que é observado para o laser com comprimento de onda de 980 nm, a utilização de lasers em 808 nm apresentam a vantagem singular de redução do aquecimento local de tecidos biológicos. Já o laser com comprimento de onda de 980 nm faz com que moléculas presentes no tecido vibrem e essa vibração resulta em seu

aquecimento à medida que o laser é irradiado, o que é extremamente prejudicial para esse meio, pois o aquecimento da região resultará em imprecisão na medida termométrica.

Com base nisso, o trabalho em questão visou a síntese de luminóforos luminescentes a base de Ln^{3+} , via mecanismo de excitação *upconversion*, e intensificação de suas propriedades espectroscópicas através de sistemas do tipo *core/shell* com recobrimentos contendo composições variadas desde $\text{Ln}^{3+}\text{AlO}_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}^{3+}$ ou La^{3+}) à SiO_2 , contendo camadas ativadas e inertes. A seguir, é apresentado o histórico de pesquisa realizada pelo grupo LLuMes, cujas contribuições foram fundamentais para o desenvolvimento desta tese.

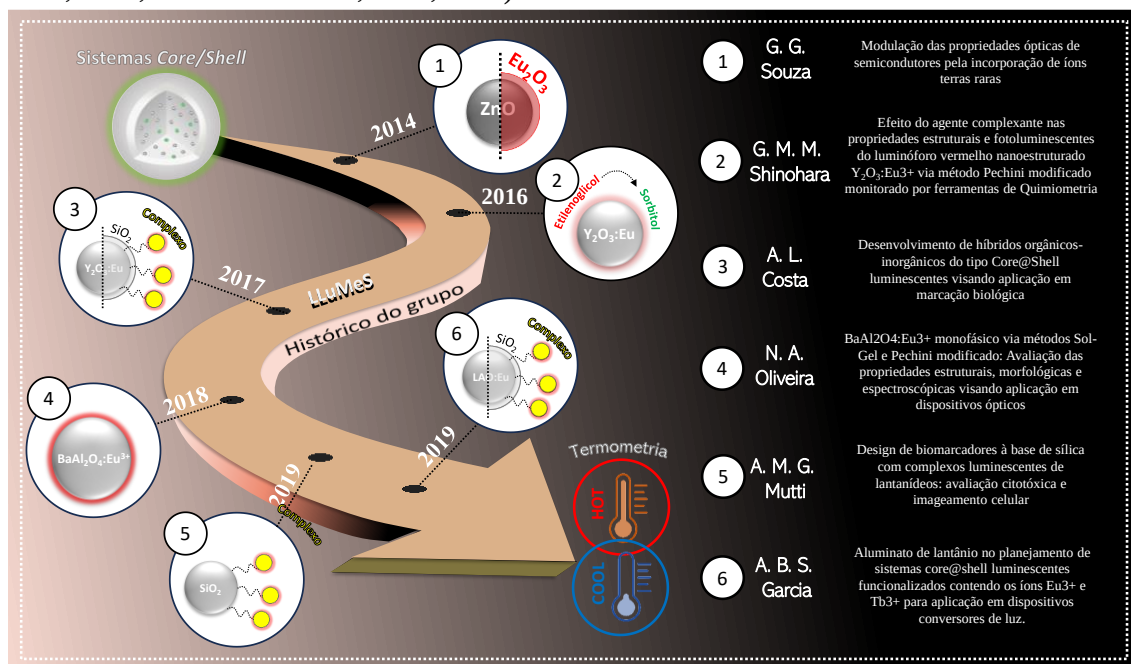
1.11. Histórico de Pesquisa do Grupo

Nosso grupo de pesquisa tem uma longa trajetória dedicada ao desenvolvimento e refinamento de métodos de síntese envolvendo sistemas luminescentes. Desde a síntese de nanopartículas de SiO_2 decoradas com bases de Schiff complexadas com lantanídeos até a criação de luminóforos compostos por matrizes inorgânicas dopadas com íons lantanídeos, exploramos uma variedade de abordagens ao longo do caminho.

Durante a minha iniciação científica, direcionei meus esforços para investigar o semicondutor ZnO recoberto com Eu_2O_3 , analisando meticulosamente a formação desses sistemas *core/shell* e explorando suas potencialidades, o que posteriormente levou a uma deposição com SiO_2 . Durante o mestrado, o foco foi direcionado para a obtenção de nanopartículas por meio do método Pechini, utilizando aluminato de lantânio dopado com íons Eu^{3+} ou Tb^{3+} , os quais apresentam emissão via processo Stokes convencional, ou *downshifting*. Estes sistemas foram então revestidos com o próprio óxido de lantânio, seguido por uma camada de SiO_2 e, por fim, decorados com um complexo luminescente orgânico, resultando em um sistema *core/shell* denominado híbrido inorgânico-orgânico. Todo esse percurso só foi possível graças aos trabalhos desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa, os quais são listados esquematicamente na Figura 15.

Figura 15. Esquema ilustrativo dos trabalhos desenvolvidos no grupo de pesquisa, os quais forneceram a base e inspiração para a elaboração desta tese (GABRIEL MAMORU MAQUES

SHINOHARA, 2016; GARCIA et al., 2021; GLENDA GONÇALVES SOUZA, 2013; MUTTI et al., 2023; OLIVEIRA et al., 2021, 2022).



Fonte: Autoria própria.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como propósito central o desenvolvimento e caracterização de nanomateriais à base de aluminato de lantânio (LaAlO_3) dopados com lantanídeos, empregando o método Pechini para obtenção das partículas, seguido de recobrimentos com diferentes sistemas (LaAlO_3 , La_2O_3 , GaAlO_3 e SiO_2), visando sua aplicação em termometria fotoluminescente.

De forma específica, buscamos investigar a emissão dos íons Er^{3+} , Ho^{3+} e Tm^{3+} na região do visível e do infravermelho, otimizando a emissão através das variações das concentrações. Após otimização tais ativadores permitem monitorar a temperatura através da presença de níveis termicamente acoplados por meio da razão entre suas bandas de emissão. Exploramos a capacidade de excitação dos sistemas com lasers de 808 nm, especialmente relevantes para aplicações em meio biológico, enquanto também os submetemos a testes convencionais de excitação com laser de 980 nm. Além disso, os sistemas contendo Er^{3+} foram submetidos a análises de excitação dupla, explorando a relação entre as transições a 808 e 980 nm. Os materiais a seguir foram examinados por meio de termometria fotoluminescente:

1. $\text{LaAlO}_3:\text{Er}_{0,01}$
2. $\text{LaAlO}_3:\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01}^*$;
3. $\text{LaAlO}_3:\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01} @ 3\text{GdAlO}_3$;
4. $\text{LaAlO}_3:\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01} @ 3\text{LaAlO}_3$;
5. $\text{LaAlO}_3:\text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$
6. $\text{LaAlO}_3:\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01} @ \text{LaAlO}_3; \text{Nd}_{0,3}, \text{Yb}_{0,03}$;
7. $\text{LaAlO}_3:\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01} @ 3\% \text{SiO}_2 @ \text{LaAlO}_3:\text{Nd}^{**}$;
8. $\text{LaAlO}_3:\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01} @ 3\% \text{SiO}_2 @ 3 \text{LaAlO}_3:\text{Nd}$;
9. $\text{LaAlO}_3:\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01} @ 3\% \text{SiO}_2 @ \text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0,01}$;
10. $\text{LaAlO}_3:\text{Tm}, \text{Yb} @ \text{Au } 0,025 \text{ mL}$

* A escolha da amostra $\text{LaO}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ contendo o percentual de 1% para ambas as concentrações de ativadores foram resultados de estudo prévio, embora para aplicações como sensores de temperaturas concentrações menores de ativador são preferenciais.

** A escolha dos sistemas contendo camada intermediária de SiO_2 decorre do estudo e compreensão a respeito do espaçamento entre os sistemas, de modo a reduzir a migração

dos íons Nd^{3+} para o *core* devido ao efeito da temperatura. Ressaltamos que a inclusão de uma camada de SiO_2 não necessita aquecimento durante o processo de recobrimento.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir estão listados os reagentes utilizados durante as sínteses de todos os materiais, Tabela 8.

Tabela 8. Reagentes utilizados durante as sínteses

Reagentes	Fórmula Molecular	Fonte	Pureza (%)	Massa Molecular (g/mol)
Óxido de Lantânio	La₂O₃	Acrosorganics	99,9	325,82
Óxido de Érbio	Er₂O₃	Aldrich	99,99	382,56
Óxido de Ítrbio	Yb₄O₇	Aldrich	99,9	394,08
Óxido de Túlio	Tm₂O₃	Aldrich	99,9	385,87
Óxido de Hólmio	Ho₂O₃	Aldrich	99,9	377,86
Óxido de Neodímio	Nd₂O₃	Aldrich	99,9	336,48
Ácido Cítrico	C₆H₈O₇	Nuclear	99,5	192,13
Sorbitol	C₆H₁₄O₆	Aldrich	99	182,17
Ácido Nítrico	HNO₃	Nuclear	65-67	63,01
Nitrato de alumínio nonahidratado	Al(NO₃)₃.9H₂O	Acrosorganics	99	375,13
Etanol	C₂H₆O	Aldrich	99	46,06
Brometo de potássio	KBr	Synth	99	119,00
Alaranjado de Xilenol	C₃₁H₂₈N₂Na₄O₁₃S	Vetec	-	760,59
Tetraetilortossilicato (TEOS)	SiC₈H₂₀O₄	Sigma-Aldrich	99	208,33

Fonte: Autoria própria.

3.1. Preparo das soluções de nitratos dos metais

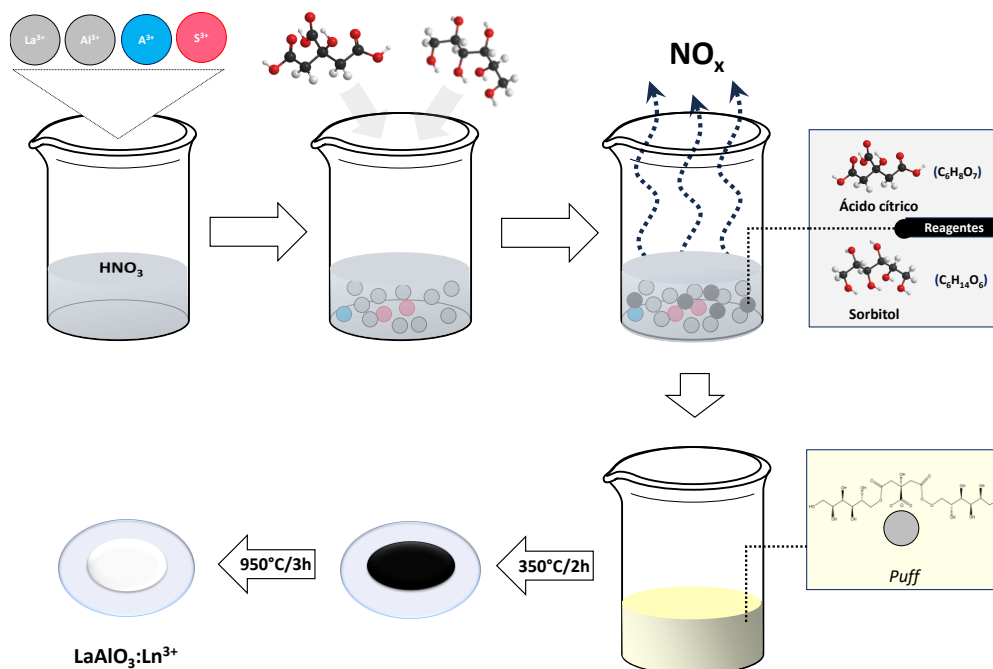
Todas as soluções de íons terras raras foram preparadas solubilizando seus respectivos óxidos em ácido nítrico diluído, as quais passaram por processo de evaporação até o aumento de pH entre 4 e 5. No caso das soluções de Yb³⁺, utilizou-se peróxido de hidrogênio para converter Yb⁴⁺ em Yb³⁺. Todas as soluções foram padronizadas utilizando-se o indicador alaranjado de xilenol diluído em KBr a 3% (massa/massa), cujo procedimento é descrito a seguir.

A análise quantitativa dos íons foi realizada através de titulação complexométrica, utilizando ácido acético/acetato de sódio como tampão (pH = 5,82) e tendo como indicador o alaranjado de xilenol, sendo esse indicador capaz de formar complexos com íons metálicos que diferem na cor em relação ao indicador livre (VOGEL et al., 1992). Transferiu-se 1 mL da solução do íon terra rara para um erlenmeyer, foi adicionado 10 mL da solução tampão de acetato com pH ~ 5,8, mais o indicador; essa solução foi titulada com uma solução de EDTA (etilenodiaminotetracético) de 0,01 mol L⁻¹, lembrando que este é um agente que forma complexos com metais na proporção de 1:1 (DANIEL C. HARRIS; CHARLES A. LUCY, 2023).

3.2. Síntese via método Pechini

O procedimento de obtenção das partículas foi baseado na rota de síntese desenvolvida por Magio Pechini (PECHINI, 1967), denominada metodologia Pechini. Na adaptação do método, alterou-se o agente polimerizante, no caso o poliálcool, ou seja, etilenoglicol, tendo sido substituído por Sorbitol. Foi constatado em outros trabalhos desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa que esta modificação resulta em características fotoluminescentes relativamente otimizadas para óxidos dopados, tais como Y₂O₃:Eu³⁺ e Y₂(MoO₄)₃:Eu³⁺ (BISPO-JR et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2021). Assim, inicialmente os óxidos foram solubilizados em solução de ácido nítrico diluído sendo acrescentada água deionizada. Após 10 minutos foi adicionado ácido cítrico na proporção de 2:1 (AC:M); a solução foi então aquecida próxima a 80 °C por mais 10 minutos; decorrido este tempo, foi adicionado sorbitol na proporção 3:1 (SB:M) e a solução foi mantida em aquecimento até evolução dos gases (NO₂ e N₂O₄, provenientes do ácido nítrico adicionado inicialmente). Com a eliminação dos gases o meio reacional aumenta seu volume, expandindo-se, o que caracteriza o ponto final da síntese. O precursor formado passa então por um tratamento térmico inicial a 350 °C durante 2 horas, para a eliminação de grande parte da matéria orgânica, resultando em um material de coloração escura também denominado “*Puff*”, o qual é posteriormente triturado em almofariz e passado em peneira de 325 mesh. O *Puff* então é tratado termicamente a 950 °C durante 3 horas para obtenção da fase LaAlO₃ (LAO); para o caso da matriz dopada o procedimento descrito anteriormente tem o acréscimo dos íons dopantes na etapa inicial de solubilização em ácido nítrico. Na Figura 16 tem-se um fluxograma representativo da síntese.

Figura 16. Esquema representativo da preparação do aluminato de lantânio dopado ou não obtido pelo método Pechini modificado em atmosfera dinâmica de ar.



Fonte: Autoria própria.

Os luminóforos obtidos nessa etapa foram:

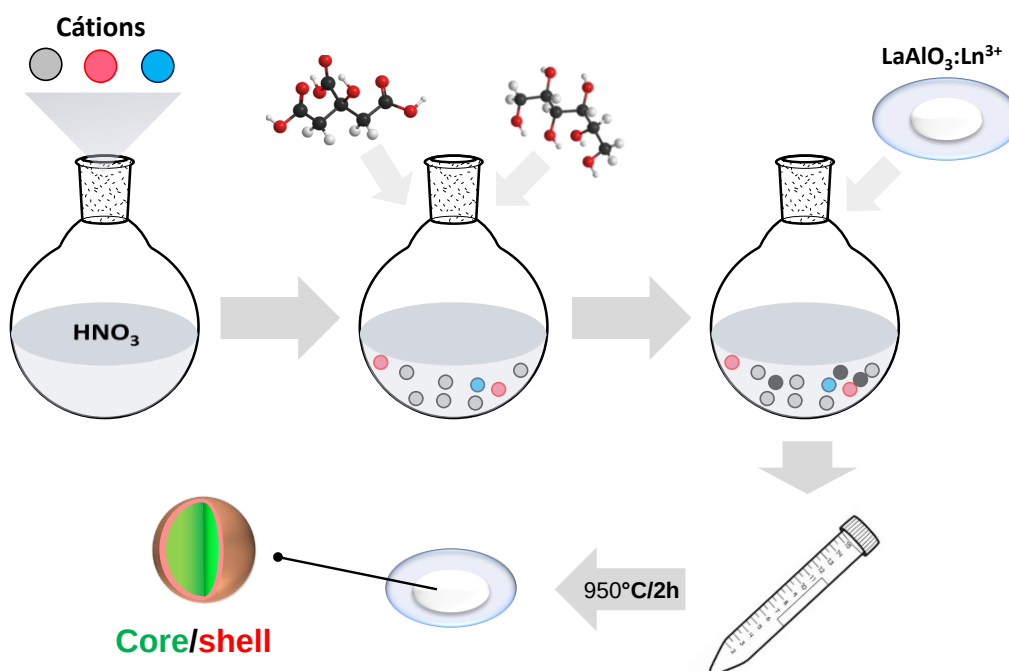
- **LAO:Er_x, Yb_y**
Concentrações: **PARTE I** (x= 0,1 a 0,3 at% e y= 15 a 35 at%) e **PARTE II** (x= 1 a 3 at% e y= 1 a 3 at%)
- **LAO:Tm_x, Yb_y**
Concentrações: (x= 0,1 a 1 at% e y= 5 a 15 at%)
- **LAO:Ho_x, Yb_y**
Concentrações: (x= 0,1 a 0,3 at% e y= 15 a 35 at%)
- **LAO: Er_x, Tm_x, Ho_x, Yb_y**
Concentrações: (x= 0,1 a 0,3 at% e y= 5 a 15 at%)

3.3. Core/shell

O método empregado para o recobrimento foi semelhante ao método Pechini, descrito anteriormente para obtenção das partículas do *core*, quando comparados os reagentes de partida (YU; LIN; FANG, 2005). Os precursores desejados na formação da camada externa, no caso, nitrato de alumínio e óxido de lantânio, em quantidades estequiométricas, foram solubilizados em ácido nítrico diluído e posteriormente adicionados 3 mL de solução contendo água e etanol (V/V = 1:7) e ácido cítrico em uma

proporção de 2 mols de ácido para cada mol de íons metálicos. Para finalização do processo, foi adicionado sorbitol ou PEG 10000, mantendo-se a solução resultante em agitação por 2 horas. Na sequência foram adicionadas as partículas previamente preparadas (*core*), deixando-as em agitação por 12 horas. A extração das partículas foi feita por centrifugação e posterior calcinação a 950°C por 2 horas. Na Figura 17 tem-se o fluxograma representativo deste procedimento. Um ponto fundamental para a formação das partículas foi o controle do pH durante a agitação mantendo-o em torno de 5, para evitar solubilização do *core*.

Figura 17. Esquema representativo da síntese das partículas *core/shell*.



Fonte: Autoria própria.

De modo a investigar apenas o efeito da inclusão das camadas (*shell*) sobre as propriedades dos materiais sintetizados, as amostras do *core* foram também tratadas termicamente na mesma temperatura que os materiais do tipo *core/shell* (950 °C durante 2h). De modo a otimizar o processo de recobrimento foram feitas modificações na rota de síntese conforme apresentado a seguir. Inicialmente investigamos a lavagem das partículas com água, etanol e sem realizar lavagem. Em seguida foi feito um estudo envolvendo a temperatura de calcinação para formação do *core/shell*.

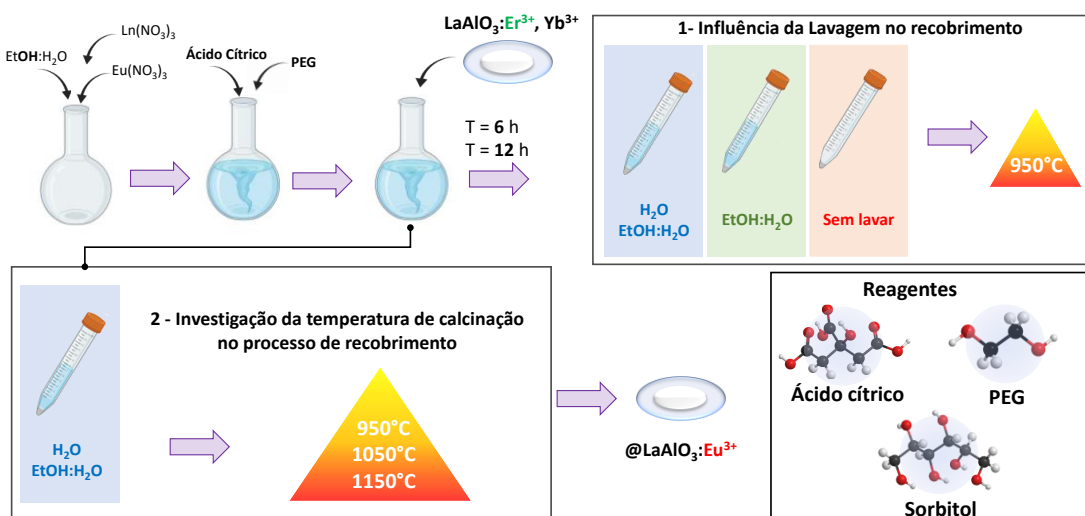
3.3.1. Influência da lavagem no recobrimento

Para iniciar a investigação da eficiência do processo de lavagem das partículas durante a etapa de recobrimento, variou-se as composições dos solventes, dividindo-se em 3 processos: partículas não lavadas; lavagem com EtOH:H₂O; e lavagem com H₂O seguida pela lavagem com H₂O:EtOH. Para esses estudos a composição do *core* foi o LaAlO₃:Tb³⁺ (5%), e este recoberto com 5% de La₂O₃:Eu³⁺ (5%). Esse estudo preliminar teve como objetivo definir o procedimento ideal para a etapa inicial do recobrimento. Além disso foi investigado o tempo de agitação durante o recobrimento, variando entre 6 e 12h.

3.3.2. Influência da temperatura de calcinação

No segundo estudo realizado, investigamos a eficácia da temperatura de calcinação durante o recobrimento, utilizando três temperaturas distintas: 950°C, 1050°C e 1150°C. Optamos por essas temperaturas, que são mais elevadas do que aquelas nas quais a formação da fase foi observada durante o estudo prévio, a fim de assegurar a cristalização da fase de interesse. Além disso, avaliamos o impacto do processo de lavagem após a etapa de recobrimento. Durante a síntese de um dos sistemas, identificamos um excesso de PEG ao final da reação. Para garantir apenas a presença do recobrimento, sem excesso de PEG, variamos as etapas de lavagem. As amostras obtidas nessa etapa foram então caracterizadas por fotoluminescência, como detalhado na seção de discussões. Na Figura 18, apresentamos um esquema do procedimento relativo a esta etapa.

Figura 18. Resumo das etapas de influência do solvente e da temperatura de calcinação.

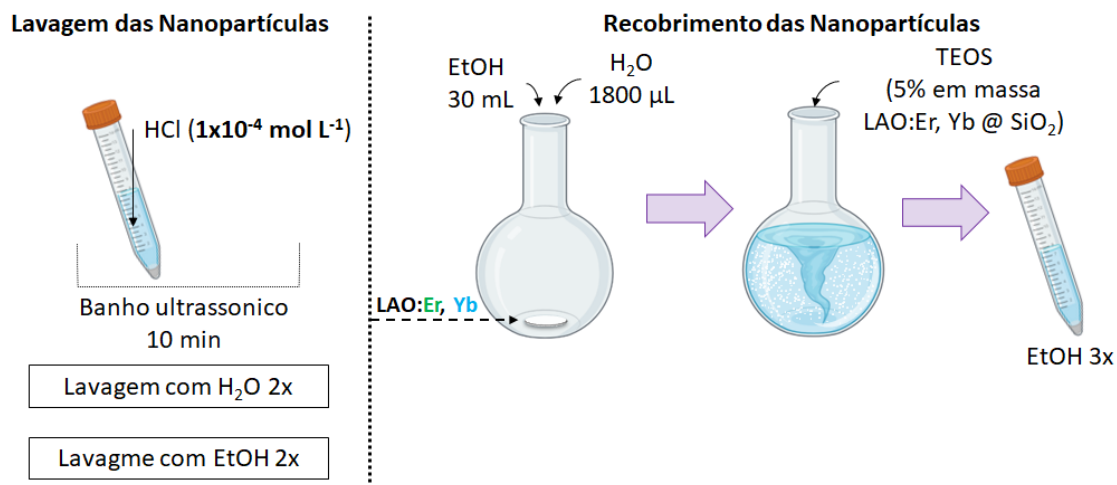


Fonte: Autoria própria.

3.3.3. Recobrimento das partículas com SiO_2

A metodologia Stöber foi escolhida para recobrir os sistemas *core/shell* com sílica, método o qual foi utilizado durante o mestrado para o recobrimento do LaAlO_3 com SiO_2 , visando sua potencial aplicação no meio biológico, além de promover separação entre grupos sensibilizadores, agindo como separador. As partículas do tipo *core/shell* foram adicionadas em um tubo de centrífuga contendo HCl diluído ($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), mantidas em agitação ultrassônica por 10 min, com posteriores lavagens com água (2 vezes) e etanol (2 vezes). Esse “ataque” ácido teve como objetivo a “limpeza” da superfície das partículas. Após a lavagem as partículas foram suspensas em água:etanol (v/v 1:1), com posterior adição de TEOS (1 a 7% m/m), o volume utilizado para os recobrimentos foi disperso em EtOH, completando 1 mL de volume final, ao qual foi adicionado 0,1 mL a cada 2 min. Após foi adicionado 1 mL de hidróxido de amônio; essa solução foi então mantida em agitação vigorosa por 6 h. Decorrido esse tempo as partículas foram lavadas com $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (1:1) e secas em dessecador. Na Figura 19, tem-se um esquema do procedimento relativo a esta etapa.

Figura 19. Esquema representativo da síntese das partículas *core/shell* contendo SiO₂.

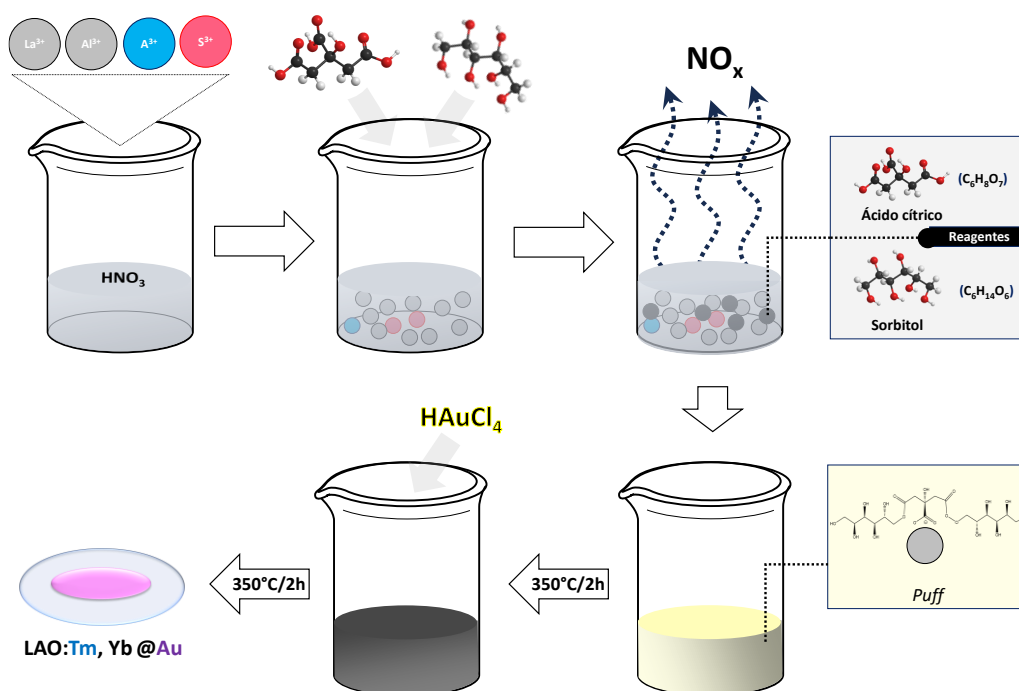


Fonte: autoria própria.

3.3.4. Recobrimento com nanopartículas de ouro

O precursor utilizado nessa etapa foi preparado pela rota de síntese Pechini, onde os óxidos dos metais foram inicialmente dissolvidos em ácido nítrico (1 mol L^{-1}) com posterior adição de ácido cítrico nas proporções 1:3 (M:CA); após 15 minutos à solução foi adicionado sorbitol nas proporções de 2:3 (M:S) e foi mantida em agitação e aquecimento ($\sim 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$), até formação de uma rede polimérica de coloração branca, a qual foi calcinada a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h, para formação do *puff* (precursor). O precursor foi então desagregado e passado por uma peneira de 325 mesh. Para a etapa de recobrimento o precursor obtido foi adicionado a uma solução de HAuCl₄, $5,89 \text{ mmol L}^{-1}$, sob diferentes volumes. As amostras foram divididas em dois grupos, concentradas com volumes variando entre 5 e 0,025 mL e diluídas de 0,025 a 0,0025 mL. Na sequência, foi adicionado H₂O para completar 5 mL de solução final, sendo mantido em agitação durante 2 h; posteriormente, as partículas foram lavadas com H₂O e EtOH 3 vezes. Um fluxograma representativo está apresentado na Figura 20.

Figura 20. Esquema representativo da síntese das partículas *core/shell* contendo nanopartículas de ouro.



Fonte: Autoria própria.

A partir das rotas sintéticas descritas anteriormente os materiais sintetizados foram caracterizados conforme segue.

3.4. Caracterização

A seguir tem-se uma descrição breve das técnicas de caracterização utilizadas para o estudo dos sistemas antes e após os diferentes recobrimentos, além disso foram incluídos os métodos utilizados para os estudos de termometria

3.4.1. *Difração de Raios X (DRX)*

Os difratogramas das amostras produzidas foram obtidos pelo método do pó utilizando difratômetro de raios X Modelo Smartlab SE, com radiação Cu K $_{\alpha 1}$ ($\lambda_1=1,5406$ Å) e Cu K $_{\alpha 2}$ ($\lambda_2=1,5444$ Å), gerada com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, com mecanismo de medida $\theta - 2\theta$ (varredura contínua). Intervalos de ângulos 2θ de 10° a 80°, com fendas de divergência de 1,0° e de recepção de 1,0°, com velocidade de varredura de 2°/min, passo de 0,02° e tempo de integração de 0,60 s, em temperatura ambiente. O equipamento está disponível no instituto de Química da Unesp campus de Araraquara - LACAQUE.

3.4.2. *Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

As análises foram realizadas no equipamento NICOLET IS5, módulo de Transmissão iD1 Transmission - *Thermo Scientific*. Varredura de 4000-400 cm $^{-1}$, background 32 scan, resolução 2 cm $^{-1}$. Amostras foram diluídas em KBr para espectroscopia Merck e prensadas em pastilhador por 1 min, sob pressão de 5 toneladas. Medidas complementares foram realizadas no equipamento Bruker Vertex 70 com modo ATR. Os equipamentos estão disponíveis no instituto de Química da Unesp campus de Araraquara.

3.4.3. Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-VIS-NIR) acoplado com módulo para medida de Reflectância Difusa (RD)

As medidas foram realizadas no equipamento *Varian Cary 5000* que é um espectrofotômetro UV-Visível NIR projetado para medir espectros nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis de 0,01 a 5,00 nm, NIR de 0,04 a 20 nm). O acessório para realização das medidas de reflectância difusa continha um conjunto de espelhos para reflexão da luz, como branco para o intervalo de 200 a 1000 nm utilizamos MgO. O equipamento está disponível no instituto de Química da Unesp campus de Araraquara Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica.

3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As medidas foram realizadas pelo próprio autor no equipamento da marca JEOL, modelo JSM-IT500HR, equipado com detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE). As partículas foram suspensas em álcool isopropílico e dispersas utilizando banho ultrassônico por 10 minutos, e então depositadas em substrato de silício fixado ao *stub*. Na sequência foi feito a metalização com carbono. O equipamento está disponível no instituto de Química da Unesp campus de Araraquara no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME).

3.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras foram dispersas em meio aquoso utilizando banho de ultrassônico. Uma alíquota da amostra foi depositada, com pipetador, na tela (*grid*) de cobre (especificações: *grid* de cobre recoberto com carbono de 400 mesh) Após a secagem as amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEM-2100, Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, *Thermo scientific*, operando em 200 kV. Equipamento disponível no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta resolução (LabMic) na Universidade Federal de Goiás.

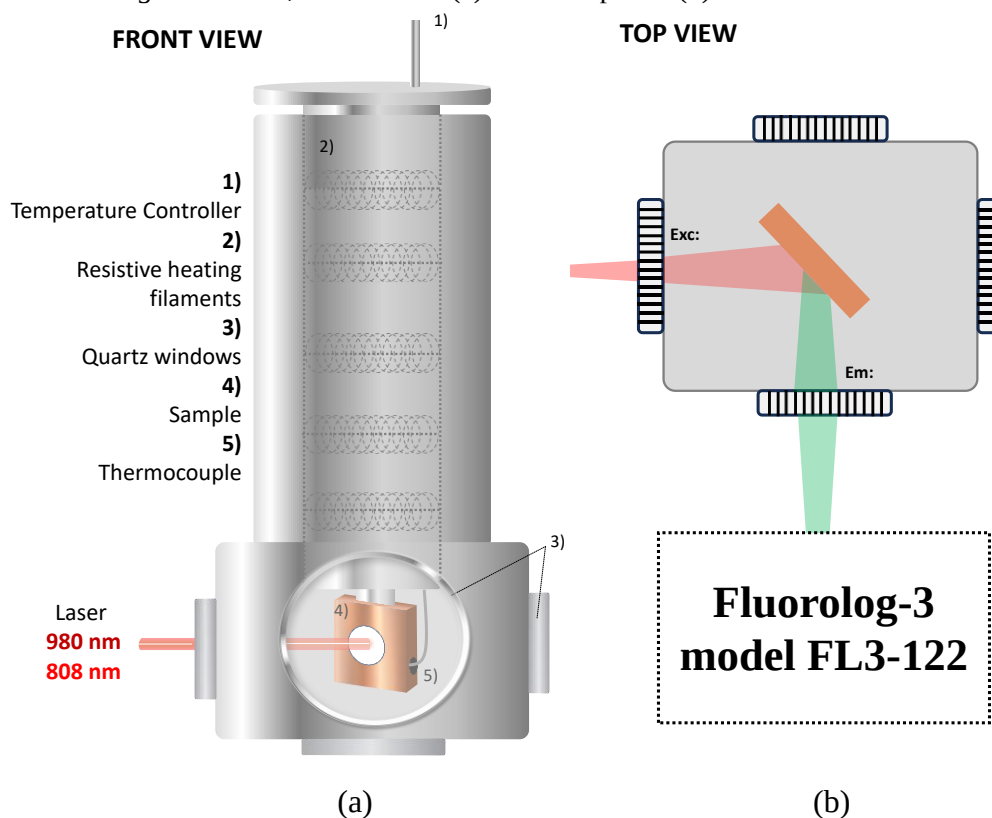
3.4.6. Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

As medidas foram realizadas no equipamento *Fluorolog* HORIBA JOBIN YVON, modelo *FL3-222*, lâmpada de xenônio contínua, *ozone free*, equipado com uma fotomultiplicadora HAMAMATSU, modelo R928, para detecção do sinal, fonte de excitação lâmpada de Xe de 220 a 600 nm ou lasers de 808 e 980 nm; medidas de emissão nas regiões de 290-850 nm e de 950-1700 nm. O equipamento está disponível no instituto de Química da Unesp campus de Araraquara Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica.

3.4.7. Termometria de Fotoluminescência (TF)

A termometria de fotoluminescência é uma técnica que utiliza mudanças na emissão (fotoluminescência) de materiais para medir a temperatura. Ao excitar um material e observar a emissão de luz resultante, as propriedades da fotoluminescência variam com a temperatura. Essas variações são então correlacionadas com uma escala de temperatura conhecida, permitindo a medição da temperatura do material. Assim as medidas foram realizadas no equipamento mencionado anteriormente com o acoplamento do criostato, Figura 21, desenvolvido no grupo de pesquisa LML (Laboratório de Materiais Luminescentes) situado no instituto de Química da Unesp campus de Araraquara Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica. O modo de operação envolve o controle da temperatura através do *software FlexLab FLYEVER Electronic Technology*, versão 1.3.3.0. O criostato está equipado com dois termômetros do tipo K: um está localizado na resistência (2) para controlar a temperatura local, enquanto o outro é colocado no suporte da amostra (5), permitindo a medição direta da temperatura na amostra. Na vista superior do criostato, é evidente o foco do laser na amostra, com janelas de quartzo (3) utilizadas para permitir a passagem de luz. A luz emitida durante os experimentos é detectada pelo espectrofluorímetro. Devido ao contato direto do equipamento com o fluorímetro e dispersão de parte do calor via condução optou-se em realizar as medidas até o limite de 107 °C. Enquanto o aquecimento é realizado por resistências o resfriamento é induzido por nitrogênio líquido.

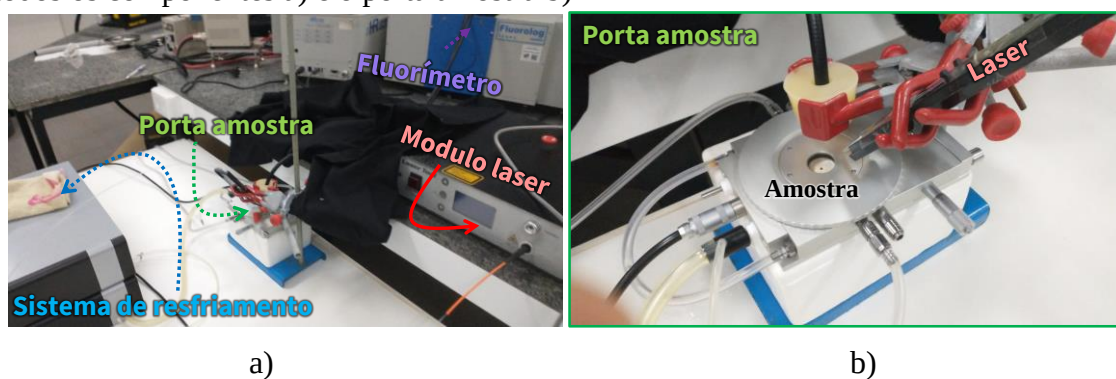
Figura 21. Representação esquemática do criostato para medições de termometria acoplado ao modelo *Fluorolog-3* FL3-122, vista frontal (a) e vista superior (b).



Fonte: Autoria própria.

Medidas complementares de termometria foram realizadas em um espectrofluorímetro Horiba Scientific Fluorolog 3, com detecção na região do visível (detector modelo FL-1073) sob excitação utilizando CW diodo laser (*CrystaLazer*, DL980) com excitação a 980 nm. Disponível no Departamento de Química da USP campus de Ribeirão Preto no laboratório de Materiais Luminescentes Micro e Nanoestruturados (Mater Lumen). Todo o sistema utilizado está apresentado na Figura 22.

Figura 22. Sistema utilizado para realização das medidas de termometria destacando todos os componentes a) e o porta amostra b)



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os sistemas foram separados de modo a facilitar a leitura da seguinte forma: inicialmente serão apresentados os resultados das amostras referentes ao *core*, como variações das concentrações dos íons, tanto ativador quanto sensibilizador. Posteriormente estão discutidos os diferentes sistemas *core/shell* de acordo com o tipo de recobrimento.

4.1. Core: Caracterização

Na etapa inicial a matriz LAO foi dopada, individualmente, com os ativadores Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} em combinação com o sensibilizador Yb^{3+} em diferentes concentrações. Além disso um conjunto de amostras foi obtido contendo simultaneamente os três ativados e o sensibilizador. Esse estudo inicial foi realizado como base para as demais etapas desse trabalho, que envolveram posteriores recobrimentos. As amostras desenvolvidas nessa etapa inicial estão dispostas na Tabela 9.

Tabela 9. Amostras sintetizadas.

Dopante	Sensibilizador	Dopante	Sensibilizador
Er^{3+}	Yb^{3+}	0,1 a 3 at%*	0 a 35 at%
Tm^{3+}	Yb^{3+}	0,1 a 1 at%	5 a 35 at%
Ho^{3+}	Yb^{3+}	0,1 a 0,3 at%	15 a 35 at%
Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+}	Yb^{3+}	0,1 a 0,3 at%	5% a 15 at%

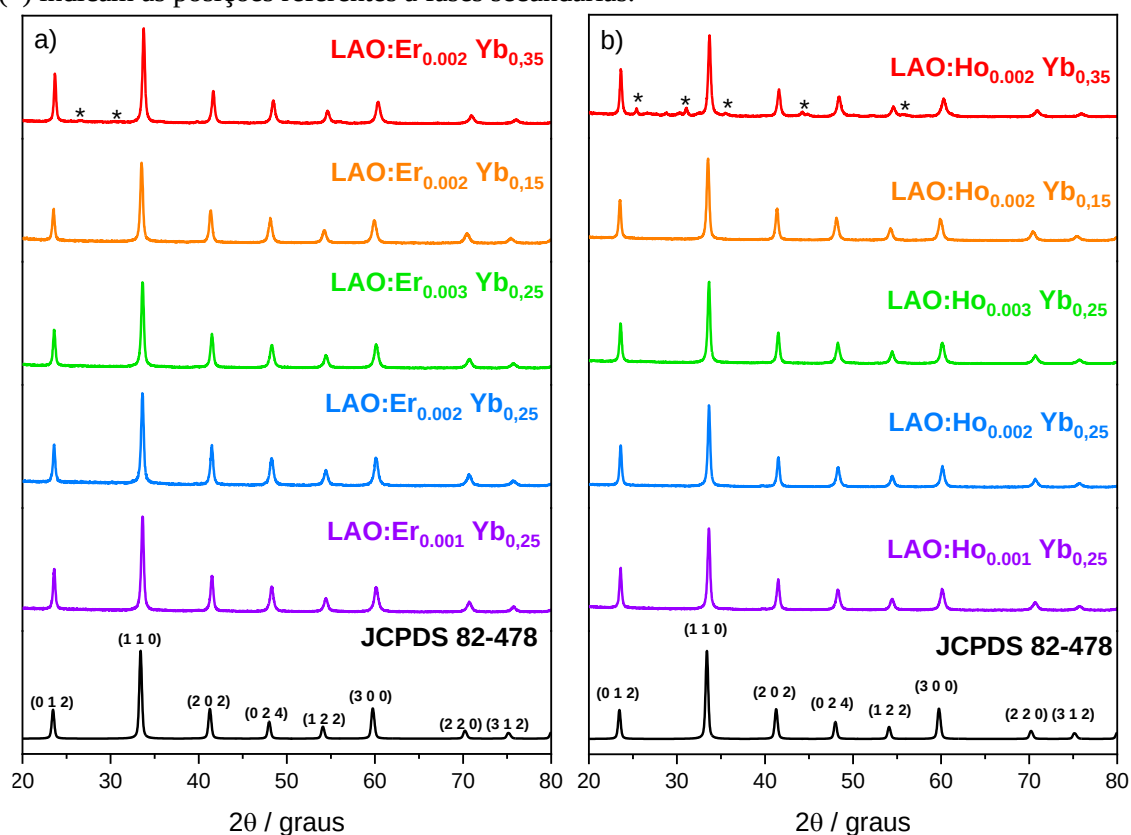
* A dopagem com Er^{3+} foi realizada em duas partes; Parte I, baixas concentrações de Er^{3+} e altas concentrações de Yb^{3+} ; Parte II, baixas concentrações de Er^{3+} e Yb^{3+}

4.1.1. Difração de raios X

Para avaliar a influência da concentração dos dopantes nas características estruturais dos luminóforos produzidos, inicialmente as amostras foram caracterizadas por difração de raios X. Nas Figuras 23 e 24 tem-se os difratogramas para as amostras dopadas com Er^{3+} , Ho^{3+} e Tm^{3+} codopadas com Yb^{3+} . Juntamente com os perfis de difração das amostras investigadas foi incluído o difratograma relativo à fase de interesse, cuja ficha JCDD 82-478 foi obtida utilizando o *software Crystallographica Search-Match* Versão 2. 1.1.1.

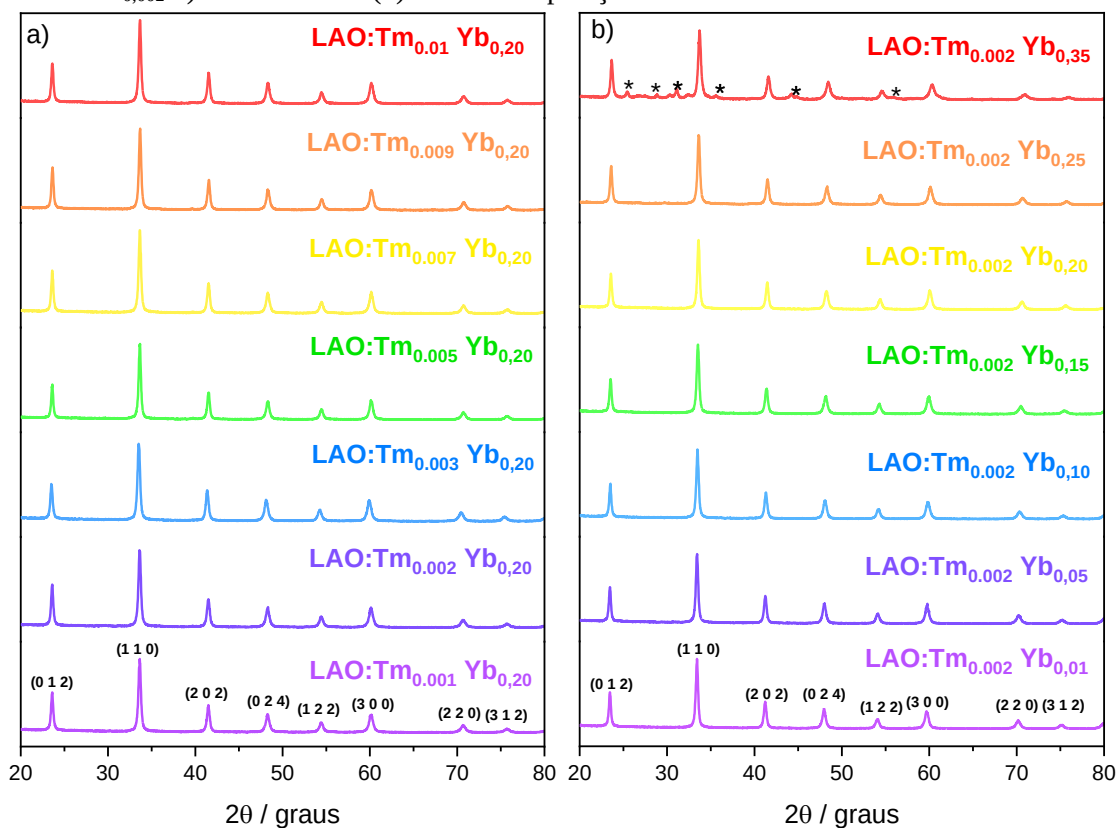
Conforme a análise comparativa entre os difratogramas obtidos para as amostras sintetizadas via método Pechini e o do padrão incluído, verifica-se que há correspondência com a fase LaAlO_3 , que apresenta simetria romboédrica, e grupo espacial $R-3c$, cuja estrutura está reproduzida na Figura 25. Observamos, no entanto, que a dopagem para todas as amostras com Yb^{3+} a 35% resulta na formação de fases secundárias. Devido ao grande número de picos detectados e de baixa intensidade relativa nestas amostras, não foi possível indexar a fase ou fases formadas por nenhuma das fichas padrões existentes no *software Search Match*.

Figura 23. Difratogramas de raios X das amostras de LAO:Ln^{3+} juntamente com a ficha JCPDS 82-478, no intervalo de 10 a 80 graus, variando as concentrações de Er^{3+} a), Ho^{3+} b). Os asteriscos (*) indicam as posições referentes a fases secundárias.



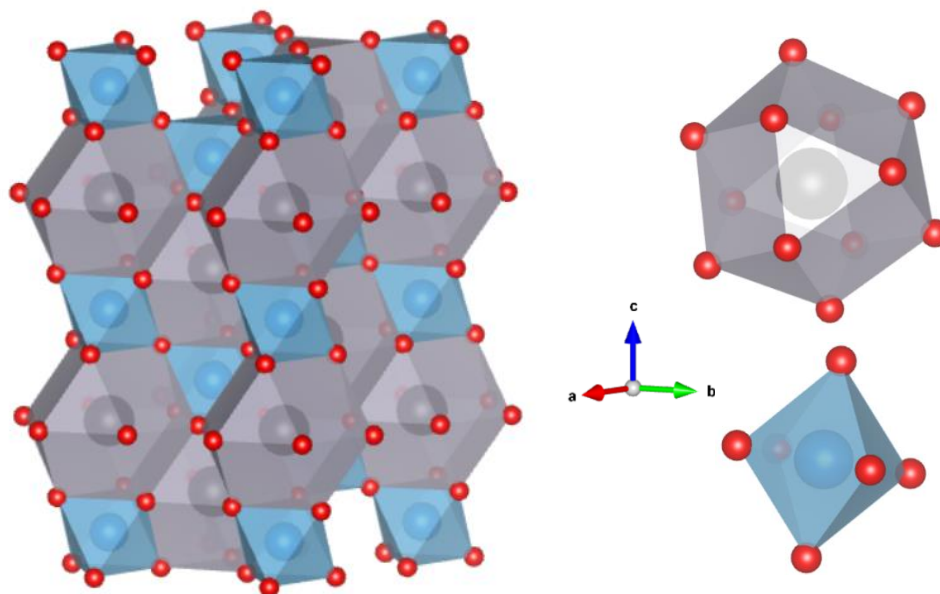
Fonte: Autoria própria.

Figura 24. Difratogramas de raios X das amostras de LAO:Ln^{3+} juntamente com a ficha JCPDS 82-478, no intervalo de 10 a 80 graus, variando as concentrações de Tm^{3+} com $\text{Yb}^{3+}_{0,20}$ a) e Yb^{3+} com $\text{Tm}^{3+}_{0,002}$ d). Os asteriscos (*) indicam as posições referentes a fases secundárias.



Fonte: Autoria própria.

Figura 25. Vista esquemática da célula unitária para o LaAlO_3 , ficha CIF extraída do site [The Materials Project](https://www.materialsproject.org), imagens obtidas pelo software *Diamond 4*.

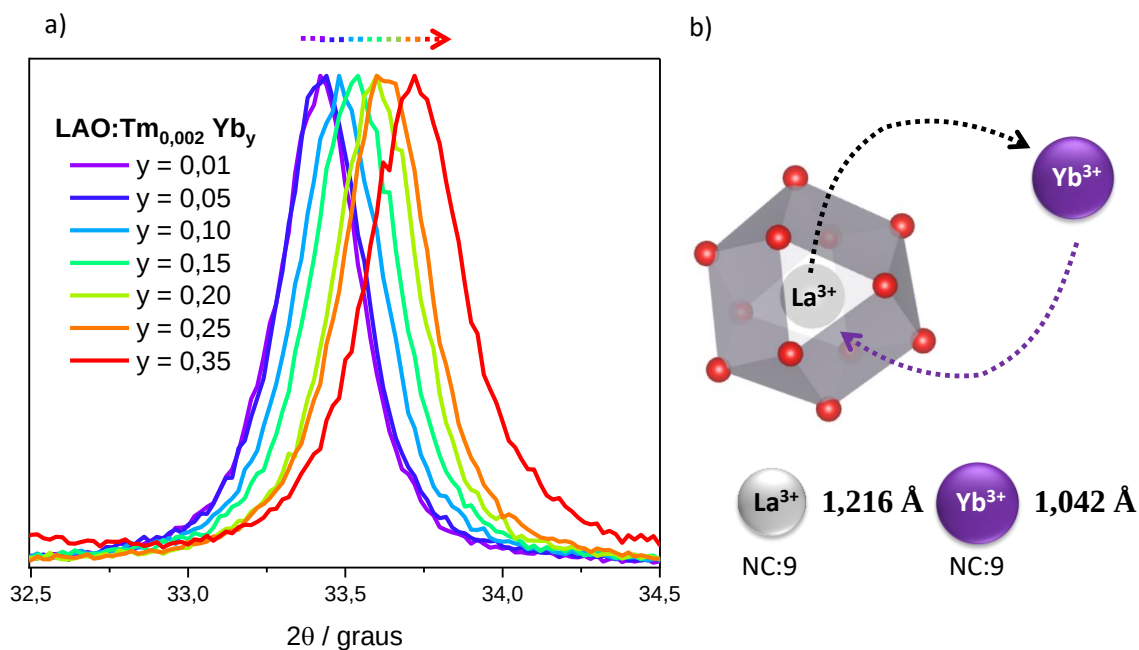


Por outro lado, considerando as concentrações abaixo de 25% de Yb^{3+} , nestas amostras não são detectadas fases secundárias, indicando que até esse percentual de

dopagem a inclusão de Yb^{3+} não desestabiliza a fase de interesse. Ou seja, esta pode ser considerada a concentração limite neste sistema para inserção do sensibilizador Yb^{3+} , considerando o limite de detecção desta técnica. Com relação às variações nas concentrações dos ativadores (Er^{3+} , Ho^{3+} e Tm^{3+}), entre 0,1 e 0,3 at%, não observamos formação de fases secundárias, devido à baixa concentração dos íons, além das “baixas” concentrações de Yb^{3+} .

Ao analisar as variações nas concentrações de Yb^{3+} , para as amostras de $\text{LAO:Tm}^{3+}_{0,002}\text{Yb}_y$, na Figura 26 observamos que o aumento gradual resulta em um deslocamento dos planos cristalográficos para a direita, indicando uma diminuição na distância interplanar, causada pela diferença de raios iônicos entre Yb^{3+} e La^{3+} .

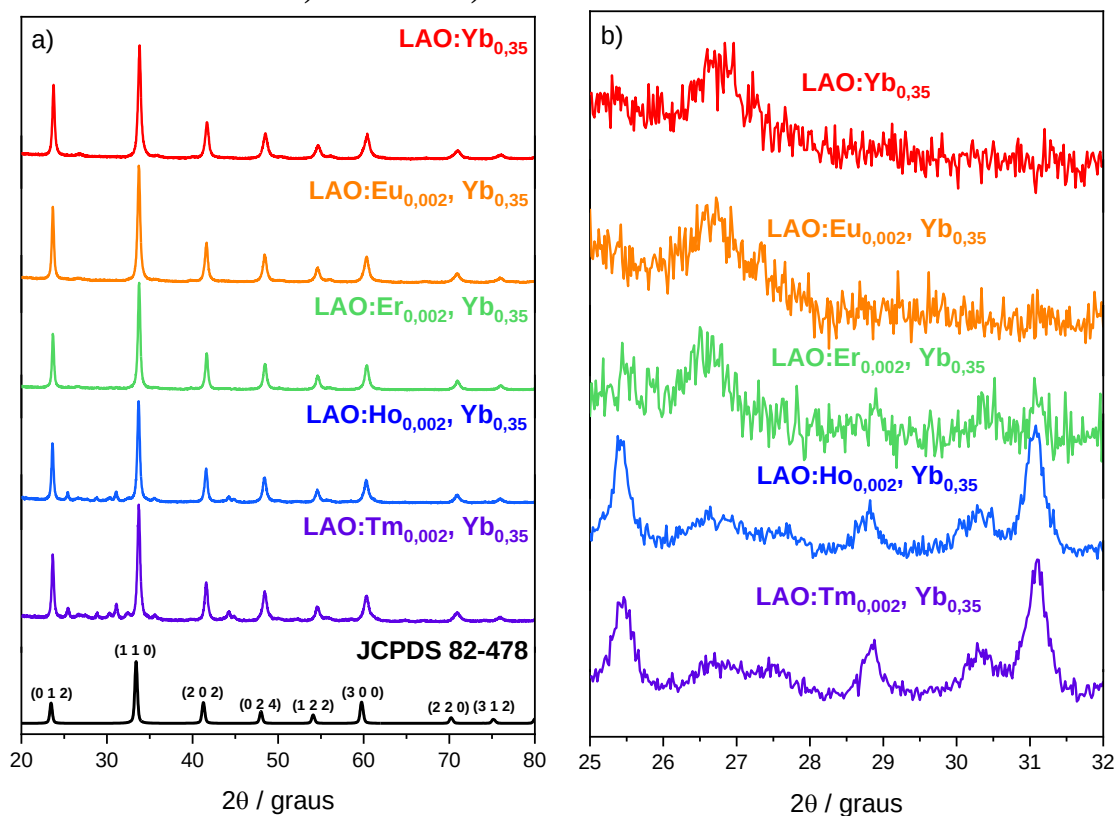
Figura 26. Difratogramas de raios X das amostras de $\text{LAO:Tm}^{3+}_{0,002}\text{Yb}_y$ variando a concentração de Yb^{3+} ($y = 0,01$ a $0,35$), no intervalo de $32,5^\circ$ a $34,5^\circ$ a) e diferença de tamanho entre os íons La^{3+} e Yb^{3+} .



Fonte: Autoria própria.

Devido ao fato, então, de somente as amostras dopadas com altas concentrações de sensibilizador (35 at%) apresentarem a fase secundária, Figuras 23a) e b) e 24 b), essa fase é provavelmente ocasionada pela alta concentração de íons Yb^{3+} . Dessa forma, realizamos a síntese de outros dois luminóforos, um contendo somente a mesma concentração de $\text{Yb}^{3+}_{0,35}$, e o outro contendo o sensibilizador e codopado com $\text{Eu}^{3+}_{0,002}$. Vale ressaltar que essas amostras não foram discutidas em tópicos futuros, já que foram sintetizadas com a finalidade de comparação estrutural para os sistemas *core*, Figura 27.

Figura 27. Difratogramas de raios X das amostras LAO:Yb^{3+} , Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) no intervalo de 20° a 80° a) e 25° a 32° b).

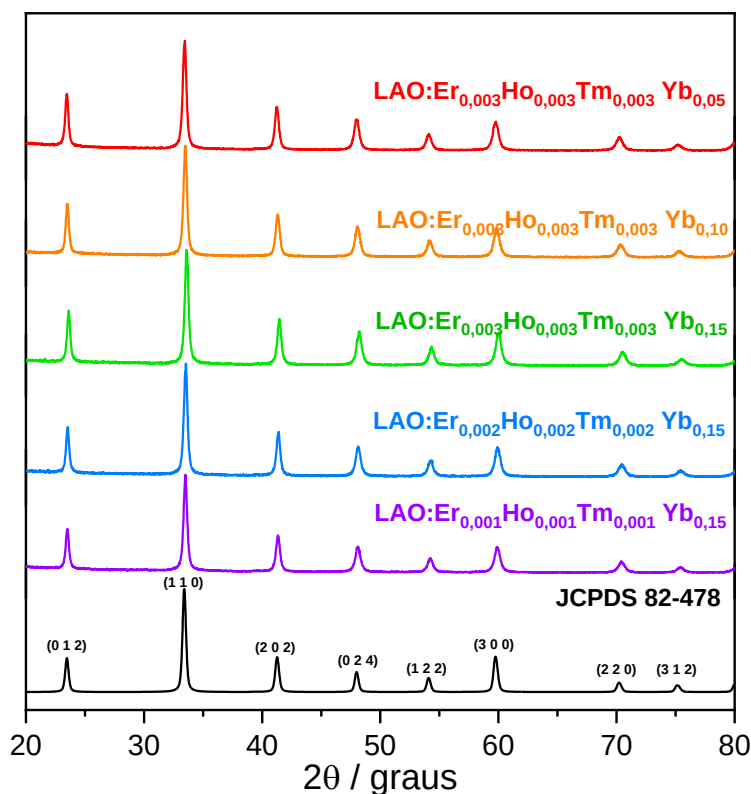


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 27 a), observamos a presença de fases secundárias nas amostras de LAO:Yb^{3+} codopadas com Ho^{3+} ou Tm^{3+} na faixa entre 25° e 32° . Ao ampliarmos esta região, Figura 27 b), também é verificado nas demais amostras picos de difração de fases secundárias. Embora a presença dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} torne as fases secundárias mais proeminentes, sua baixa concentração (0,2 at%) não é suficiente para justificar fases secundárias detectáveis nos difratogramas. Podemos concluir que as fases formadas, embora não indexadas, são resultado da desestabilização da fase principal e da formação de impurezas provenientes de Yb^{3+} . É importante destacar que as fases secundárias não foram identificadas, mesmo com o uso dos softwares *Search-Match Crystallography* e *HighScore Plus*, este último apresentando um banco de dados mais atualizado.

Com relação ao conjunto de amostras $\text{LAO:Er}^{3+}_x, \text{Tm}^{3+}_x, \text{Ho}^{3+}_x, \text{Yb}^{3+}_y$ ($x = 0,001$ a $0,003$ e $y = 0,05$ a $0,15$), seus padrões de difração encontram-se na Figura 28. Para essas amostras estabeleceu-se a concentração máxima de Yb^{3+} sendo 15 at%, para evitar a formação de fases secundárias.

Figura 28. Difratogramas de raios X das amostras $\text{LAO:Yb}^{3+}_x, \text{Er}^{3+}_x, \text{Ho}^{3+}_x, \text{Tm}^{3+}_y$ no intervalo de 20° a 80°



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 28 são observados os planos cristalográficos referente a fase de LAO, indexada com a mesma ficha JCPDS 82-478, descrita anteriormente. Para essas amostras, com concentrações máximas de 15 at% de Yb^{3+} , não se observa a presença de fases secundárias. Um dos parâmetros que podem ser estimados a partir dos difratogramas de raios X é o tamanho médio de cristalito, podendo ser determinado a partir da equação de Scherrer:

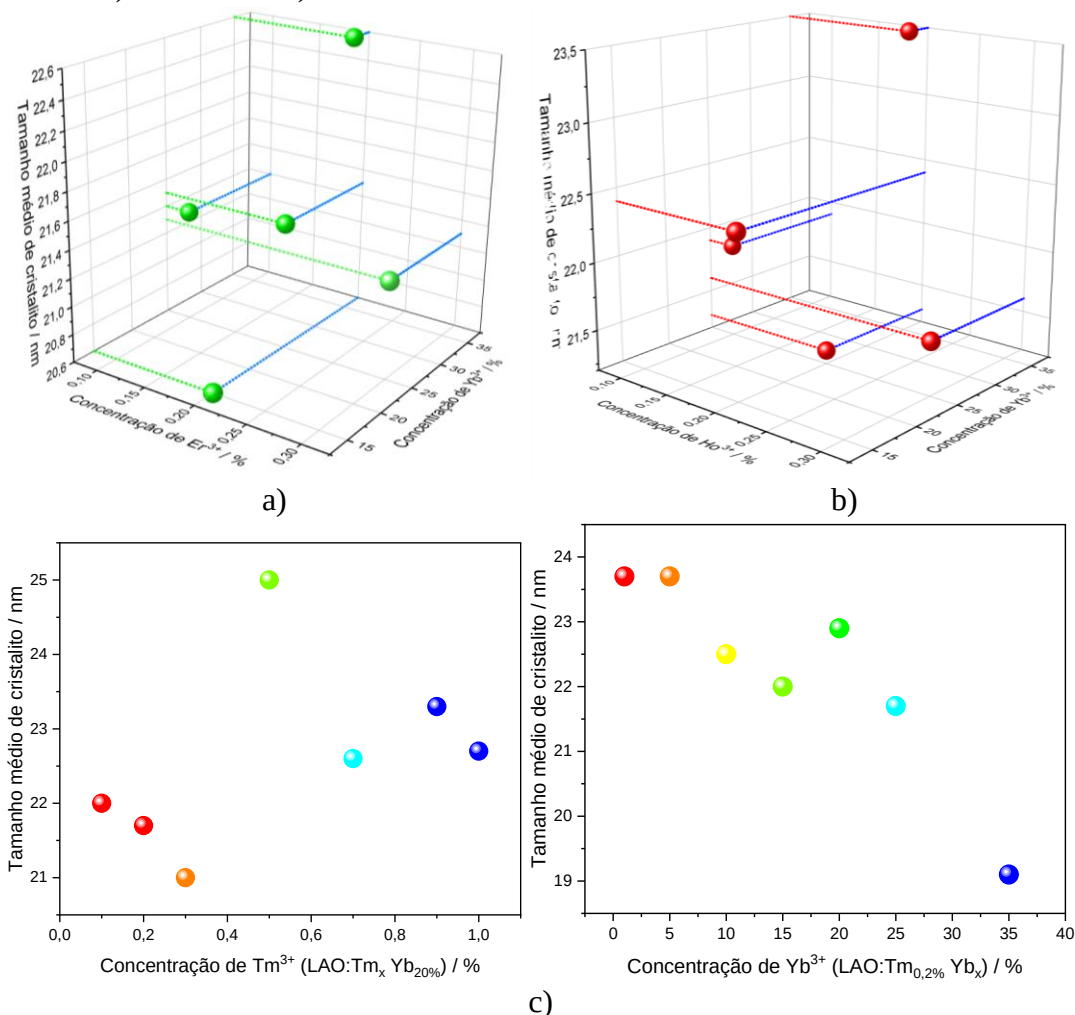
$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (\text{Equação 3})$$

Onde D refere-se ao tamanho médio de cristalito; K é uma constante dependente da forma das partículas (nesse caso atribuímos o valor de **0,9**)ⁱⁱⁱ; λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, onde utilizou-se um filamento composto por cobre, sendo de 0,15406 nm; β (também denominado *Width at Half Maximum- FWHM*) correspondente à largura a meia altura dos picos e θ é o ângulo de difração. A Figura 29

ⁱⁱⁱ Embora o valor 0,9 para a constante K na equação de Scherrer seja atribuído para partículas esféricas, optamos por utilizá-lo considerando que as partículas e microcristalitos das amostras analisadas têm formato esferoidal, ou seja, próximo à esfericidade.

apresenta os dados extraídos dos difratogramas das Figuras 23 e 24 para as amostras $\text{LAO:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, $\text{LAO:Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ e $\text{LAO:Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$.

Figura 29. Tamanho médio de cristalito em função das concentrações dos dopantes: $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ a), $\text{Ho}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ b) e $\text{Tm}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ c) na matriz LAO.



Fonte: Autoria própria.

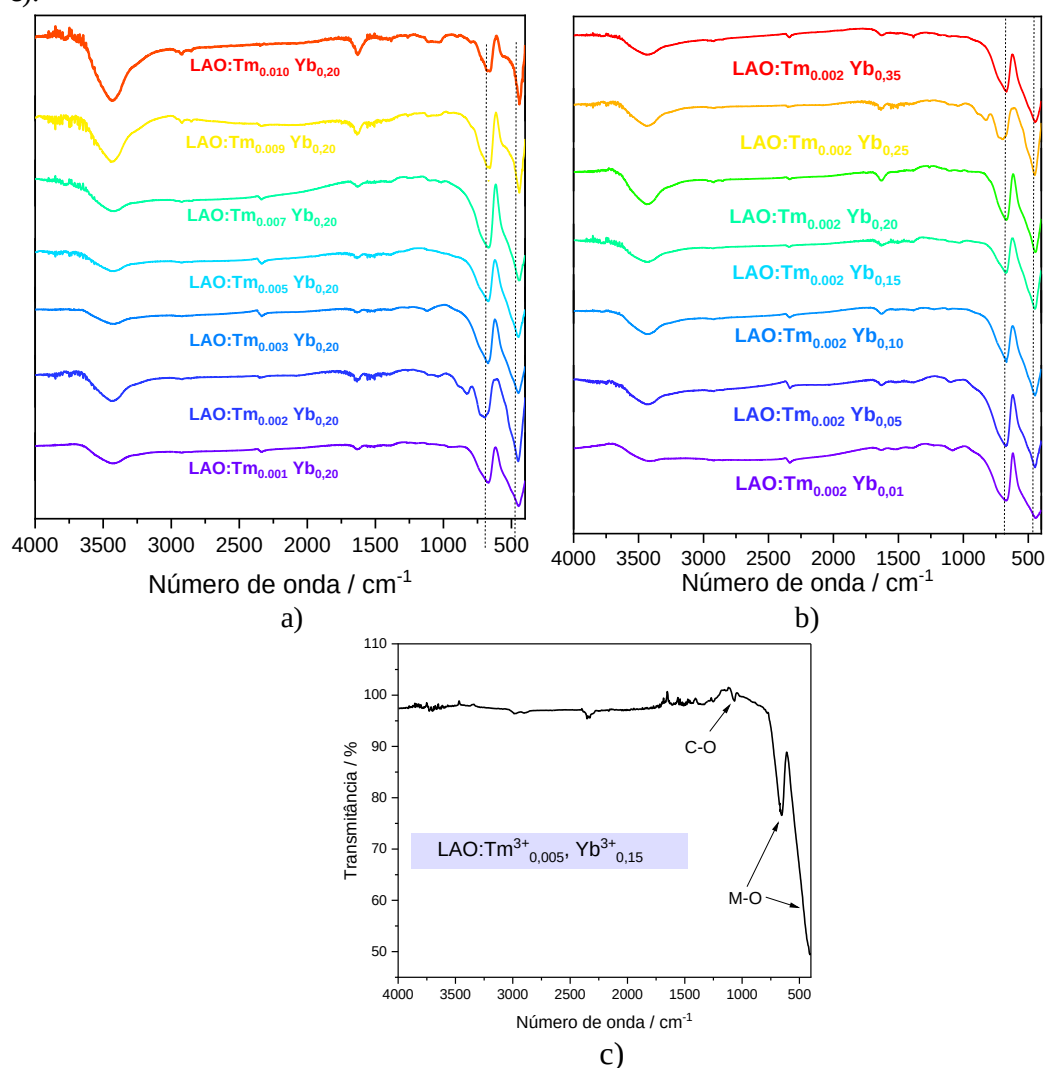
A análise da Figura 29 revela o comportamento do tamanho médio de cristalito em resposta às variações nas concentrações dos dopantes. Para o par $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ (Figura 29 a), as mudanças nas concentrações de Er^{3+} não produziram alterações significativas nos tamanhos médios de cristalito. No entanto, observa-se um pequeno aumento de 2 nm no tamanho médio de cristalito com o aumento da concentração de Yb^{3+} , indicando que nestas condições de dopagem, sua presença tem efeitos significativos. No caso do par $\text{Ho}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ (Figura 29 b), as variações nas concentrações de Ho^{3+} e Yb^{3+} resultaram em aumentos de 0,5 nm e 2 nm, respectivamente. De maneira semelhante, para o par $\text{Tm}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ (Figura 29 c), as mudanças nas concentrações de Tm^{3+} e Yb^{3+} resultaram em aumentos de 4 nm para concentrações entre 0,1 at% e 1 at% de Tm^{3+} , enquanto para o

Yb^{3+} , observa-se um aumento de 5 nm, apresentando uma diminuição no tamanho médio de cristalito à medida que a concentração aumenta.

4.1.2. Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do infravermelho (FTIR)

Como caracterização complementar, foram realizadas medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Um estudo foi conduzido para as amostras contendo a codopagem com Tm^{3+} e Yb^{3+} , mas para aquelas dopadas com $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Ho}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, devido à sobreposição das bandas onde os modos vibracionais **Er-O** e **Ho-O** aparecem, optou-se por não realizar tais medidas. Os espectros correspondentes estão apresentados na Figura 30.

Figura 30. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para as amostras $\text{LAO}:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, variando as concentrações de Tm^{3+} com $\text{Yb}^{3+}_{0,20}$ a) e Yb^{3+} com $\text{Tm}^{3+}_{0,002}$ b) e espectro da amostra **$\text{LAO}:\text{Tm}_{0,005}, \text{Yb}_{0,15}$** registrado no modo de reflexão total atenuado (ATR) c).



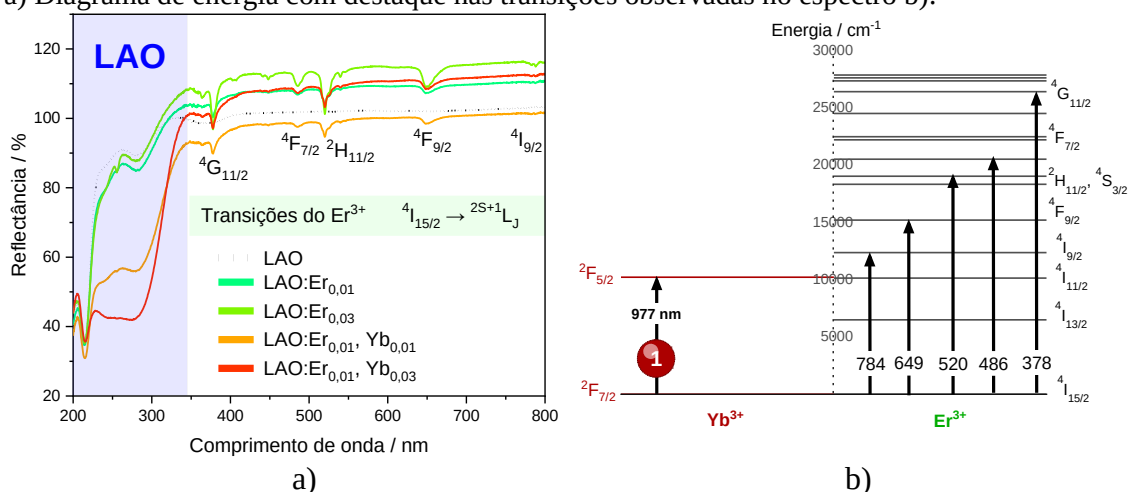
Fonte: Autoria própria.

Os espectros na região do IV das amostras de LAO:Tm^{3+} , Yb^{3+} , das Figuras 30 a) e b), revelam bandas de absorção associadas a moléculas de H_2O em 3424 cm^{-1} , enquanto as bandas em 2323 cm^{-1} correspondem à CO_2 , tanto presente no compartimento de amostra quanto adsorvido na superfície das partículas (PRATIBHA et al., 2019). No entanto, a análise da Figura 30 c), cujo espectro foi registrado no modo ATR, sem a diluição da amostra em KBr, sugere que as moléculas de H_2O detectadas nos espectros das Figuras 30 a) e b) são provenientes do KBr e não necessariamente das nanopartículas em estudo. As bandas em 1164 , 1118 e 1054 cm^{-1} podem ser atribuídas a estiramentos vibracionais associados a ligações C-O, que indicam a presença de carbonato superficial (SALEHI; HOSSEINIFARD, 2020). Essa formação de carbonato pode ser atribuída à alta afinidade que os lantanídeos têm em absorver CO_2 do ar e gerar tais espécies. Além disso, as interações entre os metais e o oxigênio são evidenciadas na faixa de $667\text{-}438\text{ cm}^{-1}$ (CHANDRADASS; KIM, 2010).

4.1.3. Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-VIS-NIR) acoplado com módulo para medida de Reflectância Difusa (RD)

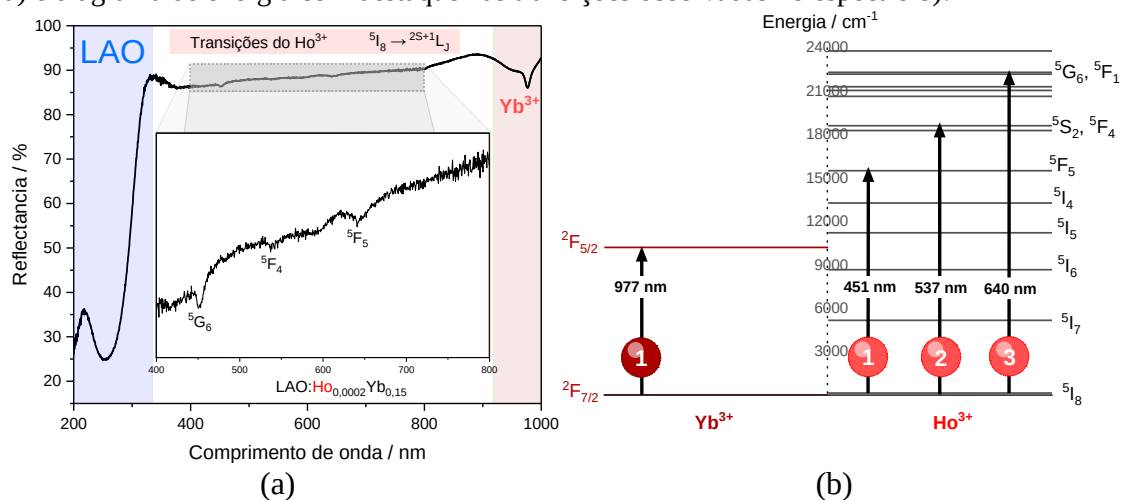
Foram conduzidas medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis utilizando módulo de reflectância difusa. Os espectros de refletância difusa oferecem uma análise das regiões de absorção específicas de cada luminóforo, abrangendo desde as absorções intrínsecas da matriz até referentes aos íons Ln^{3+} . As amostras LAO:Er^{3+} , Yb^{3+} (Figura 31) foram investigadas no intervalo de 200 a 800 nm, enquanto para as amostras LAO:Ho^{3+} , Yb^{3+} (Figura 32) e $\text{LAO:Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (Figura 33), os intervalos foram estendidos até 1000 nm, a fim de observar a banda de absorção do sensibilizador. As transições dos íons Ln^{3+} estão destacadas e atribuídas nos espectros das Figuras 31, 32 e 33, acompanhadas pelos respectivos diagramas de energia. Além disso, para as amostras $\text{LAO:Tm}^{3+}_{0,002}, \text{Yb}^{3+}_y$ ($y = 0,01$ e $0,35$), investigamos a influência da concentração de Yb^{3+} na transição $^2\text{F}_{5/2} \leftarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (Figura 33 b).

Figura 31. Reflectância difusa para amostras contendo Er^{3+} e Yb^{3+} variando suas concentrações a) Diagrama de energia com destaque nas transições observadas no espectro b).



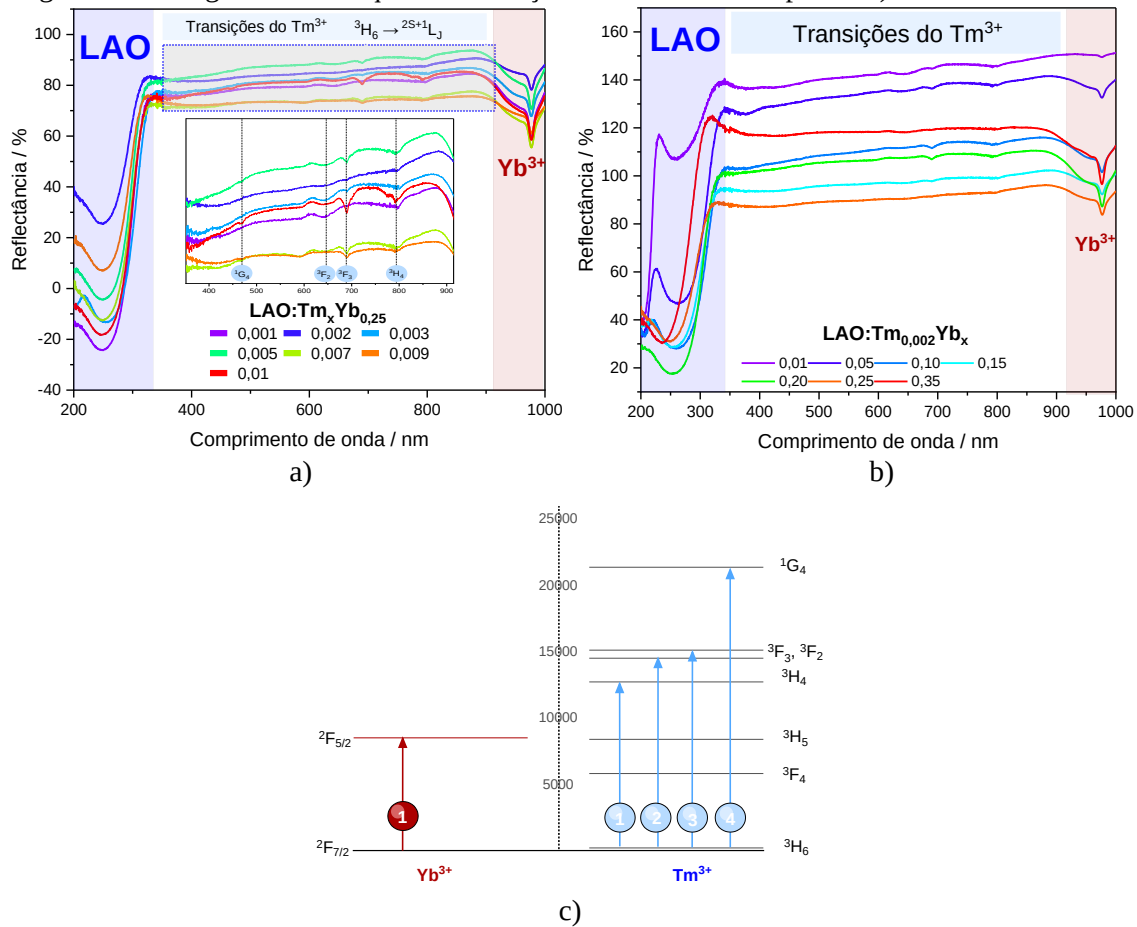
Fonte: Autoria própria.

Figura 32. Reflectância difusa para amostra contendo Ho^{3+} e Yb^{3+} no intervalo de 200 a 1000 nm a) e diagrama de energia com destaque nas transições observadas no espectro b).



Fonte: Autoria própria.

Figura 33. Espectros de reflectância difusa para amostras contendo Tm^{3+} e Yb^{3+} variando a concentração de Tm^{3+} a) e variando a concentração de Yb^{3+} no intervalo de 200 a 1000 nm b) e diagrama de energia com destaque nas transições observadas no espectro c)



Fonte: Autoria própria.

Nas figuras acima destacamos a região de absorção da matriz LAO, entre 200 e 350 nm (MANOHAR et al., 2017a, 2017b). As bandas identificadas nessa região foram atribuídas à matriz, conforme evidenciado pelo espectro do LAO não dopado, apresentado na Figura 31 a). Na Figura 31 a) observamos as linhas de absorção dos íons Er^{3+} no intervalo de 350 a 800 nm. Essas absorções foram atribuídas do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para os estados excitados $^4G_{11/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$ e $^4I_{9/2}$ (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968a). Os diagramas de energia, inclusos nas Figuras, foram elaborados de acordo com os resultados dos estudos de Carnall *et al.* (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968a). Na Figura 32, além das transições referentes a matriz, destacam-se aquelas correspondentes às absorções dos íons Ho^{3+} , correspondentes a absorção de energia do estado fundamental 5I_8 para os estados excitados 5G_6 , 5F_4 e 5F_5 .

Na Figura 33 a), são mostradas as transições dos íons Tm^{3+} do estado fundamental 3H_6 para os estados excitados 1G_4 , 3F_2 , 3F_3 e 3H_4 . Nos espectros da Figura 32, é claramente

observada a absorção dos íons Yb^{3+} no intervalo de 900 a 1000 nm, referente ao estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ para o estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968b). Com o aumento da concentração de Yb^{3+} , a banda de absorção do sensibilizador aumenta. No entanto, a concentração do sensibilizador não deve ultrapassar 25 at%, pois isso pode resultar em defeitos estruturais devido à presença de fases secundárias, conforme discutido nos resultados de difração de raios X. Além das absorções referentes aos lantanídeos e a matriz, podemos utilizar os espectros de reflectância difusa para determinar os valores de *band gap* óptico, a relação de Kubelka-Munk, Equação 4 (SENTHILKUMAR; VICKRAMAN; RAVIKUMAR, 2010; YANG; KRUSE, 2004).

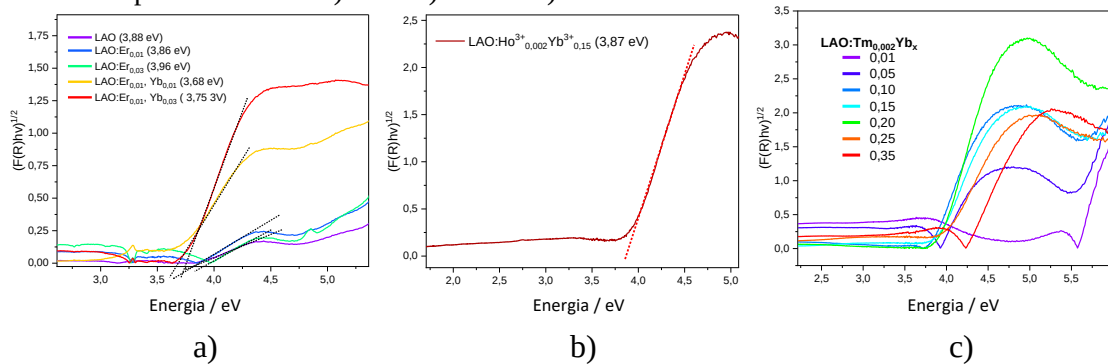
$$F(R_{\infty})h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Equação 4})$$

Onde, n é uma constante ($n=1/2$ para uma transição direta permitida, $n=2$ para indireta permitida, $n=3/2$ para direta proibida e $n=3$ para indireta proibida). Já a função de Kubelka-Munk, $F(R_{\infty})$, (MANOHAR et al., 2015) pode ser escrita como segue:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde, k é referente ao coeficiente de absorção molar e s o coeficiente de espalhamento. Com base nisso, os valores do *band gap* óptico foram determinados para os pares $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, $\text{Ho}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ através de um método gráfico, conforme mostrado na Figura 34.

Figura 34. Gráficos da função de Kubelka-Munk com o ajuste linear correspondente para as amostras dopadas com Er^{3+} a) Ho^{3+} b) e Tm^{3+} c)



Fonte: Autoria própria.

Os valores de *band gap* calculados estão apresentados na Tabela 10, verificamos a influência da concentração dos dopantes, variando a composição entre Er^{3+} , Ho^{3+} e Tm^{3+} codopados com Yb^{3+} .

Tabela 10. Valores de *band gap* óptico obtidos para os pares de amostras Er³⁺:Yb³⁺ a), Ho³⁺:Yb³⁺ b) e Tm³⁺:Yb³⁺ c)

Amostras	<i>Band gap</i> óptico / eV
LAO	3,9
LAO:Er _{0,01}	3,9
LAO:Er _{0,03}	4,0
LAO:Er _{0,01} , Yb _{0,01}	3,7
LAO:Er _{0,01} , Yb _{0,03}	3,7
LAO:Ho _{0,002} , Yb _{0,15}	3,9
LAO:Tm _{0,001} , Yb _{0,25}	4,1
LAO:Tm _{0,002} , Yb _{0,25}	4,0
LAO:Tm _{0,003} , Yb _{0,25}	3,9
LAO:Tm _{0,005} , Yb _{0,25}	4,0
LAO:Tm _{0,007} , Yb _{0,25}	4,0
LAO:Tm _{0,009} , Yb _{0,25}	4,0
LAO:Tm _{0,01} , Yb _{0,25}	4,0
LAO:Tm _{0,002} , Yb _{0,01}	4,6
LAO:Tm _{0,002} , Yb _{0,05}	3,9
LAO:Tm _{0,002} , Yb _{0,10}	3,8
LAO:Tm _{0,002} , Yb _{0,15}	3,9
LAO:Tm _{0,002} , Yb _{0,20}	3,9
LAO:Tm _{0,002} , Yb _{0,25}	4,0
LAO:Tm _{0,002} , Yb _{0,35}	4,3

Fonte: Autoria própria.

Podemos observar que o valor de *band gap* não exibe uma variação significativa com a variação da concentração e dos dopantes, apresentando valores entre 3,7 e 4,0 eV. As amostras contendo íons Tm³⁺ e uma maior concentração de Yb³⁺ (35 at%) apresentam um valor ligeiramente superior as demais, podendo estar associado além do alto percentual de dopagem, à presença de fases secundárias. Uma inconsistência é observada para a amostra contendo íons Tm³⁺ e uma baixa concentração de íons Yb³⁺ (1 at%). Neste caso, verifica-se valor de *band gap* óptico na faixa de 4,6 eV, enquanto para a amostra contendo Er e Yb dopada a 1 at% o valor de *band gap* não ultrapassa 4 eV. Esta discrepância pode indicar inconsistência na amostra, sendo necessário sua repetição. As etapas subsequentes de caracterização baseiam-se na análise por espectroscopia de fotoluminescência. Nesse contexto, cada sistema será abordado individualmente, uma vez que cada ativador exibe um comportamento luminescente distinto.

4.1.4. *Propriedades espectroscópicas do LAO:Er, Yb*

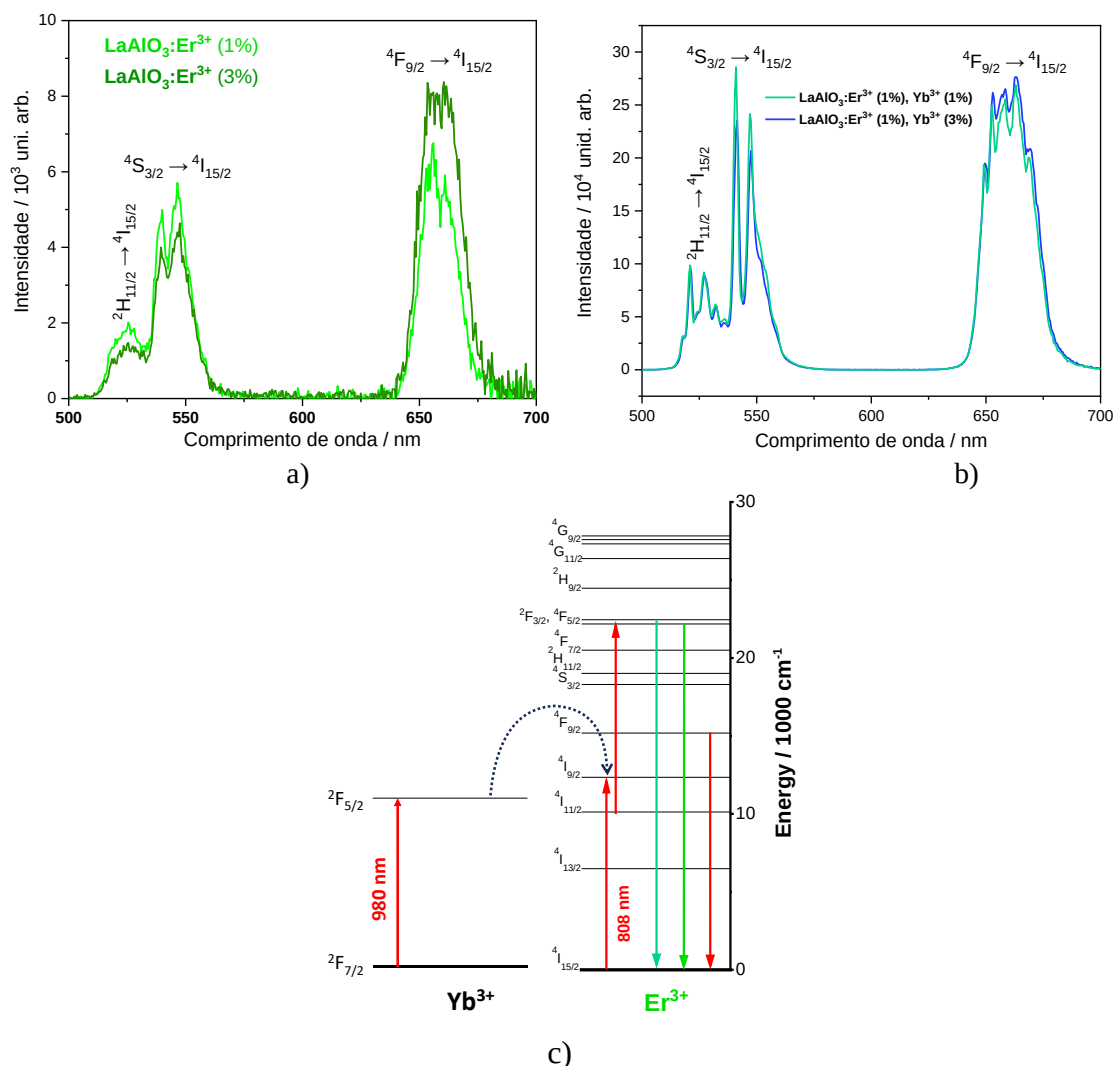
Essa etapa do trabalho foi dividida em duas partes, isso se deve aos estudos preliminares terem sido realizados com LAO:Er³⁺, Yb³⁺, onde as variações na concentração de Er³⁺ e Yb³⁺ foram inicialmente de 1 e 3 at% (**PARTE I**); já na etapa final decidimos testar concentrações menores de dopante (inferiores a 1 at%) e maiores de sensibilizador (entre 15 e 35 at%) (**PARTE II**)

4.1.4.1. **PARTE I**

Nessa etapa inicialmente a matriz LAO foi dopada apenas com íons Er³⁺, com o intuito de investigarmos as propriedades luminescentes do ativador isolado na matriz, sendo obtidas variações nas concentrações de Er³⁺ (1 e 3 at%). Essas amostras foram caracterizadas por espectroscopia de fotoluminescência, conforme mostrado na Figura 35 a), utilizando um laser contínuo de excitação a 980 nm a 100 mW. Em outras duas amostras, manteve-se a concentração dos íons Er³⁺ em 1 at% e variou-se a concentração do sensibilizador (1 e 3 at%), conforme ilustrado na Figura 35 b).

Nos espectros dos luminóforos contendo apenas Er³⁺ como dopante sob excitação a 980 nm, Figura 35 a), verificamos a presença das bandas de emissão na região do verde (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) e do vermelho (⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}). Como observado anteriormente, os aumentos das concentrações de Er³⁺ e Yb³⁺ levam a um aumento da intensidade relativa da banda no vermelho, sendo na presença dos íons Er³⁺ desativação por relaxação cruzada e para os íons Yb³⁺ retro transferência (na língua inglesa, *back transfer*). Na presença apenas de Er³⁺ temos que o mecanismo envolvido é **ESA**, onde os íons ativadores absorvem dois fótons e o estados excitados são populados. Visando a aplicação desses materiais em termometria destacamos a região espectral do verde, já que há dois níveis termicamente acoplados nessa região. Devido ao fato de que nessa região, independente da concentração de dopante, 1 ou 3 at%, não se observa variação significativa, para as próximas etapas de dopagens mantivemos a concentração de Er³⁺ em 1 at%.

Figura 35. Medidas de fotoluminescência variando as concentrações de Er^{3+} no LaAlO_3 , excitação com laser a 980 nm, potência do laser 100 mW, juntamente com diagrama de energia para o íon Er^{3+} a), variando a concentrações de Yb^{3+} no $\text{LaO}:\text{Er}^{3+}$ (1 at%) b) e o diagrama de energia contendo o ativador e o sensibilizador c).



Fonte: Autoria própria.

Os íons Yb^{3+} tem como função sensibilizar os níveis energéticos do ativador, Figura 35 b). Sendo assim, ele absorve a radiação e pode transferi-la aos íons Er^{3+} , de acordo com o mecanismo de energia denominado ETU, que resulta na intensificação das propriedades espectroscópicas do ativador. Na Figura 35 c) é apresentado um diagrama de energia onde está ilustrado o mecanismo de população do nível $2F_{7/2}$ do Yb^{3+} , o qual apresenta energia próxima ao nível $4I_{11/2}$ do Er^{3+} , favorecendo o processo de transferência de energia entre eles. Entretanto, ao se aumentar a concentração de Yb^{3+} de 1 a 3 at% não observamos variações significativas, Figura 35 b); dessa forma, novamente, para os recobrimentos contendo Er^{3+} no *core* foi utilizado o luminóforo $\text{LaAlO}_3:\text{Er}_{0,01},\text{Yb}_{0,01}$. A **PARTE I**, por ter sido investigada previamente, serviu como base para os sistemas

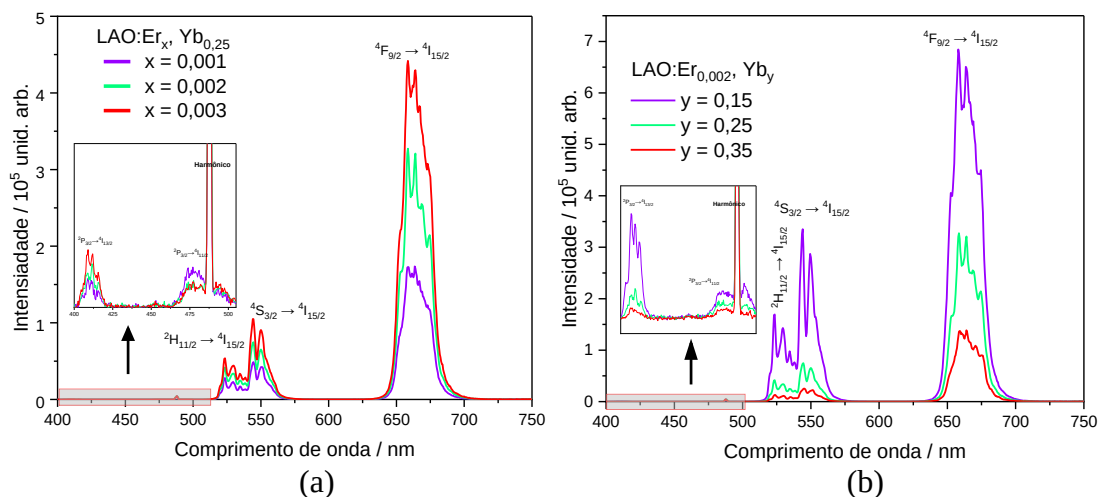
core/shell contendo como *core* o $\text{LAO:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, sendo as concentrações dos dopantes otimizadas (1 at% para ambos). Na segunda parte desse estudo, ocorreu a codopagem da matriz com concentrações de Er^{3+} (0,1 e 0,3 at%) e Yb^{3+} (15 e 35 at%).

4.1.4.2. PARTE II

As amostras $\text{LAO:Er}_x\text{Yb}_y$ ($x = 0,001$ a $0,003$; $y = 0,15$ a $0,35$) foram caracterizadas por espectroscopia de fotoluminescência, monitorando o processo de conversão ascendente, conforme Figura 36. Com o intuito de avaliar a influência das concentrações do emissor e do sensibilizador nas propriedades espectroscópicas dos luminóforos produzidos, as amostras foram excitadas com laser a 980 nm, com potência de 500 mW.

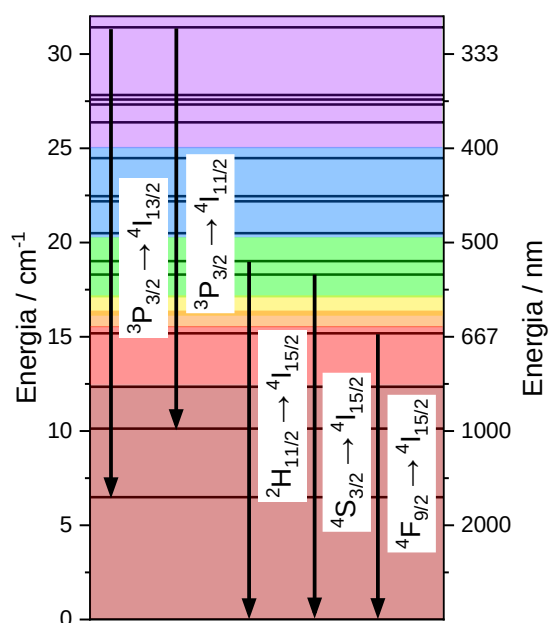
Na Figura 36 são observadas 5 bandas de emissão que são referentes às transições do íon emissor érbio, em 406 nm (violeta), 477 nm (azul), 523 nm (verde), 544 nm (verde) e 658 nm (vermelho); essas bandas podem ser atribuídas às transições $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente. Podemos ressaltar que as bandas no violeta e no azul têm uma intensidade de emissão consideravelmente baixa devido a esses processos ocorrerem via 3 fótons, enquanto as demais emissões ocorrem via 2 fótons, conforme os estudos apresentados por Wang *et al* (WANG *et al.*, 2005).

Figura 36. Espectros de emissão com a excitação a laser em 980 nm variando a concentração de érbio a) e variando a concentração de itérbio b).



Fonte: Autoria própria.

Figura 37. Diagramas de energia para os íons Er^{3+} destacando as emissões observadas nos espectros de emissão

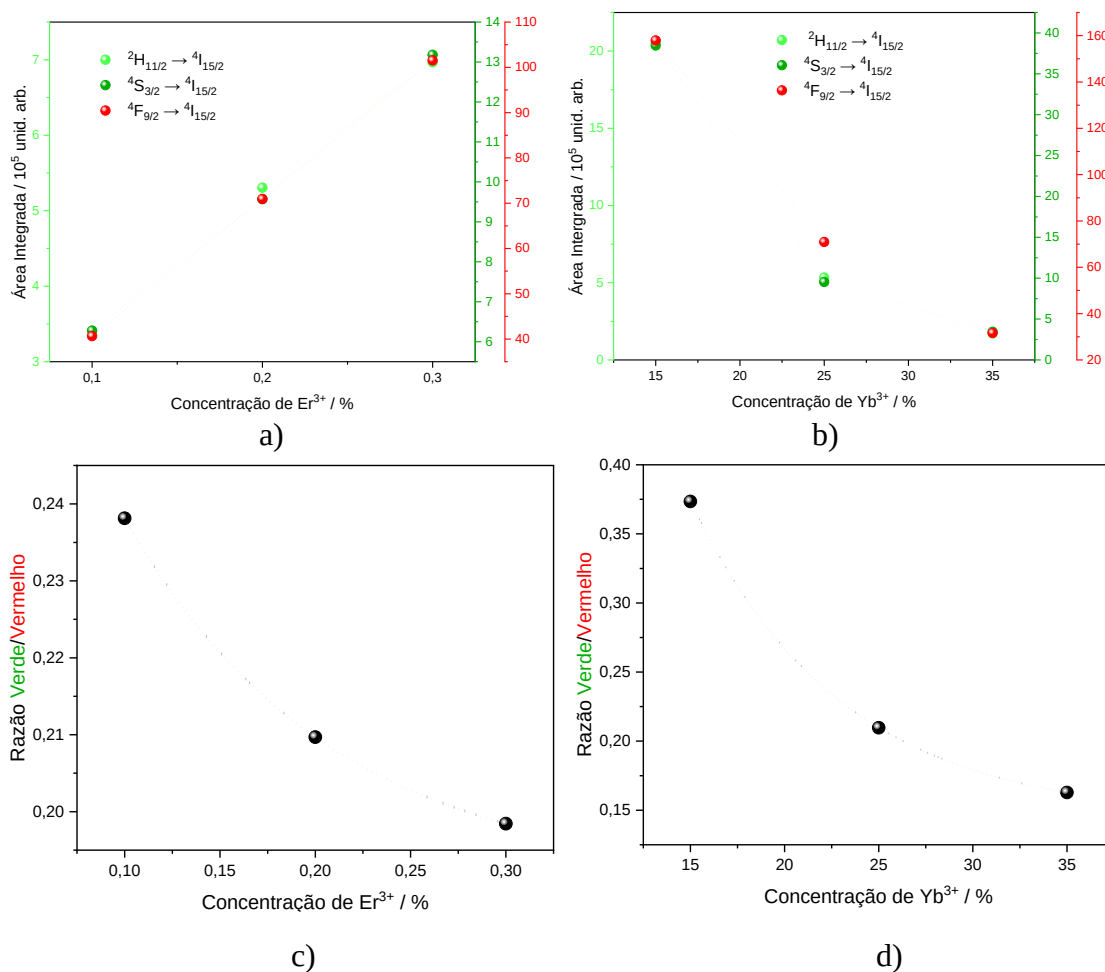


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 36 a) observamos o aumento da intensidade de emissão com o aumento da concentração do ativador, o que já era esperado, sendo que a supressão por concentração é observada para dopagens superiores a 1%, **Parte I**. Nas concentrações utilizadas de sensibilizador, observamos diminuição da intensidade de emissão das transições com o aumento da concentração de Yb^{3+} , indicando que o aumento de sua concentração promove a retro transferência (do inglês, *back transfer*).

Na Figura 38 a) e b) tem-se as áreas integradas das transições em função das concentrações de ativador e sensibilizador.

Figura 38. Área integrada das transições no verde e no vermelho do íon Er^{3+}



Fonte: Autoria própria.

Nas Figuras 38 c) e d) observamos as razões entre as bandas na região espectral do verde e vermelho em função da composição. O aumento da concentração do ativador leva a redução na razão entre as transições verde/vermelho, sendo que essa redução não é significativa, Figura 38 c). Já a razão entre as bandas no verde/vermelho consideravelmente diminui com o aumento da concentração de Yb^{3+} , pois está associada à relaxação cruzada que ocorre entre os níveis $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \leftarrow ^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} , Figura 32 d), e é favorecida pelo aumento da concentração de Yb^{3+} (VETRONE et al., 2004).

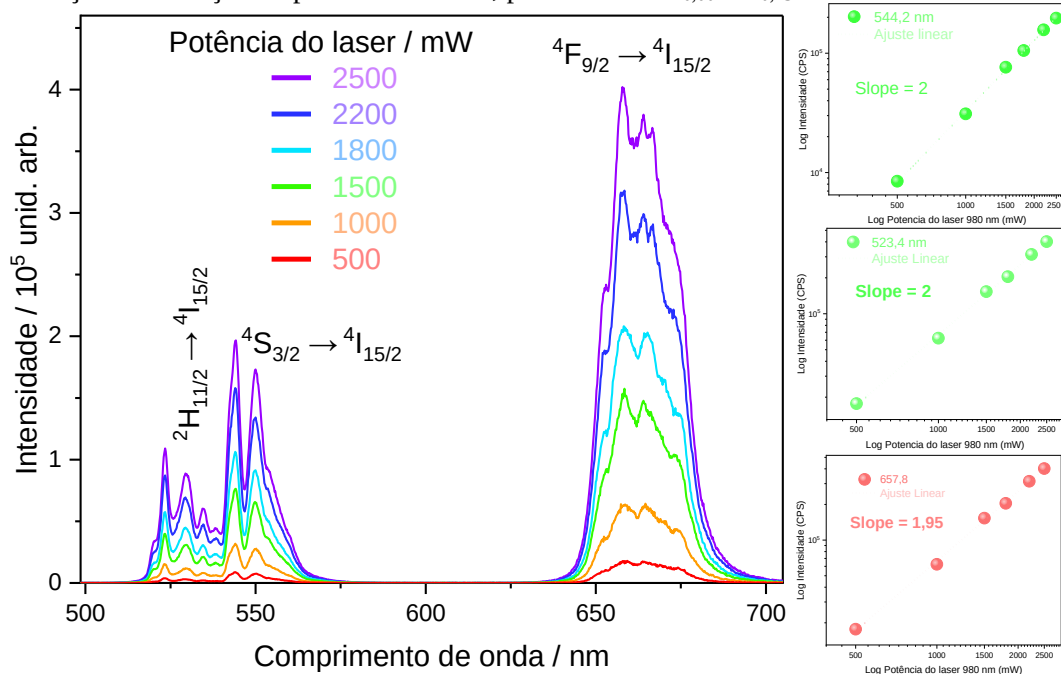
Para confirmar o número de fótons envolvido em cada transição, realizou-se a aquisição dos espectros de emissão variando a potência do laser, a qual é comumente representada como densidade de potência (W/cm^2). Entretanto, optamos por utilizar na unidade de potência, W , a qual pode ser ajustada pelo equipamento utilizado. Por essas unidades serem proporcionais, a aplicação de densidade de potência ou potência não afetaria a inclinação da reta, a qual é independente da grandeza utilizada. A relação entre

a intensidade de emissão (I_v) e a intensidade da potência do laser (P) pode ser obtido a partir da seguinte Equação 6 (DU et al., 2016; ELZBIECIAK-PIECKA; SUTA; MARCINIAK, 2021):

$$I_v \propto P^n \quad (\text{Equação 6})$$

Onde I_v é a intensidade da emissão *upconversion*, P é a potência do diodo laser de 980 nm, e n representa o número de fótons envolvidos no processo, e pode ser obtido a partir da inclinação da curva (ZHANG et al., 2015). A Figura 39 apresenta os espectros de emissão em função da potência do laser, variando entre 500 e 2500 mW.

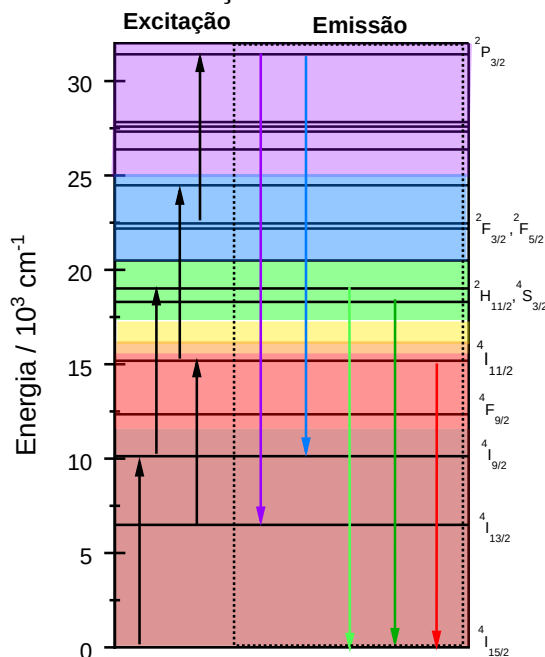
Figura 39. Espectros de emissão em função da potência do laser a) e áreas integradas das transições em função da potência do laser, para o LAO:Er_{0,002}Yb_{0,15}.



Fonte: Autoria própria.

As transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (verde) $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (verde) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (vermelho), apresentam ajustes lineares de aproximadamente 2, o que indica que tais emissões ocorrem via 2 fótons. Embora os espectros exibem bandas no ultravioleta e azul, tais emissões não foram investigadas devido à sua baixa intensidade, o que poderia induzir a erros. A partir do número de fótons envolvidos em cada uma das transições relativas às bandas observadas é possível determinar os mecanismos que governam a emissão do luminóforo, conforme apresentado na Figura 40.

Figura 40. Diagrama de energia para os íons Er^{3+} com os prováveis mecanismos de população dos estados excitados via excitação laser a 980 nm.



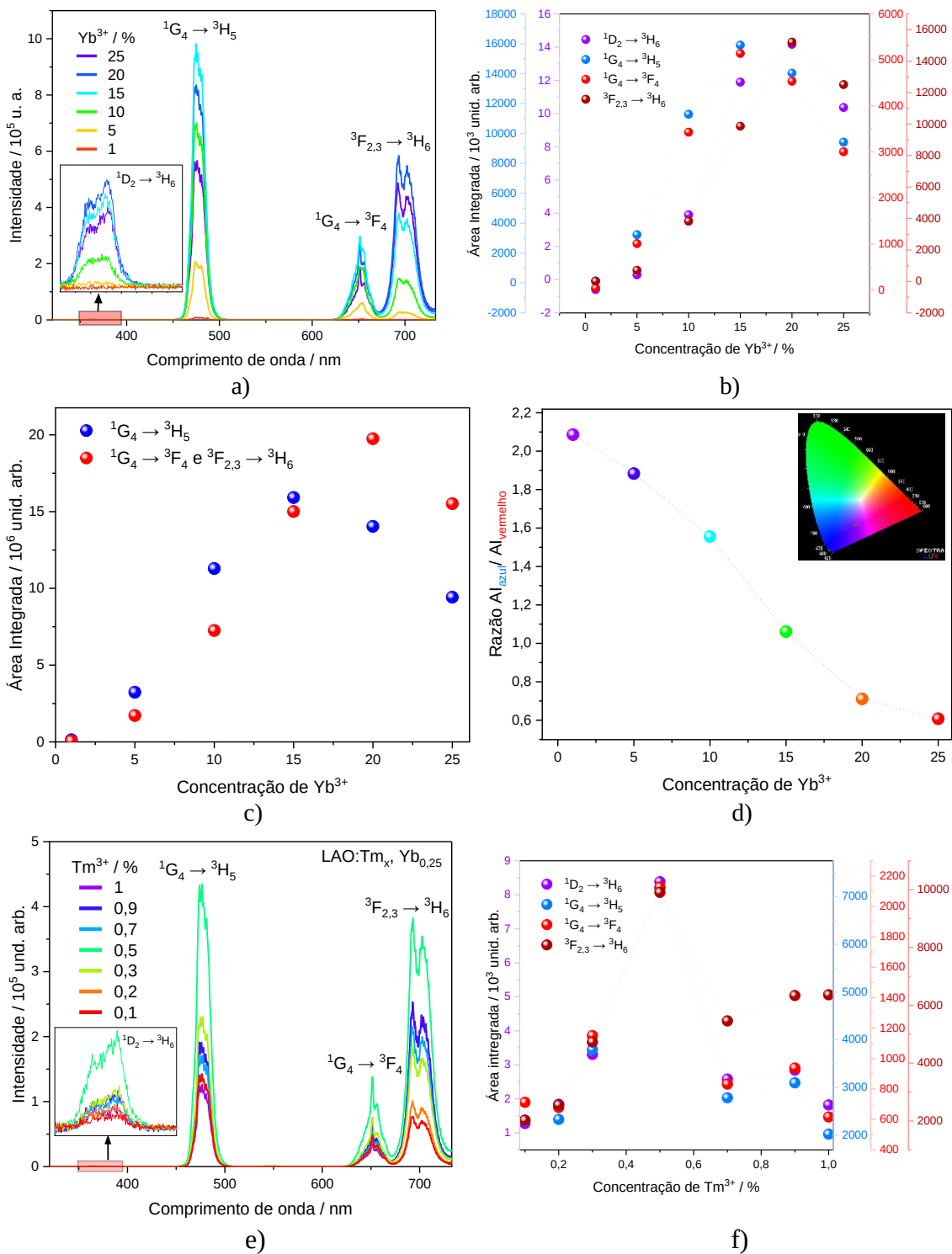
Fonte: Autoria própria

Na sequência, será discutido o estudo espectroscópico realizado para as amostras contendo como dopante os íons Tm^{3+} e Yb^{3+} .

4.1.5. Propriedades espectroscópicas do LAO:Tm,Yb

Neste sistema, da mesma forma que o apresentado anteriormente envolvendo o ativador Er^{3+} , foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoluminescência para os dois estudos envolvendo a matriz LaAlO_3 codopada com Tm^{3+} e Yb^{3+} , variando inicialmente a concentração dos íons Yb^{3+} (1 a 25 at%) com Tm^{3+} a 0,2 at%, e posteriormente as concentrações de Tm^{3+} de (0,1 a 1 at%) com Yb^{3+} a 25 at%. Na Figura 41 tem-se os espectros de emissão para as amostras com a excitação laser fixada em 980 nm com potência de 500 mW.

Figura 41. Medidas de fotoluminescência variando as concentrações de Yb^{3+} no $\text{LAO:Tm}^{3+}_{0,002}$, excitação com laser a 980 nm, potência do laser 500 mW, juntamente com as áreas integradas das bandas referentes as transições do Tm^{3+} b), áreas integradas das bandas na região azul e vermelha do espectro eletromagnético c), razão entre as emissões no azul e no vermelho em função da concentração de Yb^{3+} d). Espectros de emissão variando as concentrações de Tm^{3+} no $\text{LAO:Yb}^{3+}_{0,25}$ e) áreas integradas das transições do Tm^{3+} f)



Fonte: Autoria própria.

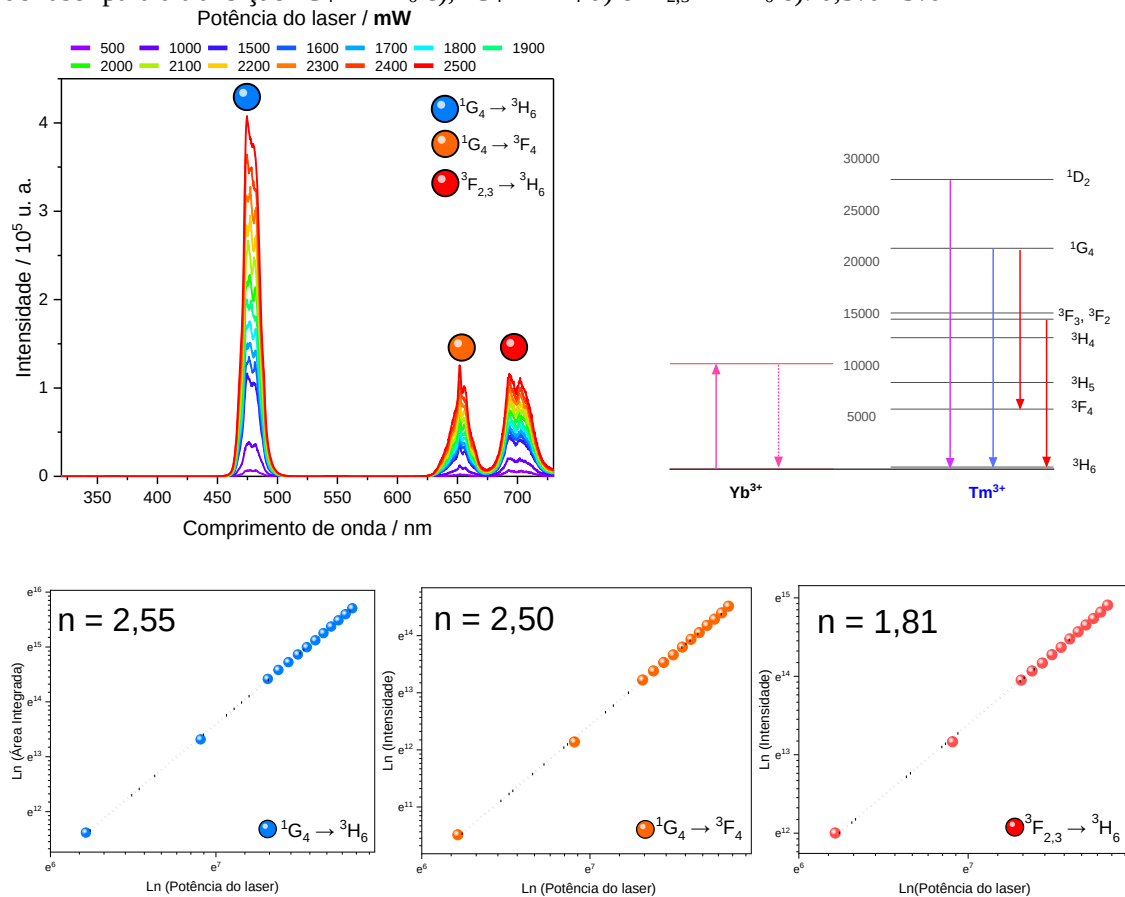
Os espectros de emissão da Figura 41 a) apresentam bandas nas regiões do ultravioleta, azul e vermelho do espectro eletromagnético, atribuídas às transições $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$, respectivamente, referentes ao íon emissor Tm^{3+} . De modo geral o aumento da concentração de íons Yb^{3+} leva ao aumento da intensidade de emissão de todas as bandas, o que está associado diretamente aos mecanismos de sensibilização por parte do Yb^{3+} (CHEN et al., 2010). No entanto, se a concentração de íons Yb^{3+} for muito alta, a distância entre os pares Yb^{3+} - Tm^{3+} será reduzida significativamente e a interação entre eles será intensificada. Nesse caso, o processo de relaxação cruzada assistida por fônon entre as transições ($^3H_5 \rightarrow ^3F_2$) e ($^3H_6 \rightarrow ^3H_5$) do Tm^{3+} ocorre com maior frequência, levando à diminuição da população dos estados excitados 3F_2 , 3F_4 e 1G_4 . Assim sendo, em concentrações mais altas de Yb^{3+} a intensidade da fluorescência de *upconversion* diminui.

Além disso, outro fator influencia diretamente a intensidade de emissão das transições referentes ao Tm^{3+} ; em altas concentrações de íons Yb^{3+} a intensidade de emissão pode ser significativamente reduzida em virtude do fenômeno de supressão por concentração (LI et al., 2013). Outro mecanismo observado para altas concentrações de Yb^{3+} é a retro transferência de energia (do inglês, *energy back transfer*); nesse caso os íons Tm^{3+} transferem energia para o Yb^{3+} que envolvendo as seguintes transições $Tm^{3+}(^1G_4) + Yb^{3+}(^2F_{7/2}) \rightarrow Tm^{3+}(^3H_4) + Yb^{3+}(^2F_{5/2})$. Todos esses processos podem levar a redução na intensidade de emissão das transições das bandas relativas à estas transições, (LI et al., 2014), embora de modos distintos. A banda relativa à transição $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ do Tm^{3+} tem sua intensidade relativa de emissão reduzida a partir de 25 at%, enquanto as bandas advindas de transições que partem do estado excitado 1G_4 têm sua intensidade de emissão reduzida a partir de 20 at%, o que indica que embora possam apresentar os mesmos mecanismos de desativação eles atuam de maneira distinta nessas transições. Consequentemente, o aumento gradual da concentração de íons Yb^{3+} promove um deslocamento da cor de emissão, observado no diagrama de cromaticidade, Figura 41 d) onde a emissão do material tende para a região vermelha do espectro.

Para o estudo envolvendo o aumento da concentração de Tm^{3+} temos que o aumento gradual atinge intensidade máxima de emissão a 0,5 at% do ativador, Figura 41 e) mantendo uma concentração fixa de Yb^{3+} de 25 at%, após esse percentual a intensidade de emissão tende a diminuir, o que está associado às menores distâncias entre os íons Tm^{3+} já que o aumento da concentração deste ativador promove relaxação cruzada entre

os íons Tm^{3+} adjacentes. Com o intuito de determinar o número de fótons envolvidos em cada um dos processos, e avaliar o mecanismo, foram realizadas medidas de emissão com variação da potência do laser, Figura 42.

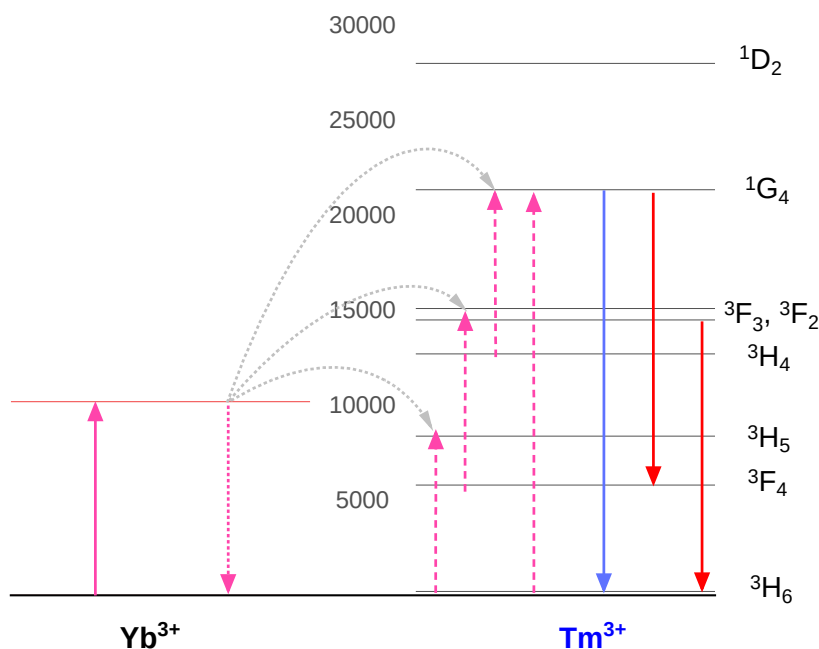
Figura 42. Espectros de emissão sob excitação a 980 nm, variando a potência do laser a), diagrama de energia com as emissões do íon Tm^{3+} b) $\ln$ da área integrada em função da potência do laser para a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ c), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ d) e $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ e). 0,5% 25%



Fonte: Autoria própria

Utilizando a Equação 6, podemos calcular o número de fótons envolvidos no processo de *upconversion* dos níveis de energia associado ao Tm^{3+} . Nesse contexto, determinamos que duas das bandas de emissão têm origem no estado excitado $^1\text{G}_4$ e seguem um mecanismo que requer a absorção de três fótons, em 474 nm para o estado fundamental $^3\text{H}_6$ e em 652 nm para o estado $^3\text{F}_4$. Por outro lado, a emissão com comprimento de onda máximo em 698 nm ocorre devido à excitação por dois fótons e corresponde à transição $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$. Tais resultados corroboram com os presentes na literatura (VIDYAKINA et al., 2020). Os mecanismos de excitação estão representados no diagrama da Figura 43.

Figura 43. Diagrama de energia com os mecanismos de excitação e emissão da amostra LAO:Tm, Yb.



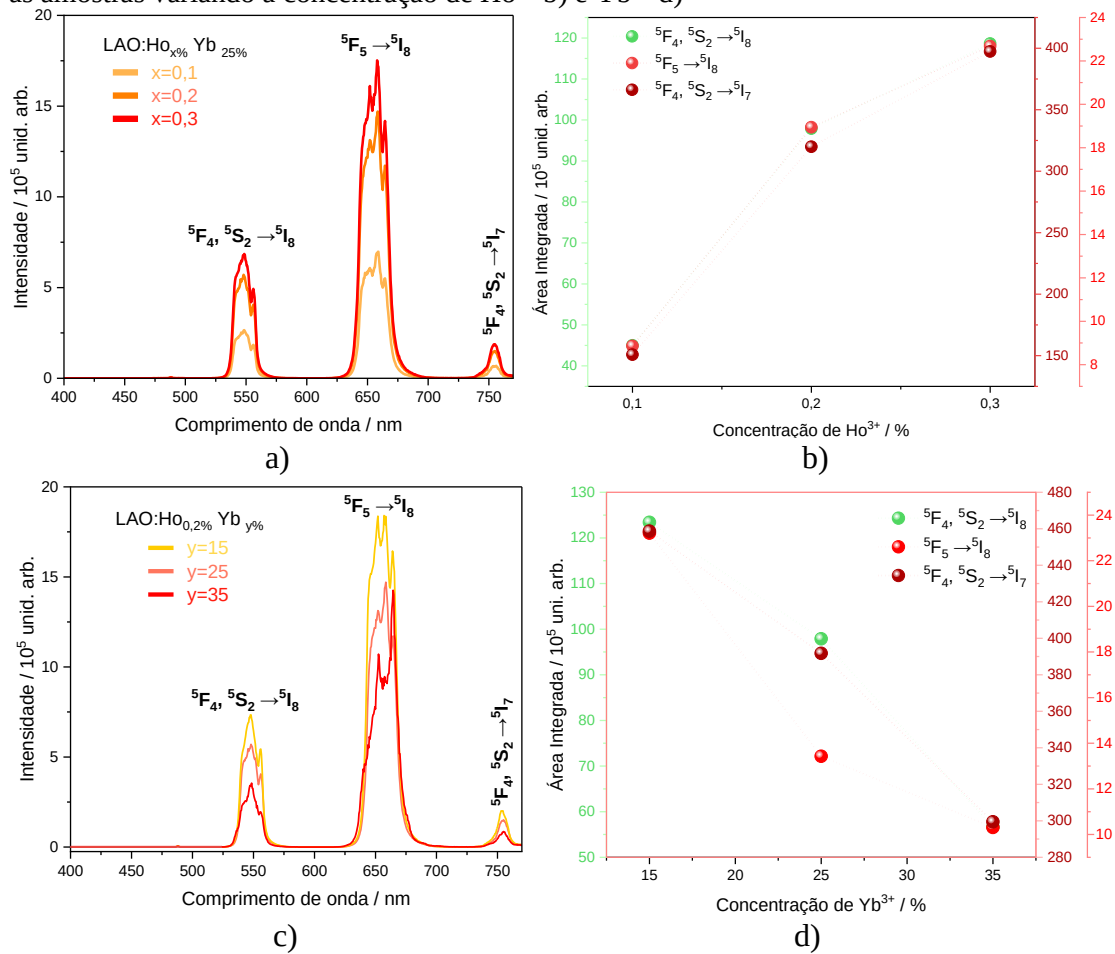
Fonte: Autoria própria.

4.1.6. Propriedades espectroscópicas do LAO:Ho,Yb

Sistemas contendo hólmio como dopante envolvendo o processo de *upconversion* já são conhecidos na literatura, através de mecanismos similares aos apresentados anteriormente para os casos de $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$. O lantanídeo Ho^{3+} também apresenta a possibilidade de ser excitado via mecanismo *upconversion*. A diferença entre esses íons é a presença de níveis intermediários que são os responsáveis por grande parte das desativações, além disso os mesmos se distinguem nas suas cores de emissão. Enquanto Er^{3+} predominantemente emite na região verde, o Tm^{3+} no azul, o Ho^{3+} tem emissão predominante no vermelho. Os mesmos estudos foram realizados envolvendo os sistemas contendo o par $\text{Ho}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$.

Desta forma, para as amostras contendo Ho^{3+} foram igualmente realizadas medidas de espectroscopia de fotoluminescência, conforme apresentado na Figura 44, utilizando um laser contínuo de excitação com comprimento de onda de 980 nm, sob potência de 500 mW.

Figura 44. Espectros de emissão com a excitação fixada em 980 nm para as amostras LAO:Ho³⁺, Yb³⁺, variando a concentração de Ho³⁺ a) e Yb³⁺ c), além das áreas integradas das transições para as amostras variando a concentração de Ho³⁺ b) e Yb³⁺ d)



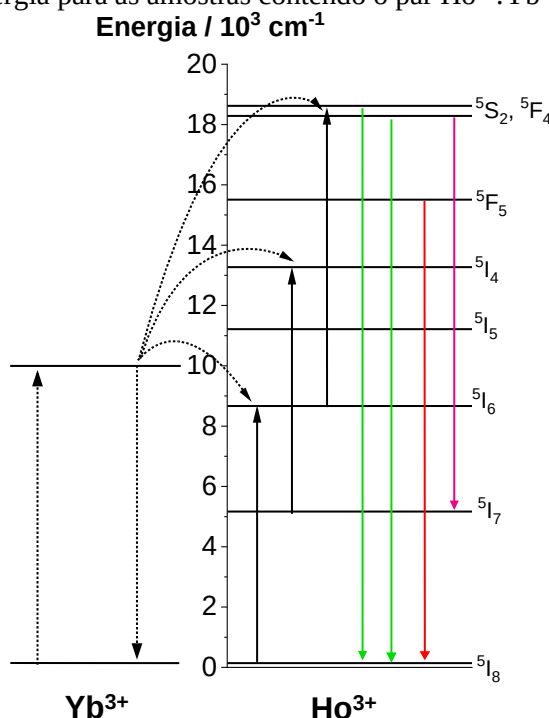
Fonte: Autoria própria.

A partir dos espectros apresentados na Figura 44 verifica-se as bandas referentes às transições do íon emissor Ho³⁺, sendo uma banda no verde proveniente da transição ⁵S₂, ⁵F₄ → ⁵I₈, assim como duas bandas com emissões no vermelho proveniente das transições ⁵F₅ → ⁵I₈ e ⁵S₂, ⁵F₅ → ⁵I₇. Para as concentrações analisadas um aumento progressivo da concentração de íons Yb³⁺ promove uma redução da intensidade de emissão de todas as bandas, similares aos estudos realizados para a amostra contendo o par Tm³⁺:Yb³⁺.

Conforme observado para baixas concentrações tanto de Tm³⁺, quanto de Er³⁺ o aumento da concentração de 0,1 a 0,3 at% de Ho³⁺ leva a um aumento da intensidade relativa de emissão, devido a maior concentração de íons ativadores. Destacamos ainda que nessas concentrações a supressão por concentração não ocorre, por isso vemos intensificação. Com base nos resultados obtidos e dados da literatura propomos o diagrama de energia conforme Figura 45. Em virtude de não haver tempo hábil, não foram realizados estudos do número de fótons responsável por cada transição, sendo utilizados

na discussão os dados reportados por Mahata *et al* (MAHATA et al., 2020) como referência.

Figura 45. Diagrama de energia para as amostras contendo o par $\text{Ho}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$.



Fonte: Autoria própria

Embora existam estudos na literatura que empreguem íons Ho^{3+} na termometria fotoluminescente, baseando-se na relação entre as transições ${}^5\text{F}_4 / {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ e ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ em função da temperatura (AN et al., 2019; EILERS, 2009), as amostras em consideração ainda não foram submetidas a uma análise específica por essa abordagem. Até o momento, apenas um estudo espectroscópico foi conduzido para investigar essas amostras, ficando como perspectivas futuras.

Após análise espectroscópica das amostras que continham cada ativador isoladamente, a etapa subsequente do estudo compreendeu a caracterização espectral das amostras que contém os três ativadores em conjunto com o sensibilizador.

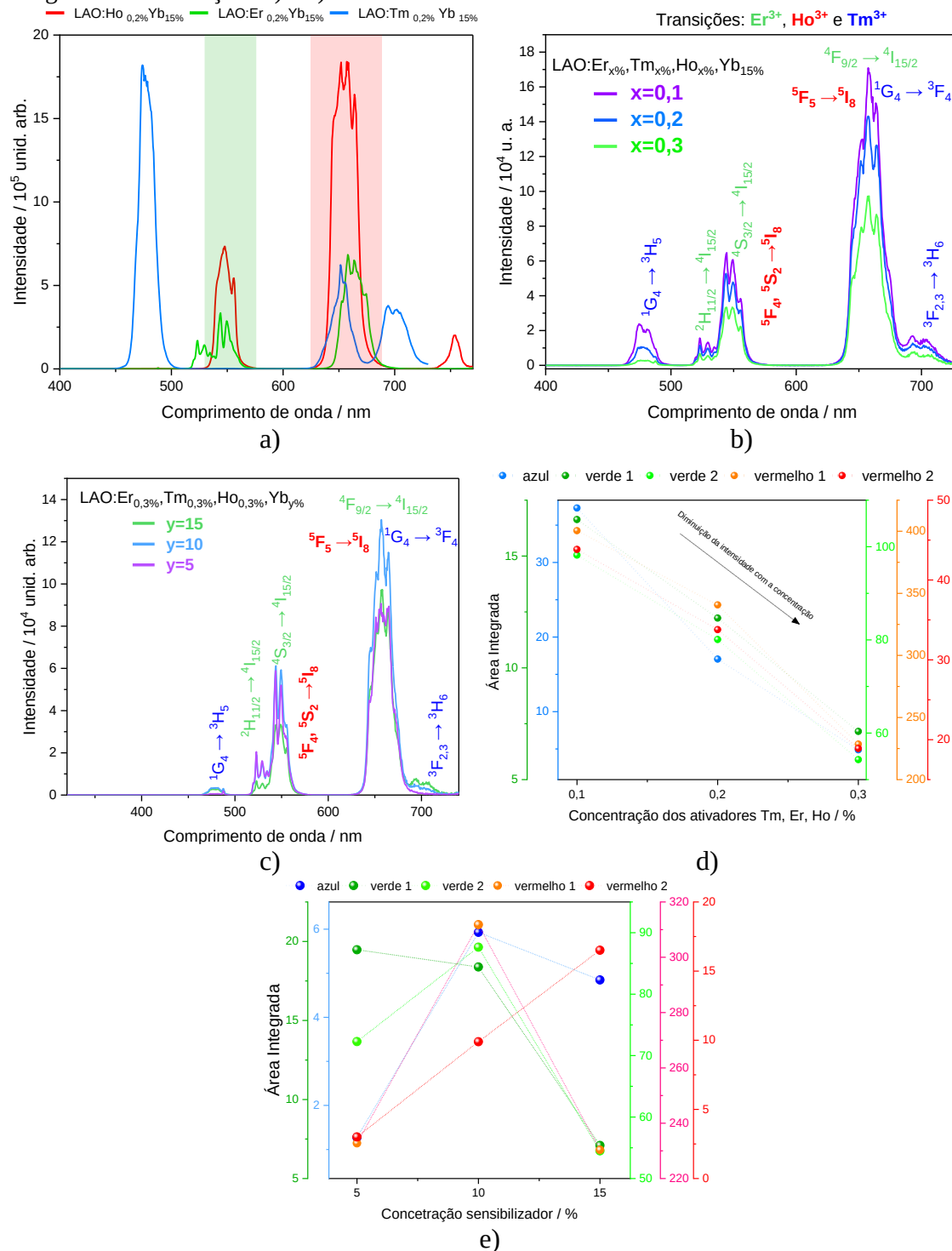
4.1.7. Propriedades espectroscópicas do $\text{LAO}:\text{Yb}$, Ho , Tm e Er

Foram realizadas medidas de fotoluminescência para as amostras *core* contendo os três ativadores. Na Figura 46 a) são apresentados os espectros de emissão dos ativadores codopados com Yb^{3+} . Nas Figuras 46 b) e c) tem-se os espectros de emissão das amostras sintetizadas contendo Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} e Yb^{3+} e nas Figuras 46 d) e e) as áreas integradas para cada amostra, variando a dopagem dos ativadores e do sensibilizador.

Na Figura 46 a), onde tem-se os espectros de emissão dos ativadores separadamente, verifica-se duas regiões espectrais com sobreposição, na região verde (530 a 575 nm) e vermelha (624 a 688 nm). Essa sobreposição pode desativar as transições dos ativadores, já que o aumento da concentração dos ativadores pode promover a chamada retro transferência.

Embora tenhamos sintetizado um número limitado de amostras, algumas conclusões baseadas neste estudo podem ser elencadas: 1) podemos modular as emissões dos 3 ativadores, resultando na emissão de luz branca via excitação com laser a 980 nm, embora sejam necessárias variações nas concentrações dos ativadores para encontrar as concentrações ótimas. 2) o aumento da concentração dos dopantes reduz a intensidade de emissão de todas as bandas relativas às transições dos ativadores, o que demonstra a necessidade de variações isoladas com o intuito de observar a influência de cada ativador nas propriedades espectroscópicas. 3) baixas concentrações de Yb^{3+} (5%) promovem o aumento da intensidade de emissão das transições na região verde, enquanto a emissão vermelha dos íons Tm^{3+} partindo do estado excitado $^3\text{F}_{2,3}$ é intensificada com o aumento da concentração de íons Yb^{3+} ; já as emissões no vermelho proveniente das demais transições dos ativadores são intensificadas em 10 at% de Yb^{3+} .

Figura 46. Espectros de emissão para as amostras LAO:Er,Yb, LAO:Tm, Yb e LAO:Ho, Yb, com destaque as regiões de sobreposição a) para as amostras dopadas com Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} e Yb^{3+} variando as concentrações dos ativadores b), sensibilizador c), com as respectivas áreas integradas das transições d) e e).



Fonte: Autoria própria.

A banda de emissão no azul proveniente da transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ referente ao ativador Tm^{3+} tem sua intensidade de emissão praticamente suprimida com a diminuição da concentração de Yb^{3+} . Isso pode ser explicado pelo fato dessa transição para ocorrer

necessitar de 3 fótons para ocorrer, ou seja, aumentando a concentração de Yb^{3+} favorece esse mecanismo, além de ser mais suscetível a perdas de energia, principalmente por transferência para os outros ativadores. Todas as variações observadas para o sistema, estudado nessa tese, apresentam desativações ocasionadas pela distância entre os ativadores, na literatura temos que umas das formas de se evitar esse tipo de interação de modo a otimizar as características espectrais dos ativadores é através da utilização de sistemas do tipo *core/shell*. As propriedades espectroscópicas do material de interesse podem ser, portanto, otimizadas através da incorporação de diferentes tipos de camadas.

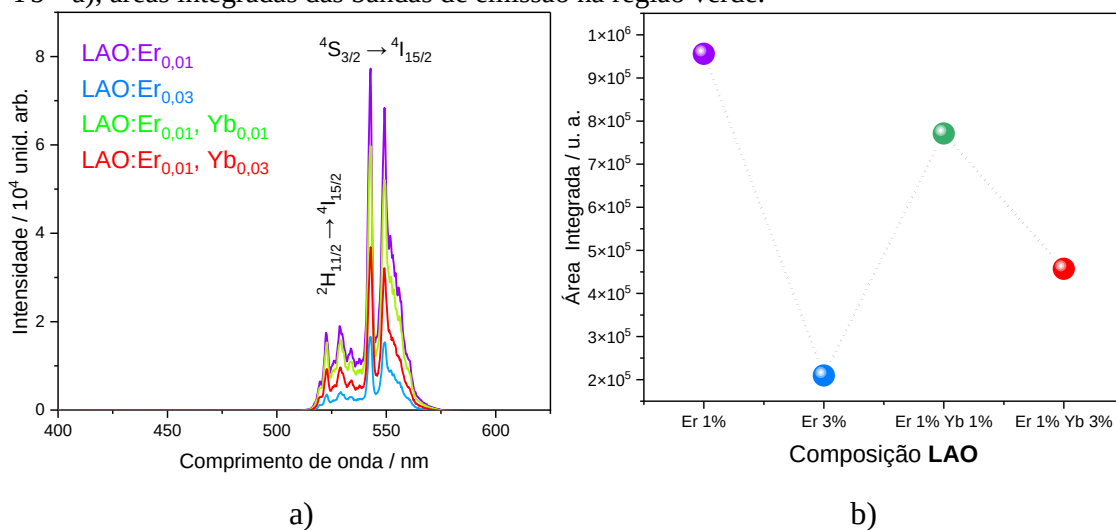
Na sequência, os luminóforos denominados *core* foram caracterizados utilizando laser com comprimento de onda de 808 nm, para observar o comportamento dos luminóforos frente a esse laser de energia ligeiramente maior do que 980 nm.

4.1.8. Excitação a 808 nm, investigação inicial dos sistemas *core*

Nesta etapa conduziu-se uma análise espectroscópica para avaliar a viabilidade do uso de um laser com comprimento de onda de 808 nm na excitação de sistemas contendo diferentes ativadores, sem a presença do Nd^{3+} (sensibilizador normalmente empregado para esse comprimento de onda).

Na Figura 47 foram realizadas medidas de emissão com a excitação fixada em 808 nm para as amostras contendo Er^{3+} obtidas no Parte I, variando a concentração de Er^{3+} (1 e 3 at%), seguida pela variação da concentração dos íons Yb^{3+} (1 e 3 at%). Além da excitação usando laser de 980 nm, os materiais dopados com Er^{3+} também podem apresentar excitação utilizando o laser 808 nm, conforme os espectros obtidos apresentados na Figura 47.

Figura 47. Espectros de emissão sob excitação laser a 808 nm, para as amostras contendo Er^{3+} e Yb^{3+} a), áreas integradas das bandas de emissão na região verde.

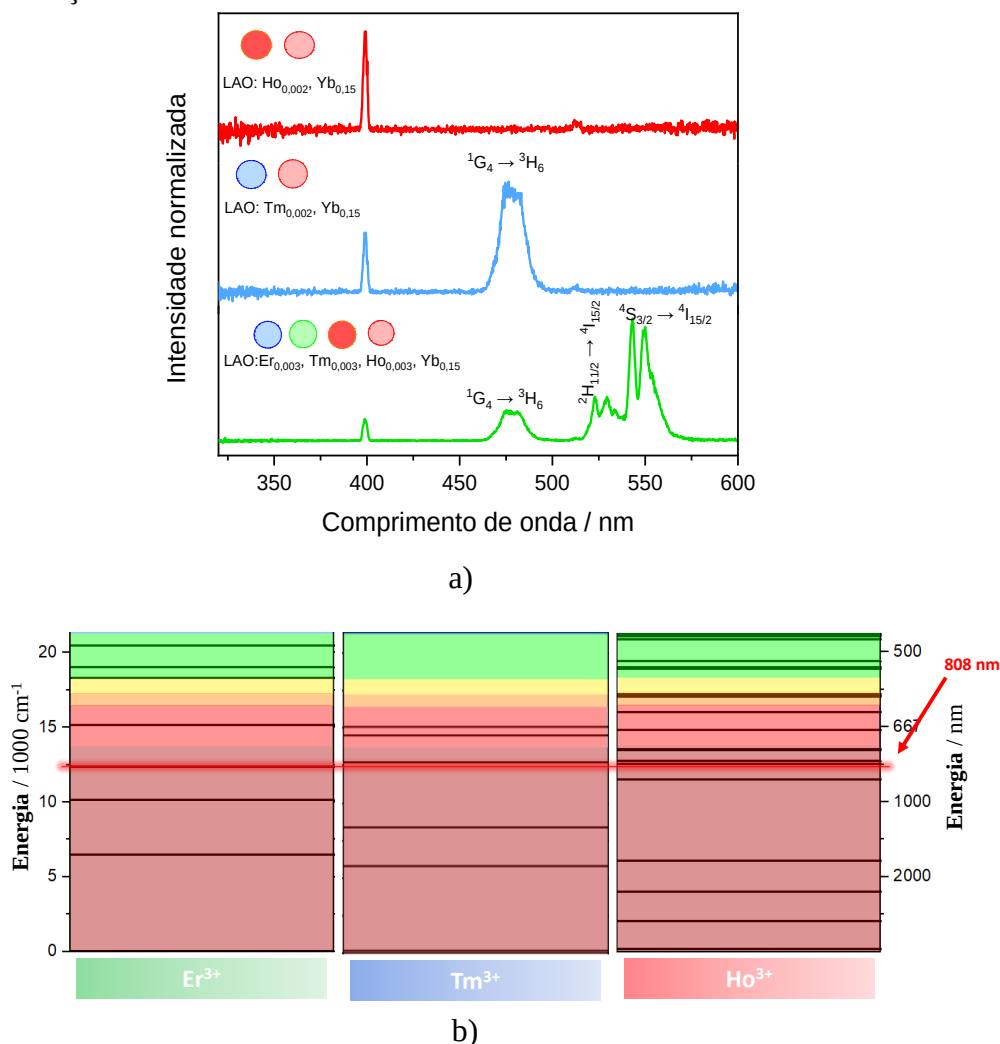


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 47 observamos as transições características do íon Er^{3+} na região verde atribuídas aos estados excitados $2H_{11/2}$ e $4S_{3/2}$ para o estado fundamental $4I_{15/2}$. A amostra contendo apenas os íons Er^{3+} apresentam emissão sob essa excitação sendo a mais intensa aquela amostra dopada a 1 at%; além disso, a codopagem com os íons Yb^{3+} sob excitação a 808 nm exibe uma diminuição da intensidade relativa de emissão, o que pode ser explicado pela absorção dos íons Yb^{3+} , apresentando desativação com o aumento de sua concentração. Uma vez que os íons Yb^{3+} não são capazes de absorver a radiação com comprimentos de onda de 808 nm, mesmo apresentando níveis ressonantes com o Er^{3+} , isso significa que o processo reverso pode ocorrer.

A utilização da excitação laser a 808 nm (12376 cm^{-1}) visa sua aplicação no meio biológico, a qual apresenta como vantagem diminuição do aquecimento local ocasionado pelo próprio laser, o que para medidas de termometria é extremamente prejudicial. Um estudo similar foi realizado para as amostras contendo os pares $\text{Tm}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Ho}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, além da amostra contendo todos os ativadores, conforme apresentado na Figura 48.

Figura 48. Espectros de emissão com excitação fixada em 808 nm no visível a) e diagrama de energia b). Os picos observados próximos a 400 nm são associados ao harmônico proveniente da fonte de excitação laser.



Fonte: Autoria própria

Na Figura 48 observamos que dos três ativadores utilizados, as emissões sob essa excitação em torno de 808 nm apenas favorecem as transições dos íons Er³⁺ ou Tm³⁺ os quais apresentam níveis próximos ao comprimento de onda utilizado. A maior intensidade de emissão relativa dos íons Er³⁺ deve-se a proximidade do estado excitado com o laser, o que pode ser observado na Figura 48 b). Por outro lado, o Ho³⁺ apresenta níveis eletrônicos consideravelmente distantes, o que impede sua excitação direta, resultando na ausência de emissão. Já na amostra contendo Er³⁺, Tm³⁺ e Ho³⁺ é observada apenas as emissões do Er³⁺ e Tm³⁺, enquanto a emissão proveniente dos íons Ho³⁺ não é observada, podendo indicar ausência de transferência de energia dos íons Er³⁺ e Tm³⁺ ao Ho³⁺. As transições associadas ao Er³⁺ exibem intensidade relativa superior às emissões do Tm³⁺. Portanto, com esse estudo prévio concluímos que a excitação com comprimento de onda de 808 nm pode ser empregada na presença apenas dos ativadores Tm³⁺ e Er³⁺, embora o

Tm^{3+} apresente menor eficiência sob essa excitação. A introdução do Nd^{3+} ao sistema pode ser considerada, visando intensificar a emissão dos ativadores por meio do mecanismo de excitação ETU via excitação a 808 nm.

Após a caracterização do “core”, os sistemas *core/shell* foram investigados, tendo como principal função a otimização das propriedades do material final, visando sua aplicação em termometria de fotoluminescência. Os materiais sintetizados foram subdivididos conforme segue:

- Ⓔ Influência da lavagem no recobrimento;
- Ⓔ Influência da temperatura de calcinação;
- Ⓔ Estudo dos sistemas contendo camada inerte de LAO;
- Ⓔ Estudo dos sistemas contendo camada inerte de LAO ou GAO (Comparação);
- Ⓔ Recobrimento com SiO_2 e/ou LAO:Eu ;
- Ⓔ Estudo dos sistemas decorados com Au^0

4.2. Core/Shell

Durante o mestrado (ALESSANDRO BRUNO SILVA GARCIA, 2019), iniciou-se investigação para estabelecer condições de síntese adequadas para sistemas do tipo *core/shell*, tendo como *core* LAO:Tb^{3+} e $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ como *shell*. A presença de Eu^{3+} teve como principal razão, além de agregar ao sistema emissão na região do vermelho, sua utilização como sonda espectroscópica, permitindo, por meio de seus espectros de emissão, monitorar o ambiente químico ao seu redor. Embora tenhamos conduzido diversos recobrimentos com óxidos durante o mestrado, a otimização dos parâmetros de síntese não foi realizada.

Dessa forma, para o desenvolvimento desta tese, foi necessária dedicação inicial ao estudo mais detalhado do processo de recobrimento a fim de encontrar as condições mais apropriadas para produção de sistemas com características satisfatórias. Inicialmente, avaliamos a etapa de lavagem das partículas após a síntese, seguido pela investigação da influência da temperatura de calcinação. Assim sendo, para facilitar as interpretações principalmente do ponto de vista óptico das amostras em função da variação das condições de síntese, mantivemos na primeira etapa, o *core* de LAO:Tb^{3+} recoberto com $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, enquanto na segunda, o *core* de LAO:Er^{3+} , Yb^{3+} recoberto com $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

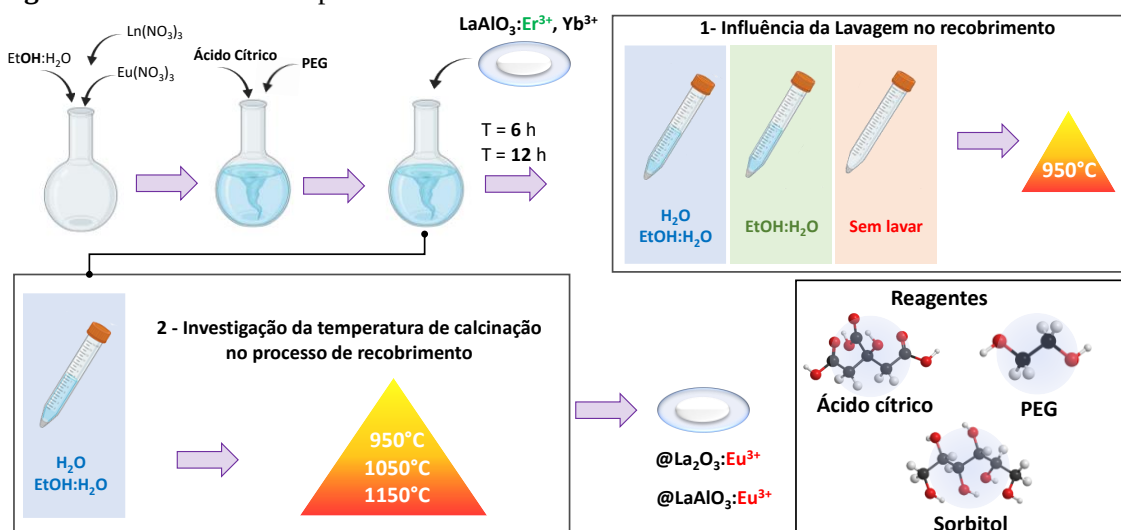
A Figura 49 resume os parâmetros alterados e a Tabela 11 apresenta as amostras sintetizadas em cada etapa, juntamente com a forma que serão mencionadas.

Tabela 11. Amostras sintetizadas nessa etapa e a forma como foram serão mencionadas.

Amostras	Nomenclatura utilizada
LaAlO₃:Tb³⁺	Core 1
LaAlO ₃ :Tb ³⁺ @La ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (Sem lavar)	@Shell SL
LaAlO ₃ :Tb ³⁺ @La ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (lavadas apenas com H ₂ O:EtOH)	@Shell EtOH
LaAlO ₃ :Tb ³⁺ @La ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (lavadas com H ₂ O e H ₂ O:EtOH)	@Shell H ₂ O
LaAlO₃:Er³⁺, Yb³⁺	Core 2
LaAlO ₃ :Er ³⁺ , Yb ³⁺ @La ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (950°C)	@Shell 950
LaAlO ₃ :Er ³⁺ , Yb ³⁺ @La ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (1050°C)	@Shell 1050
LaAlO ₃ :Er ³⁺ , Yb ³⁺ @La ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (1150°C)	@Shell 1150

Fonte: Autoria própria.

Figura 49. Resumo das etapas desenvolvidas.

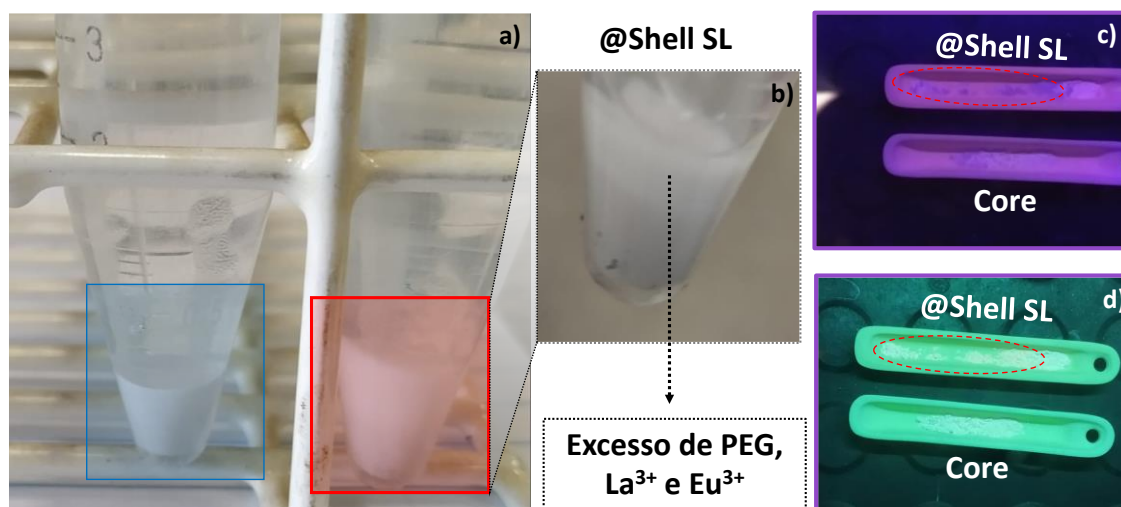


Fonte: Autoria própria.

4.2.1. Parâmetros de síntese: influência da lavagem no recobrimento

Foram obtidas 3 amostras, uma sem lavar (@Shell SL), uma delas lavada apenas com água:etanol na proporção de 1:7 (@Shell EtOH), e a terceira lavada com água com posterior lavagem água:etanol na proporção de 1:7 (@Shell H₂O). Na Figura 50 estão presentes imagens das amostras após cada procedimento, juntamente com imagens das amostras após a calcinação sob excitação de luz ultravioleta.

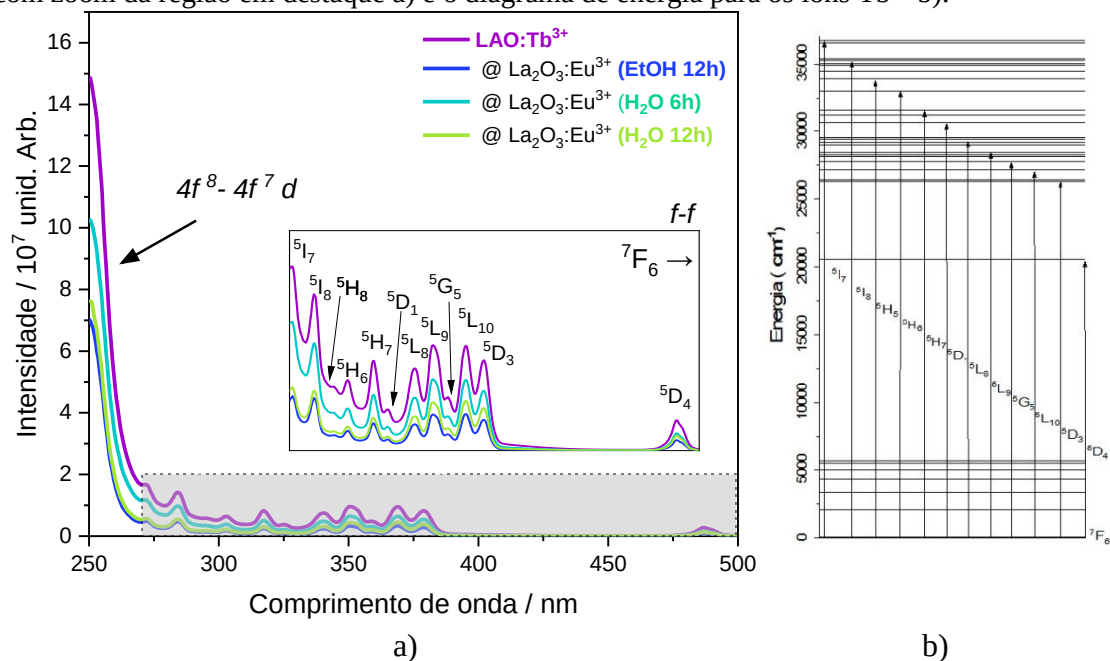
Figura 50. Fotos das amostras @Shell H₂O (esquerda) e @Shell SL (direita) a), zoom da amostra @Shell SL b), Core 1 e @Shell SL sob radiação de 365 nm c) e 254 nm d).



As imagens da Figura 50 ilustram a presença e a ausência de lavagem na obtenção dos sistemas *core/shell*, sendo que na Figura 50 a) é possível observar excesso de precursor na amostra @Shell SL, evidenciado na Figura 50 b). Após calcinação, a amostra @Shell SL foi disposta juntamente com o Core 1, e irradiadas com lâmpadas a 365 e 254 nm, Figura 50 c) e d). Na Figura 50 c) a região destacada em vermelho é referente ao excesso de precursor após a calcinação, onde observamos emissão vermelha. A presença dessa emissão, pode ser explicada pela não lavagem resultar em excesso de PEG, e esse precursor apresentar tanto excesso de Eu^{3+} , que não foram incorporados no recobrimento do *core*. Embora o excesso de PEG não seja observado para a amostra lavada inicialmente com H₂O seguida pela lavagem com H₂O:EtOH (@Shell H₂O), ele é verificado na amostra lavada apenas com H₂O:EtOH (@Shell EtOH).

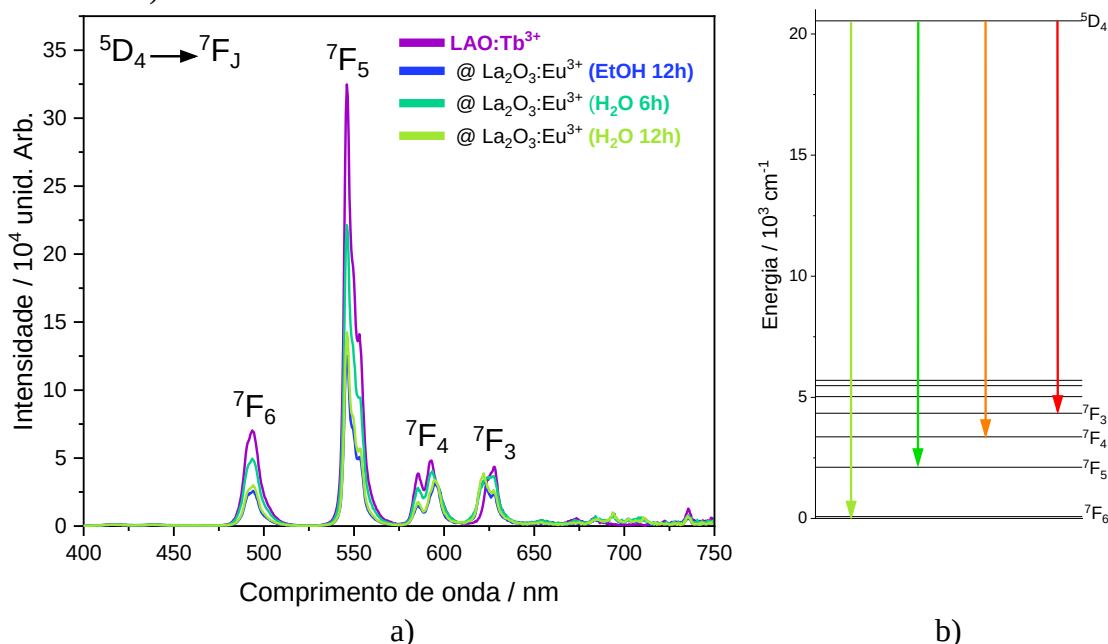
Dessa forma, essas amostras foram caracterizadas por fotoluminescência, inicialmente investigando o centro emissor contido no *core* (Tb^{3+}) para os sistemas do tipo *core/shell*, Figura 51 e 52. Também foram incluídos os resultados obtidos para diferentes tempos de síntese; conforme apresentado em materiais e métodos, as partículas ficavam em agitação por 12 h, e reduzimos esse tempo a 6 h de modo a observarmos a influência desse parâmetro.

Figura 51. Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente com emissão fixada em 546 nm das amostras de LAO:Tb@La₂O₃:Eu com diferentes lavagens e tempo de síntese, juntamente com zoom da região em destaque a) e o diagrama de energia para os íons Tb³⁺ b).



Fonte: Autoria própria.

Figura 52. Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente com excitação fixada em 250 nm das amostras de LAO:Tb@La₂O₃:Eu com diferentes lavagens e tempo de síntese, juntamente com zoom da região em destaque (a) e diagrama de energia para o Tb³⁺ destacando as transições de emissão b).



Fonte: Autoria própria.

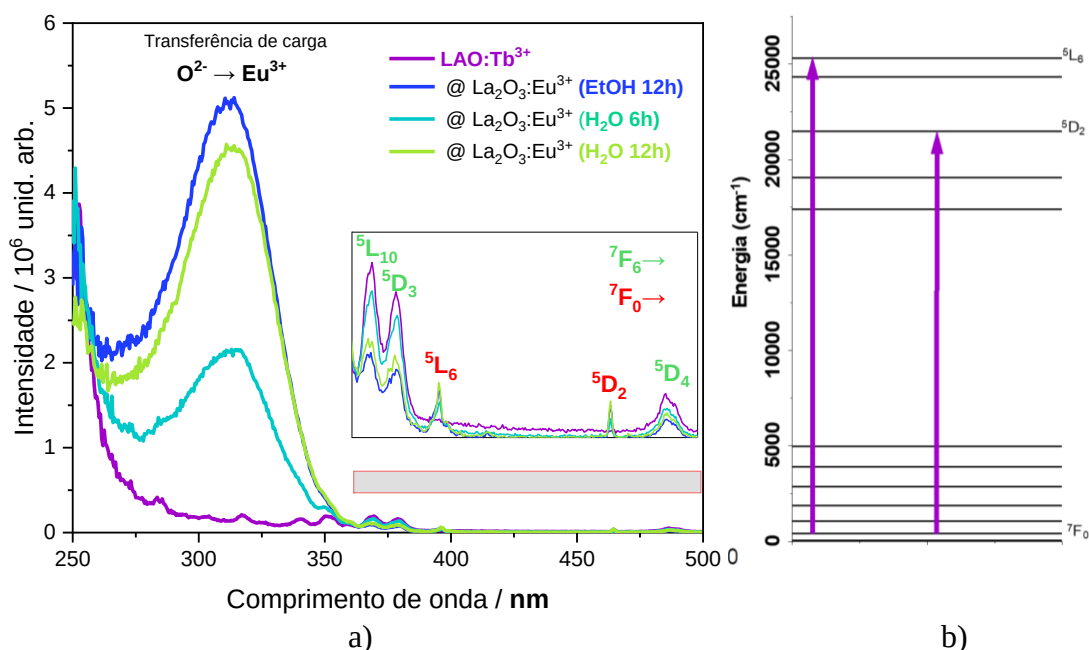
No espectro de excitação, Figura 51, monitorou-se a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ referente ao íon emissor Tb³⁺ (546 nm), onde observamos uma banda abaixo de 270 nm a qual é atribuída à transição $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ (banda permitida por Laporte). As bandas observadas

em comprimentos de onda acima de 270 nm, são referentes às transições intraconfiguracionais do Tb^{3+} ($f-f$). Com base nisso a emissão foi investigada monitorando a transição $f-d$ com máximo em 250 nm.

O espectro de emissão é característico do íon emissor Tb^{3+} , Figura 52 a), e as bandas que aparecem com máximos em 493,5 nm, 546 nm, 592,5 nm e 628 nm são referentes as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, onde $J = 6, 5, 4$ e 3 , respectivamente. Sabe-se que a presença de íons Eu^{3+} desativa as transições do íon Tb^{3+} (XIA et al., 2019). Pode-se comparar então as áreas integradas das bandas referentes às transições tanto do térbio quanto do európio, obtendo um indicativo sobre a eficiência do recobrimento. Avaliando os espectros temos que a amostra @Shell H_2O apresenta intensidade relativa menor do que a @Shell EtOH, indicando menor concentração de Eu^{3+} , já que durante esse processo de lavagem (com H_2O) o excesso de PEG é removido.

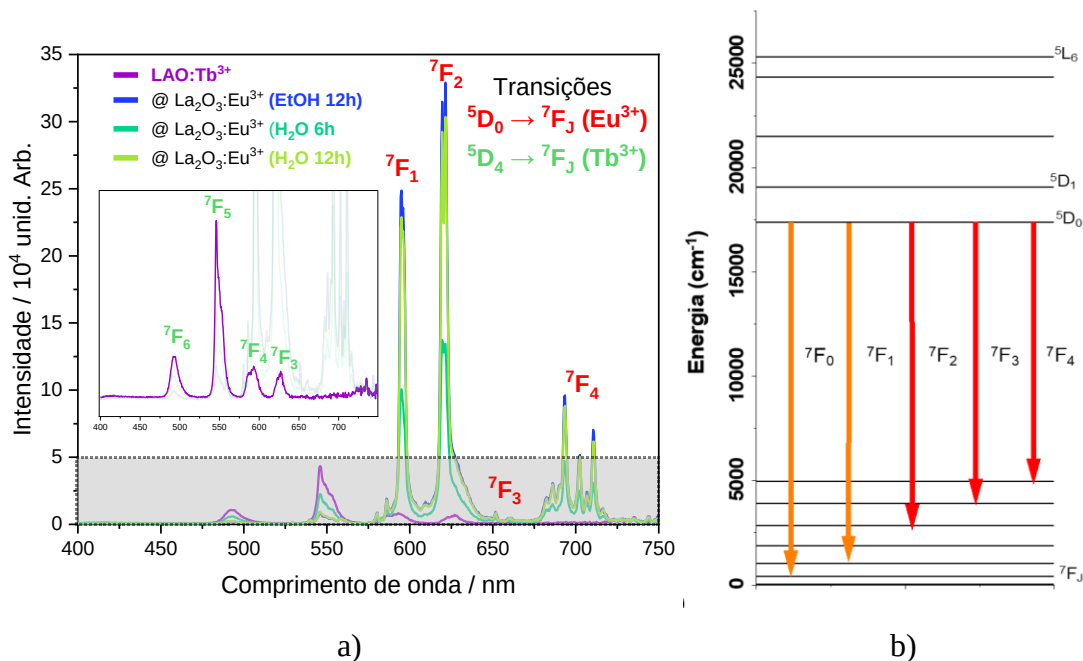
Já comparando-se os espectros das amostras sintetizadas variando o tempo de síntese (@Shell H_2O 12 e @Shell H_2O 6h), Figura 52 a), é observada diminuição da intensidade de emissão para a amostra em agitação durante 12h, sendo um indicativo de uma maior concentração de Eu^{3+} . Para confirmar isso foram realizadas medidas de fotoluminescência nessa matriz investigando o Eu^{3+} , presente no *shell*, Figuras 53 e 54.

Figura 53. Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente com emissão fixada em 621 nm para as amostras de $\text{LAO:Tb@La}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ com diferentes lavagens e tempo de síntese, juntamente com ampliação da região em destaque a) e o diagrama de energia para os íons Eu^{3+} b)



Fonte: Autoria própria.

Figura 54. Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente com emissão fixada em 319 nm das amostras de LAO:Tb@La₂O₃:Eu com diferentes lavagens e tempo de síntese, juntamente com zoom da região em destaque (a) e diagrama de energia do Eu³⁺ b)



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 53 tem-se as medidas realizadas fixando a emissão em 621 nm (⁵D₀ → ⁷F₂) para investigar a incorporação do európio no sistema *core/shell*. Mantendo a emissão fixada na transição em 621 nm, observa-se em todos os casos uma banda larga intensa com um máximo em aproximadamente 319 nm atribuída à transição de transferência de carga O²⁻ → Eu³⁺ (MAO; WANG, 2010) e um grupo de linhas em comprimentos de onda maiores devido às transições *f-f* do Eu³⁺ 4f⁶ (MAO; WANG, 2010).

Ao excitar na banda de transferência de carga em 319 nm, os espectros de emissão resultantes, Figura 54, apresentam as transições ⁵D₀ → ⁷F_J (J = 1, 2 e 4) do Eu³⁺. A emissão com intensidade máxima por volta de 594 nm é atribuída à transição entre os níveis ⁵D₀ → ⁷F₁. Já a emissão com máximo em 621 nm corresponde à transição hipersensível entre os níveis ⁵D₀ → ⁷F₂ devido ao mecanismo de dipolo elétrico forçado.

Em geral, quando o Eu³⁺ está localizado num sítio cristalográfico sem centro de inversão, sua transição de dipolo-elétrico forçado hipersensível ⁵D₀ → ⁷F₂ com emissão vermelha domina o espectro de emissão. Mas como nesses sistemas a transição ⁵D₀ → ⁷F₁ tem intensidade considerável, isso indica a presença de Eu³⁺ provavelmente em um sítio centro simétrico distorcido; embora a matriz La₂O₃ não apresente essa estrutura, a matriz LaAlO₃ apresenta. Um dos fatores que pode justificar isso, é a presença de uma camada não cristalina composta por La₂O₃ e Eu₂O₃ (isso explicaria a ausência de quaisquer outras

transições do íon Eu^{3+}); além disso a emissão observada provavelmente é decorrente da migração de Eu^{3+} do *shell* para o *core* (QIN et al., 2023).

Dentre as amostras sintetizadas a que apresenta intensidade relativa de emissão maior para as transições referentes ao íon Eu^{3+} é a @Shell EtOH, indicando maior concentração de Eu^{3+} . Ao comparar as amostras sintetizadas em diferentes tempos, observa-se que aquela mantida em agitação por 12 horas exibe um aumento na intensidade relativa de emissão, sugerindo uma maior concentração de Eu^{3+} depositado durante o recobrimento. Dessa forma, estabeleceu-se neste momento que as etapas sequenciais do trabalho envolvendo sistemas *core/shell* teriam como parâmetro fixado este tempo e lavagem.

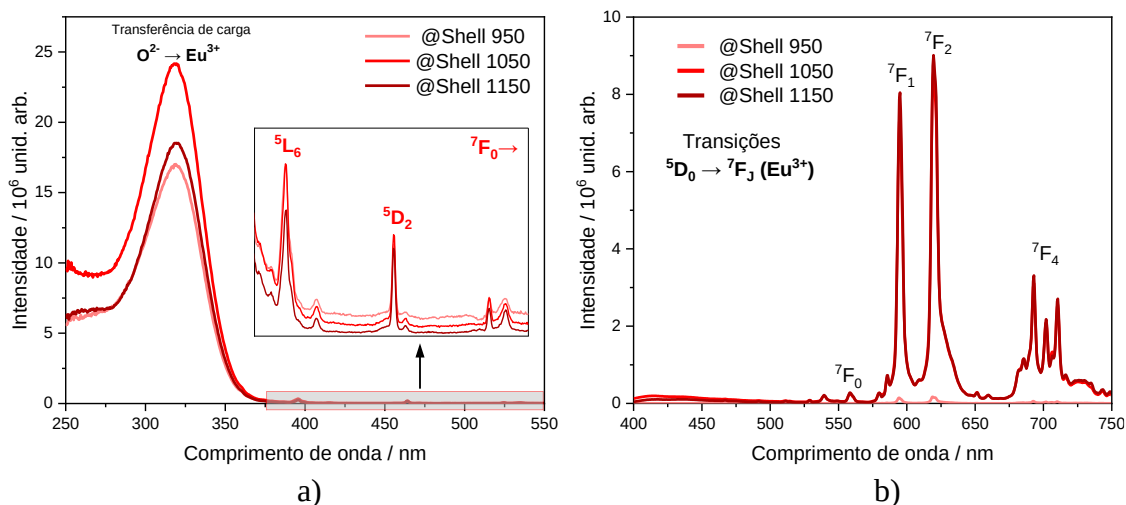
Na sequência, foi feita então a investigação da influência da temperatura nas propriedades fotoluminescentes do sistema estudado, e nesse caso o *core* utilizado foi o $\text{LaAlO}_3:\text{Er}^{3+}_{0,01}, \text{Yb}^{3+}_{0,01}$. Conforme apresentado anteriormente, podemos utilizar unicamente as transições referentes ao Eu^{3+} como parâmetro para o monitoramento das deposições no sistema *core/shell*.

4.2.2. Influência da temperatura de calcinação

Como mencionado anteriormente, investigou-se a influência da temperatura de calcinação nas propriedades fotoluminescentes durante o processo de recobrimento, tendo como objeto de estudo o sistema onde o *core* é composto por $\text{LaAlO}_3:\text{Er}^{3+}_{0,01}, \text{Yb}^{3+}_{0,01}$, conforme apresentado na Figura 55.

Figura 55. Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente com emissão fixada em 619,5 nm das amostras de $\text{LaO}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a) e espectros de emissão com excitação fixada

em 319 nm sob diferentes temperaturas de calcinação, juntamente com ampliações nas regiões em destaque (b).



Fonte: Autoria própria.

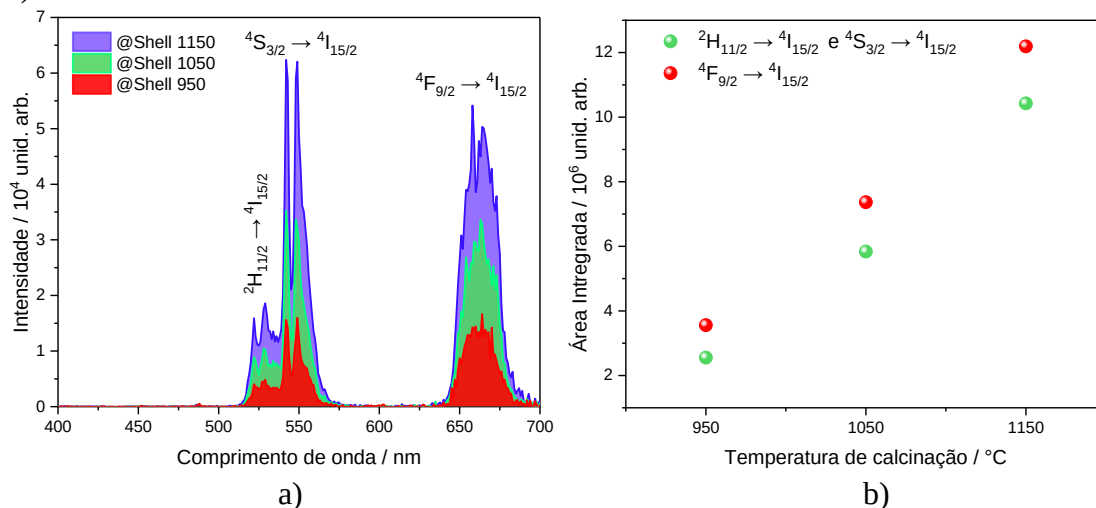
Nos espectros de excitação das amostras calcinadas a diferentes temperaturas foi monitorada a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} , Figura 55 a). Para todos os casos é observada uma banda larga com máximo em 319 nm referente à transição de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, além de um grupo de linhas na região ampliada do espectro da Figura 55 a), devido as transições intraconfiguracionais $f-f$ o Eu^{3+} .

A Figura 55 b), apresenta os espectros de emissão com a excitação fixada em 310 nm, na banda de transferência de carga, de modo a investigar a influência da temperatura no recobrimento. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2$ e 4) são então observadas nestes espectros. A alta intensidade relativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, conforme apresentado anteriormente, indica a presença do európio em um sítio com centro de inversão distorcido; além disso o perfil espectral é similar aos perfis do $\text{LAO}:\text{Eu}^{3+}$. O efeito de migração dos íons ativadores é confirmado com o aumento da temperatura, sendo esse fator mais significativo à medida que a temperatura aumenta. Ao aumentar-se a temperatura de calcinação de 950 °C para 1050 °C ou 1150 °C verifica-se igual aumento da intensidade relativa de emissão. Este comportamento pode estar relacionado à disponibilidade de Eu^{3+} na superfície, e migração total para o núcleo a partir da calcinação a 1050 °C.

Uma das formas de se contornar os problemas ocasionados pela migração de íons nos sistemas *core/shell* é a inserção de camadas neutras, como LAO e até mesmo SiO_2 , de forma a introduzir um isolamento entre *core* e *shell*. Assim, estabeleceu-se a condição de incluir recobrimentos com camadas inertes nos sistemas daqui em diante.

Por fim, para complementar esta investigação preliminar, além das propriedades espectroscópicas do Eu^{3+} , investigamos a emissão do íon Er^{3+} presente no *core*, e a influência da temperatura em suas propriedades espectroscópicas, Figura 56.

Figura 56. Espectros de emissão com excitação laser a 980 nm para os recobrimentos a diferentes temperaturas de calcinação a) áreas integradas das transições na região do verde e do vermelho b).



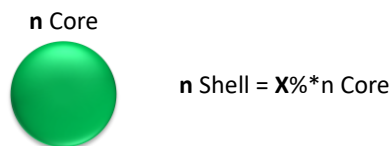
Fonte: Autoria própria.

Os espectros de emissão, Figura 56 a), apresentam as bandas características do íon emissor Er^{3+} nas regiões do verde e do vermelho. Observamos que o aumento da temperatura leva à intensificação da intensidade de emissão das transições em ambas as regiões espectrais, devido ao aumento da cristalinidade do material, estando diretamente relacionado com a temperatura. Diferentemente do que foi observado para o ativador Eu^{3+} , inicialmente presente no *shell*, o aumento da temperatura de 950 para 1050 °C foi significativo, o que sustenta ainda mais a hipótese de que no caso do Eu^{3+} a migração é o fator determinante.

4.2.3. Estudo de sistemas utilizando recobrimento com LAO

Nesta etapa, as partículas de *core* ($\text{LAO:Er}_{0,01}$, $\text{Yb}_{0,01}$) foram recobertas com LAO variando os percentuais de 0,3 a 5%. Devido ao recobrimento ter sido com o mesmo material (LaAlO_3), as medidas de difração de raios X foram realizadas para as amostras do *core* ($\text{LaAlO}_3:\text{Er}_{0,01}$, $\text{Yb}_{0,01}$) e do recobrimento com LaAlO_3 a 2% em mol com relação ao *core*, já que o perfil de difração para os demais percentuais de recobrimento não variou.

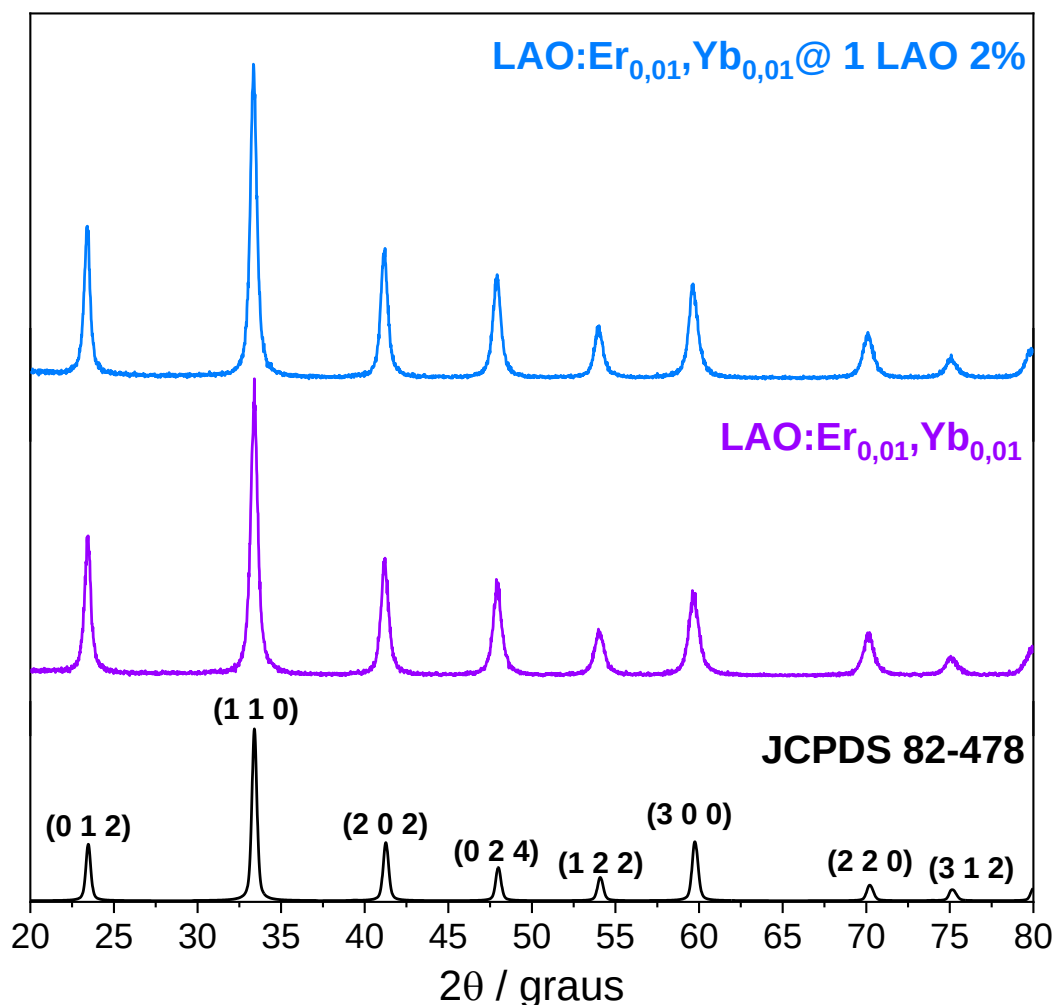
Na sequência descrevemos os cálculos utilizados durante o recobrimento, **n** representa número de mols, e **X** o percentual de recobrimento.



$$n \text{ Shell} = X\% * n \text{ Core}$$

Os difratogramas obtidos antes e após o recobrimento com uma camada de LaAlO_3 , Figura 57, apresentam perfil similar à ficha JCPDS 82-478 a qual é referente à fase LaAlO_3 do tipo perovskita de estrutura cristalina romboedral com grupo espacial R-3c. Além disso, a presença de outras fases indicaria contaminação, uma vez que tanto o *core* quanto o *shell* são formados pelo mesmo composto (sendo o *core* dopado). Essa metodologia de síntese resulta num recobrimento contendo uma camada não cristalina (não cristalina), conforme observado no mestrado, onde o LaAlO_3 (dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+}) foi recoberto com diferentes percentuais de camadas de La_2O_3 dopadas ou não com lantanídeos (Eu^{3+} ou Tb^{3+}).

Figura 57. Difração de raios X das amostras antes e após o recobrimento (2 %).



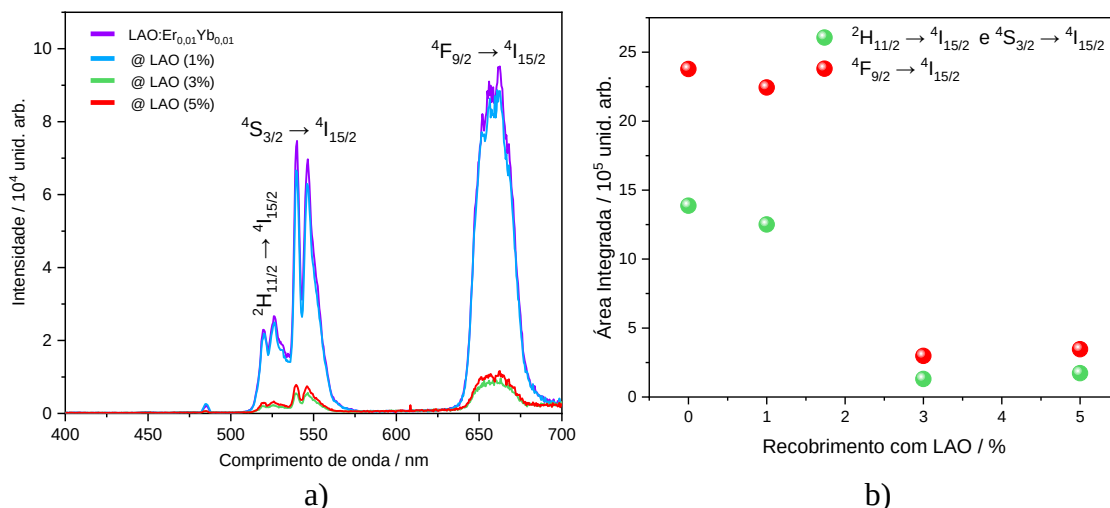
Fonte: Autoria própria.

Analizando a Figura 57, é evidente que a fase do LaAlO_3 permanece inalterada mesmo após o recobrimento, o que sugere a ausência de formação de fases secundárias devido ao revestimento, considerando o limite de detecção da técnica. Esse comportamento pode ser atribuído à composição do revestimento, que é semelhante à do núcleo. Por fim, a partir dos difratogramas foram determinados os tamanhos médios de cristalitos para as amostras antes e após o recobrimento, verificando-se um pequeno aumento de 16,4 a 16,9 nm, respectivamente. Esse aumento pode ser atribuído à incorporação do *shell* na superfície do *core*, ambos apresentando a mesma composição.

Na sequência os sistemas foram caracterizados por espectroscopia de fotoluminescência, variamos inicialmente a concentração do recobrimento entre 1 e 5%, Figura 58 a), e posteriormente entre 0,3 e 0,7%, Figura 58 b), com o intuito de otimizar as propriedades espectroscópicas do íon emissor Er^{3+} .

Vale ressaltar que todas as comparações entre *core* e *core/shell* são feitas com o *core* também tratado termicamente nas mesmas condições, o que exclui a influência da temperatura na fase e consequentemente na emissão. Os espectros de emissão com excitação laser em 980 nm para as variações no recobrimento de 1 a 5% encontram-se na Figura 58.

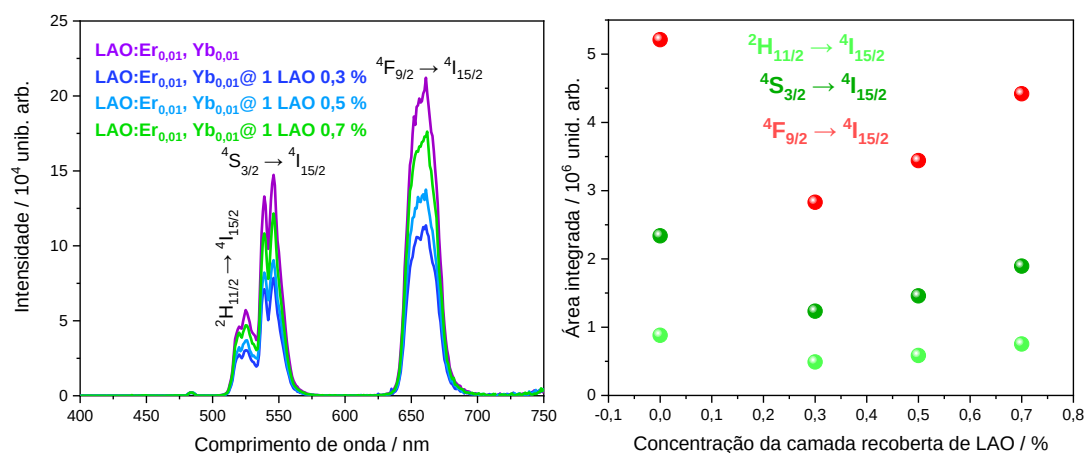
Figura 58. Espectros de emissão com excitação fixada em 980 nm, variando a concentrações do recobrimento com LaAlO_3 em $\text{LaAlO}_3:\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01}$ entre 1 e 5%.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos espectros obtidos para os sistemas do tipo *core/shell* é constatado que as concentrações de *shell* utilizadas têm um efeito de extinção da luminescência para esse sistema, onde o aumento da concentração da camada reduz as áreas integradas de todas as transições, Figura 58 b). A diferença entre a intensidade de emissão relativa do *core* ($\text{LaAlO}_3:\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01}$) quando recoberto com uma camada de LaAlO_3 a 1% apresenta variação negligenciável. Dessa forma, as próximas sínteses foram realizadas com recobrimentos contendo camadas inferiores a 1%, de modo a encontrar o percentual de recobrimento contendo uma camada com menores interferências na emissão do *core*. De modo similar ao apresentado anteriormente, foram obtidas as amostras recobertas com camadas contendo menor percentual, ou seja, de 0,3 a 0,7 % de LaAlO_3 , cujos espectros de emissão sob excitação com laser de 980 nm estão na Figura 59.

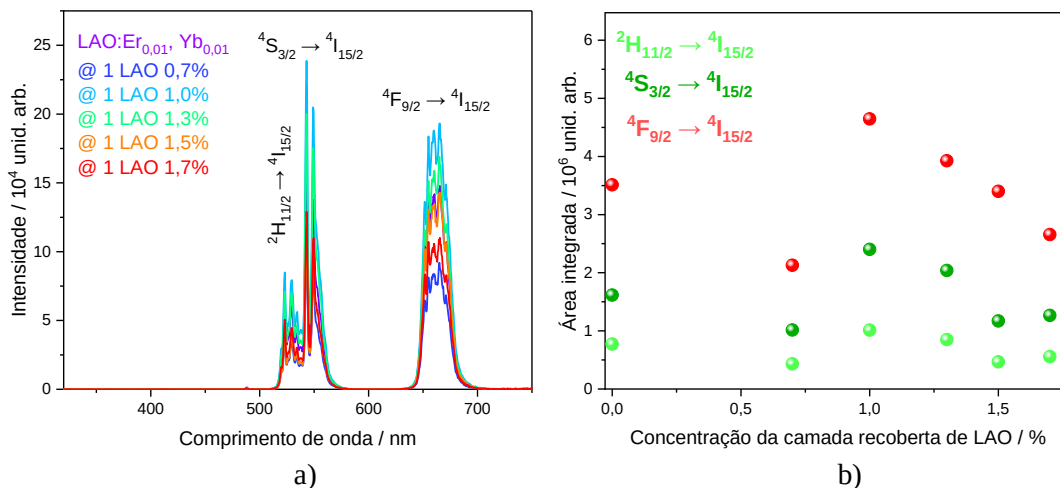
Figura 59. Espectros de emissão com excitação laser em 980 nm, variando a concentrações do recobrimento de LAO em LAO:Er_{0,01}, Yb_{0,01} entre 0,3 e 0,7%



Fonte: Autoria própria.

Analisando-se os espectros da Figura 59, verifica-se que o material que apresenta a maior intensidade de emissão relativa é aquele contendo 0,7% de recobrimento. Entretanto, todos os recobrimentos resultam em emissões inferiores ao *core*. No entanto, dentro do intervalo estudado, com o aumento da concentração de recobrimento é observado aumento da emissão; isso se deve ao fato do recobrimento ser responsável por proteger as nanopartículas de grupos desativadores presentes na sua superfície. A partir desses resultados é verificado que o recobrimento ideal para esse sistema apresenta concentração entre 0,7 e 1 %, dessa forma as próximas etapas envolveram recobrimentos próximos a essa faixa de 0,7 e 1,7%, Figura 60.

Figura 60. Espectros de emissão com excitação fixada em 980 nm, variando a concentrações do recobrimento em LaAlO₃:Er_{0,01},Yb_{0,01} entre 0,7 e 1,7% a) e áreas integradas b)

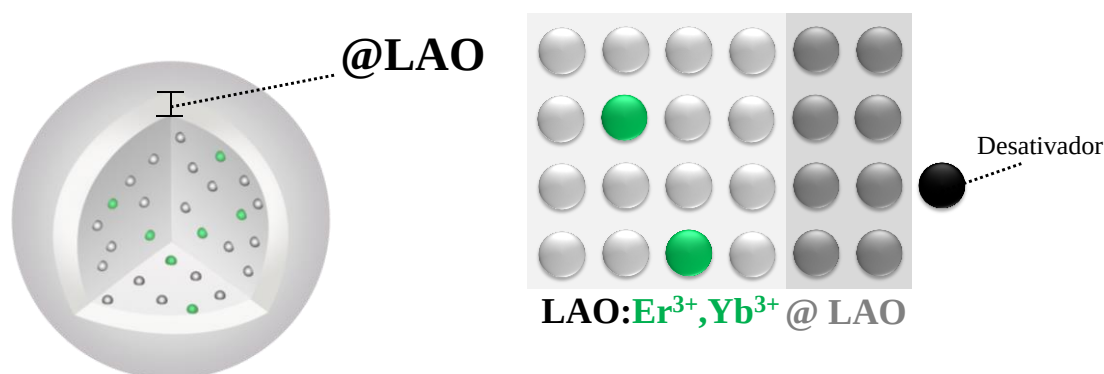


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 60 são observadas as bandas atribuídas às transições características do íon emissor Er^{3+} nas regiões do verde e do vermelho. Analisando a influência da concentração para esse intervalo, temos que a concentração ideal para intensificação da luminescência foi de 1%; para concentrações superiores ou inferiores é observado diminuição da intensidade relativa de emissão, e esse padrão é verificado para ambas as regiões espectrais. Assim sendo, para as próximas etapas do trabalho envolvendo recobrimento com uma camada inerte optamos em recobrir com 1%.

Um recobrimento efetivo de todo o *core* é essencial para potencializar as propriedades luminescentes de um luminóforo, pois isso proporciona uma proteção superficial que impede o contato com grupos desativadores. Nesse sentido, a aplicação de camadas sucessivas é preferível para assegurar uma cobertura homogênea e completa. Um esquema ilustrativo desse processo pode ser visto na Figura 61.

Figura 61. Esquema ilustrativo da influência de uma camada protetora na presença de grupos superficiais



Fonte: Autoria própria.

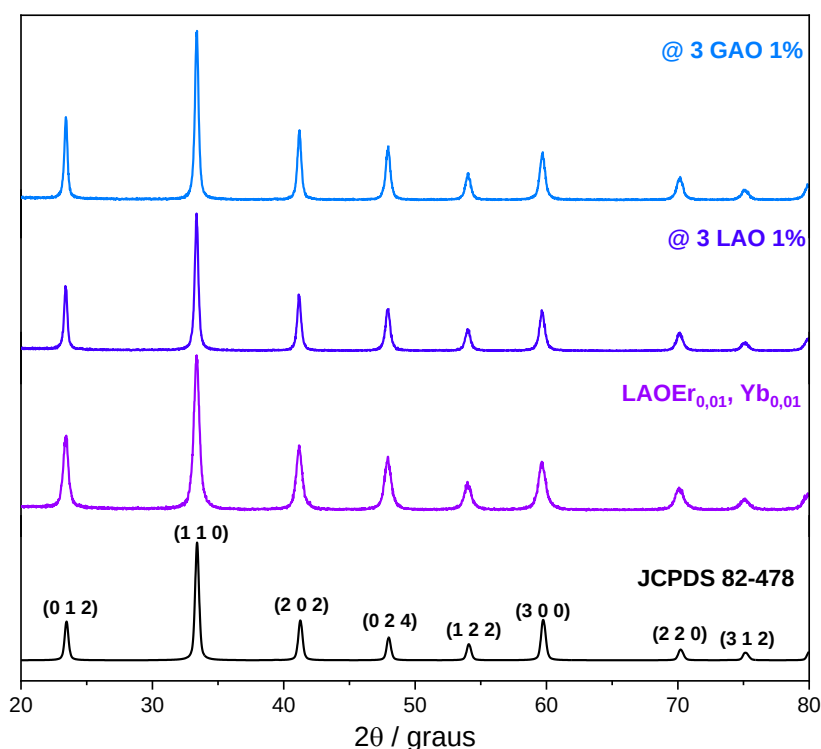
Outro fator de extrema importância que pode influenciar nas propriedades espectroscópicas do *core* é a escolha de diferentes materiais para compor o *shell*. Nesse contexto, além de recobrir as nanopartículas de LAO:Er^{3+} , Yb^{3+} com LAO, optamos por introduzir uma perovskita análoga, o GdAlO_3 , denominado doravante como GAO, apesar de possuir uma composição distinta. Essa escolha é embasada no fato de que o Gd^{3+} também não apresenta emissão na região do visível, além das similaridades inerentes à série dos lantanídeos. Além disso, o GAO é preferido devido à sua energia de fônon relativamente menor do que o LAO, que é de 670 cm^{-1} . As próximas etapas do trabalho envolveram alterações tanto no número de camadas de recobrimento quanto na natureza

dele, explorando diferentes configurações para otimizar as propriedades luminescentes do material.

4.2.4. Estudo de sistemas contendo variando o número de camadas de LAO e GAO

Na Figura 62 tem-se os difratogramas de raios X das amostras contendo 3 camadas de LAO e GAO.

Figura 62. Difração de raios X das amostras antes e após o recobrimento 3 camadas de GAO ou LAO.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados de difração de raios X das amostras antes e após o recobrimento indicam que não ocorre mudança de fase nesses sistemas mesmo após o recobrimento com 3 camadas, tanto de LAO quanto de GAO. No caso do recobrimento com LAO, a similaridade entre o núcleo (*core*) e a camada superficial (*shell*) sugere a inexistência de picos de difração distintos. Por outro lado, para o recobrimento com GAO, era esperada a presença de picos de difração em regiões específicas. Dados na literatura indicam a formação da fase GAO, obtida através do método Pechini e indexada com a ficha JCPDS 46-395 (OLIVEIRA et al., 2009). A baixa concentração de recobrimento pode explicar a

ausência de planos de difração. Destacamos que uma amostra contendo 3 camadas de GAO teria, no máximo, 3% de recobrimento, considerando que cada camada consiste em uma deposição com 1% de GAO. A partir dos difratogramas, foi possível obter o tamanho médio dos cristalitos utilizando a equação de Scherrer, conforme detalhado na Tabela 12.

Tabela 12. Tamanho médio de cristalito

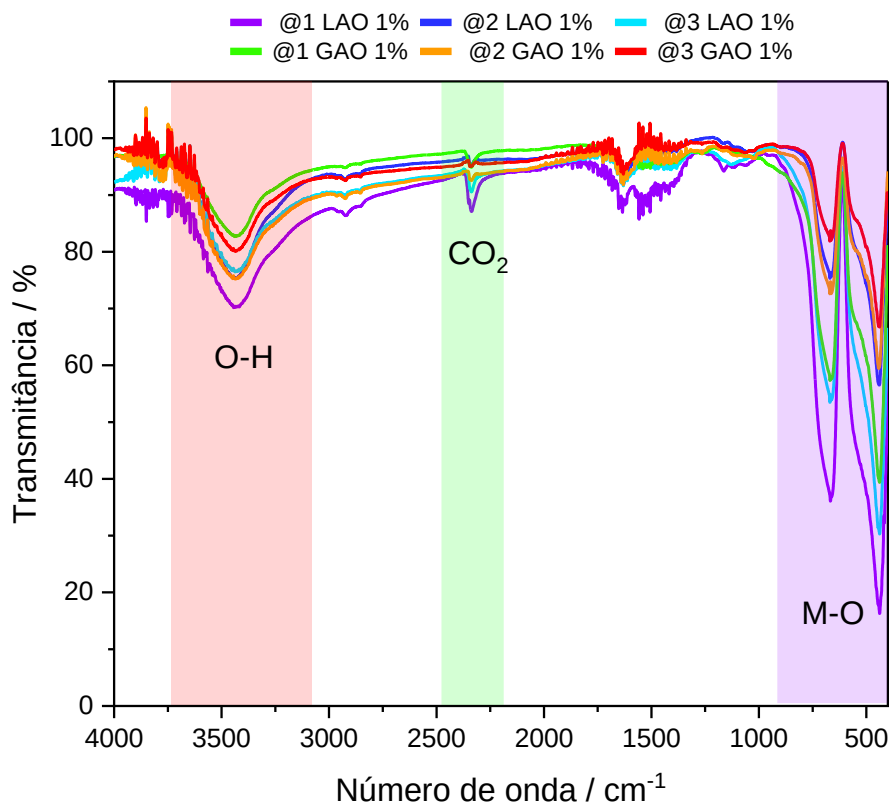
Amostra	Tamanho médio de cristalito / nm
LAO:Er _{0,01} Yb _{0,01}	15,9
@ 3 LAO 1%	24,4
@ 3 GAO 1%	24,6

Fonte: Autoria própria.

O tamanho médio de cristalito, em relação a amostra antes de recobrir, aumenta de 15,9 nm para ~24,4 nm, independente da composição. Este aumento observado pode estar associado à temperatura de calcinação, já que durante o recobrimento o sistema é tratado termicamente a 950 °C durante 2 h. O aumento da temperatura ou tempo de calcinação podem induzir à agregação de cristalitos, ou crescimento de grãos, resultando em aumento no tamanho médio de cristalito (GLUCHOWSKI et al., 2022).

Na sequência, as amostras contendo o *core* LAO:Er_{0,01}Yb_{0,01} e recobertas com LAO e GAO foram caracterizadas por FTIR, Figura 63.

Figura 63. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para as amostras recobertas com LAO e GAO variando o número de camadas.

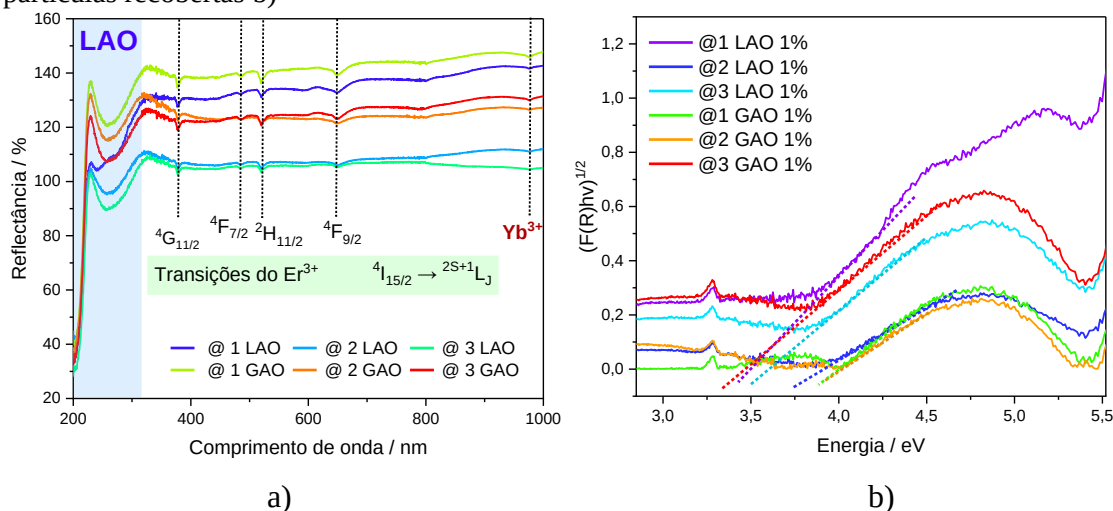


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 64 observamos as bandas de absorção referentes a moléculas de água e conforme apresentado anteriormente são associadas a absorção por parte do KBr, utilizado para diluir a amostra. As bandas em 1164, 1118 e 1054 cm^{-1} , conforme mencionadas também anteriormente para o *core*, podem ser atribuídas a estiramentos vibracionais associados a ligações C-O, que indicam a presença de carbonato superficial. Enquanto as interações entre os metais e o oxigênio são evidenciadas na faixa de 667-438 cm^{-1} (SALEHI; HOSSEINIFARD, 2020).

Para avaliar o comportamento óptico das amostras depois do recobrimento na região do UV-Vis foram obtidos os espectros de reflectância difusa, Figura 64 a). Em todos os casos observa-se as bandas de absorção atribuídas à matriz LAO, além as absorções características do íon dopante Er^{3+} , presente no *core*. A partir da função de Kubelka-Munk estimou-se o *band gap* óptico, Figura 64 b), cujos valores estão listados Tabela 13.

Figura 64. Reflectância difusa para amostras contendo Er^{3+} e Yb^{3+} variando suas concentrações a) e espectros modificados pela função de Kubelka-Munk R/S em função da energia para as partículas recobertas b)



Fonte: Autoria própria.

Tabela 13. Valores de *band gap* óptico para os recobrimentos com LAO e GAO.

Amostra	<i>Band gap</i> óptico / eV
@1 LAO 1t%	4,84
@2 LAO 1%	4,41
@3 LAO 1%	4,15
@1 GAO 1%	4,32
@2 GAO 1%	4,50
@3 GAO 1%	4,78

Fonte: Autoria própria.

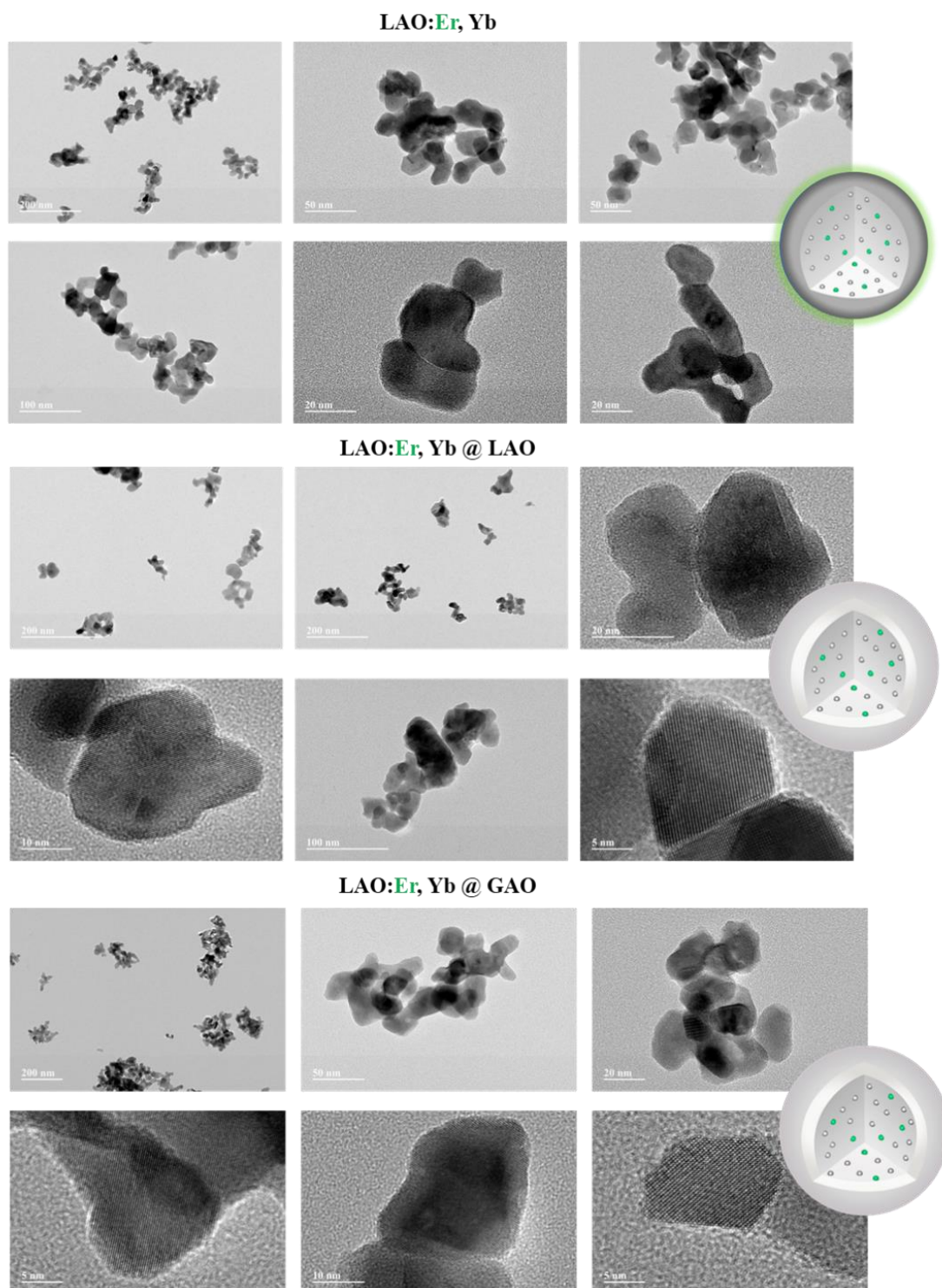
Quando recobrimos $\text{LaAlO}_3:\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,01}$, o aumento do número de camadas de LAO tende a diminuir o valor de *band gap*, conforme é observado na Tabela 12. Já com relação ao aumento do número de camadas de GAO verifica-se o inverso. As mudanças nos valores do *band gap* estão associados a inclusão das diferentes camadas de recobrimento, à medida que LAO é introduzido o valor de *band gap* se aproxima de 4 eV, sendo de 3,9 eV o *band gap* observado para a amostra sintetizada sem dopante (vide seção 3.1.). Enquanto o aumento do número de camadas de GAO tende a aumentar o valor do *band gap* próximo a 5 eV, sendo o *band gap* do GAO de 5,7 eV (REMYA et al., 2015).

De forma a monitorar o comportamento dos sistemas recobertos com relação à forma e tamanho das partículas, e o impacto da inclusão das 3 camadas de LAO e 3

camadas de GAO, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão. Figura 65.

Nas imagens de MET da Figura 65, observamos partículas de LAO:Er,Yb com tamanhos nanométricos na faixa de 30-40 nm, sem forma definida, característica essa inerente ao método de síntese utilizado. A partir das imagens após o recobrimento, é possível observar mudanças na superfície das partículas indicando uma camada provavelmente amorfa na superfície, podendo estar associado a um recobrimento não cristalino. Como veremos em tópico mais a frente, onde o recobrimento com camada dopada será abordado, a presença de sistemas não cristalinos não são desejáveis para sistemas luminescentes, já que geram maior possibilidade de níveis para desativação, o que afeta particularmente ainda mais nanomateriais *upconverters*, cujos processos de emissão são mais suscetíveis a desativações não radiativas.

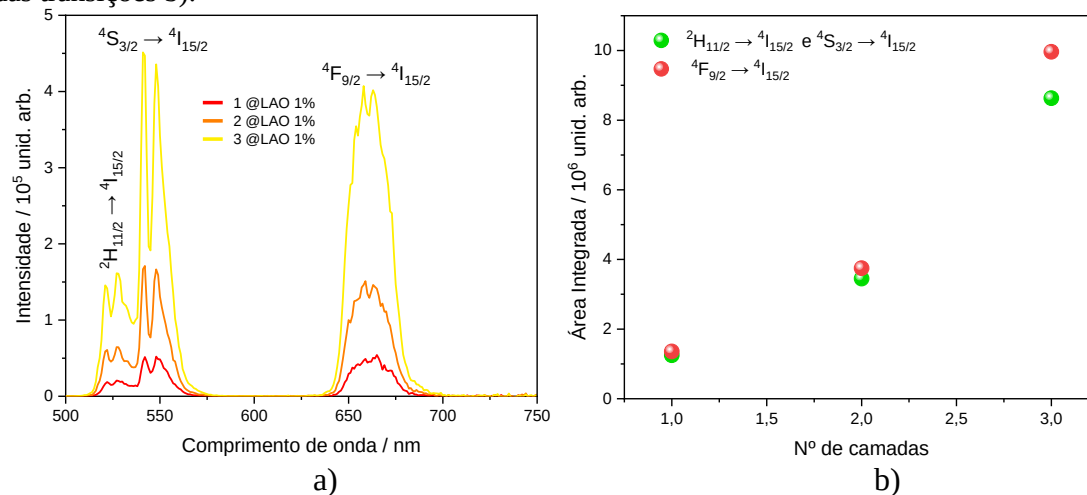
Figura 65. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra $\text{LAO:Er}^{3+}_{0,01}, \text{Yb}^{3+}_{0,01}$ antes e após o recobrimento com **LAO** ou **GAO**.



Do ponto de vista espectroscópico, as amostras após cada etapa de recobrimento foram investigadas sob excitação utilizando laser de 980 nm de forma a monitorar a emissão dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} presentes no *core*. Na Figura 66 tem-se os espectros de

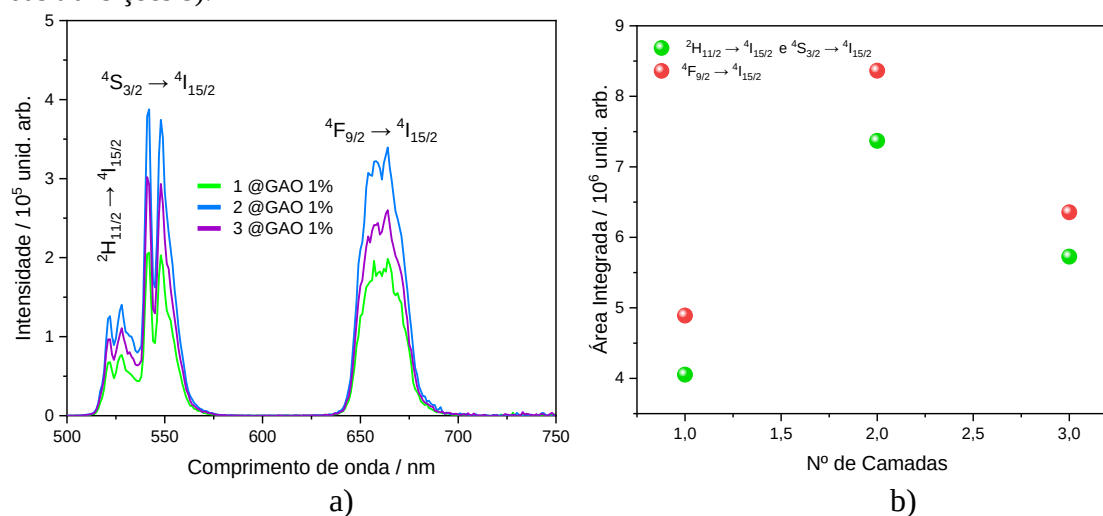
emissão para as amostras recobertas com LAO, e Figura 67 as amostras recobertas com GAO.

Figura 66. Espectros de emissão com excitação laser em 980 nm, 1000 mW para as amostras de LAO:Er³⁺,Yb³⁺ recobertas com diferentes números de camadas de LAO a) e as áreas integradas das transições b).



Fonte: Autoria própria.

Figura 67. Espectros de emissão com excitação laser em 980 nm, 1000 mW para as amostras de LAO:Er³⁺,Yb³⁺ recobertas com diferentes números de camadas de GAO a) e as áreas integradas das transições b).



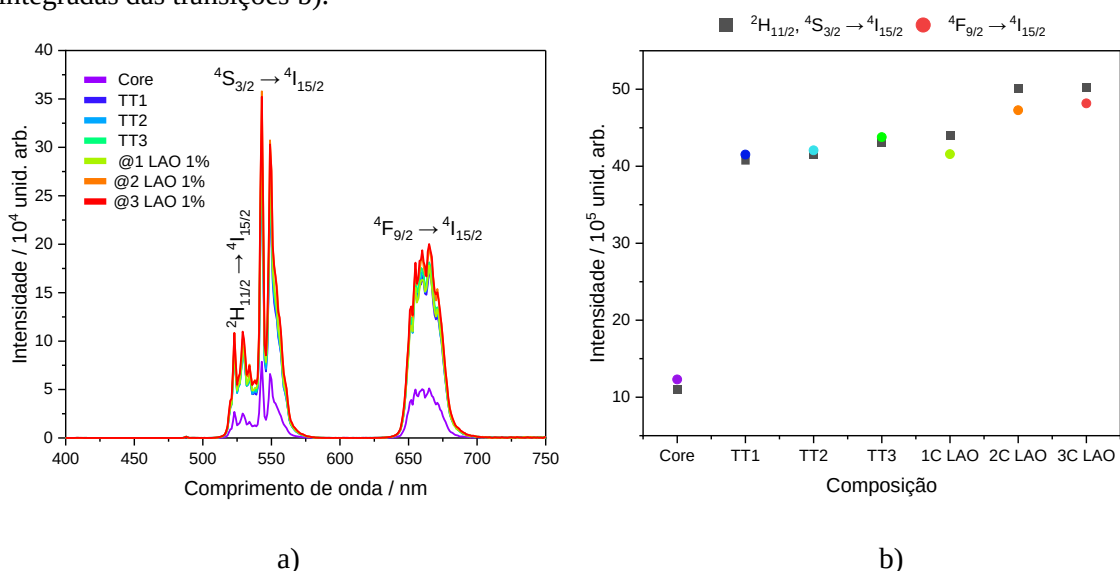
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 66 são observadas todas as bandas de emissão do íon Er³⁺ conforme já discutido anteriormente em outros sistemas, sendo essas na região verde e vermelha do espectro eletromagnético referentes as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (verde) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (vermelho). No recobrimento com LAO é observado aumento linear da intensidade relativa de emissão com o aumento do número de camadas, efeito este relacionado à proteção ocasionada pela incorporação das camadas conforme discutido anteriormente.

Já na Figura 67, onde tem-se os espectros de emissão relativos à amostra LAO:Er³⁺,Yb³⁺ recoberta com diferentes camadas de GAO, o mesmo perfil espectral com as emissões características do Er³⁺ é verificado. No entanto, observamos que a mudança na composição do recobrimento, agora sendo GAO, resulta em intensificação da intensidade relativa de emissão com até 2 camadas de recobrimento, havendo uma diminuição com a inclusão da terceira camada. Este comportamento pode ser associado à possível migração de íons Gd³⁺ na região interfacial entre o *core* e o *shell*; sendo assim, à medida que mais calcinações são realizadas, uma concentração maior de Gd³⁺ pode ser incorporada na rede do *core*, ocasionando defeitos locais, consequentemente, redução da intensidade de emissão.

Foi conduzido, desta forma, um estudo adicional, concentrando-se exclusivamente no sistema recoberto com LAO, em conjunto com amostras do *core* submetidas a tratamentos térmicos. Estas amostras foram denominadas TT1, TT2 e TT3, correspondendo, portanto, ao número de tratamentos térmicos aplicados, mantendo as condições de temperatura e tempo de calcinação do recobrimento, ou seja, 950 °C, 2 h. O objetivo principal desse estudo foi analisar o impacto de tais tratamentos nas propriedades espectroscópicas dos sistemas, como ilustrado na Figura 68.

Figura 68. Espectros de emissão com excitação laser em 980 nm, 1000 mW para LAO:Er³⁺,Yb³⁺ antes e depois de tratamento térmico antes e recobertas com diferentes números de camadas de LAO, e tratadas termicamente a 950 °C, 2 h conforme o número de camadas a), e as áreas integradas das transições b).



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 68, os espectros de emissão das amostras tratadas termicamente revelam uma intensificação significativa na intensidade relativa de emissão em comparação com o *core*. Além disso, observa-se que o aumento no número de calcinações resulta em um aumento correspondente na intensidade de emissão. É importante destacar que essa intensificação é ainda mais acentuada à medida que camadas de LAO são adicionadas. Ressalta-se que, ao comparar os resultados dos diferentes sistemas *core* e *core/shell*, nos atentamos a manter as condições, sendo assim, em recobrimentos utilizando quaisquer tratamentos térmicos o *core* foi devidamente tratado para comparação.

Um parâmetro crucial na investigação de sistemas luminescentes é o tempo de vida, fundamental para compreender a dinâmica dos estados excitados e obter informações sobre a interação de íons em uma matriz hospedeira. Essas medidas são conduzidas empregando uma fonte de excitação, como lâmpadas ou lasers pulsados, e a resposta é obtida em função do tempo. A taxa da variação da população do estado excitado $n_i(t)$ de um determinado estado (i), é representado conforme Equação 7.

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = -(w_{rad} + w_{Nrad})n_i(t) \quad (\text{Equação 7})$$

Onde w_{rad} refere-se à taxa de decaimento radiativa e w_{Nrad} à taxa de decaimento não radiativo, esse último estando relacionado a perdas de energia como por multifônons, transferência de energia, dentre outros. O tempo de vida pode ser representado conforme Equação 8.

$$\tau = (w_{rad} + w_{Nrad})^{-1} \quad (\text{Equação 8})$$

Substituindo a Equação 8 na Equação 7, temos:

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = -\tau n_i(t) \quad (\text{Equação 9})$$

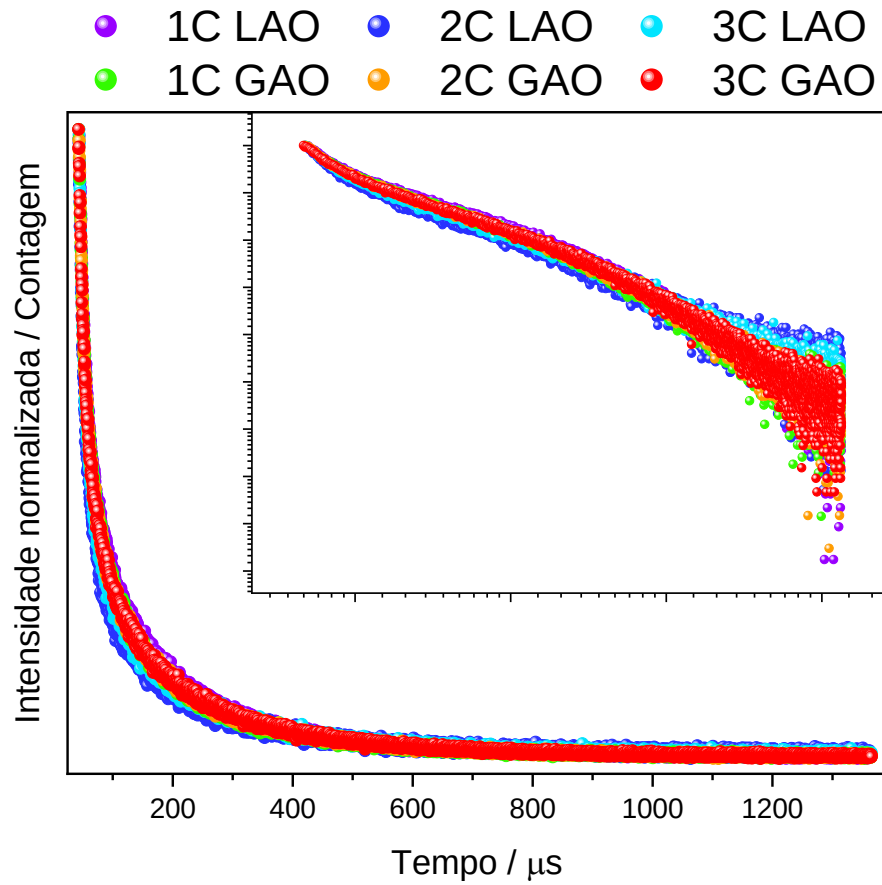
$$n_i(t) = n_i(0)\exp(-t/\tau) \quad (\text{Equação 10})$$

Onde $n(0)$ é referente a população do nível i no momento inicial, e $n(t)$ em função do tempo. Devido a relação de população do estado e intensidade de emissão a expressão pode ser reescrita como:

$$I_i(t) = I_i(0)\exp(-t/\tau) \quad (\text{Equação 11})$$

Assim, foram realizadas medidas de tempo de vida para as amostras após o recobrimento, sob as diferentes composições e números de camadas, conforme Figura 69.

Figura 69. Medidas de tempo de vida das amostras após recobrimento, com diferentes composições e números de camadas.

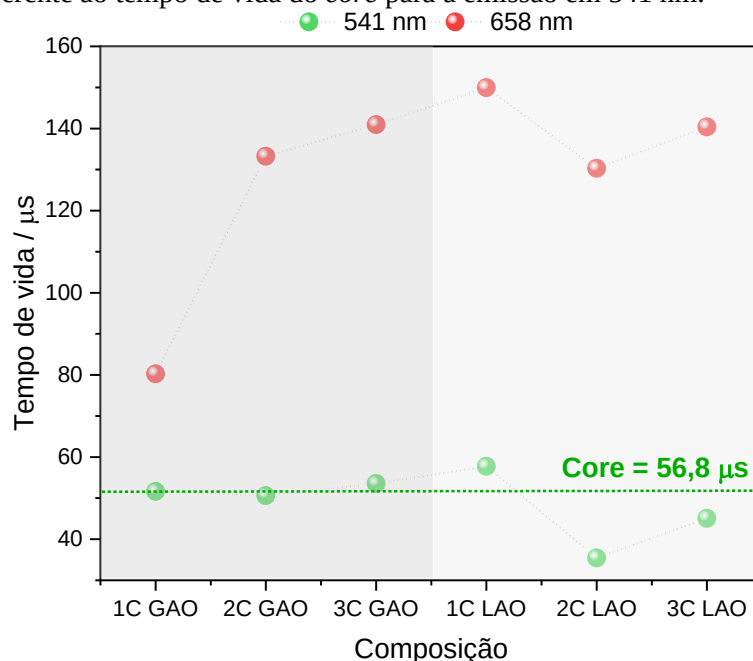


Fonte: Autoria própria.

Devido à natureza do decaimento ter sido biexponencial, utilizamos a equação 11 para estimar o tempo de vida médio (ZATRYB; KLAKE, 2020), cujos valores para este conjunto de amostras estão reunidos na Figura 70.

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_{t_0}^{\infty} I(t) \cdot dt}{\int_{t_0}^{\infty} I_0 \cdot dt} \quad (\text{Equação 12})$$

Figura 70. Tempo de vida médio para as amostras excitadas a partir de um laser em 980 nm, e a emissão coletada sendo o máximo das bandas no vermelho e verde. A linha pontilhada na horizontal é referente ao tempo de vida do *core* para a emissão em 541 nm.



Fonte: Autoria própria.

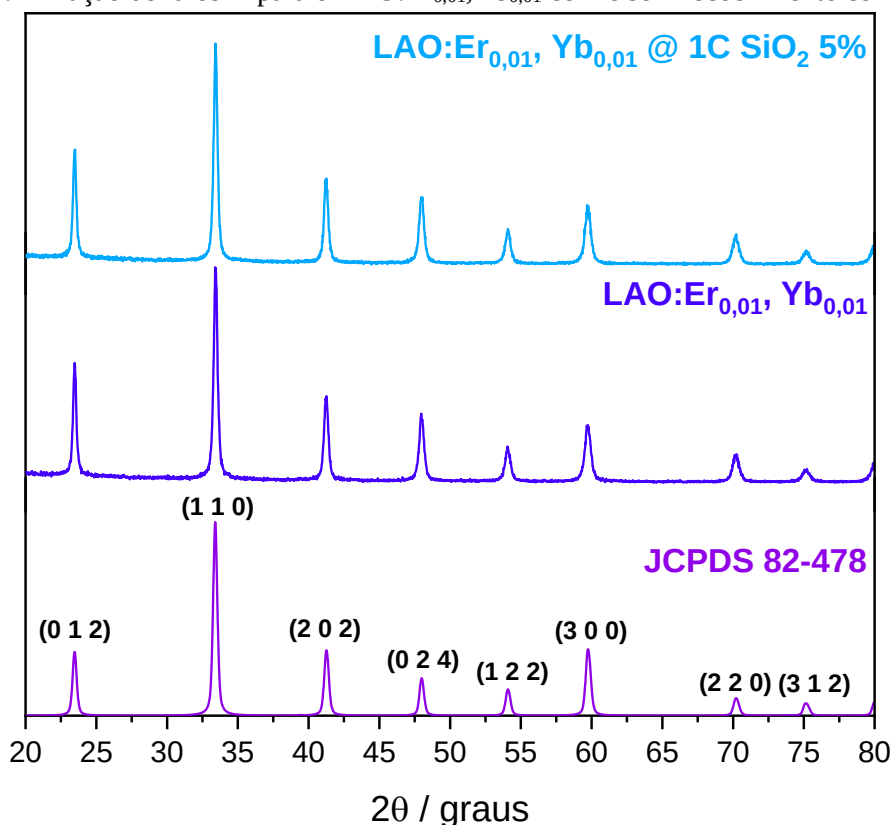
Na Figura 70, é evidente o aumento do tempo de vida conforme o aumento do número de camadas de GAO, tanto para a emissão no vermelho (658 nm) quanto para o verde (541 nm). Em contraste, o aumento do número de camadas de LAO resulta em uma diminuição do tempo de vida para ambos os comprimentos de onda de emissão. A partir dessa análise preliminar, concluímos que a deposição com uma única camada de LAO é suficiente para melhorar essa propriedade, enquanto para o recobrimento com GAO, são necessárias no mínimo duas camadas. Isso destaca a importância crucial da composição do *shell* para sistemas do tipo *core/shell*.

O próximo tópico envolve a síntese de sistemas contendo diferentes tipos de recobrimentos, envolvendo agora camada(s) de sílica, combinado ou não à outras configurações. O uso de SiO₂ como “*shell*” tem como estratégia agregar aos materiais potencialidade de modificações na superfície das partículas contendo SiO₂, além de tornar os sistemas biocompatíveis para eventuais aplicações em meio biológico.

4.2.5. Recobrimento com SiO_2 e LAO:Eu

Foram obtidas como *core* a matriz $\text{LAO:Er}_{0,01}\text{, Yb}_{0,01}$, as quais inicialmente foram recobertas com diferentes concentrações de SiO_2 , variando a concentração entre 1 e 7%. Foram realizados dois estudos nessa etapa: 1) variações nas concentrações de SiO_2 e 2) variações no número de camadas de 1 a 3, similares aos estudos realizados para o LAO. De forma representativa, realizou-se a medida de difração de raios X para uma das amostras contendo SiO_2 , Figura 71.

Figura 71. Difração de raios X para o $\text{LAO:Er}_{0,01}\text{, Yb}_{0,01}$ com e sem recobrimento com SiO_2 .

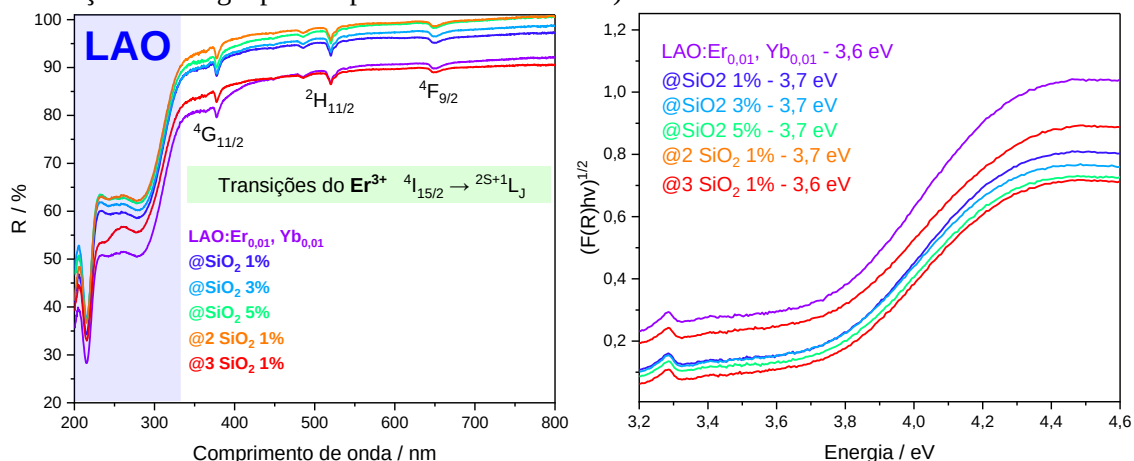


Fonte: Autoria própria.

São observados os mesmos planos cristalográficos para as amostras após o recobrimento com uma camada contendo 5% de SiO_2 referentes a fase LAO, indicando que a inclusão da camada de sílica não leva a modificações da fase. O tamanho médio de cristalito foi estimado a partir do difratograma de raios X, sendo de 15,9 nm, o qual não varia significativamente com relação ao do *core*, que havia sido estimado em 16,5 nm (vide seção 3.1.).

As amostras sintetizadas nessa etapa também foram caracterizadas por espectroscopia de absorção UV-Vis no modo de reflectância difusa, Figura 72.

Figura 72. Reflectância difusa para amostras contendo Er^{3+} e Yb^{3+} variando suas concentrações e o número de camadas de SiO_2 a) e espectros modificados pela função de Kubelka-Munk R/S em função da energia para as partículas recobertas b).



Fonte: Autoria própria.

Os espectros de reflectância difusa, Figura 72, apresentam as bandas de absorção características da matriz abaixo de 350 nm e bandas de absorção referentes ao íon Er^{3+} . A partir da função de Kubelka-Munk foram estimados os valores de *band gap* óptico, Figura 72 b), os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 14. Valores de *band gap* óptico para as amostras antes e após recobrimento com SiO_2 .

Amostra	<i>Band gap</i> óptico / eV
LAO:Er _{0.01} Yb _{0.01}	3,6
@1 SiO ₂ 1%	3,7
@1 SiO ₂ 3%	3,7
@1 SiO ₂ 5%	3,7
@2 SiO ₂ 1%	3,7
@3 SiO ₂ 1%	3,6

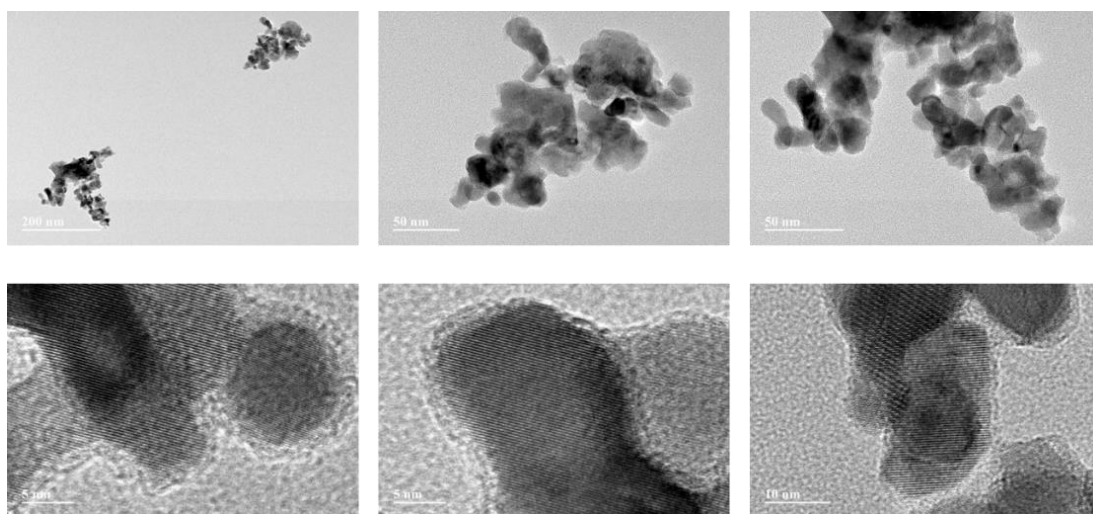
Fonte: Autoria própria.

O recobrimento das nanopartículas de $\text{LaAlO}_3:\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}$ com diferentes concentrações e números de camadas de SiO_2 não apresentam mudanças nos valores de *band gap* óptico; um dos motivos é a baixa interação entre as partículas do *shell* e do *core*, o que é devido à ausência de calcinação, sendo essa uma das principais responsáveis pela migração dos cátions na rede.

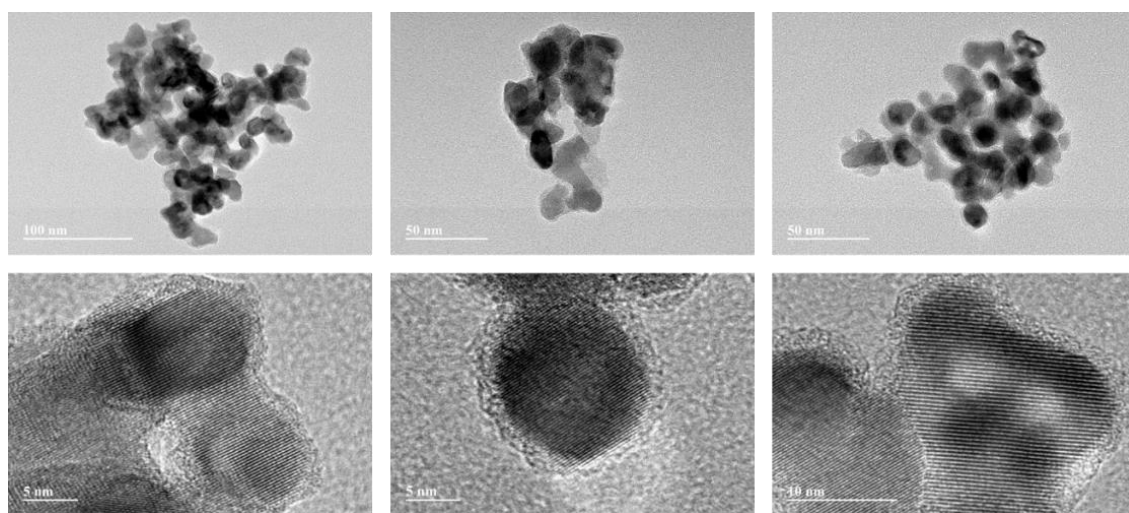
Na sequência, as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, a fim de investigar a influência de diferentes percentuais de recobrimento nas características morfológicas das partículas, Figura 73.

Na Figura 73 observamos uma camada amorfa na superfície das partículas devido a presença de SiO_2 , e conforme aumenta-se sua concentração, verifica-se um aumento da espessura da camada. Além disso é possível constatar que o recobrimento é homogêneo por toda a superfície das partículas, sendo que o tamanho médio das partículas do *core* de 30 a 40 nm, enquanto o recobrimento tem camadas com espessura de ~ 5 nm. Ao fazermos uma comparação entre os diferentes sistemas formadores de *shell* contendo óxidos baseados em Ln^{3+} ou SiO_2 , é possível verificar uma diferença crucial. Além disso, a partir do processo de lavagem parte da composição do *shell* pode ter sido removida durante o recobrimento baseado em óxidos de La^{3+} ou Gd^{3+} .

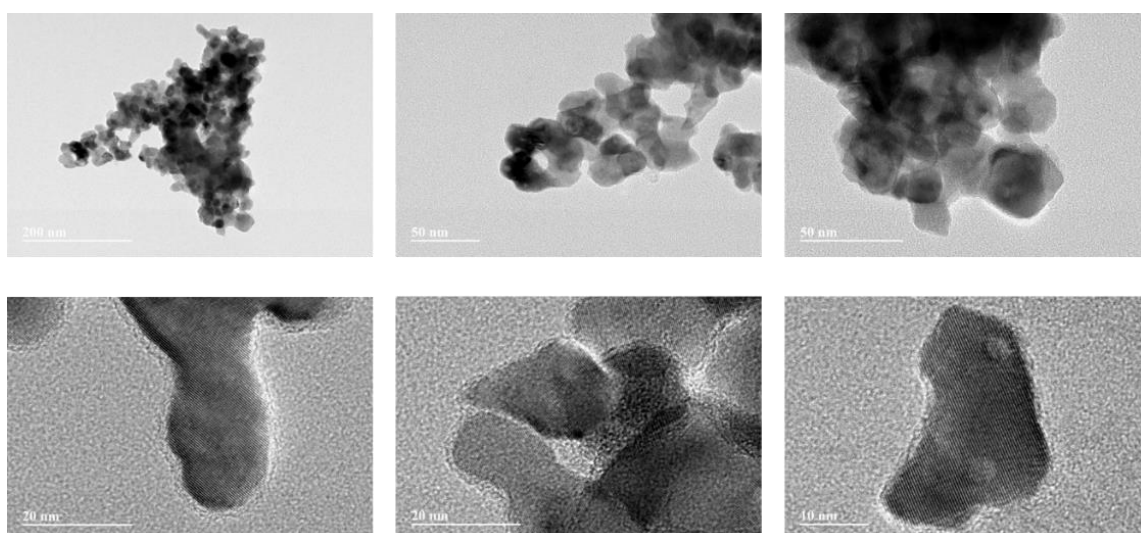
Figura 73. Microscopia eletrônica de transmissão para as amostras recobertas com SiO₂
LAO:Er, Yb @ SiO₂ 1%



LAO:Er, Yb @ SiO₂ 3%



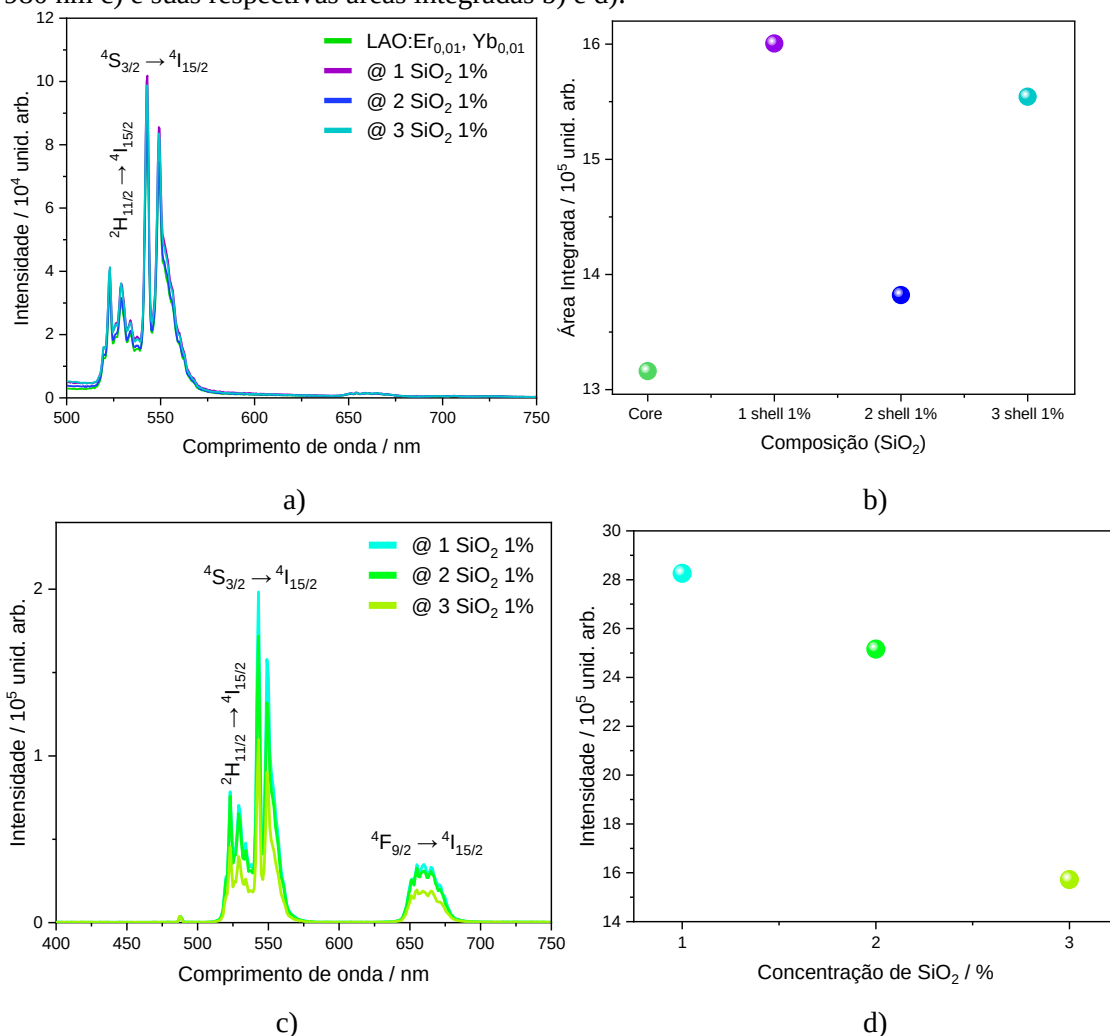
LAO:Er, Yb @ SiO₂ 5%



Fonte: Autoria própria.

As amostras foram caracterizadas também por espectroscopia de fotoluminescência, e devido à presença Er^{3+} como ativador, a excitação pode ser realizada via mecanismo *upconversion* ou *downshift*. Na Figura 74 temos as amostras sob excitação ultravioleta (376 nm) e infravermelha (980 nm).

Figura 74. Espectros de emissão com a excitação com máximo em 376 nm a) e excitação laser a 980 nm c) e suas respectivas áreas integradas b) e d).



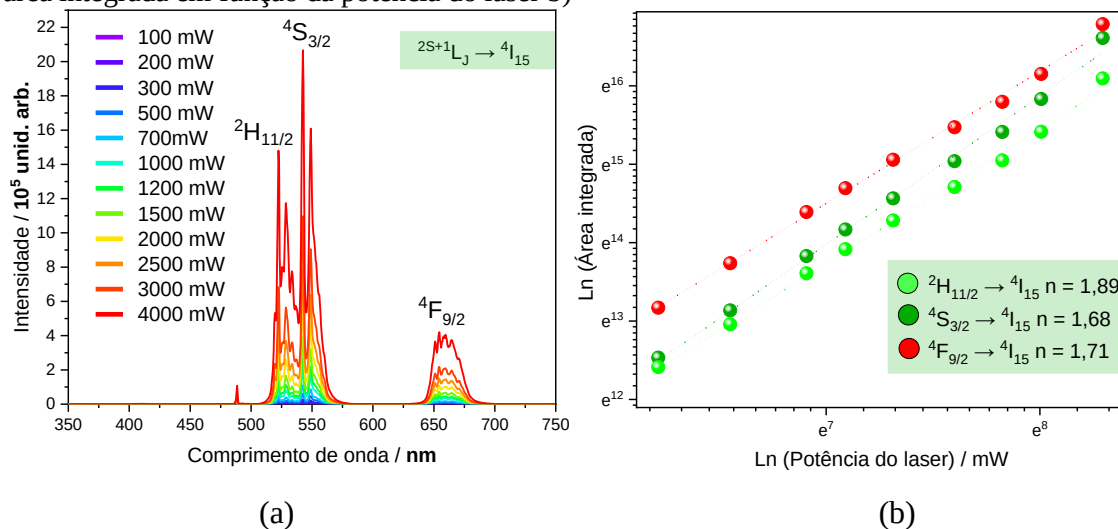
Fonte: Autoria própria.

Nos espectros da Figura 74 a) e c) são observadas as transições na região do verde para a excitação a 376 nm, e verde e vermelho para a excitação a 980 nm, do Er^{3+} , respectivamente. Na excitação a 376 nm não observamos uma tendência com o aumento do número de camadas de SiO₂, Figura 74 b) e d), enquanto a excitação a 980 nm apresenta uma tendência de diminuição da intensidade relativa de emissão com o aumento da concentração, podendo estar associado ao espalhamento provocado por essa camada.

Na sequência investigamos a influência da presença de SiO₂ no número de fótons envolvidos nas emissões via *upconversion*; o mesmo procedimento descrito para o *core*

foi repetido para a amostra após recobrimento com uma camada de 5% de SiO₂, conforme apresentado na Figura 75.

Figura 75. Espectros de emissão com variação da potência do laser a) e função logarítmica da área integrada em função da potência do laser b)

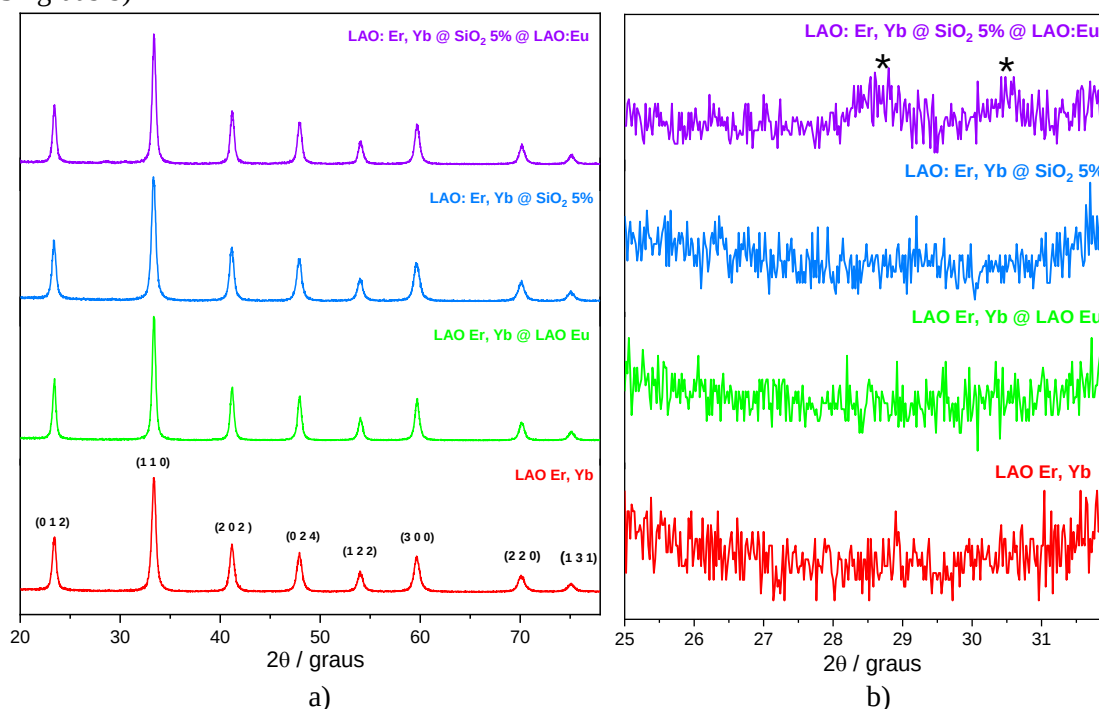


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 75 podemos observar as mesmas bandas referentes a transições do íon Er^{3+} exibidas na Figura 74. O número de fótons foi estimado conforme descrito anteriormente para as transições no verde e no vermelho, sendo verificado para ambas as regiões $n \approx 2$, indicando que os processos seguem a mesma tendência do observado anteriormente mesmo após a inclusão de uma camada inerte. A descrição do mecanismo está apresentada na seção 3.1. referente ao *core*.

Visando estudar possíveis mecanismos de transferências de energia mesmo na presença de uma camada inerte de SiO₂, o sistema foi recoberto novamente, entretanto dessa vez com uma camada de LAO:Eu³⁺, visto que o Eu³⁺ já é conhecido como sonda espectroscópica, podendo dar informação a respeito dos sítios em que se encontra. Sendo assim, foram obtidas amostras contendo uma camada de SiO₂ 5%, posteriormente recoberta com LAO:Eu³⁺, além do *core* recoberto apenas por LAO:Eu³⁺. A Figura 76 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as amostras com a presença e ausência da camada de SiO₂ entre o recobrimento com LAO:Eu³⁺. No caso do recobrimento com LAO dopado, utilizou-se o tratamento térmico padrão de 950 °C, 2 h para consolidação da camada.

Figura 76. Difração de raios X para as amostras antes e após o recobrimento com SiO₂, além de amostras na presença e ausência da camada intermediária no intervalo de 20 a 80 graus a) e 25 a 32 graus b)



Fonte: Autoria própria.

A Figura 76 apresenta o mesmo perfil de difração da ficha JCPDS 82-478 sem deslocamentos dos planos cristalográficos. Além disso, observamos que a amostra contendo recobrimento com SiO₂ com posterior recobrimento com LAO apresenta dois picos de difração no intervalo entre 25 e 32 graus, os quais não são observados para o recobrimento direto do LAO:Er³⁺_{0,01}, Yb³⁺_{0,01} com LAO:Eu³⁺_{0,01}, o que podemos associar à presença da SiO₂, o que pode ter gerado uma fase entre ambos os recobrimentos. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da equação de Scherrer, cujos valores são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Tamanho médio de cristalito para o conjunto de amostras recobertas com SiO₂

Amostras	Tamanho médio de cristalito / nm
LAO:Er ³⁺ _{0,01} , Yb ³⁺ _{0,01}	15,9
LAO:Er _{0,01} , Yb _{0,01} @ 1C LAO:Eu ³⁺ _{0,01}	20,0
LAO:Er _{0,01} , Yb _{0,01} @ 1C SiO ₂ 5%	16,5
LAO:Er ³⁺ _{0,01} , Yb ³⁺ _{0,01} @ 1C SiO ₂ 5% @ 1C LAO:Eu ³⁺ _{0,01}	18,3

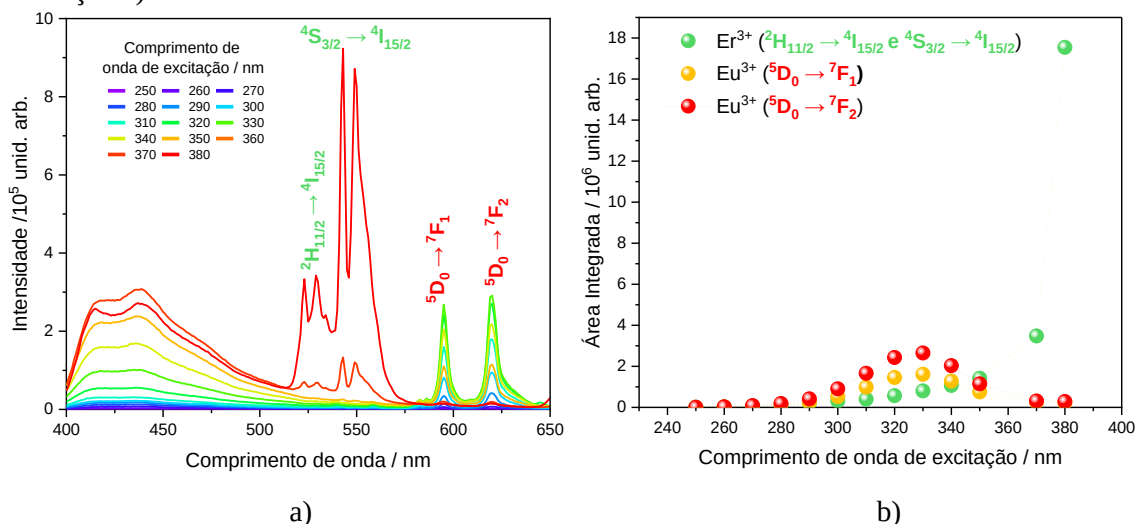
Fonte: Autoria própria.

Através da análise dos valores de tamanho médio de cristalito, Tabela 15, conclui-se que a temperatura influencia diretamente nesse parâmetro, já que as amostras contendo

ou não SiO₂ recobertas com uma camada de LAO:Eu³⁺ tratadas termicamente têm aumento significativo nos seus valores. Já o recobrimento apenas com SiO₂ não apresenta mudança significativa no tamanho médio de cristalito. Entretanto, a presença de uma camada intermediária de SiO₂ protege o *core* contra o efeito da temperatura, reduzindo o tamanho médio de cristalito quando comparado ao recobrimento com LAO:Eu³⁺.

Para avaliar o comportamento óptico da amostra final LAO:Er³⁺_{0,01},Yb³⁺_{0,01}@ 1C SiO₂ 5% @LAO:Eu³⁺_{0,01}, foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoluminescência onde variamos o comprimento de onda de excitação na região do ultravioleta de 250 a 380 nm, com incremento de 10 nm, Figura 77.

Figura 77. Espectros de emissão variando a excitação de 250 a 380 nm a) e áreas integradas das transições referentes aos íons Er³⁺ e Eu³⁺ para o LAO:Er³⁺_{0,01},Yb³⁺_{0,01}@ 1C SiO₂ 5% @LAO:Eu³⁺_{0,01} a) e áreas integradas das transições em função do comprimento de onda de excitação b).



Fonte: Autoria própria.

Conforme apresentado na Figura 77, podemos seletivamente excitar um dos ativadores presentes tanto no *core* (Er³⁺) quanto no segundo *shell* (Eu³⁺) através da excitação ultravioleta pelo mecanismo *downshift*. Observamos o máximo de emissão para o *core* quando próximo à transição *f-f* em 376 nm, enquanto para o *shell* excitações na banda de transferência de carga O²⁻→Eu³⁺. O comportamento observado para o *shell* é similar ao da matriz LAO:Eu³⁺ devido à razão de intensidade entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Entretanto, os resultados de difração de raios X indicam que ocorre uma interação entre SiO₂ e o LAO, resultando em uma fase secundária; sendo assim parte do *shell* poderia ter migrado para o *core*, e o que estaríamos observando é a emissão da região

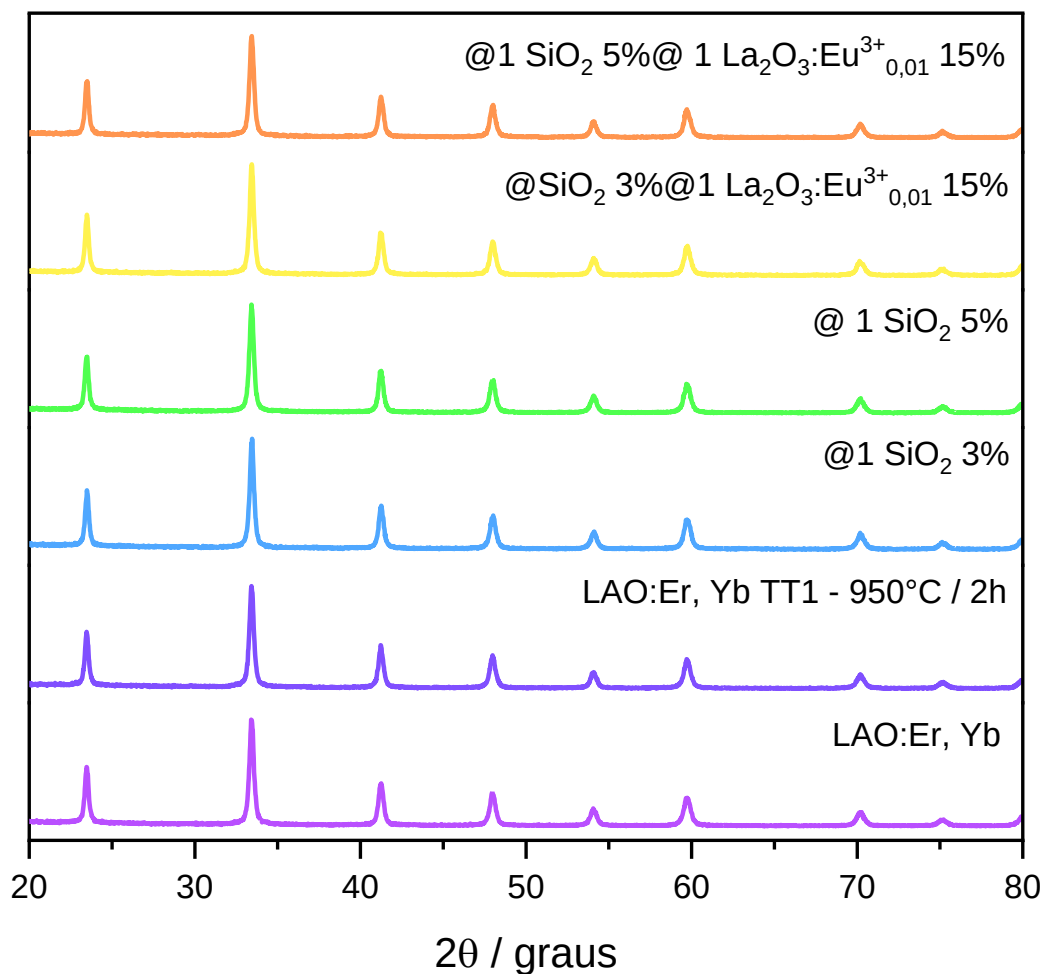
interfacial entre o *core* e o *shell*. Para confirmarmos essa possível interação e migração dos íons pela rede substituímos a camada de LAO:Eu^{3+} por uma contendo $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$.

4.2.5.1. Recobrimento com SiO_2 e $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$

Foram realizadas sínteses de partículas contendo *multishell* com uma camada de SiO_2 e a segunda composta por $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ diferentemente dos recobrimentos apresentados até o momento, onde o máximo de % utilizado foi de 1%. Nesse estudo optamos por recobrir utilizando um percentual maior, no caso 15%. Embora tenhamos usado mais material para o recobrimento, como citado anteriormente, o recobrimento depende da efetividade da deposição; dessa forma 15% pode ser considerada uma porcentagem nominal, e não significa que efetivamente esta quantidade inicial foi realmente depositado na superfície das partículas.

Para investigar o impacto da inserção de multicamadas na estrutura do sistema conforme representado na Figura 78, foi analisado o perfil de difração de raios X, abrangendo desde o *core* até a inclusão de uma camada de SiO_2 , seguida pela deposição de uma camada de óxido de lantânio dopado com Eu^{3+} . A escolha de 3 e 5% de recobrimento com uma camada de SiO_2 possibilitou investigar a influência do espaçamento entre o LAO presente no *core*, e o La_2O_3 presente no segundo *shell*.

Figura 78. Difração de raios X para as amostras sintetizadas nessa etapa, TT1 indica o tratamento térmico realizado no *core* nas mesmas condições do recobrimento (950 °C – 2h).



Fonte: Autoria própria.

Ao comparar os perfis de difração das diferentes etapas de recobrimento na Figura 78, observa-se que as amostras não apresentam fases secundárias, especialmente a fase observada no estudo anterior com LAO:Eu³⁺ (vide seção 3.3). Isso sugere que a formação de uma fase cristalina induzida pelo recobrimento requer a presença de Al³⁺. Além disso, através da análise da composição do sistema temos que provavelmente a fase secundária foi resultado da presença simultânea de LAO e SiO₂, uma vez que o recobrimento com LAO:Eu³⁺ na ausência de camadas intermediárias de SiO₂ não resulta na formação da fase secundária.

Neste estudo, os tamanhos médios de cristalito foram estimados utilizando a equação de Scherrer, Tabela 16.

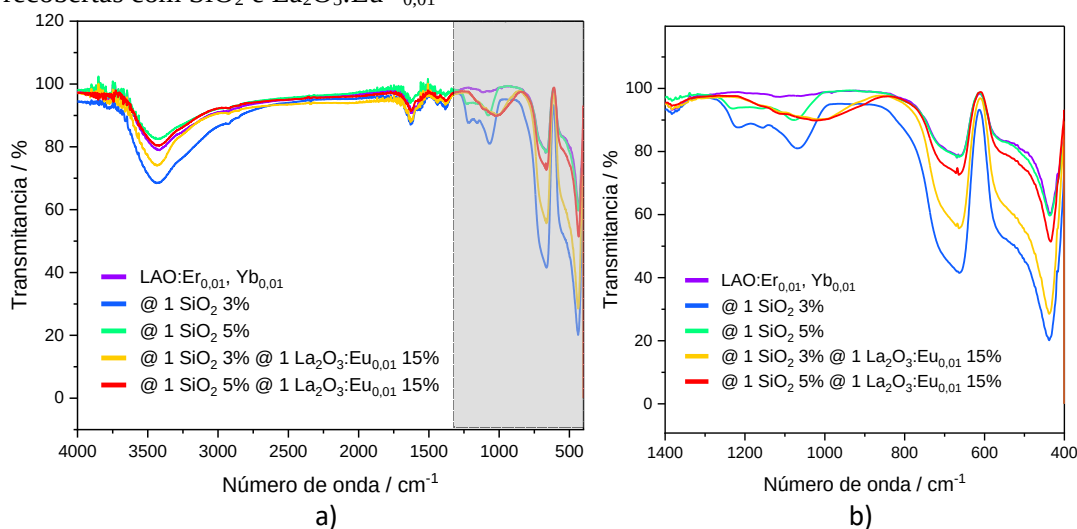
Tabela 16. Tamanho médio de cristalito para as amostras multicamadas para os recobrimentos com SiO_2 e $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,01}$, TT1 indica o tratamento térmico realizado no *core* sob as mesmas condições do recobrimento ($950^\circ\text{C} - 2\text{h}$).

Amostras	Tamanho médio de cristalito / nm
LAO: $\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01} @ \text{SiO}_2$ 5% @ La Eu 15%	25,1
LAO: $\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01} @ \text{SiO}_2$ 3% @ La Eu 15%	25,4
LAO: $\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01} @ \text{SiO}_2$ 5%	24,5
LAO: $\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01} @ \text{SiO}_2$ 3%	26,2
LAO : $\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01}$ (TT1)	25,1
LAO : $\text{Er}_{0,01}, \text{Yb}_{0,01}$	24,8

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os dados da Tabela 16, os tamanhos médios de cristalitos não variam significativamente mesmo após um tratamento térmico, indicando que a presença do *shell* composto por $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ promove uma proteção superficial. Na sequência, as amostras foram por caracterizadas por FTIR, Figura 79.

Figura 79. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para as amostras recobertas com SiO_2 e $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,01}$



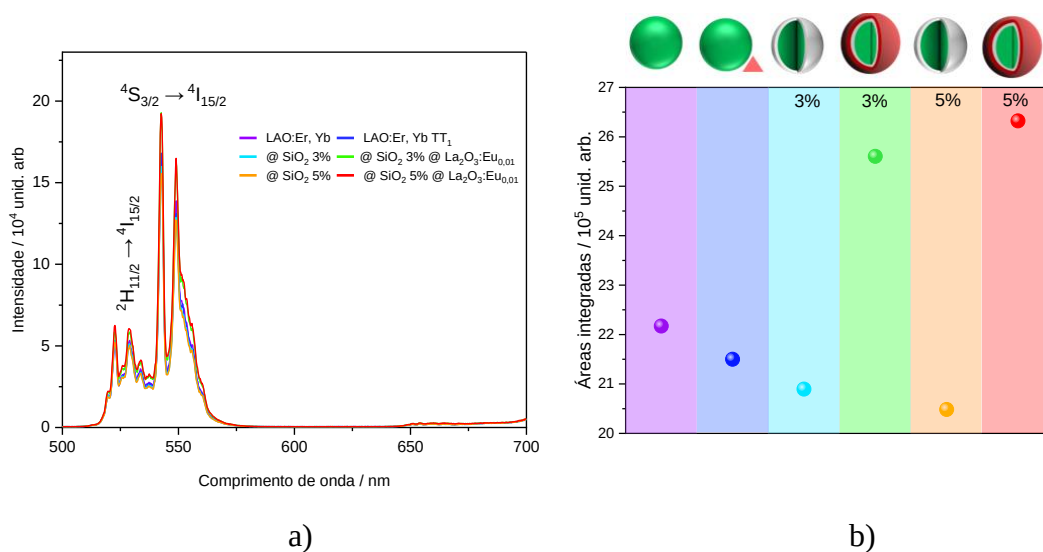
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 79 a), podemos observar os modos vibracionais característicos do material que compõe o núcleo, que ao ampliar-se a região abaixo de 1400 cm^{-1} , Figura 79 b), a presença de SiO_2 é evidenciada pelas bandas presentes em 1067 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos Si-O-Si. Após o recobrimento com $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, verificamos mudanças no perfil espectral da banda e um deslocamento de 1067 cm^{-1} para 1018 cm^{-1} . No entanto, conforme relatado por Das *et al.* (DAS; MARIOTTO; QUARANTA, 2006) o aumento

da temperatura de calcinação de amostras contendo SiO₂ acima de 600 °C leva à formação de SiO₂ amorfa, ou seja, deslocando as bandas para números de onda maiores, ao contrário do observado. Com base nisso, podemos associar as alterações observadas à presença do recobrimento, provavelmente atribuídas às ligações Si-O-M. No entanto, medidas de FTIR para uma amostra de SiO₂ tratada termicamente seriam necessárias para confirmar.

Assim como feito para os outros sistemas, a evolução da inclusão das camadas foi monitorada por espectroscopia de fotoluminescência. Inicialmente mantivemos a excitação fixada na transição $f-f$ em 376 nm referente aos íons Er³⁺ de modo a avaliar a influência das camadas nas propriedades espectroscópicas do *core*, Figura 80.

Figura 80. Espectros de emissão para as amostras sintetizadas nessa etapa, contendo recobrimentos com SiO₂ e La₂O₃:Eu³⁺ com a excitação fixada em 376 nm a) e as áreas integradas das transições no verde, sendo da esquerda para a direita as amostras LAO:Er³⁺_{0,01}, Yb³⁺_{0,01}; LAO:Er³⁺_{0,01}, Yb³⁺_{0,01} TT1; @SiO₂ 3%; @SiO₂ 3% @ La₂O₃:Eu³⁺_{0,01} 15%; @SiO₂ 5%; @SiO₂5% @ La₂O₃:Eu³⁺_{0,01} 15% b)



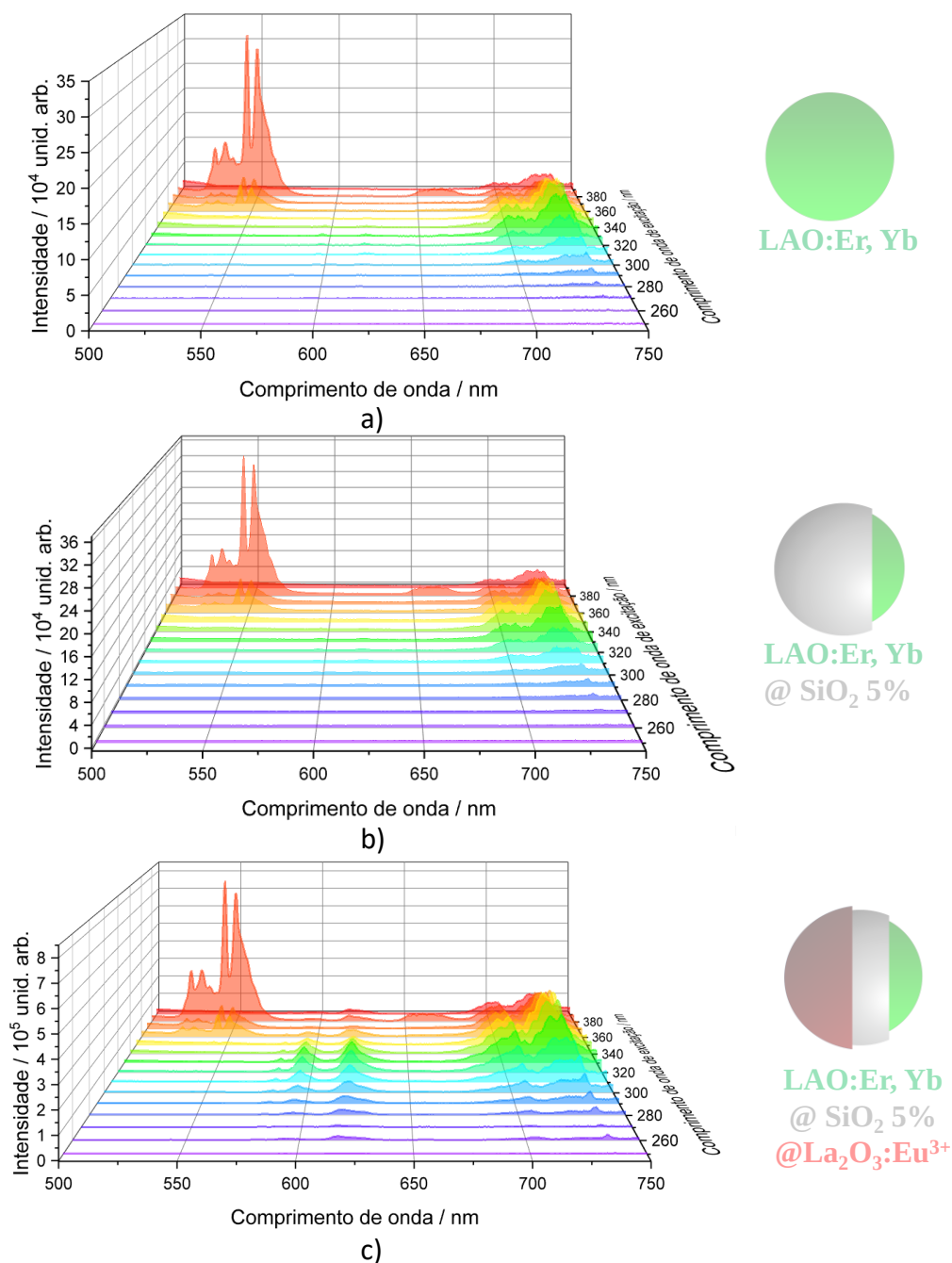
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 80, podemos observar as bandas de emissão no verde, conforme já atribuído anteriormente em outros sistemas, referentes ao ativador Er³⁺. Ao comparar-se as transições $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, é observado que o sistema contendo 5% de SiO₂ apresenta intensidade relativa maior em relação àquele recoberto com 3% após a inclusão da camada de La₂O₃:Eu³⁺. No entanto, independente da porcentagem de sílica, ambos os sistemas apresentam intensificação com a segunda deposição contendo La₂O₃:Eu³⁺ a 15%. Com relação à influência da temperatura de calcinação nas propriedades

espectroscópicas, o *core* tratado termicamente, LAO :Er_{0,01},Yb_{0,01} (TT₁), exibe uma redução da intensidade de emissão, e tal efeito também é observado na presença do recobrimento apenas com SiO₂, Figura 80 b).

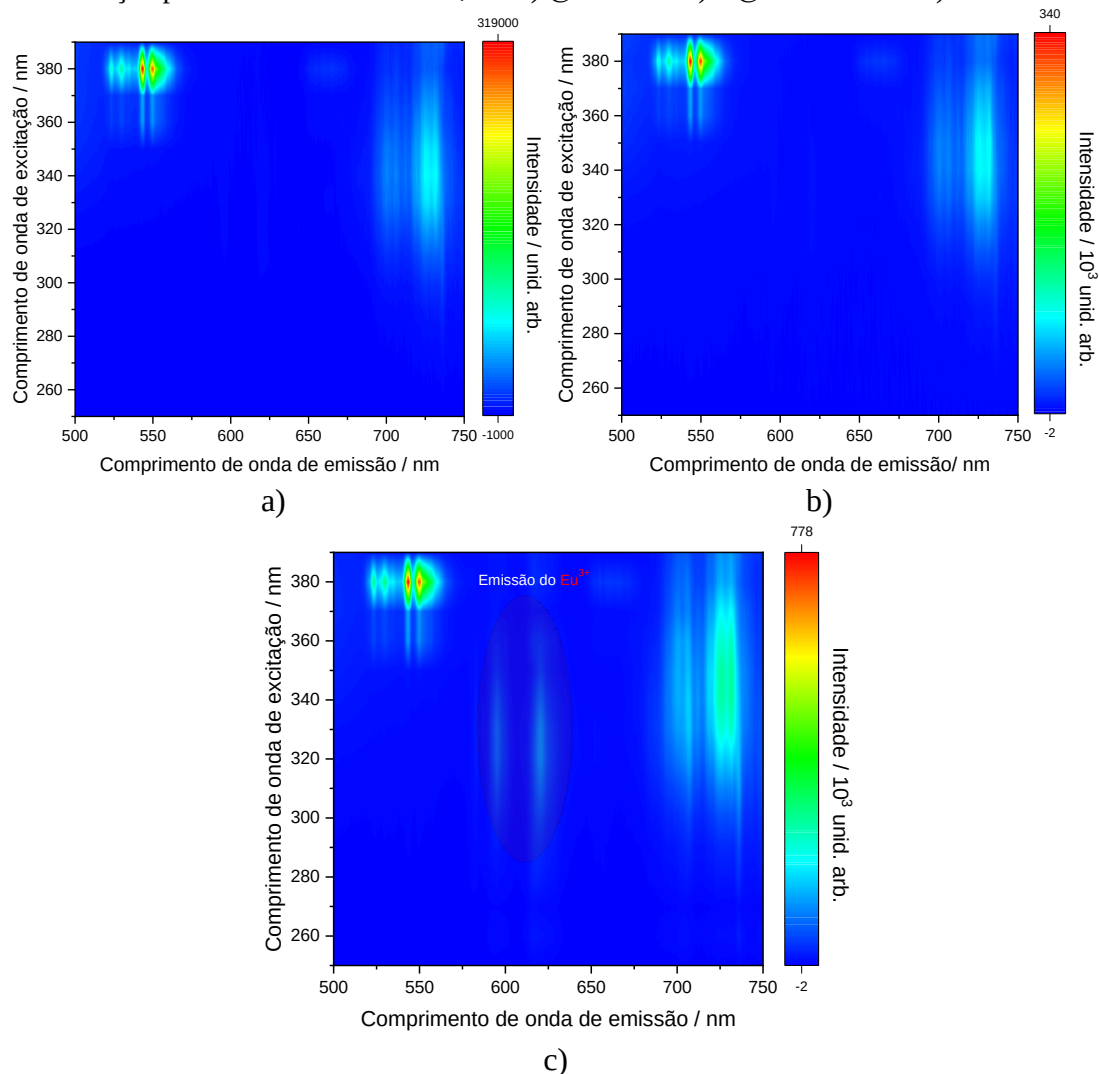
Para investigar mais detalhadamente a influência da excitação nas propriedades espectroscópicas tanto do *core* quanto *shell*, as medidas seguintes foram realizadas, Figura 81, e envolvem as amostras recobertas com 5% de SiO₂ como camada intermediária, e a partir dos espectros foi gerado um diagrama de contorno, Figura 82.

Figura 81. Espectros 3D de emissão com variação no comprimento de onda de excitação para as amostras LAO:Er³⁺_{0,01}, Yb³⁺_{0,01} a); @SiO₂ 5%; @SiO₂ 5% @ La₂O₃:Eu³⁺_{0,01} 15%



Fonte: Autoria própria.

Figura 82. Diagrama de contorno com os eixos x e y sendo os comprimentos de onda de emissão e de excitação para as amostras LAO:Er, Yb a) @SiO₂ 5% b) e @La:Eu³⁺ 15% c)



Fonte: Autoria própria.

Assim como nos resultados anteriores, podemos observar as transições características de ambos os íons ativadores, Er³⁺ (verde e vermelho) e Eu³⁺ (vermelho) com as variações nos comprimentos de onda, e conforme excitamos na banda de transferência de carga O²⁻→Eu³⁺ favorece a emissão do Eu³⁺; já excitação na banda intraconfiguracional do Er³⁺, favorece sua emissão. Além dessas transições após 650 nm é verificada uma banda, que é atribuída a matriz, sendo que erroneamente alguns autores a atribuem a presença de manganês (DU et al., 2017). O perfil espectral observado para o Eu³⁺ é similar ao apresentado anteriormente, podendo ser um indicativo de interação entre o *core* e o segundo recobrimento, indicando que mesmo na presença de uma camada

inerte os íons podem migrar para o *core*. Acreditamos que essa migração é feita de forma controlada, e que a intensificação da emissão pode estar associada a proteção superficial.

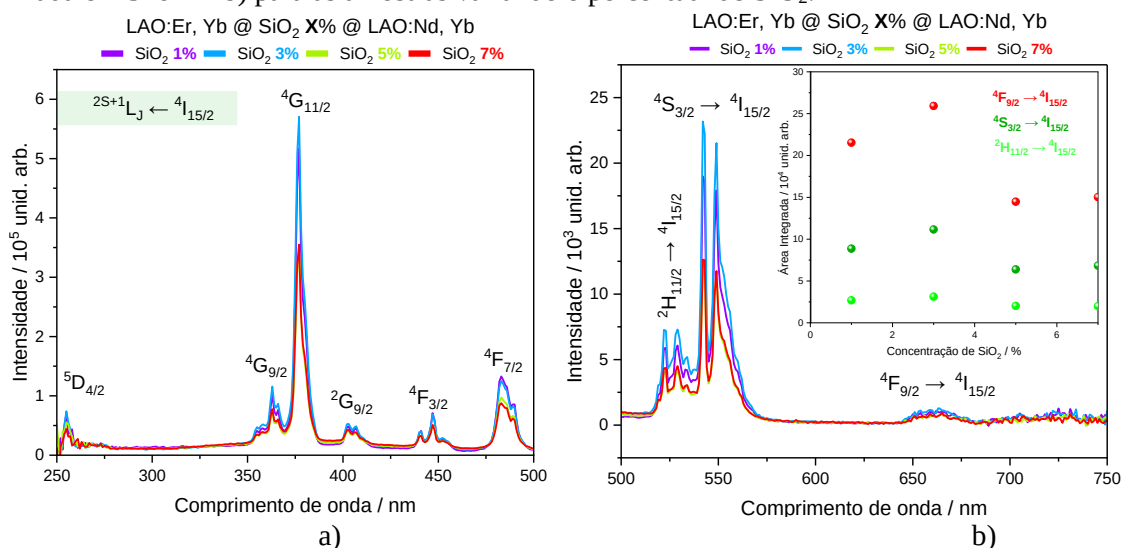
Após as dopagens do *shell* com Eu^{3+} , e utilizá-lo como sonda espectroscópica, decidiu-se na sequência realizar os recobrimentos com **LAO** dopado com sensibilizadores *upconversion*, com o intuito de intensificar as propriedades espectroscópicas de emissão do ativador sob excitação laser. Dessa forma o próximo tópico envolve o recobrimento com **LAO: Nd³⁺**.

4.2.5.2. Recobrimento com LAO:Nd,Yb: influência da concentração de uma camada de SiO₂

As vantagens decorrentes da incorporação de Nd^{3+} em luminóforos estão diretamente relacionadas ao comprimento de onda de excitação em 808 nm. Essa escolha se mostra particularmente relevante para aplicações em meios biológicos, uma vez que o referido comprimento de onda não induz o aquecimento local que é observado em lasers com comprimentos de onda de 980 nm. Essa propriedade específica torna a incorporação de Nd^{3+} uma opção promissora, garantindo eficiência na excitação desejada sem os potenciais efeitos indesejados associados ao aumento de temperatura (LV et al., 2017).

A metodologia de síntese para as amostras recobertas com **LAO:Nd,Yb** foi a mesma dos estudos apresentados anteriormente. Assim, foi realizado um estudo espectroscópico para as amostras contendo diferentes concentrações de recobrimento com **LAO:Nd, Yb**, contendo uma camada intermediária de SiO_2 , onde variamos a concentração da mesma de 0 a 7%, e a camada contendo 0% foi recoberta apenas por **LAO:Nd,Yb** sem a presença de uma camada intermediária. Inicialmente foram realizadas medidas de excitação com a emissão fixada em 542 nm, emissão com excitação fixada em 376 nm, Figura 83.

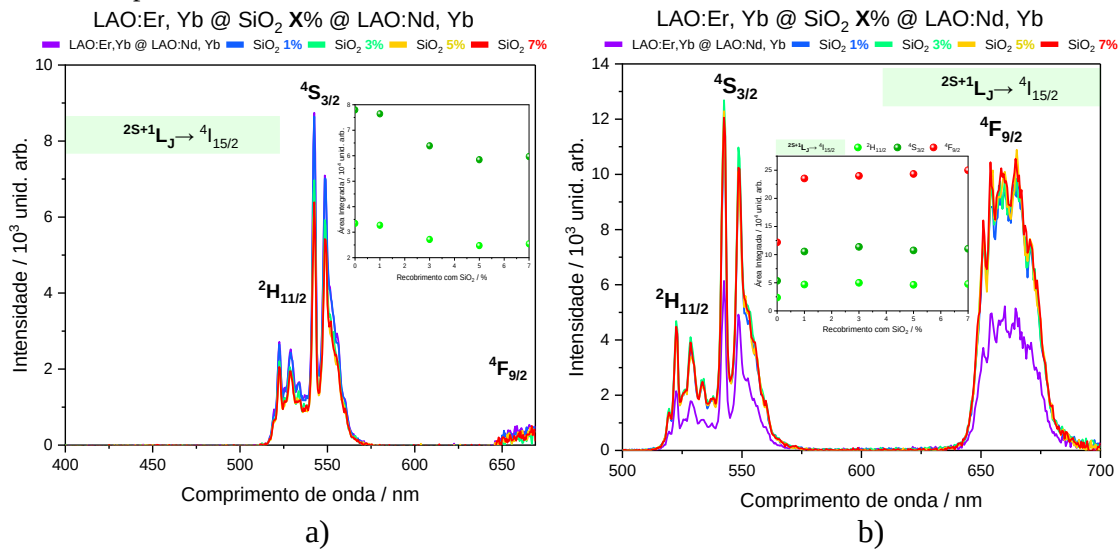
Figura 83. Espectros de excitação com a emissão fixada em 542 nm a) emissão com a excitação fixada em 376 nm b) para as amostras variando o percentual de SiO₂.



Fonte: Autoria própria.

Nos espectros de excitação observamos as bandas relativas às transições intraconfiguracionais características do íon emissor Er³⁺, as quais partem do estado fundamental $4I_{15/2}$ para os estados excitados $5D_{7/2}$, $4G_{9/2}$, $4G_{11/2}$, $2G_{9/2}$, $4F_{3/2}$ e $4F_{7/2}$. Fixando a excitação na transição $4G_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ foram obtidos os espectros de emissão, onde observamos as bandas referentes às transições provenientes dos estados excitados $2H_{11/2}$, $4S_{3/2}$ e $4F_{9/2}$ para o estado fundamental $4I_{15/2}$. Podemos comparar o efeito da deposição de uma camada de SiO₂ nos espectros de emissão, onde verificamos intensificação da intensidade de emissão para o recobrimento com SiO₂ a 3%, indicando que essa espessura é ideal para a excitação a 376 nm, ressaltando que essa excitação é apenas dependente da transição direta *f-f* do íon emissor Er³⁺. Além de analisar as transições via excitação direta *downshifting*, os materiais sintetizados nessa etapa foram caracterizados via excitação laser com comprimentos de onda de 808 nm e 980 nm, Figura 84.

Figura 84. Espectros de emissão com excitação laser em 808 nm a) e 980 nm b) para as amostras variando o percentual de SiO₂.

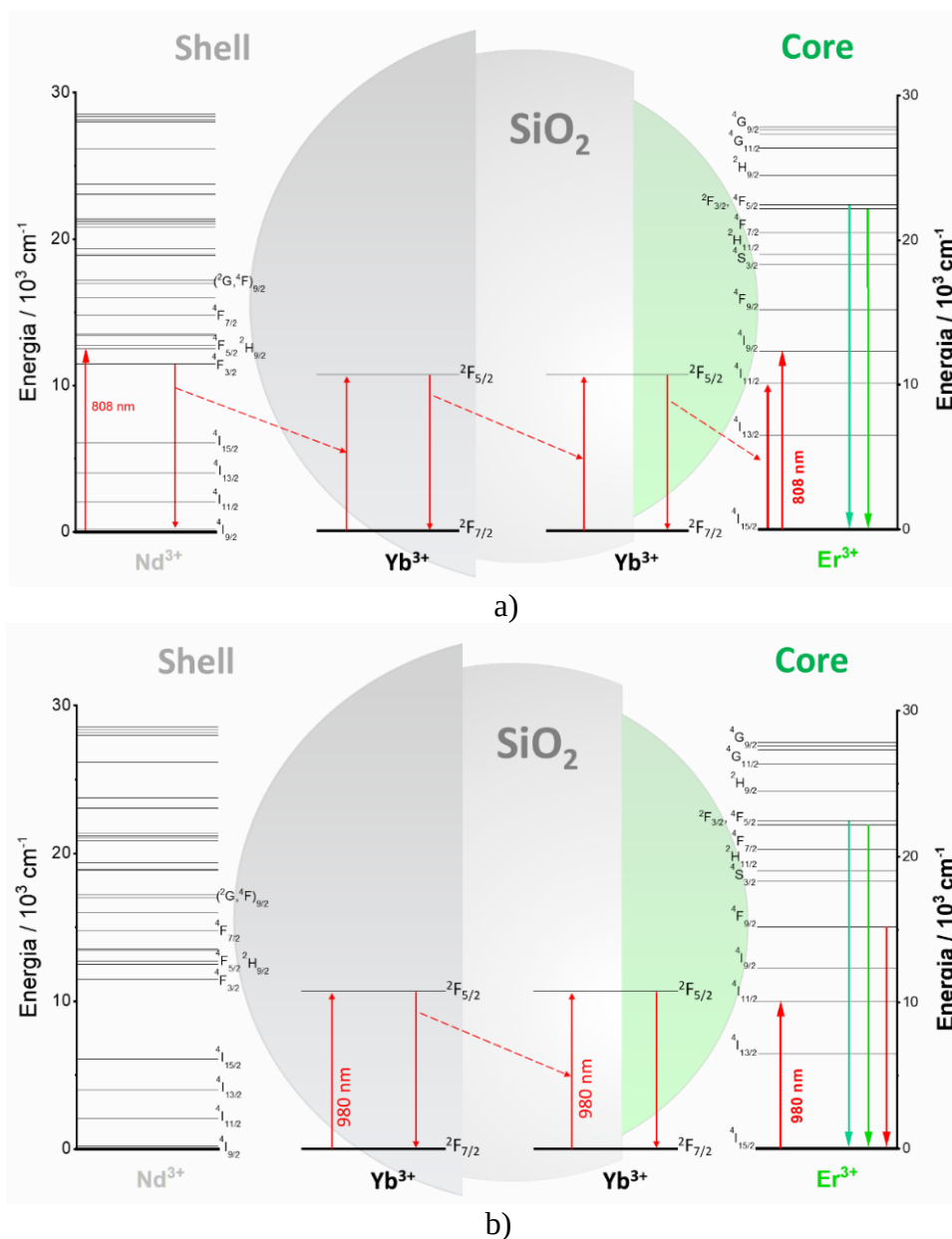


Fonte: Autoria própria.

Diferentemente do observado para a excitação UV (376 nm) a presença de SiO₂ leva a uma diminuição da intensidade de emissão das transições características do íon Er³⁺; nesse caso comparamos o recobrimento da SiO₂ com uma amostra contendo recobrimento apenas pelo luminóforo LAO:Nd³⁺, Yb³⁺. Na Figura 84 a), à medida que mais SiO₂ é introduzida, mais a excitação a 808 nm se torna menos favorável; uma possível explicação para este comportamento seria o espalhamento ocasionado pela presença da SiO₂. Outro motivo que pode levar à redução da intensidade relativa de emissão é o distanciamento entre os íons Nd³⁺ e Er³⁺. A intensidade de emissão relativa atinge um limiar em 5%, não variando consideravelmente com o aumento da camada a 7%. Isso sugere que, provavelmente, nessa concentração, ocorre apenas a absorção por parte do Er³⁺, o que pode indicar um limite de revestimento baseado na SiO₂ para que ocorra transferência de energia entre o *core* e o *shell*.

Na Figura 84 b) as amostras foram excitadas a 980 nm, e nesse caso, os íons Yb³⁺ e Er³⁺ podem absorver essa energia. Entretanto, os recobrimentos com @3% SiO₂@LAO:Nd, Yb apresentam intensificação comparados ao *core*, podendo estar associado a proteção superficial. Diferentemente do observado para a excitação a 808 nm, a 980 nm não observamos variações significativas com o aumento da concentração da camada de SiO₂. Os mecanismos propostos para excitação e transferência de energia dos sensibilizadores ao ativador estão apresentados na Figura 85 (GAO et al., 2023).

Figura 85. Possível mecanismo de transferência de energia para excitação em 808 nm a) e 980 nm b)



Fonte: Autoria própria.

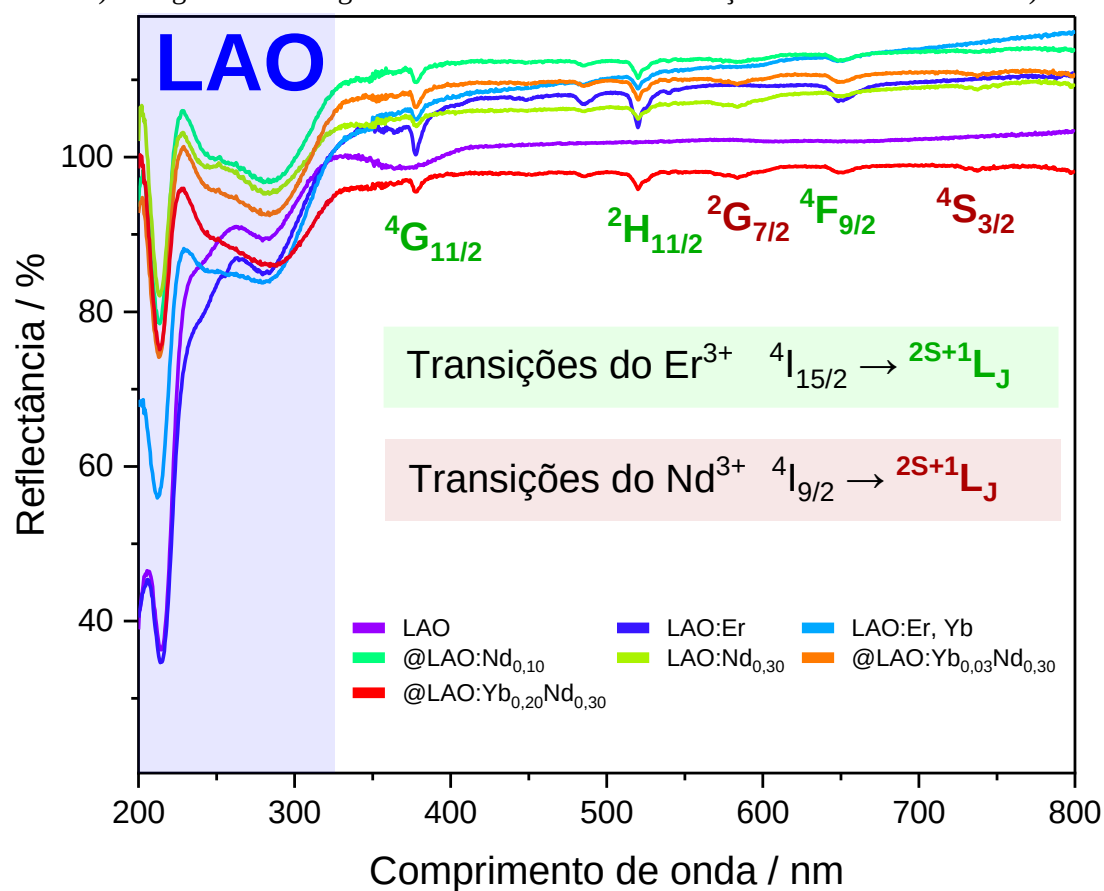
Com o objetivo de analisar o processo de transferência de energia dos íons Yb^{3+} e Nd^{3+} na emissão do Er^{3+} , exploramos um sistema que engloba diversas concentrações de Nd^{3+} e Yb^{3+} , como discutiremos no próximo tópico. Notavelmente, neste estudo, optamos por eliminar a camada intermediária, focando assim na investigação direta da influência dos sensibilizadores nesses sistemas. Essa abordagem proporciona uma compreensão mais aprofundada das interações entre os íons sensibilizadores, permitindo uma análise mais precisa de seu papel na modulação das propriedades espectroscópicas do Er^{3+} .

4.2.5.3. Recobrimento com LAO:Nd, Yb (Influência do Yb³⁺)

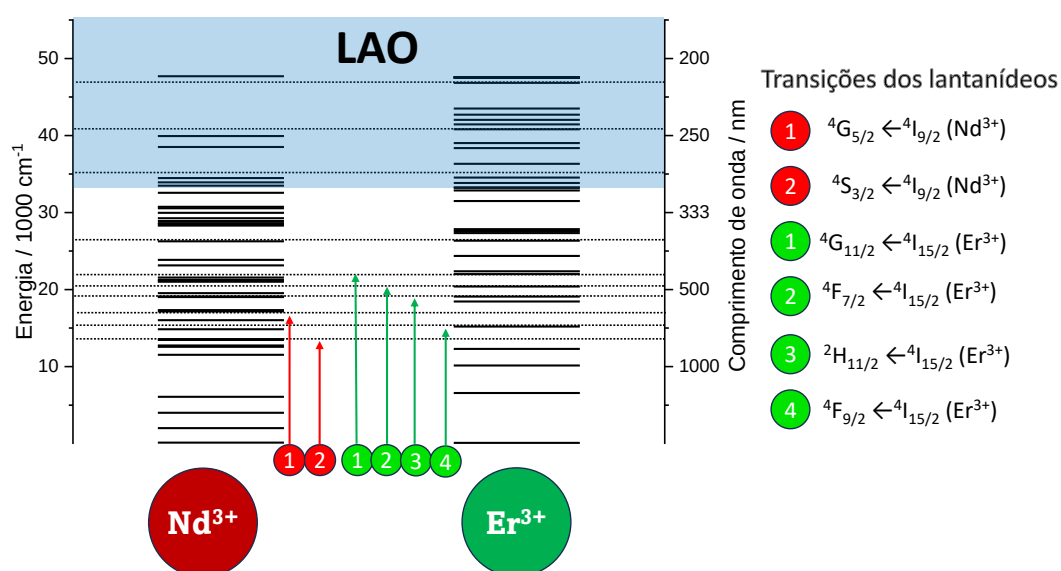
Nessa etapa do trabalho desenvolvemos e investigamos dois tipos de sistemas distintos contendo apenas Nd³⁺ como dopante e outro sistema contendo @LAO:Nd e @LAO:Nd_xYb_y, tendo como *core* LAO:Er_{0,01}Yb_{0,01}. Conforme já informado, o Nd³⁺ tem como característica absorção na região de 808 nm, já o Yb³⁺ sensibiliza a excitação a 980 nm; dependendo da aplicação, cada dopagem apresenta sua contribuição. A caracterização estrutural e molecular das amostras sintetizadas nessa etapa consta em anexo, ao final do texto da tese, já destacando que os resultados são similares aos já discutidos até aqui para as demais amostras.

Foram realizadas medidas de reflectância difusa para as amostras antes e após o recobrimento, Figura 86 a). Além das amostras sintetizadas nessa etapa, para efeitos de comparação, foram incluídas as amostras LAO e LAO:Er³⁺ com o intuito de observar a absorção da matriz e do Er³⁺ isoladamente. O LAO apresenta alta reflectância a partir de 350 nm, com absorções nas regiões entre 200 e 350 nm. Na Figura 86 b) apresentamos as transições referentes a absorção dos lantanídeos a partir de 350 nm, os diagramas de energia foram gerados utilizando os dados disponibilizados por W. T. Carnall (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968a) .

Figura 86. Espectros de reflectância difusa para as amostras de LAO e LAO:Er³⁺ antes e após o recobrimento com diferentes proporções de sensibilizadores (Yb³⁺ e Nd³⁺) no intervalo de 200 a 800 nm a) e diagrama de energia indicando as bandas de absorção dos íons Nd³⁺ e Er³⁺ b)



a)

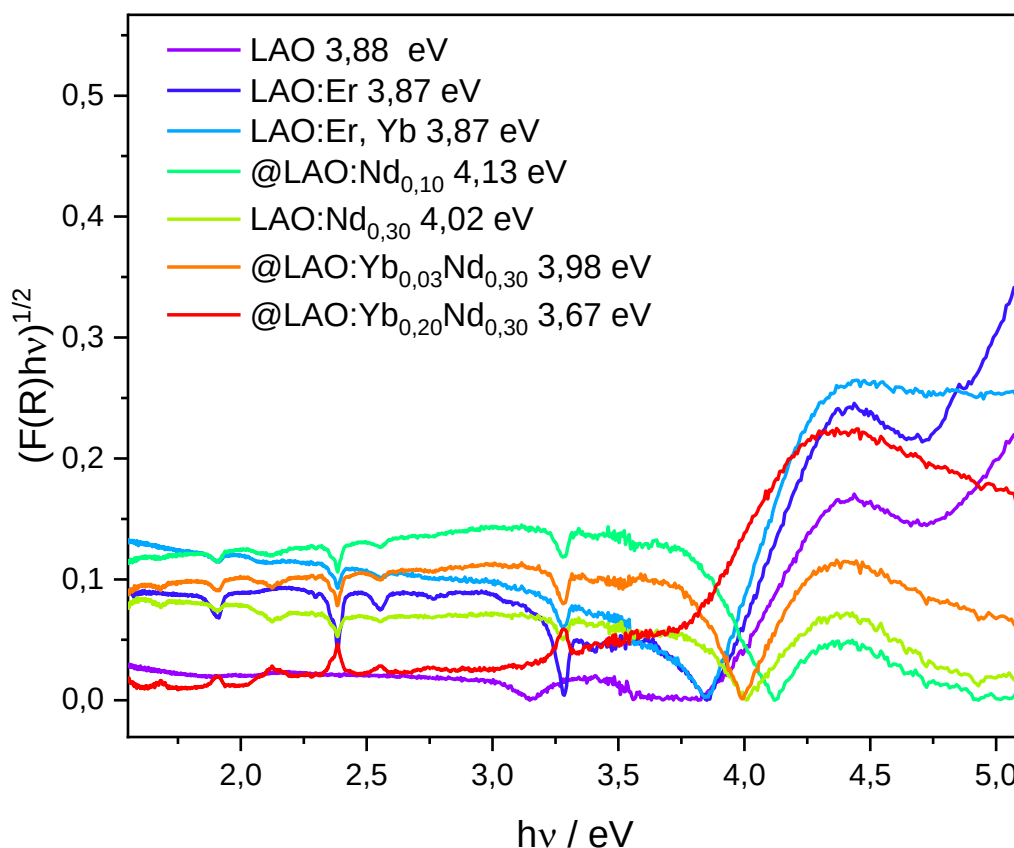


b)

Fonte: Autoria própria.

Observamos que as bandas abaixo de 350 nm, Figura 86 a), são atribuídas a rede cristalina, e são observadas bandas de absorção referentes ao Er^{3+} e Nd^{3+} no intervalo de 350 a 800 nm, cujas atribuições são apresentadas na Figura 86 b). Através dos espectros de reflectância difusa utilizamos a equação de Kubelka Munk, e estimamos os valores de *band gap* ópticos para as amostras sintetizadas nessa etapa do trabalho, conforme descrito anteriormente, Figura 87. Os valores obtidos não apresentam variações significativas com as diferentes deposições, sendo observada uma variação maior para a amostra contendo maior concentração de Yb^{3+} (30%), com uma variação de 0,2 eV, conforme apresentado na Figura 87.

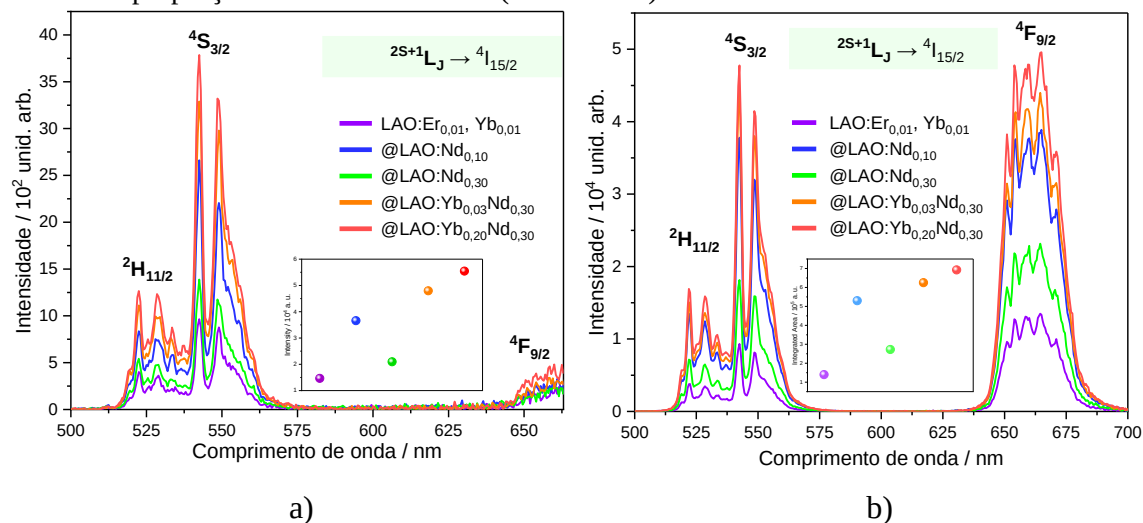
Figura 87. Gráficos da função de Kubelka-Munk com o ajuste linear correspondente para as amostras de LAO e LAO: Er^{3+} antes e após o recobrimento com diferentes proporções de sensibilizadores (Yb^{3+} e Nd^{3+}).



Fonte: Autoria própria.

As amostras sintetizadas nessa etapa foram caracterizadas por espectroscopia de fotoluminescência com ambas as excitações no infravermelho, a 808nm, Figura 88 a), e 980 nm, Figura 88 b).

Figura 88. Espectros de emissão com a excitação laser fixada em 808 nm a) e 980 nm b) sob potência de 500 mW para as amostras de LAO e LAO:Er³⁺ antes e após o recobrimento com diferentes proporções de sensibilizadores (Yb³⁺ e Nd³⁺).

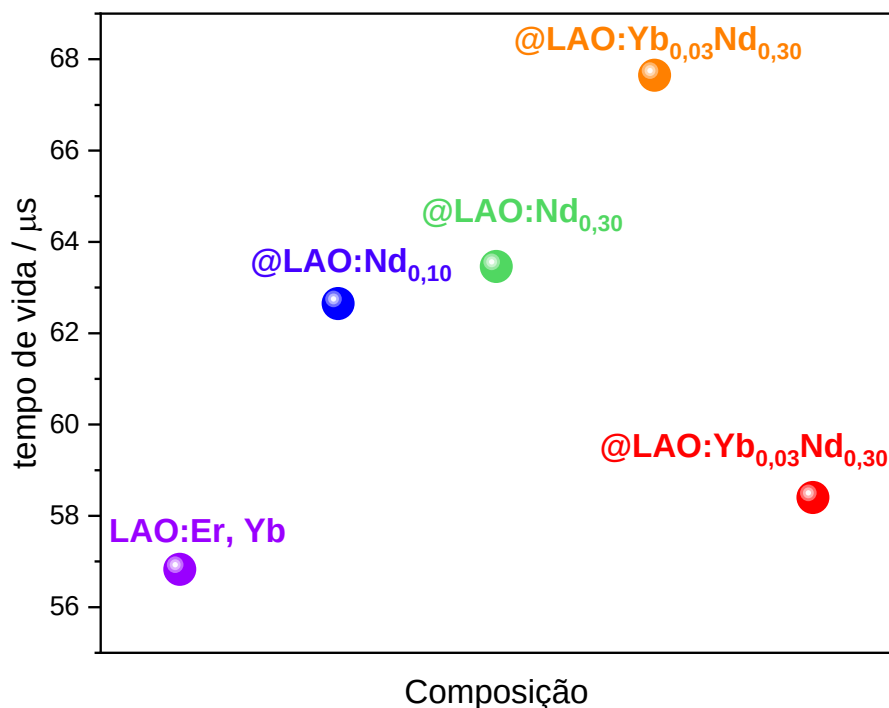


Fonte: Autoria própria.

Antes e após os recobrimentos, Figura 88, podemos constatar que ambas as excitações apresentam os mesmos perfis de emissão característicos do íon ativador nos sistemas *core*, conforme discutido para a matriz LAO:Er_{0,01},Yb_{0,01}. Para todas as amostras são observadas as emissões tanto na região verde quanto vermelha do espectro eletromagnético. Dentre as amostras, verifica-se um aumento da intensidade de emissão naquela contendo 10% de Nd³⁺. Entretanto, a presença de Yb³⁺ foi sinérgica com os íons Nd³⁺ e sua presença mesmo em baixa (3 at%) e alta (20 at%) concentrações apresenta intensificação da intensidade de emissão dos íons Er³⁺ mesmo em altas concentrações de Nd³⁺ (30 at%). Esse aumento provavelmente é devido a possibilidade de transferência de energia entre os íons Nd³⁺ e Yb³⁺, devido à ausência de Nd³⁺ no *core* o Yb³⁺ atua como sensibilizador indireto, absorvendo a energia dos íons Nd³⁺ transferindo para os íons Yb³⁺ presentes no *core*, e posterior emissão por parte do ativador. O mesmo mecanismo proposto para a excitação a 808 nm intermediada pelos íons Yb³⁺ pode ocorrer através da excitação a 980 nm, onde a transferência de energia se manifesta entre os íons Yb³⁺ presentes no *shell* para os íons Yb³⁺ no *core*.

A partir da excitação a 980 nm foram obtidos os espectros de emissão que apresentam bandas na região verde e vermelha características do Er³⁺. Para essas amostras foram realizados estudos cinéticos mantendo a excitação em 980 nm e a emissão 542,5 nm (referente a transição ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}), Figura 89.

Figura 89. Tempo de vida sob excitação laser a 980 nm, e emissão a 542,5 nm para as amostras de LAO e LAO:Er³⁺ antes e após o recobrimento com diferentes proporções de sensibilizadores (Yb³⁺ e Nd³⁺).

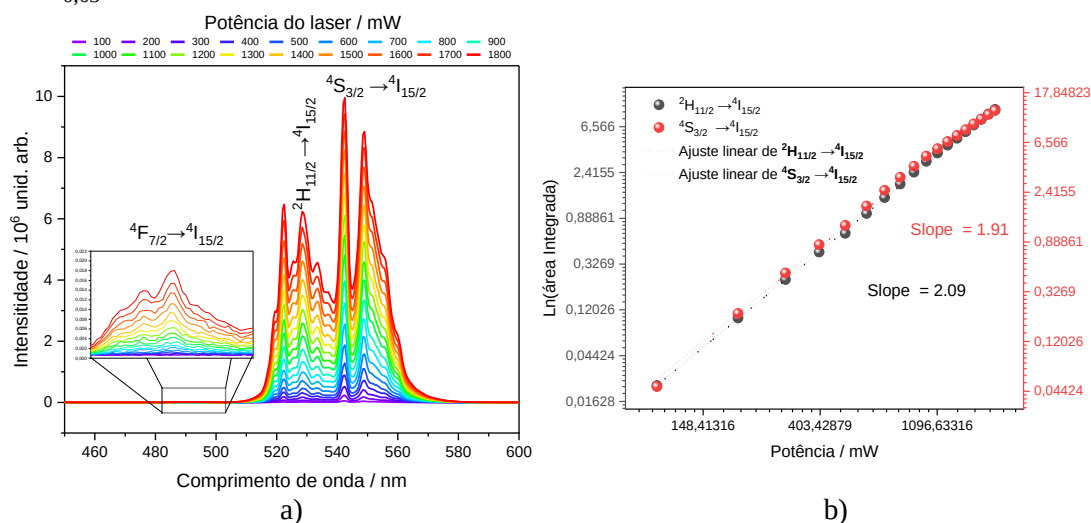


Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros utilizados para as medidas foram excitação e emissão em 980 nm e 542,5 nm, respectivamente, relacionadas ao canal Er³⁺ $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, cujos valores de tempo de vida de decaimento do estado excitado estão entre 56 e 68 μs , Figura 89. As medidas de tempo de vida nos fornecem informações mais precisas a respeito dos processos estando diretamente relacionados às taxas de decaimento radiativa e não radiativa. Dessa forma observamos as mesmas tendências dos espectros de emissão, embora para a amostra contendo alta concentração de Yb³⁺ nota-se mudança. Para essa amostra, a altas concentrações, há redução do tempo de vida, indicando provavelmente que a alta concentração desses íons resulta em desativação não radiativa. Com base nesses estudos temos que as modificações utilizadas contribuem para intensificação da intensidade de emissão das transições referente ao íon Er³⁺, potencializando sua aplicação.

Com a finalidade de estimar o número de fótons responsáveis pelas emissões no visível foram obtidos espectros de emissão com variações na potência do laser, conforme Figura 90.

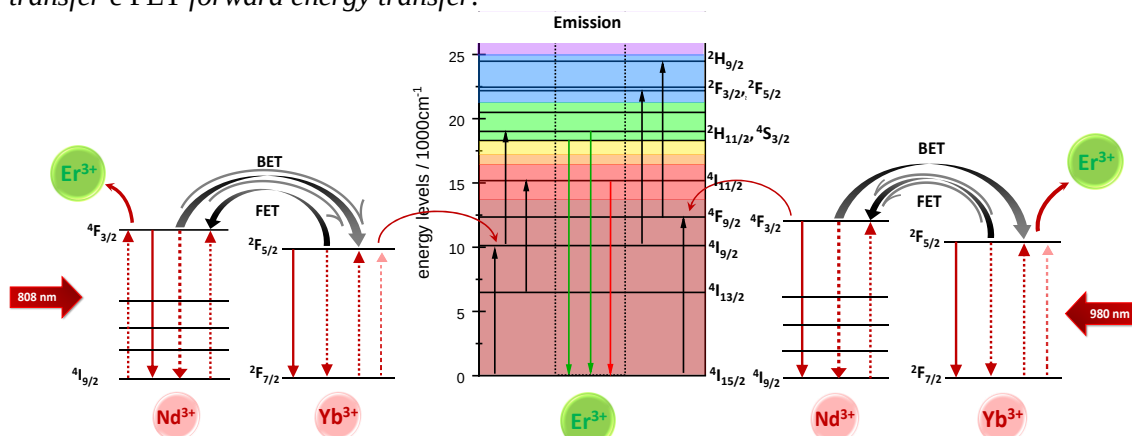
Figura 90. Espectros de emissão em função da potência do laser a) e função logarítmica da intensidade pela potência do laser b) sob excitação de 980 nm para o @ LAO:Nd³⁺_{0,3}, Yb³⁺_{0,03}



Fonte: Autoria própria.

Através da análise dos dados inclusos na Figura 90, verifica-se que as transições no verde envolvem a absorção de dois fótons, conforme já esperado. A partir dos resultados obtidos nessa seção e na seção 3.3.2, propomos o mecanismo envolvido entre os íons sensibilizadores presentes no *shell* e no *core*, Figura 91.

Figura 91. Mecanismo proposto para excitação e emissão da amostra contendo LAO:Er,Yb@LAO via ambas as excitações a 808 nm e 980 nm. Sendo BET - *Back energy transfer* e FET *forward energy transfer*.



Fonte: Autoria própria.

Considerando o que foi visto até aqui, a maioria dos sistemas *core/shell* discutidos até o momento resulta na intensificação das propriedades espectroscópicas com a inclusão de diferentes camadas. Desta forma, no próximo tópico será apresentado resultados referentes à inclusão de nanopartículas de ouro na superfície de partículas

luminescentes do tipo *upconversion*, que a princípio, visava intensificar tais propriedades devido ao efeito plasmônico. Entretanto, diferentemente do esperado, a inclusão de nanopartículas de ouro se mostrou contraproducente, já que induziram um fenômeno de desativação. Em detrimento desta constatação, optou-se por manter no corpo da tese estes resultados já que geraram uma discussão bastante interessante e rica em interpretações, as quais podem ser úteis para estudos futuros.

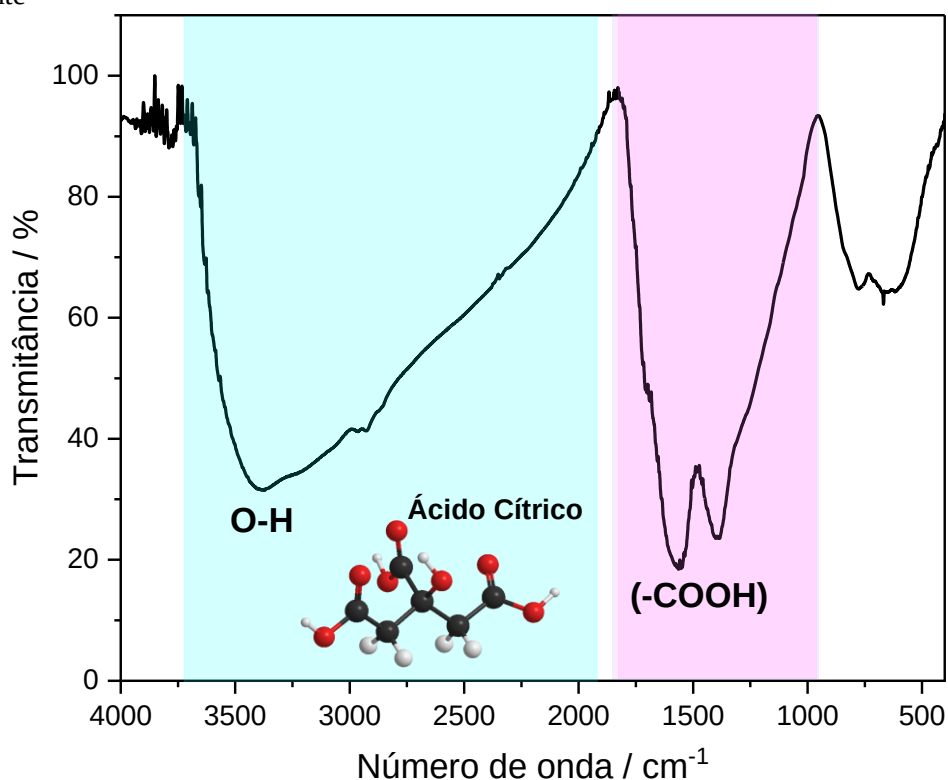
4.2.6. Recobrimento com nanopartículas de ouro

Neste estudo de recobrimento com ouro, conforme apresentado na etapa experimental, utilizou-se partículas de LAO:Tm,Yb a partir da adição de diferentes concentrações de Au⁰, variando em volume de solução adicionada de HAuCl₄ de 0,0025 a 5 mL. A escolha do sistema dopado com Tm³⁺ foi aleatória, apenas por uma questão de que naquele momento tinha-se estas partículas disponíveis para testes adicionais.

Um dos motivos que podem explicar a efetiva reação ocorrida entre o precursor obtido via método Pechini e o HAuCl₄ é a presença de grupos citratos provenientes do ácido cítrico; a etapa em que o ouro foi adicionado é logo após a pré calcinação. Dessa forma, esse estudo foi dividido em duas partes: **1)** altas concentrações de HAuCl₄; **2)** e baixas concentrações de HAuCl₄.

Na Figura 92 tem-se medidas de espectroscopia na região do infravermelho para o precursor obtido via método Pechini. Estas medidas foram realizadas para investigarmos a possível presença dos grupos citrato, uma vez que para as sínteses de nanopartículas de Au⁰ uma das principais rotas envolve a redução com ácido cítrico.

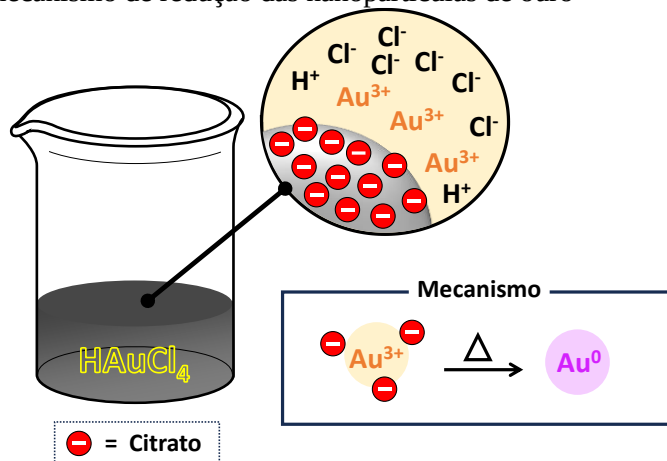
Figura 92. Espectro vibracional de absorção na região do IV para o precursor polimérico tratado termicamente



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 92, temos a medidas de FTIR para a amostra do precursor obtido via método Pechini, após pré-calcinação (350 °C por 2 h). Provavelmente após esta pré calcinação parte dos precursores pode ter permanecido, já que se verifica bandas em 3360 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos **O-H**, enquanto as bandas em aproximadamente 1500 cm^{-1} , são referentes aos estiramentos dos carboxilatos (**-COOH**) (XU; YAN; CHEN, 2008). A presença de citrato após a calcinação é fundamental para a redução das nanopartículas de ouro na superfície do luminóforo. Na Figura 93, apresentamos um provável mecanismo de redução (SHIRAISHI et al., 2017).

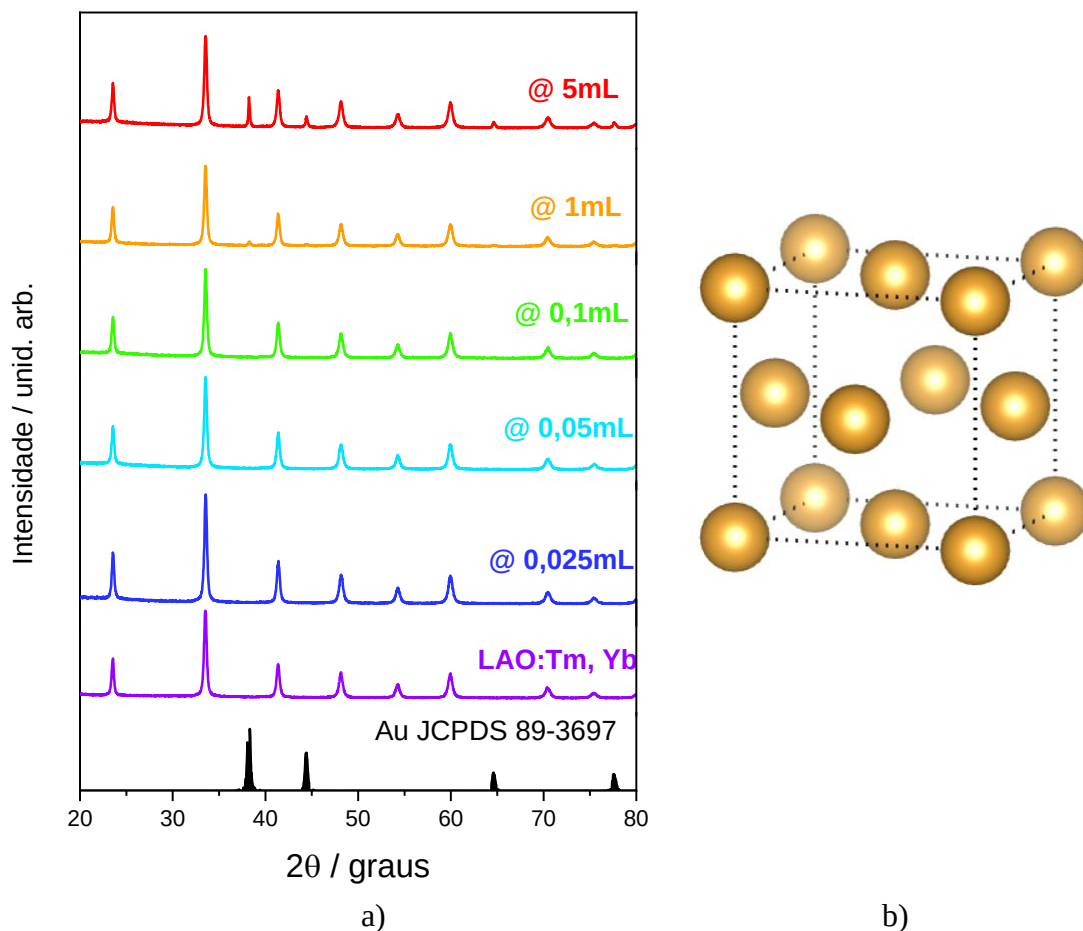
Figura 93. Provável mecanismo de redução das nanopartículas de ouro



Fonte: Autoria própria.

Como já mencionado, o conjunto de amostras obtidas nesta etapa foi dividido em duas partes distintas. A Parte 1 envolveu altas concentrações do precursor HAuCl_4 , variando de 5 a 0,025 mL, enquanto a Parte 2 consistiu em baixas concentrações, variando entre 0,025 a 0,0025 mL. Foram realizadas medidas de difração de raios X para as amostras obtidas em ambas as partes. No entanto, na Figura 94, optamos por omitir o estudo envolvendo baixas concentrações, uma vez que estas não foram suficientes para observarmos planos de difração referentes ao ouro.

Figura 94. Difração de raios X para as amostras recobertas com partículas de ouro a altas concentrações a) Vista esquemática da célula unitária para o **Au**, ficha CIF extraída do site *Materials Project*, imagens obtidas pelo software *Diamond 4* b).



Fonte: Autoria própria.

As partículas recobertas com concentrações de ouro resultantes da adição de volumes acima de 1 mL apresentam planos referentes ao metal em questão, os quais foram indexados com a ficha JCPDS 89-3697, grupo espacial Fm-3m. Outra característica do recobrimento é a mudança visual da cor das amostras, que tendem adquirir uma tonalidade roxa, que variou entre clara a escura, sendo essa característica um indicativo da presença de ouro na superfície das partículas. Na Figura 94 b) temos a célula unitária referente a fase cúbica das partículas de ouro.

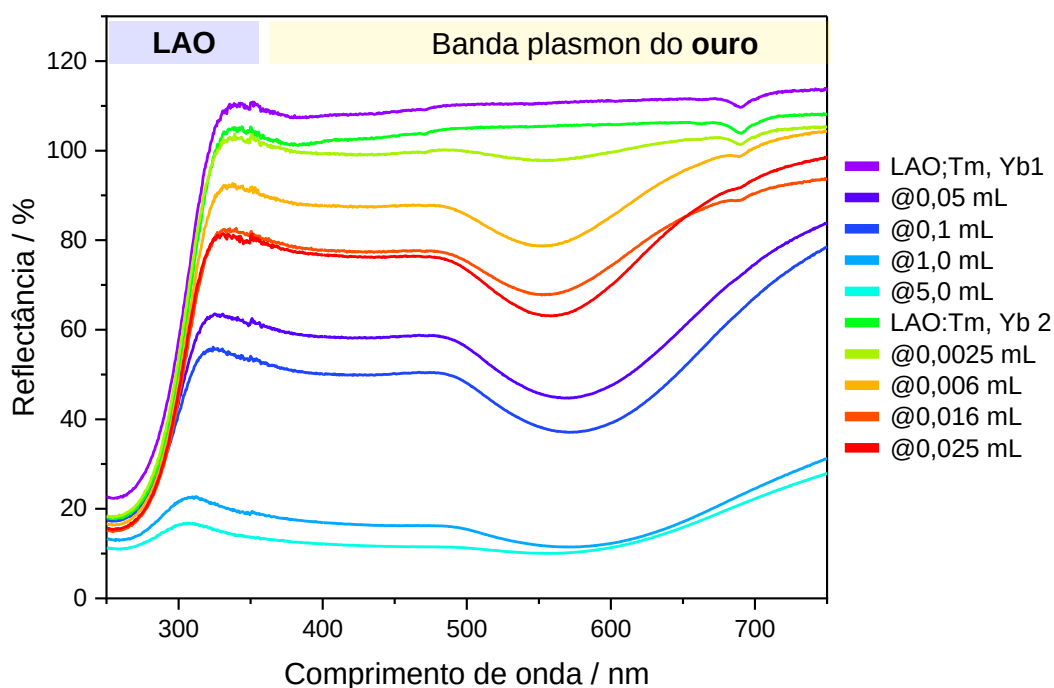
Os planos cristalográficos referentes a fase do LaAlO_3 são observados para todas as amostras, sem deslocamentos nos planos cristalográficos. A presença da fase referente ao ouro (**JCPDS 89-3697**) é observada apenas para as amostras contendo altas concentrações de ouro, acima de 1 mL de precursor, o que se deve ao limite de detecção da técnica. Utilizando a equação de Scherrer estimamos o tamanho médio de cristalito, Tabela 17, para as partes 1 e 2.

Tabela 17. Tamanho médio de cristalito para as amostras recobertas com ouro

Parte 1		Parte 2	
V H _{AuCl} ₄ / mL	Tamanho médio de cristalito /nm	V H _{AuCl} ₄ / mL	Tamanho médio de cristalito / nm
0	20,5	0	20,2
0,05	19,9	0,0025	19,4
0,1	20,2	0,08	19,7
1	20,1	0,016	19,4
5	19,9	0,025	19,5

Fonte: Autoria própria.

Os tamanhos médios de cristalito calculados para essas modificações não apresentam diferenças, indicando que não ocorrem alterações de ordem estrutural. Na sequência foram realizadas medidas de reflectância difusa com o objetivo de investigar o comportamento ocasionado pela presença das partículas de ouro, Figura 95.

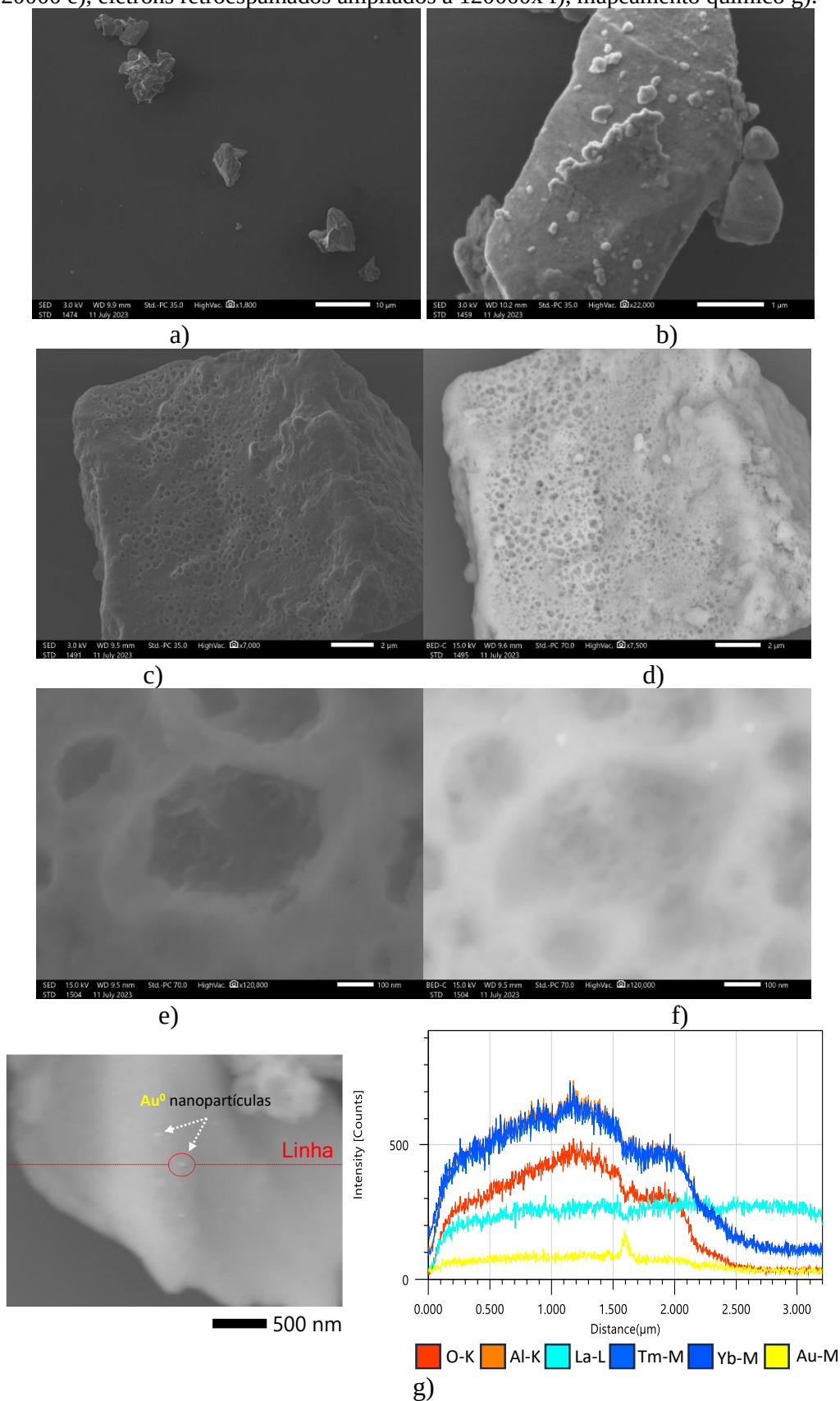
Figura 95. Reflectância difusa para amostras variando a concentração de H_{AuCl}₄ no intervalo de 200 a 800 nm.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 95 observamos a banda de absorção referente a matriz abaixo de 350 nm, sendo aquela detectada a partir de 500 nm atribuída às partículas de ouro, denominada banda *plasmon*. A medida que acrescentamos uma maior concentração das partículas de ouro na superfície do luminóforo, a absorção tende a aumentar, e o aumento da concentração dessa espécie, que atua como desativadora na superfície das partículas, terá

efeito direto, ocasionando redução na intensidade de emissão. Visando observar a deposição das partículas de ouro na superfície do luminóforo, medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram conduzidas, Figura 96.

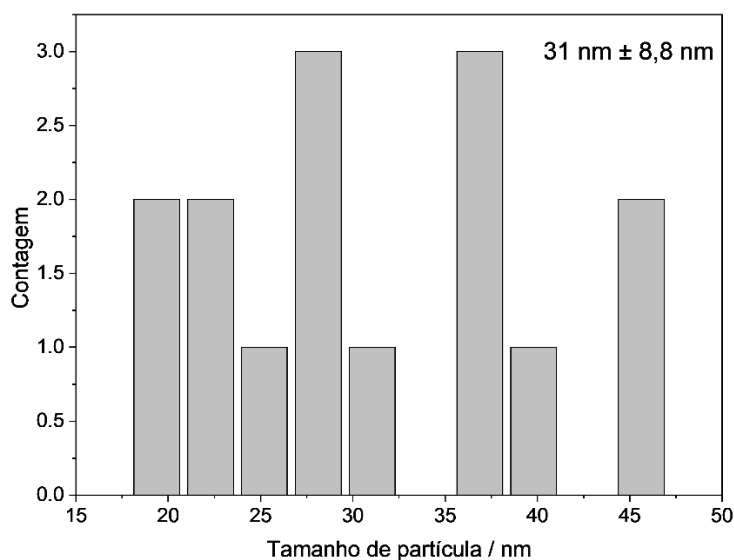
Figura 96. Imagens de Microscopia eletrônica de varredura para a amostra a concentração de HAuCl_4 de 0,0025 mL, elétrons secundários para ampliações de 1800x a), 22000x b), 7000 x c), 7500x d) e 120000 e), elétrons retroespalhados ampliados a 120000x f), mapeamento químico g).



Fonte: Autoria própria.

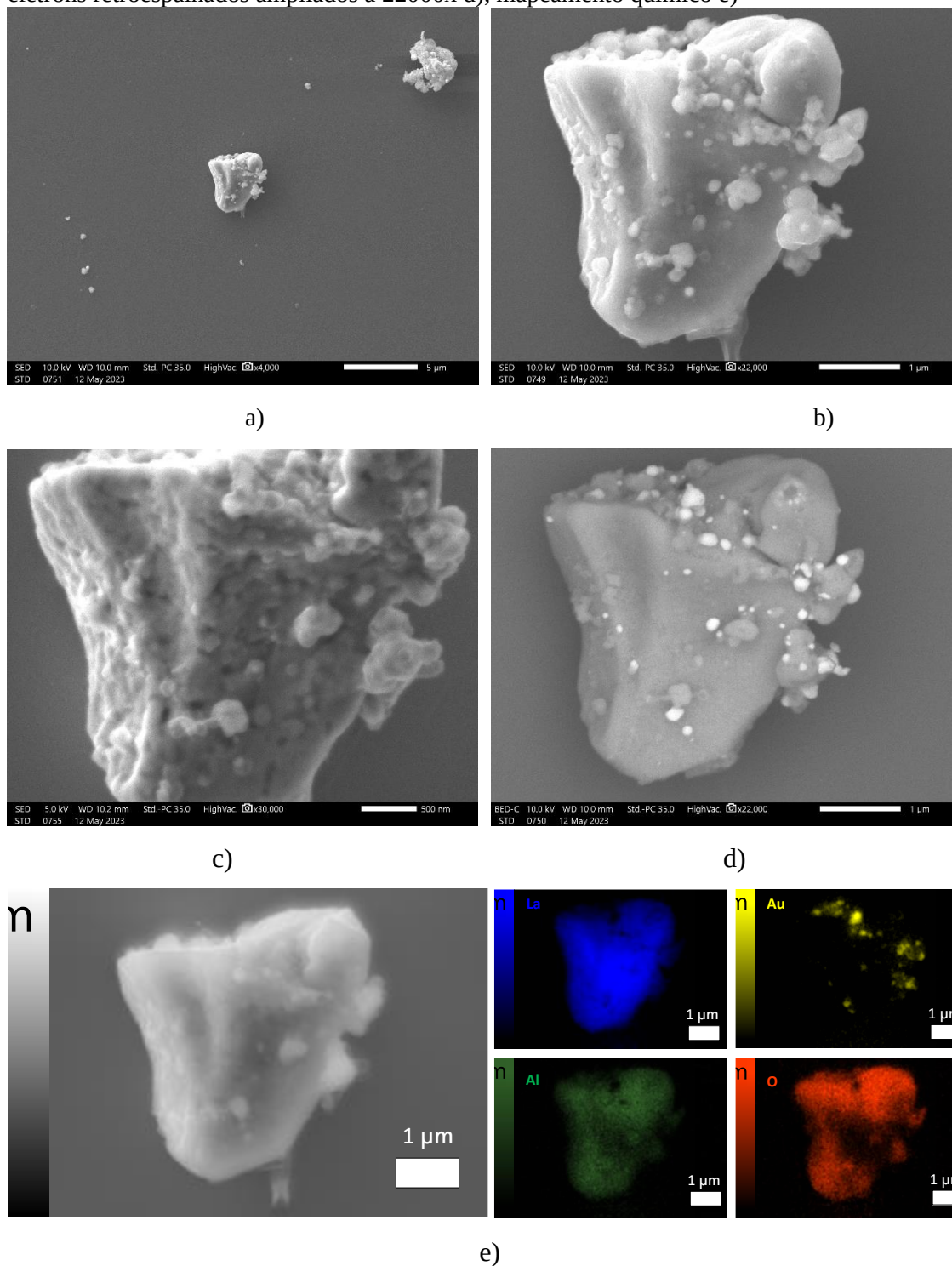
Na Figura 96, a presença das partículas de ouro é verificada através das medidas de elétrons retroespalhados, e confirmadas através do mapeamento químico. As imagens obtidas por elétrons retroespalhados dependem do número atômico do elemento analisado, que quanto maior, mais elétrons esse elemento tem e mais elétrons serão espalhados, resultando em imagens mais claras. Seguindo isso temos que o número atômico do ouro é 79, enquanto dos demais elementos são menores do que 70. O tamanho médio das partículas de ouro foi estimado a partir das imagens de elétrons retroespalhados, obtido utilizando o *software ImageJ 1.50i*, e o histograma gerado está presente na Figura 97.

Figura 97. Distribuição do tamanho médio de partículas para as partículas de ouro a baixas concentrações de precursor.



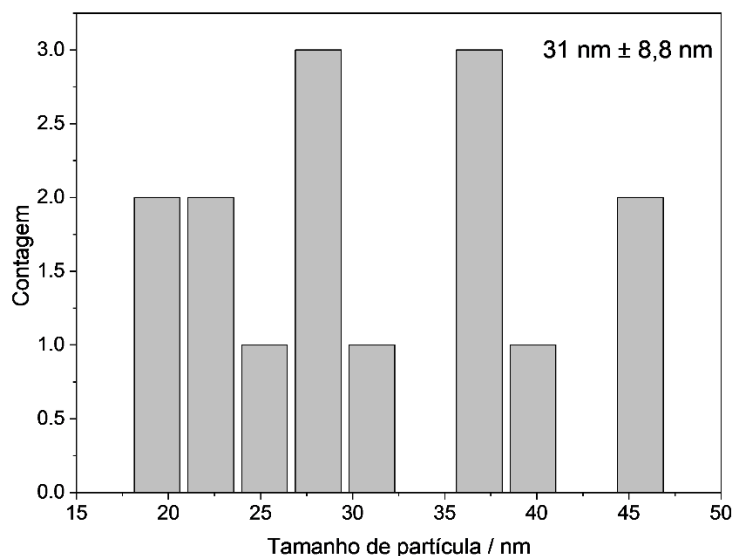
O tamanho médio estimado para as partículas de ouro a baixas concentrações foi de $31 \pm 8,8$ nm, sendo utilizada a amostra contendo 0,0025 mL de precursor. Acreditamos que a concentração do precursor está diretamente relacionada ao tamanho das partículas, e como podemos observar, altas concentrações de precursor geram partículas com tamanho médio maior. No entanto, embora esse estudo do tamanho das partículas não tenha sido realizado para todas elas, acreditamos que siga essa tendência, ou seja, a medida que mais precursor é inserido, maior é a deposição e consequentemente maior o tamanho das partículas. De modo a avaliar a influência da concentração com o tamanho de partícula foram obtidas imagens para a amostra recoberta utilizando 5 mL de precursor, Figura 98.

Figura 98. Imagens de Microscopia eletrônica de varredura para a amostra a concentração de HAuCl_4 de 5 mL, elétrons secundários para ampliações de 4000x a), 22000x b) 30000 x c), elétrons retroespalhados ampliados a 22000x d), mapeamento químico e)



Fonte: Autoria própria.

Figura 99. Distribuição do tamanho médio de partículas para o recobrimento com 5 mL de precursor.

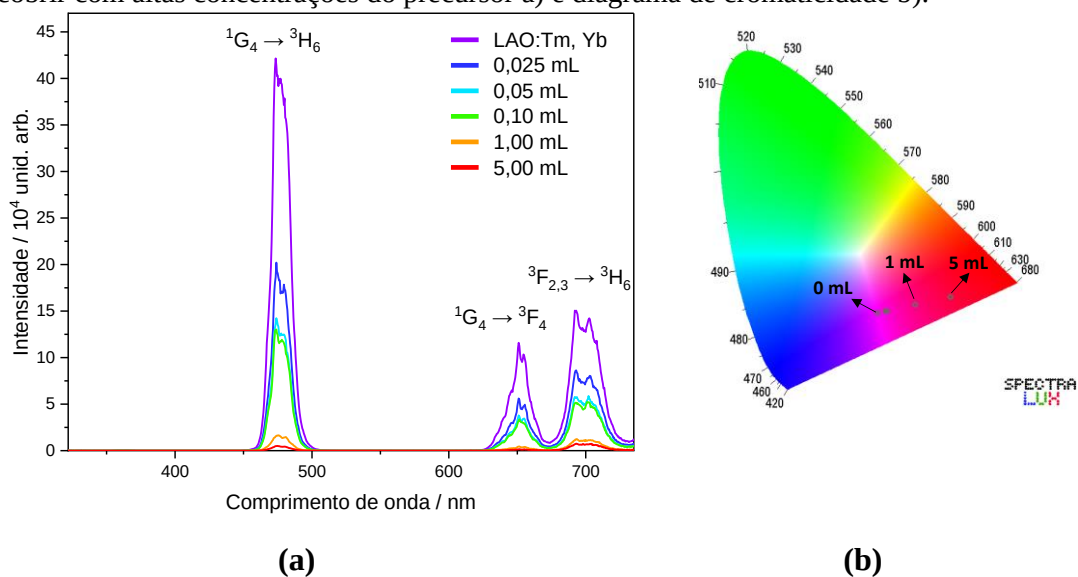


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 98 a), b) e c) é observado um aglomerado de partículas, e devido à baixa resolução da imagem não foi possível estimar o tamanho médio do luminóforo por essa técnica. Na Figura 98 d) tem-se a imagem com elétrons retroespalhados onde podemos identificar regiões mais claras e mais escuras, as quais referem-se consecutivamente a ouro e ao luminóforo, tendo sido possível neste caso a estimativa do tamanho médio das partículas de ouro sendo de 97 ± 47 nm, Figura 99. O mapeamento químico realizado, Figura 98 e), apresenta uma deposição com regiões mais concentradas na superfície do luminóforo. Além da concentração, outros fatores podem influenciar o recobrimento, como temperatura, tempo de síntese, solventes. Embora não tenhamos variado estes parâmetros citados acreditamos que possam influenciar diretamente a síntese.

Na sequência foram realizadas medidas de fotoluminescência para as amostras antes e após o recobrimento com ouro. Inicialmente serão apresentadas as medidas para as amostras contendo altas concentrações do precursor, conforme observado na Figura 100.

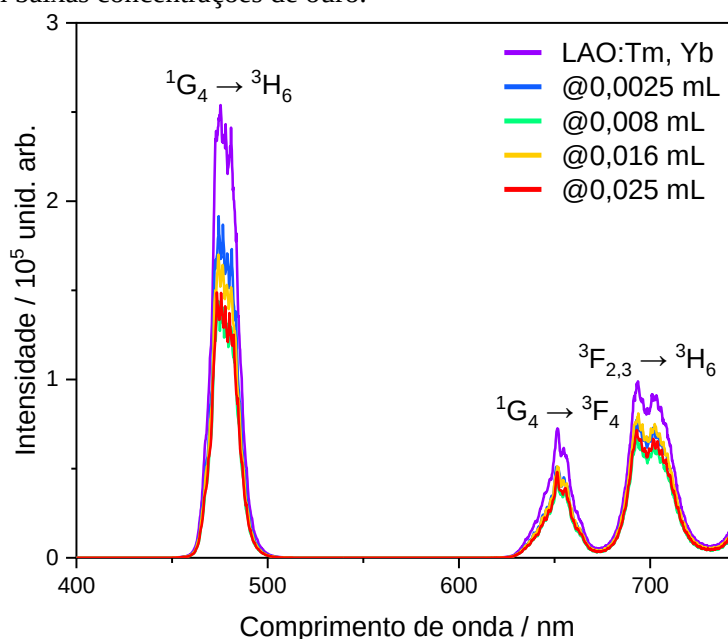
Figura 100. Espectros de emissão com a excitação laser a 980 nm, para as amostras antes e após recobrir com altas concentrações do precursor a) e diagrama de cromaticidade b).



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 100 a) são observadas as bandas de emissão características do Tm^{3+} no azul e no vermelho. Observamos redução da intensidade de emissão com a concentração das partículas de ouro, indicando que elas podem estar absorvendo na região de emissão do luminóforo, sendo essa absorção mais pronunciada na região do azul. De fato, há mudança da cor de emissão do luminóforo à medida que a concentração de ouro aumenta, como representado no diagrama de cromaticidade presente na Figura 100 b). Um estudo espectroscópico foi realizado para as amostras contendo concentrações menores de ouro, Figura 101.

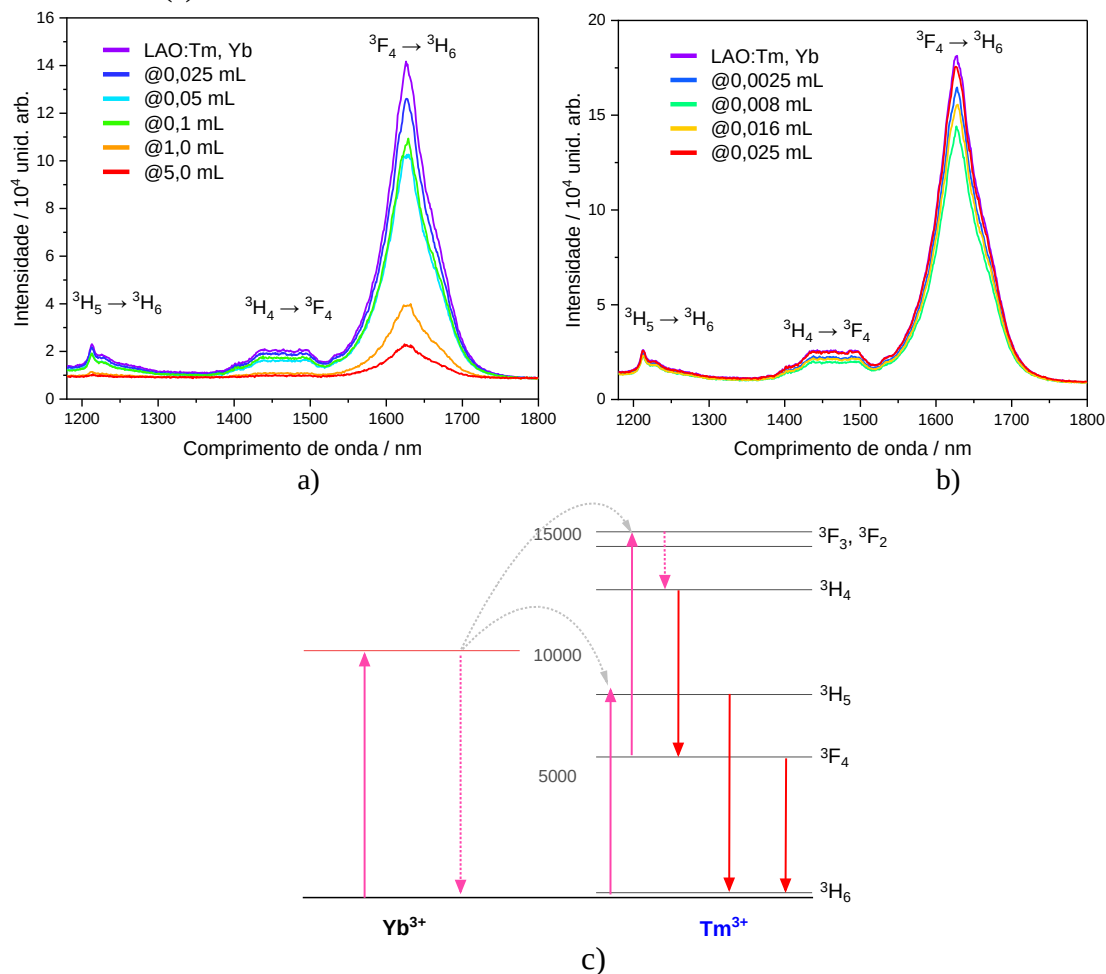
Figura 101. Espectros de emissão com a excitação laser a 980 nm, para as amostras antes e após o recobrimento com baixas concentrações de ouro.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 101 são observadas, novamente, as bandas de emissão características do íon Tm^{3+} , as quais não apresentam deslocamento na cor de emissão considerável como havia sido observado para os sistemas com altas concentrações. Para todos os recobrimentos verifica-se diminuição da intensidade de emissão com a adição de nanopartículas de ouro, demonstrando a influência do atenuador, além da transferência de energia do Tm^{3+} para o Au. Além disso, investigamos a emissão dessas partículas na região do infravermelho como medida complementar, Figura 102.

Figura 102. Espectros de emissão com a excitação laser a 980 nm, para as amostras antes e após recobrir com altas (a) e baixas (b) concentrações do precursor HAuCl_4 na região do infravermelho, e um diagrama de energia para o Yb^{3+} e o Tm^{3+} contendo as transições do Tm^{3+} na região do infravermelho (c).



Fonte: Autoria própria.

A partir dos espectros da Figura 102, observamos as transições referentes ao íon emissor Tm^{3+} na região do infravermelho sendo elas $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (1213 nm), $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (1461 nm) e $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (1626 nm). Essas transições estão apresentadas na Figura 102 c) na forma de diagramas de energia; além disso temos que a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ deve ocorrer via absorção de dois fótons. Embora não tenhamos realizado estudo de relação da potência do laser, tal informação foi constatada por Balaji *et al.* (BALAJI *et al.*, 2014), os quais reportaram que a população do nível excitado $^3\text{H}_4$ dos íons Tm^{3+} é decorrente de uma população indireta pelos íons Yb^{3+} via absorção de dois fótons. Devido à ausência da banda de absorção *plasmon* na região do infravermelho, podemos constatar que as partículas sofrem mais efeito de espalhamento quanto mais ouro é adicionado; consequentemente, menos radiação é absorvida pelas partículas do luminóforo.

Podemos concluir, portanto, que a presença das partículas de ouro pode ser monitorada através das transições características do emissor, tanto na região do visível quando do infravermelho. Embora a metodologia empregada para deposição das partículas no precursor possa ser considerada bem sucedida, estudos complementares seriam necessários para investigar a influência do tamanho das partículas de ouro e seu efeito direto na luminescência do luminóforo, assim como presença de camadas inertes entre o ativador e o desativador.

Para as amostras mais representativas de cada seção, conduzimos medições termométricas, conforme apresentado na introdução. A termometria, como anteriormente discutido, está intrinsecamente ligada à investigação da variação de um parâmetro específico em resposta às mudanças de temperatura. No contexto dos luminóforos, essa abordagem nos permite explorar diversos parâmetros.

4.3. Termometria de fotoluminescência

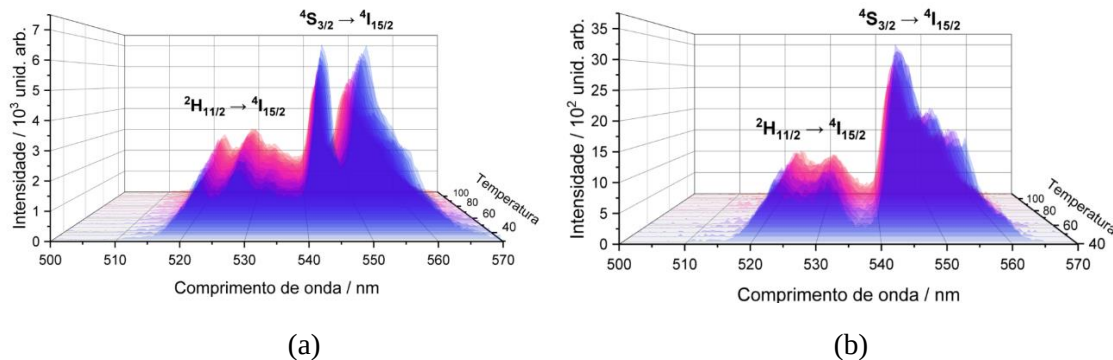
As amostras sintetizadas foram investigadas por termometria baseada em fotoluminescência. As análises envolveram em sua maioria variações dos espectros de emissão utilizando as áreas integradas de duas transições, ou seja, na condição de termômetros ratiométricos. Para este tipo de termômetro, é necessário o estudo de variações na temperatura do meio concomitantemente com variações nos perfis espectrais ocasionadas por tais mudanças, conforme apresentado na **Introdução** desta tese. Essas mudanças espectrais estão associadas a diferentes fatores e mecanismos, tendo então as amostras sido investigadas por essa técnica, visando a potencial aplicação dos materiais sintetizados em termometria de fotoluminescente.

4.3.1. *LAO:Er_{0,01}*

Após a caracterização estrutural e espectroscópica, vide seção 3.1., esta amostra tendo LAO como matriz, dopada com Er^{3+} , foi estudada por termometria de fotoluminescência. A partir dos resultados discutidos anteriormente, temos que os íons Er^{3+} podem absorver radiação e ser excitados tanto em 808 nm e 980 nm. Desta forma, inicialmente foram realizadas as medidas de fotoluminescência com variações na

temperatura para esta amostra contendo apenas Er^{3+} como dopante mantendo a excitação laser a 808 nm, Figura 103 a), e 980 nm, Figura 103 b).

Figura 103. Espectros de emissão do $\text{LAO:Er}^{3+}_{0,01}$ com a excitação fixada em 808 nm a), e 980 nm b) ambos excitados com potência de 1000 mW.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 103, é evidenciada a influência da temperatura nas transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Notavelmente, esses estados apresentam um acoplamento térmico, resultando na dependência das suas intensidades relativas com a temperatura. Uma das figuras de mérito mais importantes na termometria é a sensibilidade relativa máxima (S_R), e sua unidade é expressa em $\% \text{ K}^{-1}$ (ou $\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Este parâmetro pode ser estimado para um determinado material a uma determinada temperatura a partir da diferença de energia entre os estados excitados, recorrendo ao método do baricentro das bandas de cada transição conforme proposto por L. Carlos *et al* (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, 2019b). Ao utilizar os valores da diferença de energia entre esses estados, podemos estimar a sensibilidade máxima relativa utilizando a Equação 13, a qual descreve o comportamento do sistema em resposta a variações de temperatura.

$$S_R = \frac{\Delta E}{kT^2} \times 100\% \quad (\text{Equação 13})$$

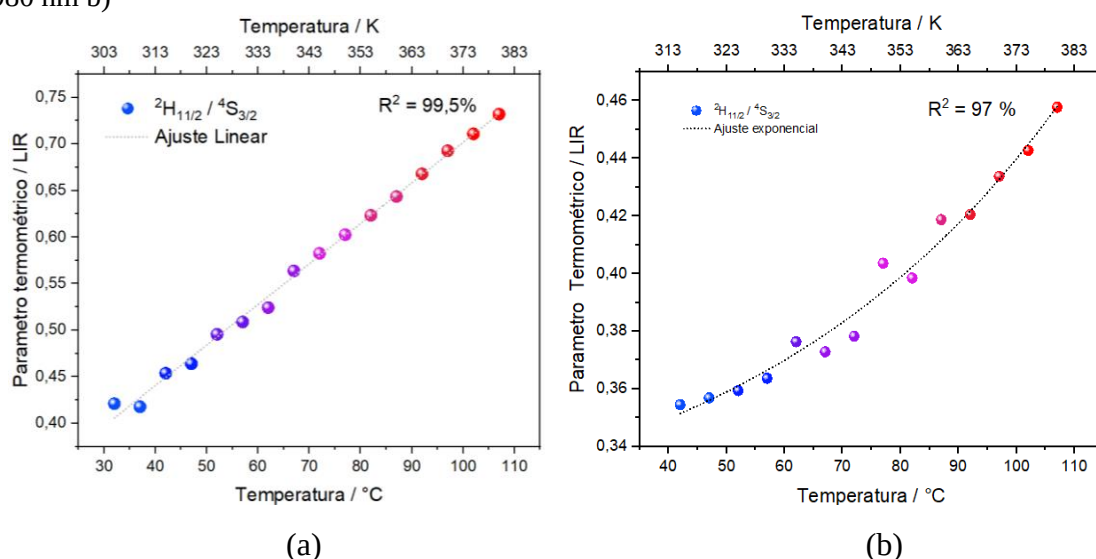
Onde ΔE é a diferença de energia entre os estados termicamente acoplados de maior e menor energia e k é a constante de Boltzmann ($k = 0,695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Para que níveis sejam termicamente acoplados, a diferença de energia entre eles deve estar entre 200 e 2000 cm^{-1} , já que valores menores do que 200 cm^{-1} resultam em sobreposição espectral e maiores do que 2000 cm^{-1} não exibirão dependência térmica. Como a diferença de energia observada entre os dois níveis $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do ativador em LAO:Er^{3+} é de aproximadamente 750 cm^{-1} para ambas as excitações, este valor está no intervalo exigido para se comportarem como termicamente acoplados.

Através da Equação 14 foi possível estimar experimentalmente o valor de sensibilidade relativa máxima teórica a 300 K (27 °C) de 1,26 % K⁻¹.

$$s_R = \left[\frac{1}{LIR} \times \frac{dLIR}{dT} \right] \times 100\% \quad (\text{Equação 14})$$

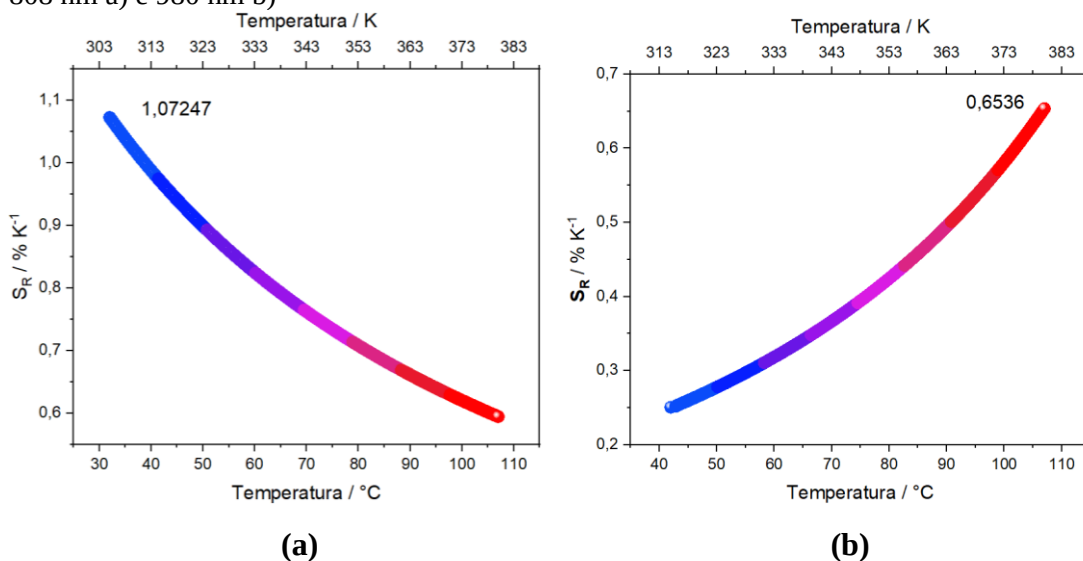
Onde, LIR é o parâmetro termométrico analisado, nesse caso a razão entre as áreas das transições. Inicialmente foram calculados os valores de LIR em função da temperatura para ambas as excitações (808 e 980 nm), Figura 104. Na sequência foram calculados os valores de sensibilidade relativa máxima em função da temperatura, Figura 105.

Figura 104. Variação da razão entre a área integrada das transições ²H_{11/2} e ⁴S_{3/2} 808 nm a) e 980 nm b)



Fonte: Autoria própria.

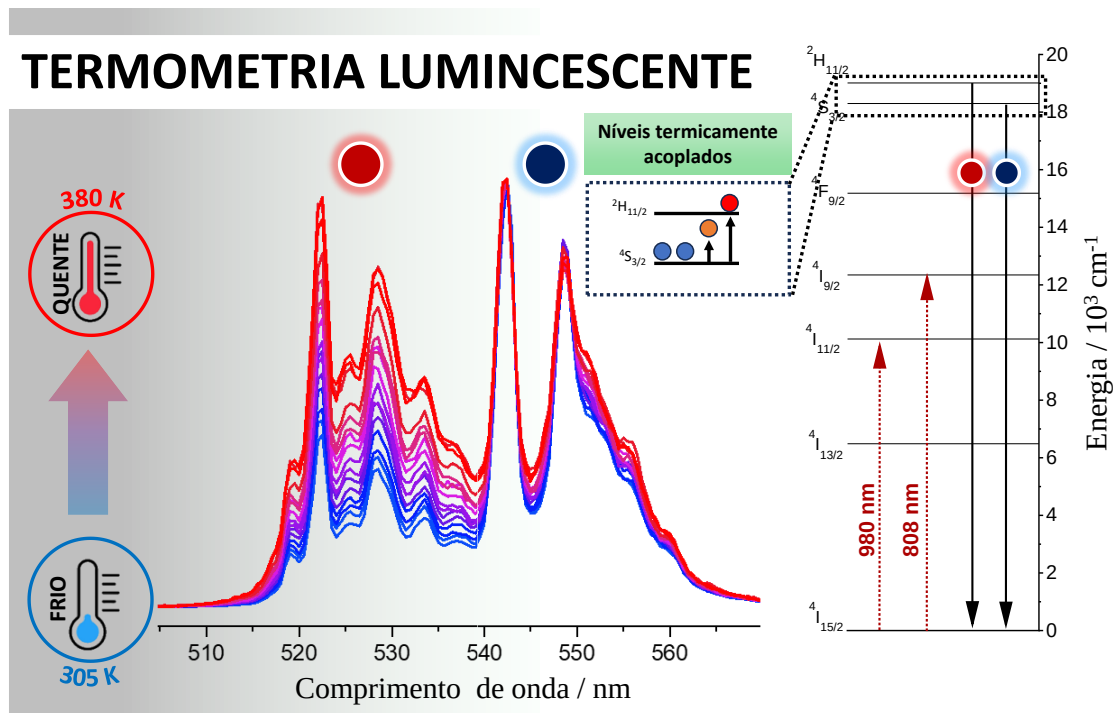
Figura 105. Sensibilidade relativa máxima em função da temperatura para as excitações lasers a 808 nm a) e 980 nm b)



Fonte: Autoria própria.

A Figura 106 a seguir, apresenta um esquema representativa da população dos estados termicamente acoplados.

Figura 106. Esquema representativo da população térmica do estado excitado $^2H_{11/2}$ com o aumento da temperatura.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 104 observamos que o aumento da temperatura resulta em um aumento linear, atingindo um elevado coeficiente de determinação ($R^2=99,5\%$) para a excitação a 808 nm, enquanto para a excitação a 980 nm, o aumento é exponencial, com $R^2=97\%$. Embora ambos os ajustes demonstrem valores relativamente elevados, a linearidade observada na amostra excitada a 808 nm destaca-se como mais eficaz. Este fenômeno pode ser atribuído, inicialmente, à presença de ruídos mais pronunciados no espectro excitado a 980 nm. A Figura 105 subsequente apresenta os valores de sensibilidade relativa máxima para ambas as excitações, onde a sensibilidade máxima para a excitação a 808 nm foi de $1,07\% K^{-1}$ a 305 K, comparada a $0,65\% K^{-1}$ a 380 K para 980 nm. Dessa forma temos que o desempenho do sensor de temperatura contendo apenas Er^{3+} como dopante é melhor para a excitação a 808 nm. Estudo realizados por Vega-Pallauta *et al.* (VEGA-PALLAUTA *et al.*, 2024) com a matriz $LAO:Er_{0,05}$, resultou na sensibilidade

relativa máxima de 0,87 % K⁻¹ a 299 K quando excitado a 980 nm. Embora tenhamos obtidos uma sensibilidade relativa menor, ao empregarmos o laser com comprimento de onda de 808 nm esse valor foi superior ao relatado.

O tratamento de dados apresentado anteriormente envolve o mecanismo LIR-Em (do inglês: *Luminescence Intensity Ratio*), ou seja, a partir de uma única excitação são gerados espectros de emissão com a variação da temperatura, com diferença adequada para a detecção do sinal. Em contrapartida a esse mecanismo envolvendo uma única excitação, apresentamos agora o mecanismo LIR-Ex conforme introduzido por LONG *et al.* (LONG *et al.*, 2020); nesse trabalho a matriz LiNbO₃ é dopada com Pr³⁺ e é avaliada a dependência da emissão no vermelho com a temperatura sob duas diferentes excitações, em 360 nm e 463 nm.

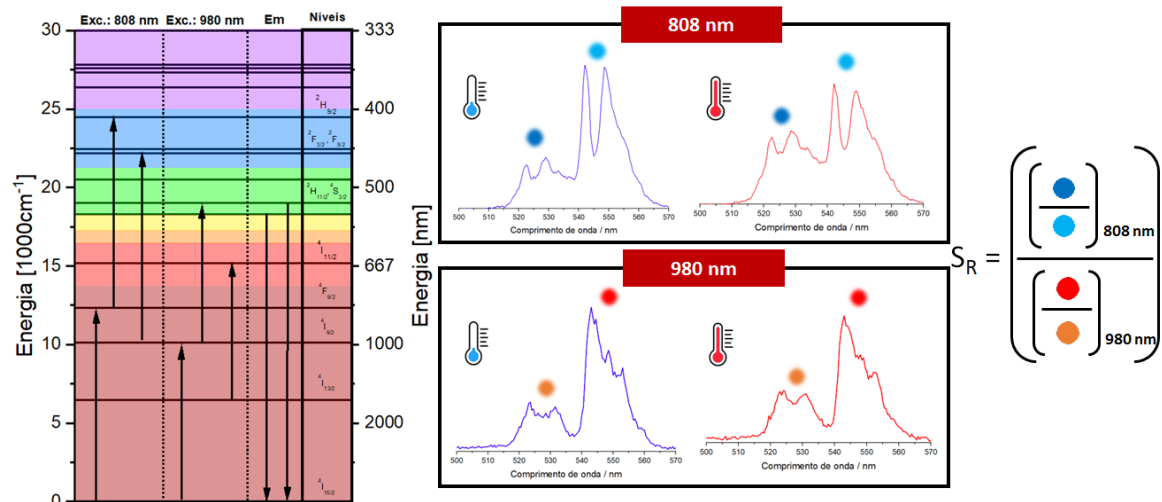
Além dos mecanismos *downshifting* baseados em excitação dupla, Xu *et al.* (XU *et al.*, 2022) descrevem excitação dupla envolvendo mecanismos *upconversion*. No estudo destes autores, a matriz NaYF₄ codopada com Nd³⁺ e Yb³⁺ foi investigada com excitações seletivas desses íons, utilizando lasers de 808 e 980 nm, com posterior transferência de energia para o íon subsequente. A influência da temperatura nos mecanismos de transferência de energia entre os íons foi então investigada, demonstrando a utilização do sistema no sensoriamento da temperatura. Com base nisso, optamos por adaptar a metodologia envolvendo excitação dupla para investigar variações da temperatura, e os novos valores de LIR foram calculados conforme apresentado na Equação 7 e resumidos na Figura 107.

$$LIR_m = \frac{\left[\frac{(^2H_{11/2})}{(^4S_{3/2})} \right] \cdot 980nm}{\left[\frac{(^4S_{3/2})}{(^2H_{11/2})} \right] \cdot 808nm} \quad (\text{Equação 15})$$

Sendo então a sensibilidade relativa determinado utilizando a Equação 8.

$$SR = \left(\frac{1}{LIR_m} \right) \times \left(\frac{dLIR_m}{dT} \right) \quad (\text{Equação 16})$$

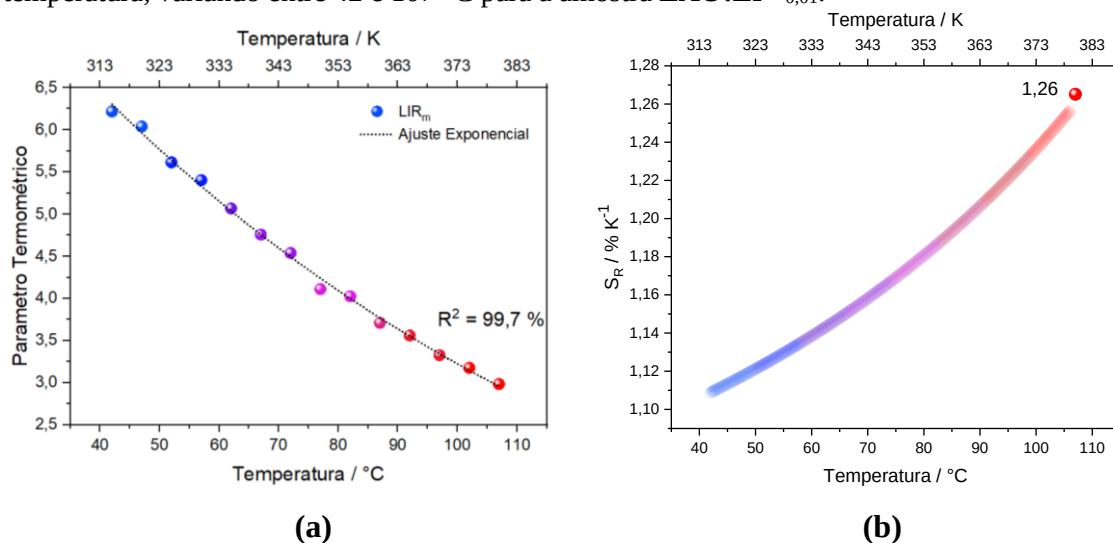
Figura 107. Representação esquemática da metodologia de excitação dupla para termometria.



Fonte: Autoria própria.

Os novos valores de $LIR_{808/980}$ foram calculados juntamente com a sensibilidade térmica relativa, Figura 108.

Figura 108. Parâmetros termométrico (a) e sensibilidade térmica relativa (b) em função da temperatura, variando entre 42 e 107 °C para a amostra $LAO:Er^{3+}_{0,01}$.



Fonte: Autoria própria

O valor de sensibilidade relativa térmica utilizando as relações entre as excitações laser a 808 e 980 nm obtido de 1,26 % K⁻¹ foi relativamente maior do que o maior valor obtido de 1,07% K⁻¹ para a excitação única em 808 nm. Fica evidente, portanto, que o método de excitação dupla leva a resultados mais satisfatórios no sistema estudado para aplicações em termometria. Vale ressaltar que os cálculos são realizados com base nas áreas integradas das transições no verde para o íon ativador Er³⁺, já que nesse sistema

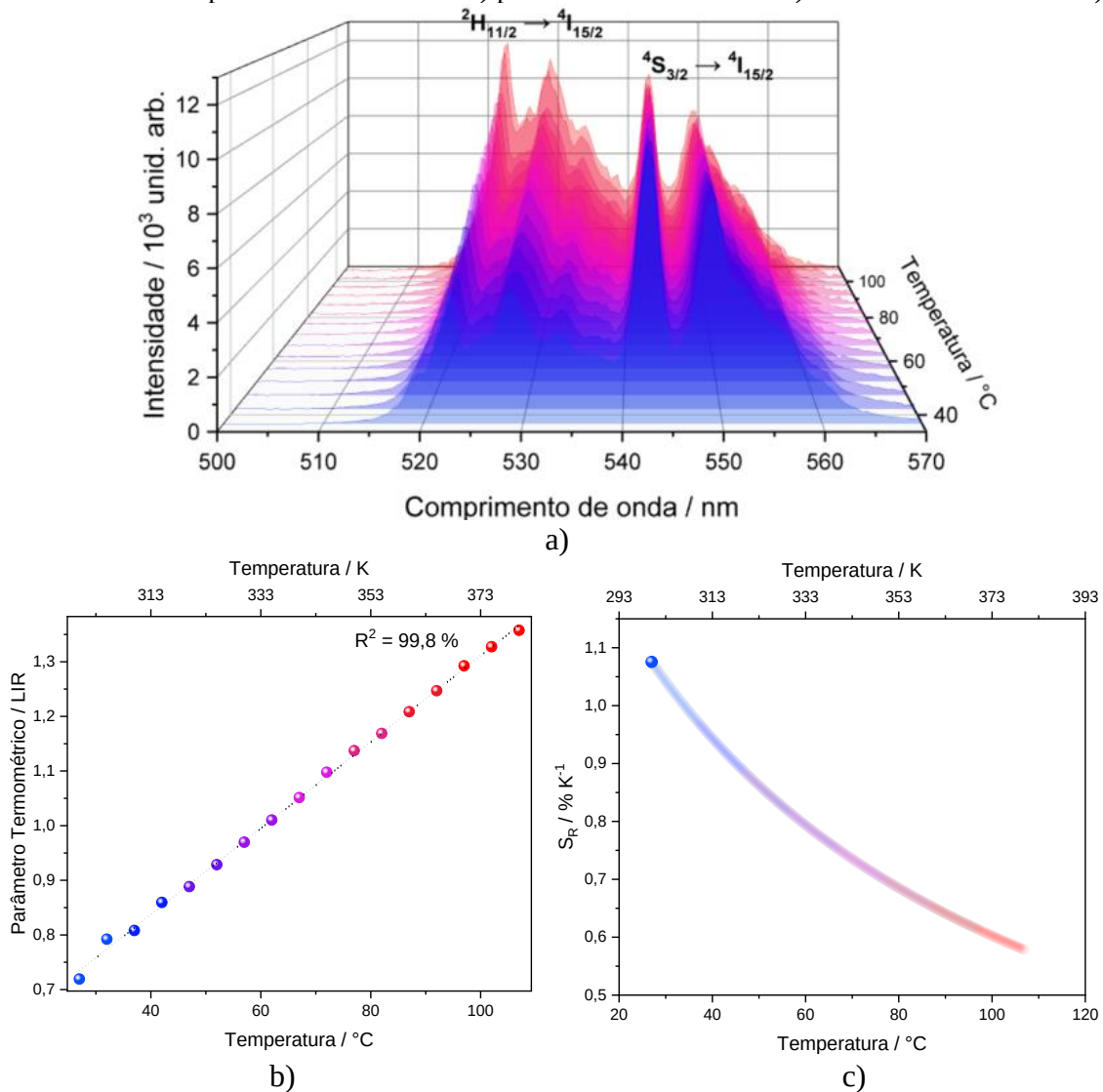
temos apenas a presença desse íon ativador. Embora em ambos os métodos os mesmos estados excitados sejam analisados, sua dependência com a temperatura dependerá também da fonte de excitação, e diferentes valores são observados tanto para o LIR quando para S_R e isso está diretamente relacionado a população dos estados excitados a diferentes comprimentos de onda.

Na sequência investigamos por termometria de fotoluminescência um sistema contendo a matriz codopada agora com Er^{3+} e Yb^{3+} , sendo nesse caso portanto, adicionado um sensibilizador ao sistema.

4.3.2. *LAO:Er_{0,01} Yb_{0,01}*

Com o intuito de investigar a influência do Yb^{3+} como codopante no comportamento termométrico do sistema em estudo, foram realizadas as medidas de emissão com variação da temperatura para a amostra LAO:Er_{0,01}, Yb_{0,01}, Figura 109 a). Destacamos que a amostra selecionada foi a do estudo referente ao recobrimento com SiO₂ e La₂O₃:Eu³⁺_{0,01} (15%) não tratada termicamente. Através da razão das áreas integradas das transições foram determinados os parâmetros termométricos em função da temperatura, Figura 109 b) e a sensibilidade relativa Figura 109 c).

Figura 109. Termometria Luminescente para a amostra LAO:Er_{0,01}, Yb_{0,01}, sob excitação a 980 nm excitado com potência de 1000 mW a) parâmetro termométrico b) e sensibilidade relativa c).



Fonte: Autoria própria

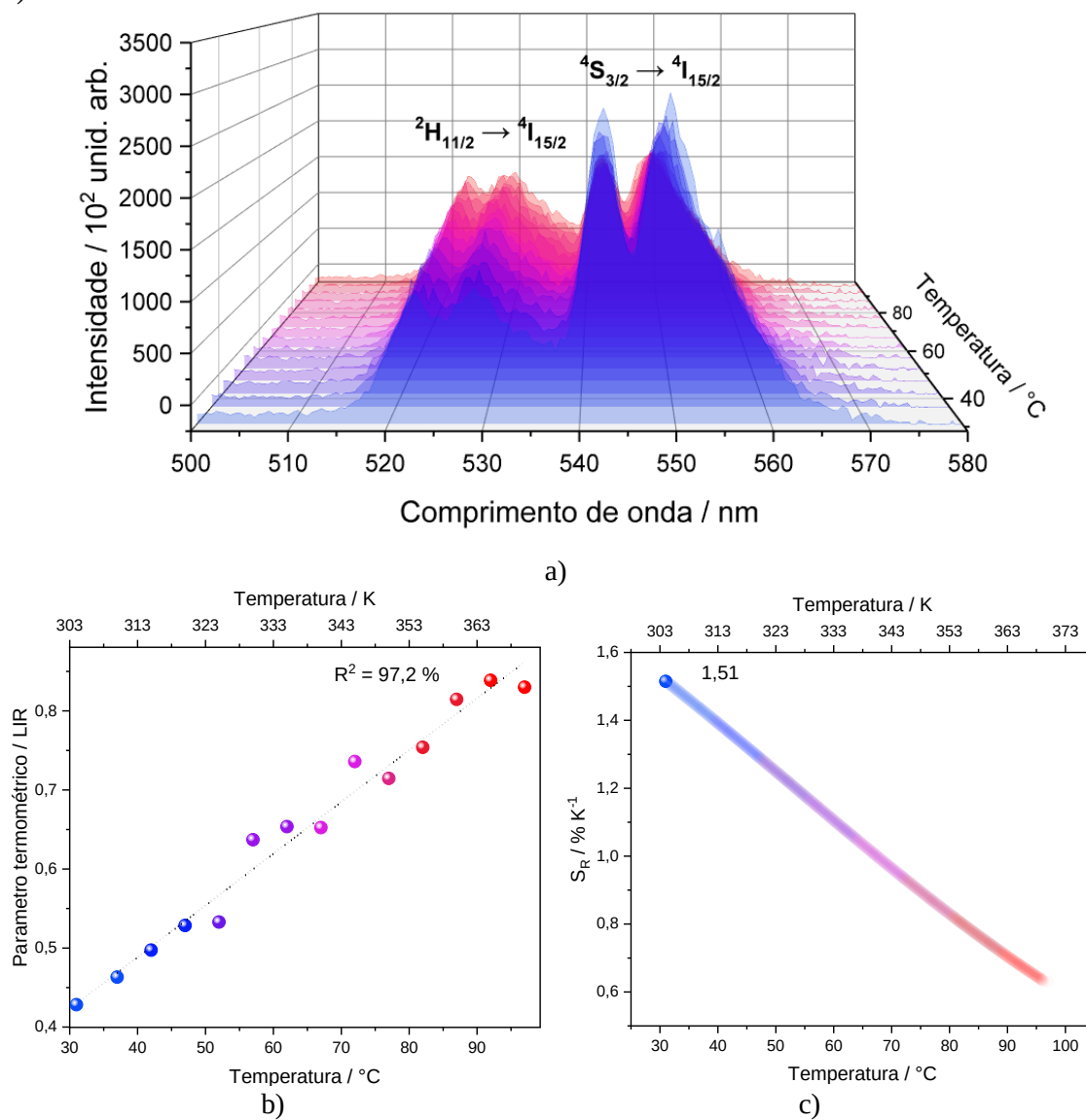
Na Figura 109 a), observamos o mesmo comportamento do apresentado para a amostra contendo apenas Er³⁺. Dessa forma, assim como discutido anteriormente a intensidade de emissão da transição $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ tende a aumentar com o aumento da temperatura, enquanto a da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ diminui. Com o aumento da temperatura temos que o LIR exibe um aumento linear, Figura 109 b), com $R^2 = 99,8\%$. O valor de sensibilidade relativa de $1,07 \text{ } \% K^{-1}$ a 300 K é superior ao descrito anteriormente para o LAO:Er³⁺ ($0,65 \text{ } \% K^{-1}$), indicando que a presença do dopante Yb³⁺ é fundamental para aumentar esse parâmetro. Comparando o resultado obtido com o estudo desenvolvido por Voiculescu *et al.* (VOICULESCU *et al.*, 2022) para a cerâmica LAO:Er_{0,01}, Yb_{0,07}, foi observada sensibilidade térmica relativa máxima de $2,44 \text{ } \% K^{-1}$ a

175 K; porém, ao analisar os resultados obtidos pelos autores na faixa de temperatura utilizada em nosso trabalho, verificamos que a sensibilidade térmica relativa máxima para o intervalo de 310 a 380 K não ultrapassou 1 % K⁻¹. Isto indica que a amostra desenvolvida nesta tese quando comparada a descrita na literatura apresenta resultados mais promissores para sua aplicação como sensor de temperatura nesta faixa específica.

4.3.3. *LAO:Er_{0,01},Yb_{0,01} @ 3c GAO*

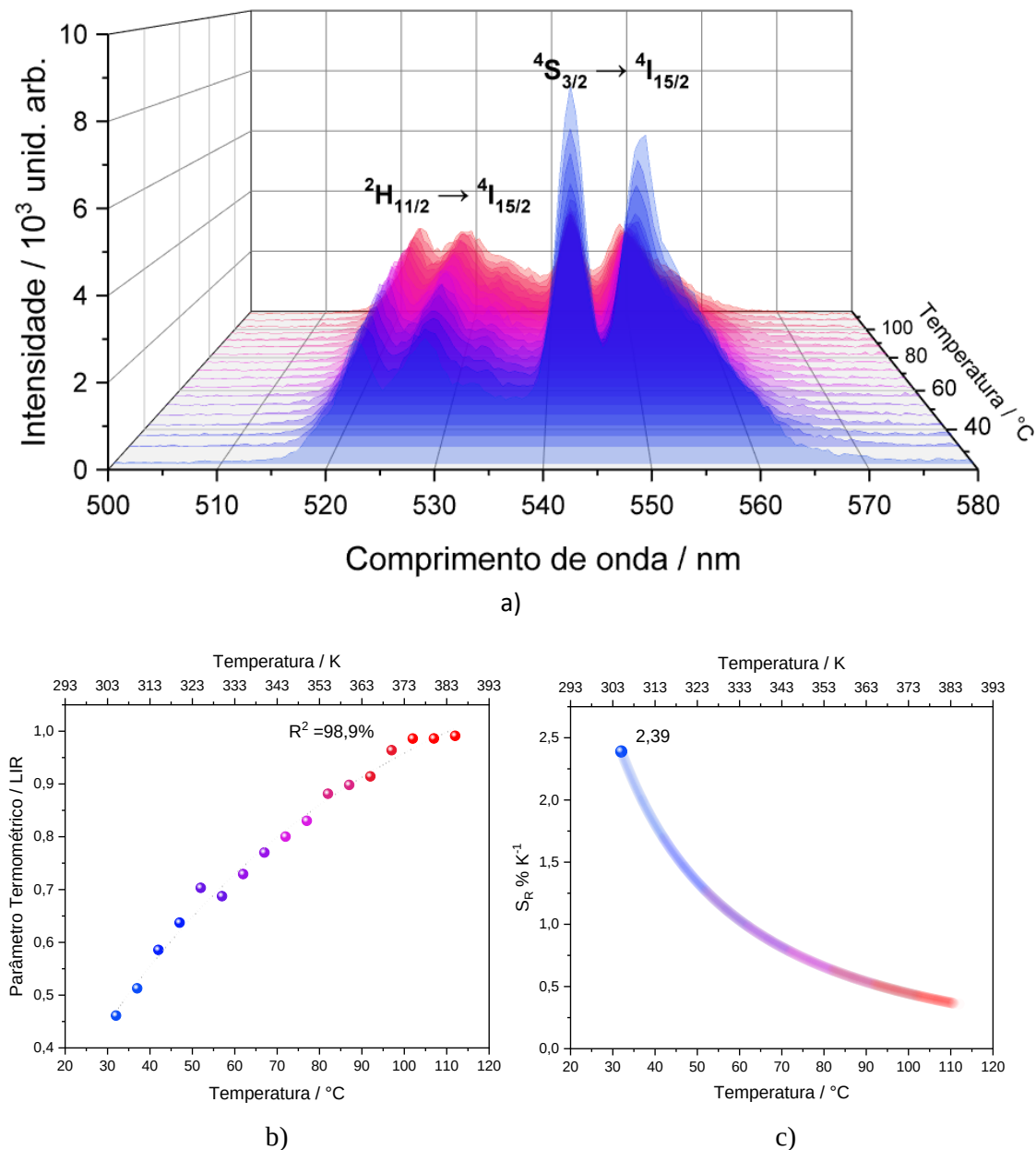
O *core* contendo LAO:Er_{0,01},Yb_{0,01} recoberto com 3 camadas de óxido de gadolínio teve suas propriedades espectroscópicas analisadas com a variação da temperatura, resultado apresentado na Figura 110 e 111. Para esse sistema foram realizadas excitações laser a 808 (Figura 110) e 980 nm (Figura 111).

Figura 110. Espectros de emissão do LAO:Er_{0,01},Yb_{0,01} @ 3c GAO com a excitação laser a 808 nm, variação da temperatura de 25 a 112 °C a), parâmetro termométrico b) e sensibilidade relativa c).



Fonte: Autoria própria

Figura 111. Espectros de emissão do LAO:Er_{0,01},Yb_{0,01} @ 3c GAO com a excitação laser a 980 nm, variação da temperatura de 25 a 112 °C a), parâmetro termométrico b) e sensibilidade relativa c)

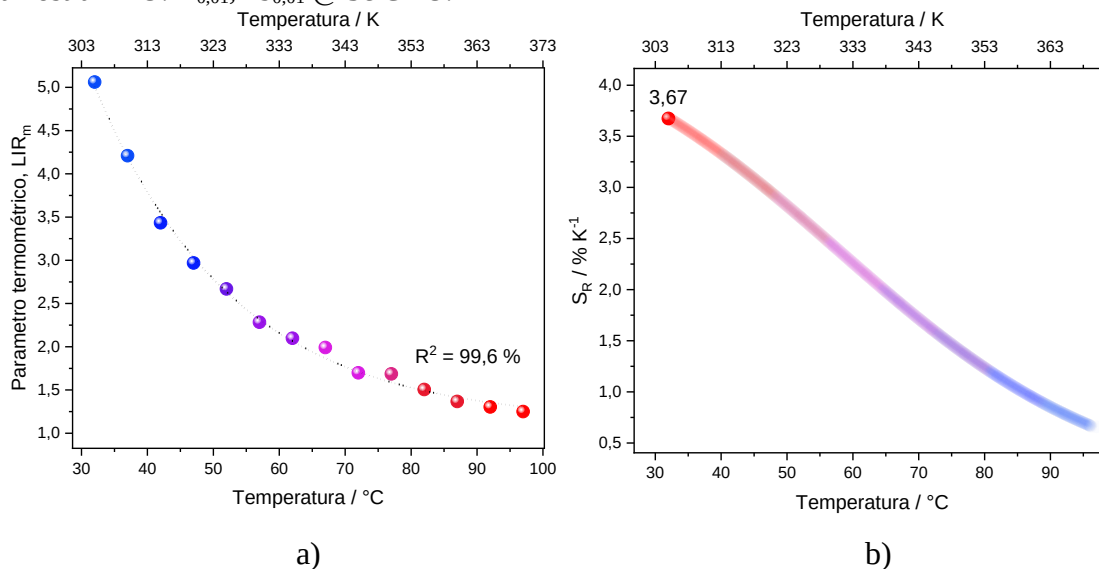


Fonte: Autoria própria

Para ambas as excitações podemos verificar diminuição da intensidade relativa de emissão relativa à transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ com o aumento da temperatura, o que já era esperado, já que se trata de níveis termicamente acoplados. Além disso, para a excitação a 808 nm observamos um comportamento linear com $R^2 = 97,2 \%$ e logarítmica com $R^2 = 98,9 \%$ para 980 nm. Com os valores de LIR para ambas as excitações determinamos a sensibilidade relativa máxima, obtendo 1,51 (808 nm) e 2,39 % K⁻¹ (980 nm) a 303 K, o

que indica melhora nesse parâmetro com a deposição de 3 camadas de GAO ao sistema. Além disso aplicamos o mesmo método descrito anteriormente para excitação dupla, cujos resultados são apresentados na sequência.

Figura 112. Parâmetro termométrico a) e sensibilidade relativa b) para a excitação dupla da amostra LAO:Er_{0,01},Yb_{0,01} @ 3c GAO.



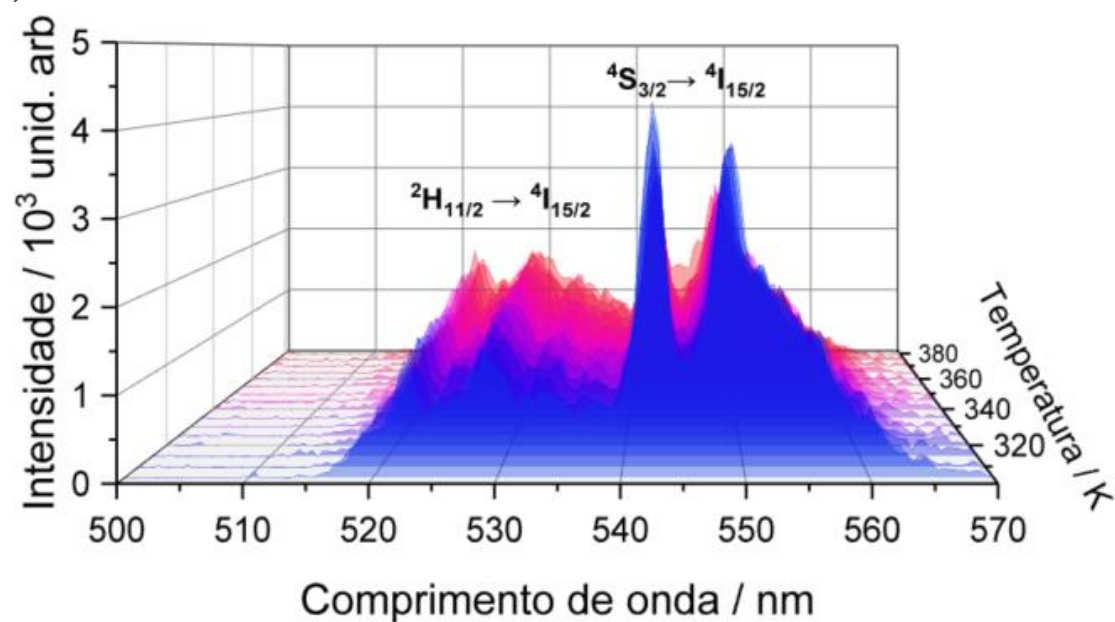
Fonte: Autoria própria

Na Figura 112 temos os resultados para o parâmetro termométrico em função da temperatura dos novos valores de LIR_m baseados em duas excitações; a partir da razão dos valores obtidos para as excitações a 808 e 980 nm, observamos um decaimento exponencial com $R^2 = 99,6 \%$. O resultado de sensibilidade térmica relativa exibe um valor máximo em 305 K igual a 3,67 % K⁻¹, indicando que a inserção das camadas de fato gera um sistema mais promissor para aplicação em termometria de fotoluminescência. Outro sistema contendo modificação superficial foi investigado por termometria de fotoluminescência, mas nesse caso contendo LAO como recobrimento.

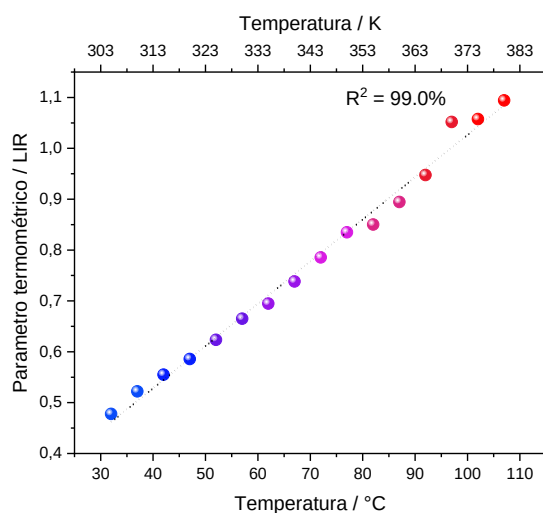
4.3.4. LAO:Er, Yb @ 3c LAO

O material contendo como *core* LAO:Er_{0,01}, Yb_{0,01} e recoberto com três camadas de LAO foi investigado da mesma forma que o sistema anterior, para avaliação de sua potencialidade em termometria, Figuras 113 e 114.

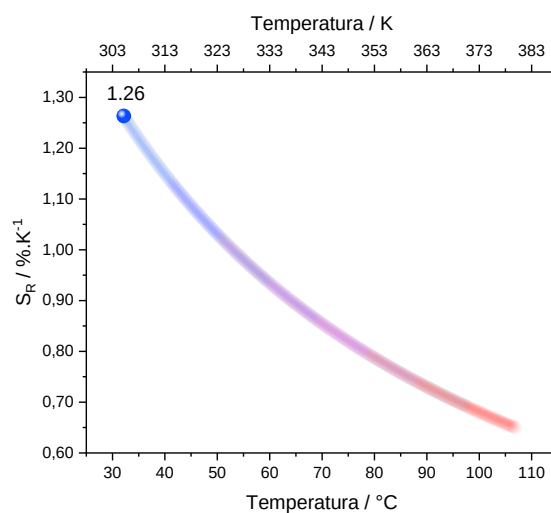
Figura 113. Espectros de emissão de LAO:Er_{0,01},Yb_{0,01} @ 3c LAO com a excitação laser a 808 nm, variação da temperatura de 25 a 112 °C a), parâmetro termométrico b) e sensibilidade relativa c).



a)



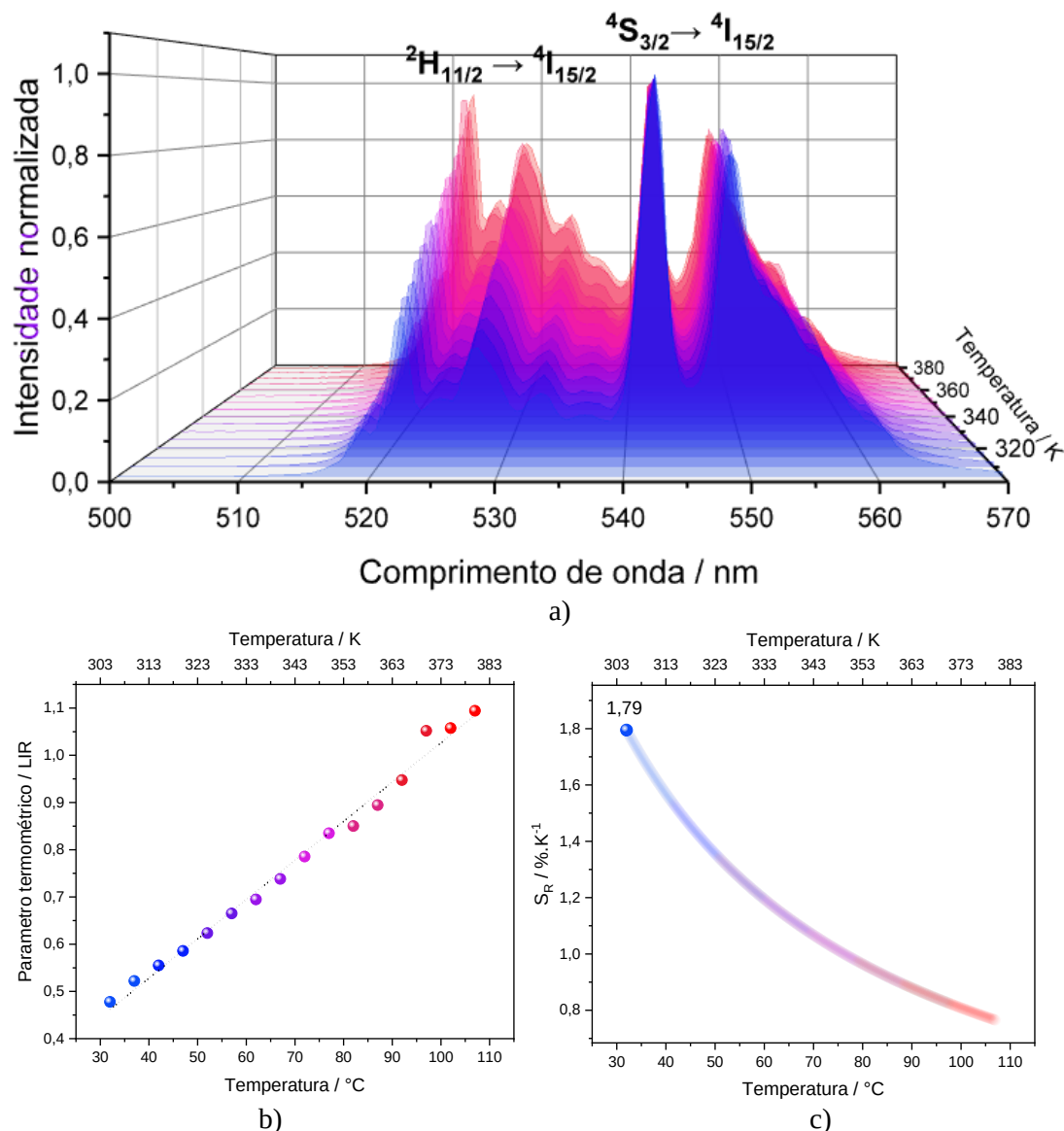
b)



c)

Fonte: Autoria própria

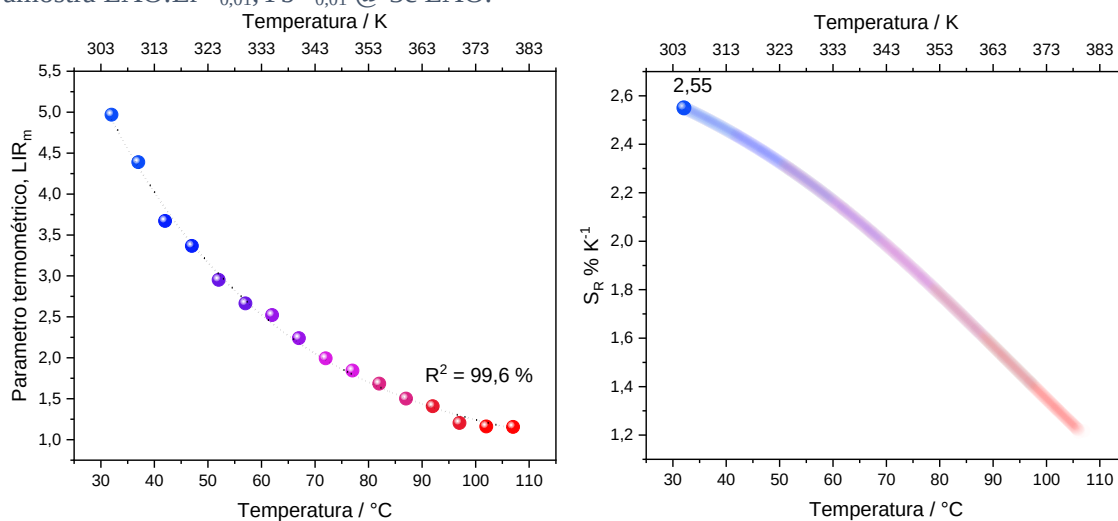
Figura 114. Espectros de emissão de LAO:Er_{0,01},Yb_{0,01} @ 3c LAO com a excitação laser a 980 nm, variação da temperatura de 25 a 112 °C a), parâmetro termométrico b) e sensibilidade relativa c).



Fonte: Autoria própria

A partir dos relativos à amostra recoberta com três camadas de LAO, Figuras 113 e 114, é observado para ambas as excitações crescimento linear de LIR com a temperatura, tendo sido determinado os valores de sensibilidade térmica relativa de 1,26 % K⁻¹ sob excitação 808 nm e 1,79 % K⁻¹ a 980 nm. Assim como no sistema anterior, a sensibilidade térmica relativa baseada na excitação dupla foi estimada, conforme apresentado a seguir.

Figura 115. Parâmetro termométrico a) e sensibilidade relativa b) para a excitação dupla da amostra $\text{LAO:Er}^{3+}_{0,01}, \text{Yb}^{3+}_{0,01}$ @ 3c LAO.

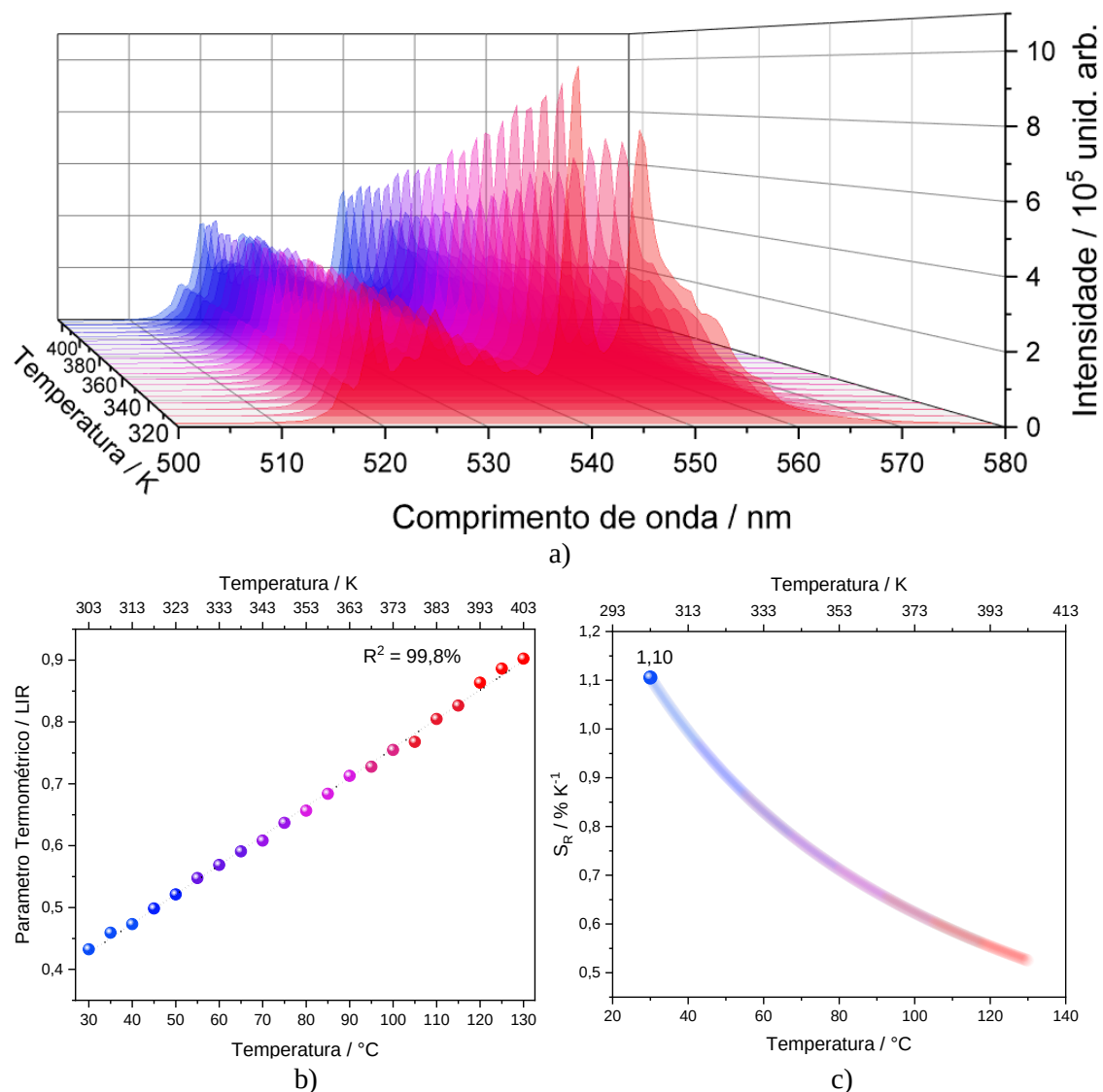


Fonte: Autoria própria

Observamos que o parâmetro termométrico sob excitação dupla diminui exponencialmente com a temperatura, tendo um ajuste para a curva de 99,6%. Nesta nova condição, a sensibilidade térmica relativa máxima foi estimada como sendo 2,55 $\text{\% K}^{-1}$, demonstrando que a camada de GAO, apresentada anteriormente, exibe resultados mais satisfatórios para termometria, embora os valores observados nesse caso para a inserção de camadas de LAO sejam consideravelmente altos. Além disso, o método de excitação dupla se mostra aplicável nessa situação, sendo eficiente no aumento da sensibilidade térmica. Embora, como já mencionado, a presença do laser com comprimento de onda de 980 nm leve a um aumento da temperatura de sistemas biológicos, a utilização desse laser em combinação ao de 808 nm manifesta uma sinergia que potencializa sua aplicação.

Realizamos, adicionalmente, medidas de termometria para esta amostra recoberta com as três camadas de LAO no Departamento de Química do Campus da USP, em Ribeirão Preto. Essas medidas foram conduzidas em um sistema diferente do utilizado no IQ-Unesp Araraquara, com o intuito de investigar a reprodutibilidade dos resultados previamente apresentados. A seguir, apresentamos os espectros de emissão em função da temperatura, acompanhados dos parâmetros termométricos e da sensibilidade térmica relativa, como ilustrado na Figura 116.

Figura 116. Termometria para a amostra $\text{LAO:Er}^{3+}_{0,01}, \text{Yb}^{3+}_{0,01}$ @ 3c LAO sob excitação a 980 nm - Medidas feitas no Departamento de Química, FFCLRP-USP.

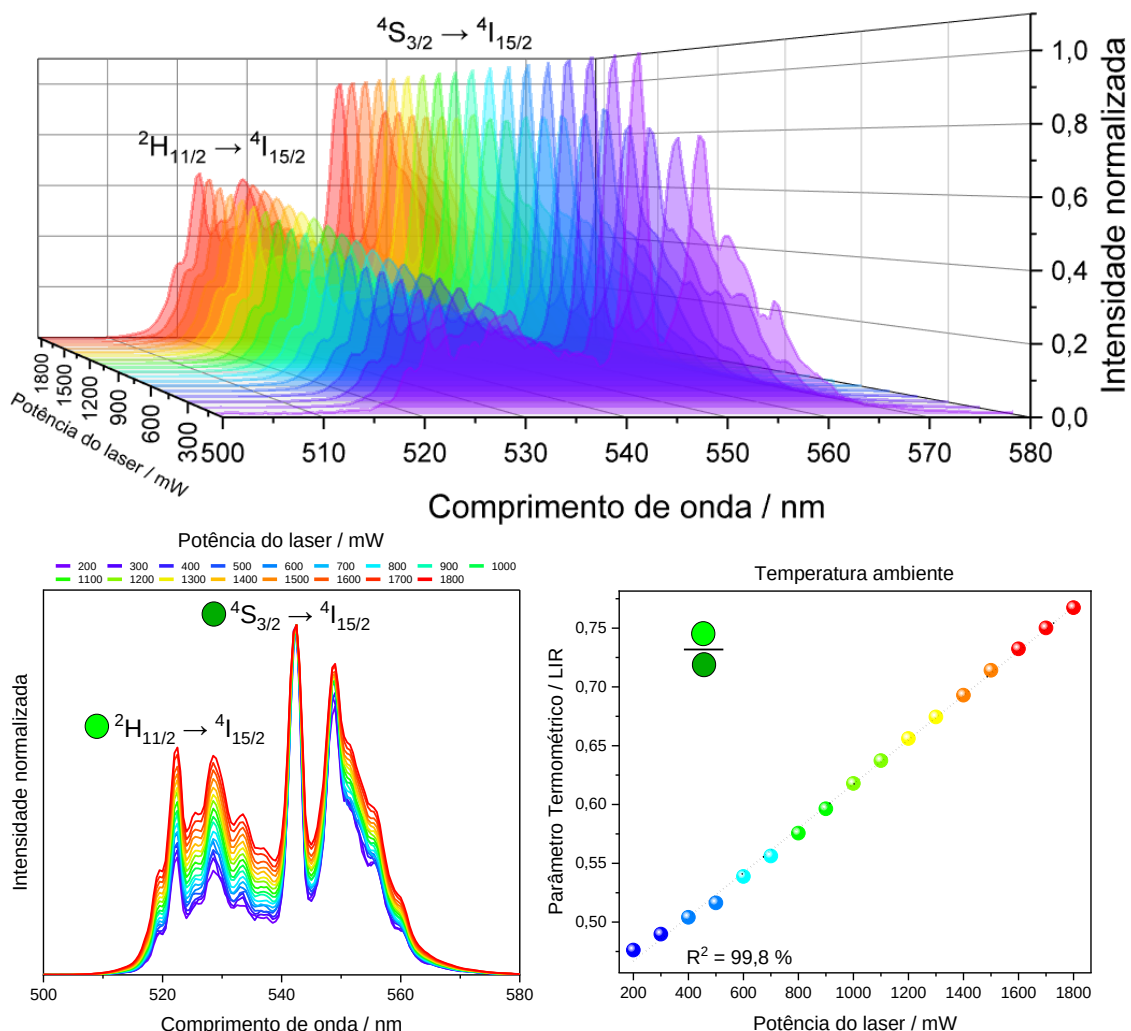


Fonte: Autoria própria

Na Figura 116 temos o mesmo comportamento observado nas medidas realizadas no Instituto de Química, embora os valores de parâmetros termométricos apresentem menores oscilações. Este comportamento era esperado devido ao maior controle da temperatura durante as medidas no sistema em questão. Entretanto, o valor de sensibilidade térmica relativa máxima para 305 K encontrado sendo de $1,10 \text{ } \% \text{ K}^{-1}$ é menor do que o valor estimado a partir das medidas em Araraquara, ou seja, $1,79 \text{ } \% \text{ K}^{-1}$. Provavelmente a única variável que poderia influenciar diretamente o valor de S_R é a potência do laser utilizada, já que outros parâmetros foram mantidos. Em virtude desse fato resolvemos investigar o comportamento das bandas de emissão no verde em razão

da potência do laser, o mesmo estudo utilizado para determinação do número de fótons; para isso, os espectros foram normalizados, Figura 117.

Figura 117. Espectros de emissão da amostra $\text{LAO:Er}^{3+}_{0,01}, \text{Yb}^{3+}_{0,01}$ @ 3c LAO com a intensidade normalizada em 3D a), 2D b) e razão entre as áreas integradas das transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em função da potência do laser b)



Fonte: Autoria própria

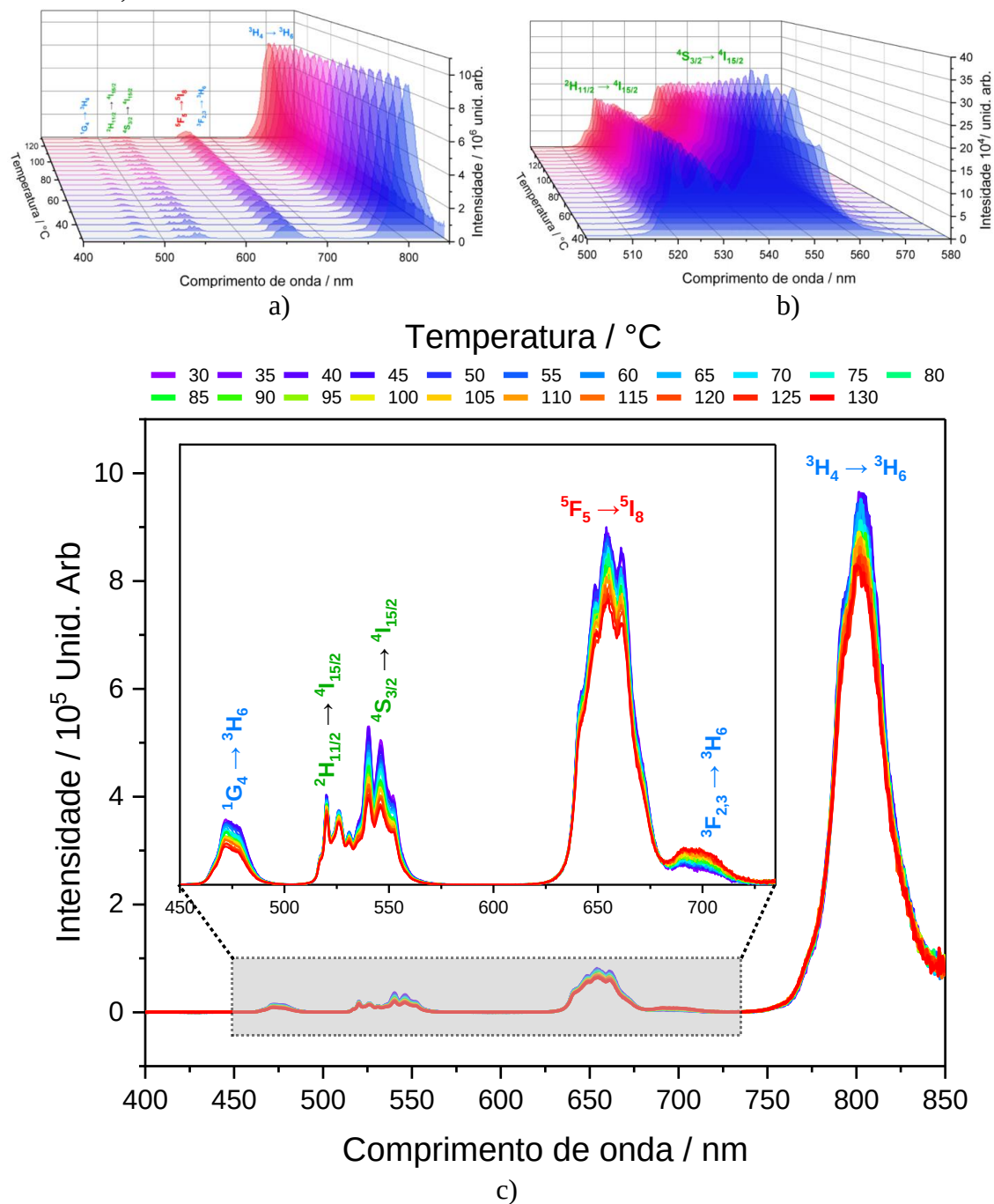
A partir dos espectros de emissão normalizados com a variação da potência, Figura 117, verificamos uma dependência entre as intensidades de emissão das duas transições em razão da potência do laser, o que deve ser levado em consideração para os estudos de termometria. Uma vez que além da temperatura, a potência do laser apresenta dependência com os parâmetros investigados, podemos associar as diferenças nos valores de S_R para os dois sistemas onde realizou-se as medidas como sendo influenciados pela potência do laser. Embora nessa tese estejamos introduzindo esse estudo inicial, deve ficar destacado que para uma otimização do termômetro, sua dependência tanto com a temperatura quanto com a potência do laser, devem ser levadas em consideração. Sendo

assim, nessa tese tentamos otimizar todos os parâmetros possíveis e que estavam ao nosso alcance para evitar ao máximo interferências nas comparações, de modo a avaliar apenas o efeito das modificações e não dos demais parâmetros. Na sequência foram analisados os sistemas *core* contendo todos os ativadores (Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}), com o objetivo de avaliar, igualmente, sua aplicação em termometria.

4.3.5. *LAO:Er, Ho, Tm, Yb*

Este sistema contendo simultaneamente três ativadores do tipo *upconversion*, assistidos pelo mesmo sensibilizador, foi obtido e caracterizado por termometria de fotoluminescência, Figura 118, onde a matriz LAO foi dopada com Er^{3+} (emissor predominantemente verde), Tm^{3+} (emissor predominantemente azul), Ho^{3+} (emissor predominantemente vermelho) e Yb^{3+} (sensibilizador para o comprimento de onda de 980 nm), todos os ativadores contendo a mesma concentração (0,3 at%) e 15 at% de Yb^{3+} . A presença de todos os ativadores propicia a utilização de todas as transições dos diferentes íons, aumentando a potencialidade de aplicação desse material. Os parâmetros termométricos e a sensibilidade para as relações entre as bandas estão presentes nas Figuras 119 e 120.

Figura 118. Espectros de emissão com excitação laser a 980 nm da amostra LAO:Er,Ho,Tm,Yb com variação da temperatura no intervalo de 400 a 850 nm 3D a) 500 a 580 nm 3D b) e de 400 a 850 nm 2D c). As cores das transições indicam cada um dos ativadores responsáveis pela emissão Er^{3+} : verde, Ho^{3+} : vermelho e Tm^{3+} : azul



Fonte: Autoria própria

Figura 119. Parâmetros termométricos LIR da amostra LAO:Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺ para as razões $^1G_4 \rightarrow ^3H_6 / ^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ a), $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2} / ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ c) $^5F_5 \rightarrow ^5I_8 / ^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ e) e sensibilidade relativa para $^1G_4 \rightarrow ^3H_6 / ^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ b) $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2} / ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ d) $^5F_5 \rightarrow ^5I_8 / ^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ f), as cores indicam cada um dos ativadores responsáveis pela transição Er³⁺: verde, Ho³⁺: vermelho e Tm³⁺: azul.

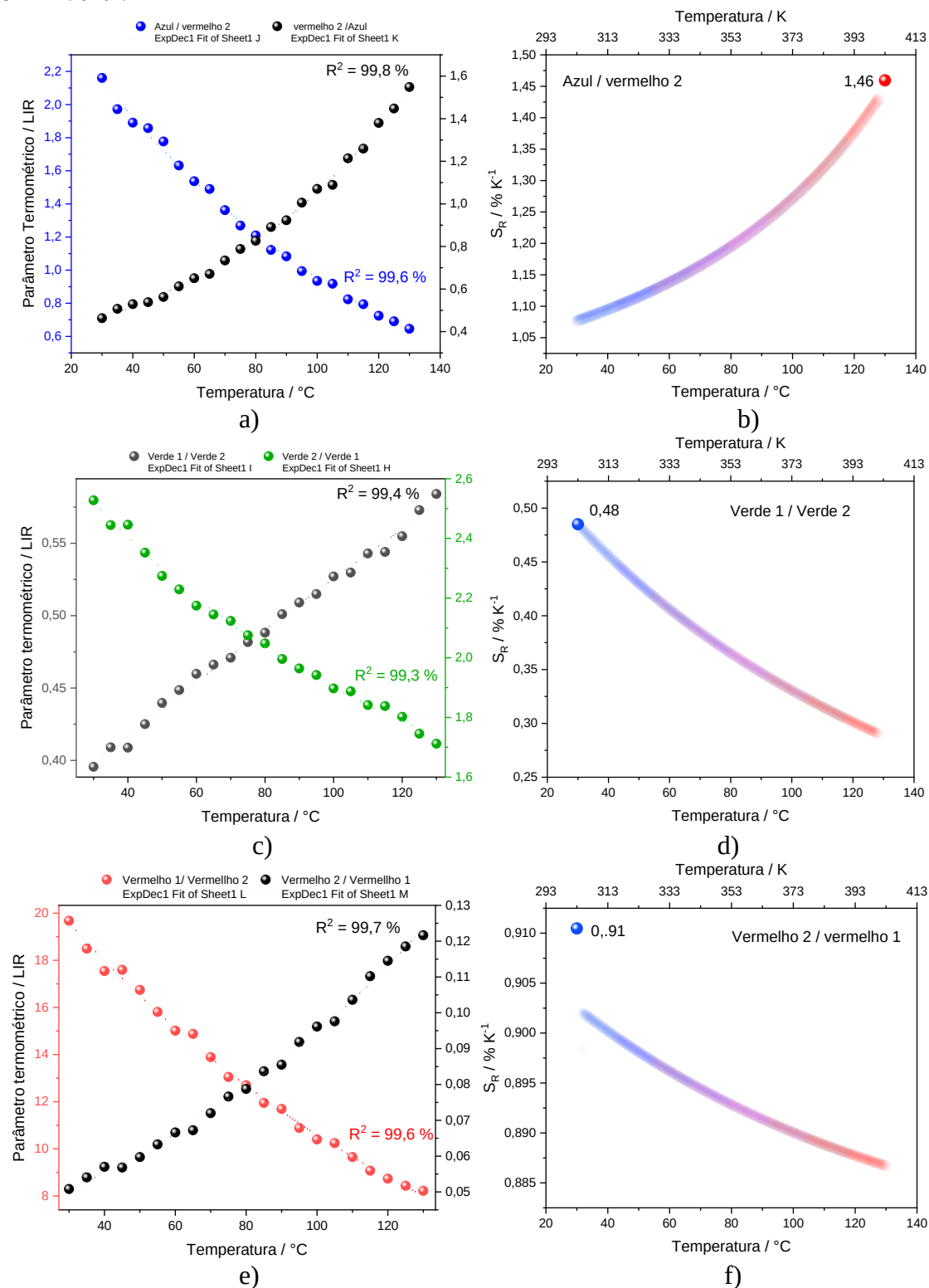
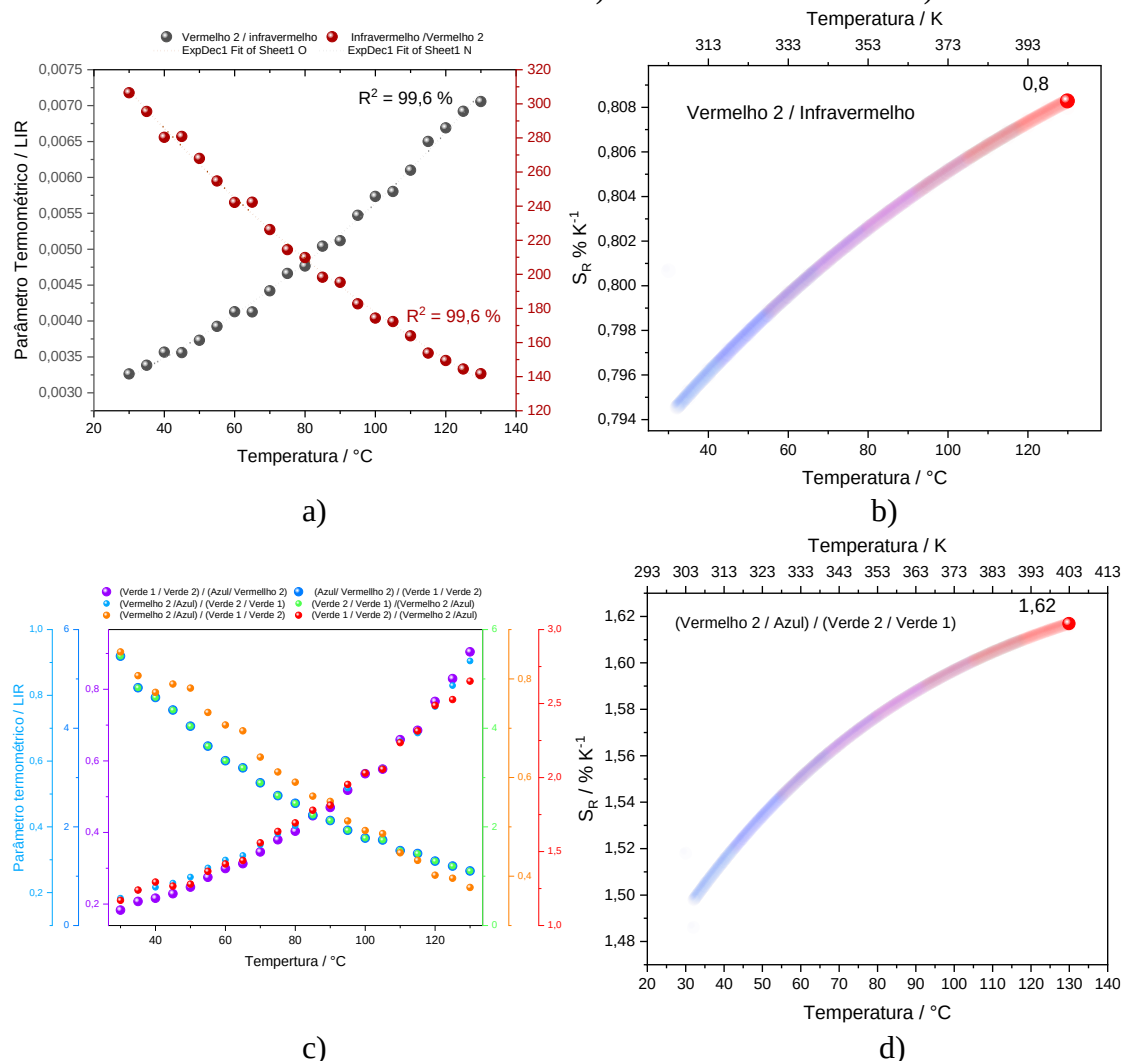


Figura 120. Parâmetros termométricos LIR da amostra LAO:Er³⁺,Ho³⁺,Tm³⁺,Yb³⁺ para as razão $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6 / ^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ a) e sensibilidade relativa e $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6 / ^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ b), as cores indicam cada um dos ativadores responsáveis pela transição Er: verde, Ho: vermelho e Tm: azul. Os parâmetros termométricos LIR_m foram calculados c) e a sensibilidade relativa d).



Fonte: Autoria própria

Analisando os dados da Figura 118, observamos tendência de aumento de intensidade relativa das emissões com a temperatura para as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er³⁺) e $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ (Tm³⁺). Para as demais transições observamos uma diminuição da intensidade relativa com o aumento da temperatura, cujo comportamento é igualmente verificado para as transições dos íons isolados.

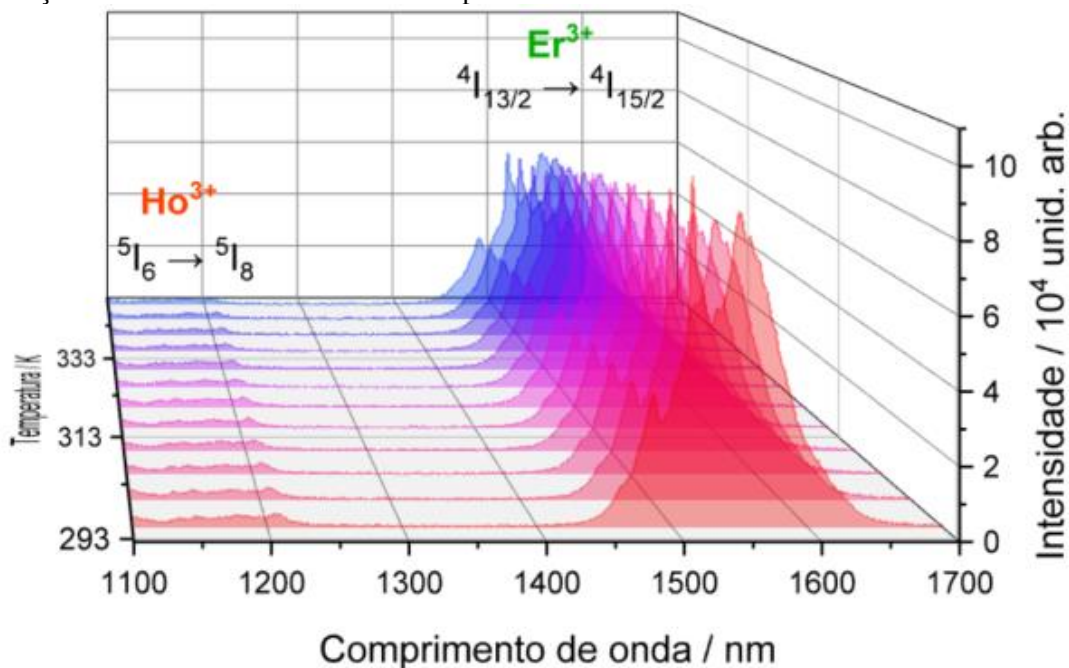
Além disso, nas Figura 119 a), c) e e) e 120 a), fizemos variações entre as razões de transições, tendo sido obtidas as sensibilidade relativas nas Figuras 119 b), d) e f) e 120 b), cujos valores de $S_{R(max)}$ variaram entre 0,48 e 1,46 % K⁻¹ para as diferentes razões. Devido ao grande número de bandas fizemos a combinação entre as razões das diferentes transições, Figura 120 c), além disso renomeamos cada banda conforme a região espectral

que aparecem, as definindo como azul, verde, vermelho e infravermelho; o número indica a ordem crescente da banda mais energética para a menos energética. Assim, calculamos os valores de sensibilidade relativa para os novos parâmetros termométricos obtendo $S_{R(max)}$ de 1,62 % K^{-1} a 403 K. O que indica que para sistemas mais complexos podemos associar as diferentes bandas para obter S_R cada vez maiores com o mesmo espectro.

Para o caso em questão, do sistema contendo três ativadores, não foi investigada a emissão via excitação *upconversion* a 808 nm, pelo fato de favorecer as transições do íon Er^{3+} , vide seção 3.1.5., sendo as transições referentes ao Tm^{3+} menos intensas, e ao Ho^{3+} ausentes. Na sequência avaliamos a emissão no infravermelho para esse sistema sob excitação a 980 nm.

Visando a potencialidade em aplicação dos sistemas contendo muitos ativadores, optamos em utilizar a emissão infravermelha desses compostos. Foram realizadas medidas com a excitação laser de 980 nm, sob potência de 500 mW, e então coletados espectros de emissão na região do infravermelho, de 1100 a 1700 nm. Tendo como foco principal a transição proveniente do íon emissor érbio em 1515 nm, atribuída ao estado excitado $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, Figura 121. Constatamos a presença de níveis Stark referentes a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, e investigamos seu comportamento com variações da temperatura.

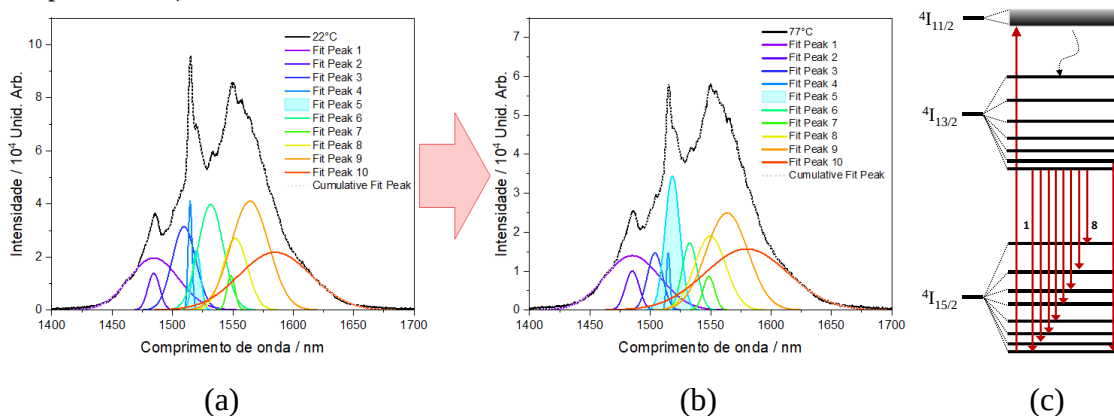
Figura 121. Espectros de emissão no infravermelho da amostra $LAO:Er^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}$ com excitação laser em 980 nm variando a temperatura no intervalo de 1100 a 1700 nm.



Fonte: Autoria própria

A partir da Figura 121, observamos duas bandas de emissão na região o infravermelho a mais intensa referente a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ característica do íon emissor Er^{3+} , além da transição com intensidade menor na região entre 1100 e 1200 nm referente a transição $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ característica do íon emissor Ho^{3+} . Foram determinadas as razões entre duas bandas, e a partir das áreas integradas não observamos dependência térmica entre essas transições. Entretanto, foi analisado o comportamento dos níveis Stark referentes à transição do íon Er^{3+} com a temperatura, e na Figura 122 fizemos deconvoluções dessa transição nas diferentes temperaturas, 295 a 350 K.

Figura 122. Espectros de emissão deconvoluídos da amostra $\text{LAO:Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ a diferentes temperaturas 295 a) e 350 K b) e diagrama dos níveis de energia do íon Er^{3+} e as oito transições esperadas entre os componentes Stark do nível $^4I_{15/2}$ na transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em baixas temperaturas c).



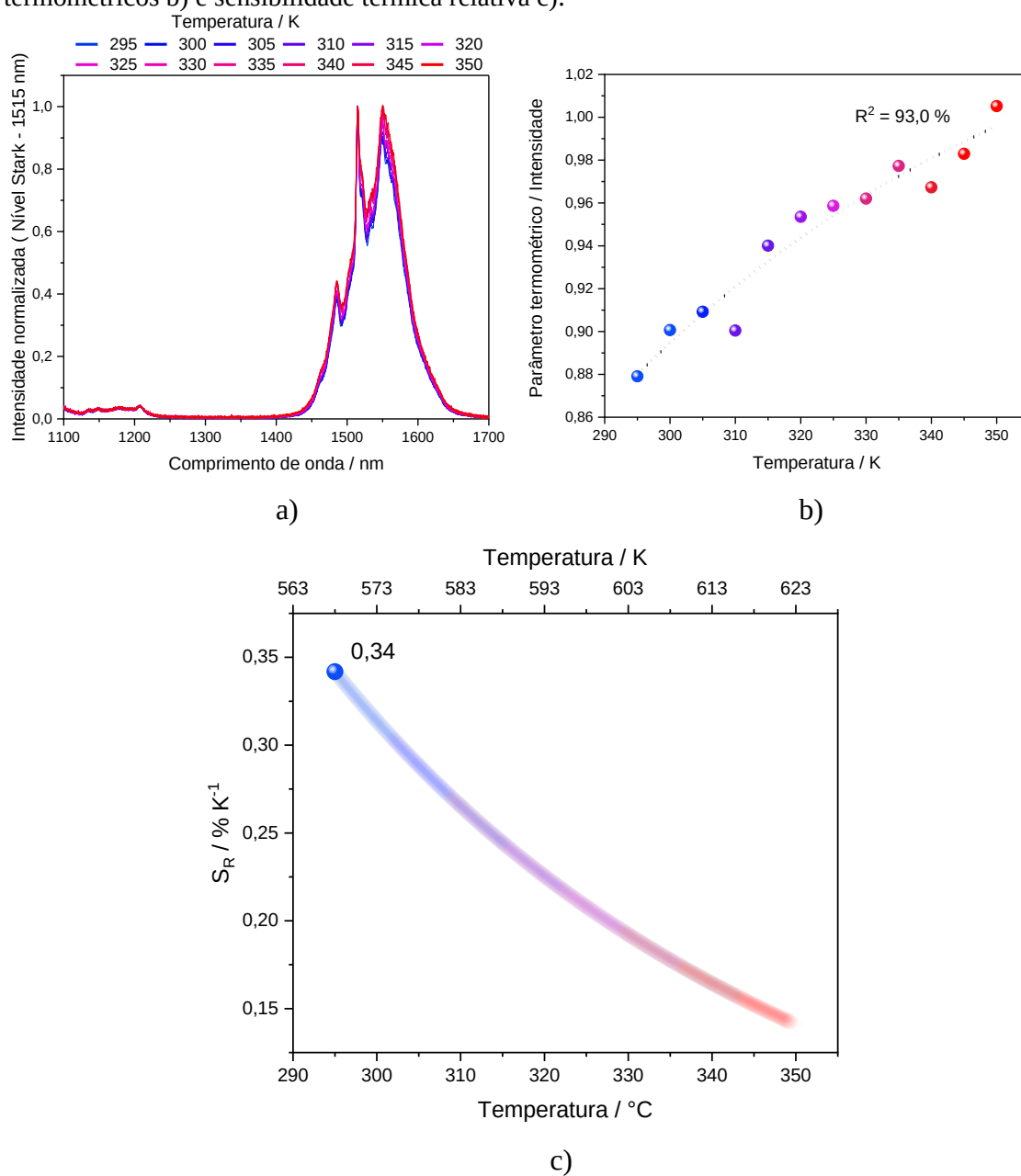
Fonte: Autoria própria

Através da Figura 122 a) e b) verificamos que dois dos níveis Stark dessa transição apresentam dependência distinta com a temperatura dos demais, o que pode ser explicado pelo diagrama representativo da Figura 122 c) onde observamos 8 transições do nível Stark de menor energia dessa transição (CRUZ et al., 2010). Entretanto, um efeito causado pelo aumento da temperatura popula um nível Stark mais energético, com posterior emissão a partir desse nível; sendo assim, observamos mais do que 8 bandas, e neste caso medidas a baixas temperaturas seriam fundamentais para determinação do mecanismo, indicando quais das transições surgem em resposta ao aumento da temperatura. O mecanismo apresentado é genérico e são necessárias medidas complementares para melhor descrevê-lo.

Os cálculos baseados nas áreas integradas das bandas deconvoluídas não apresentaram linearidade com a temperatura. Optamos em utilizar a razão entre as intensidades das emissões e não entre as áreas integradas, uma vez que essas áreas podem

apresentar erros devido ao grande número de bandas e sobreposições, além do fato de que o aumento da temperatura proporciona um alargamento da banda e redução da intensidade de emissão. Este efeito de alargamento das bandas torna mais difícil a separação entre as diferentes linhas, por isso investigamos o efeito da temperatura baseado no nível Stark normalizando as bandas pela banda em 1515 nm, e analisamos a banda em 1550 nm. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 123.

Figura 123. Espectros de emissão no infravermelho da amostra LAO:Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} com excitação laser em 980 nm variando a temperatura no intervalo de 1100 a 1700 nm a) parâmetro termométricos b) e sensibilidade térmica c).



Fonte: Autoria própria

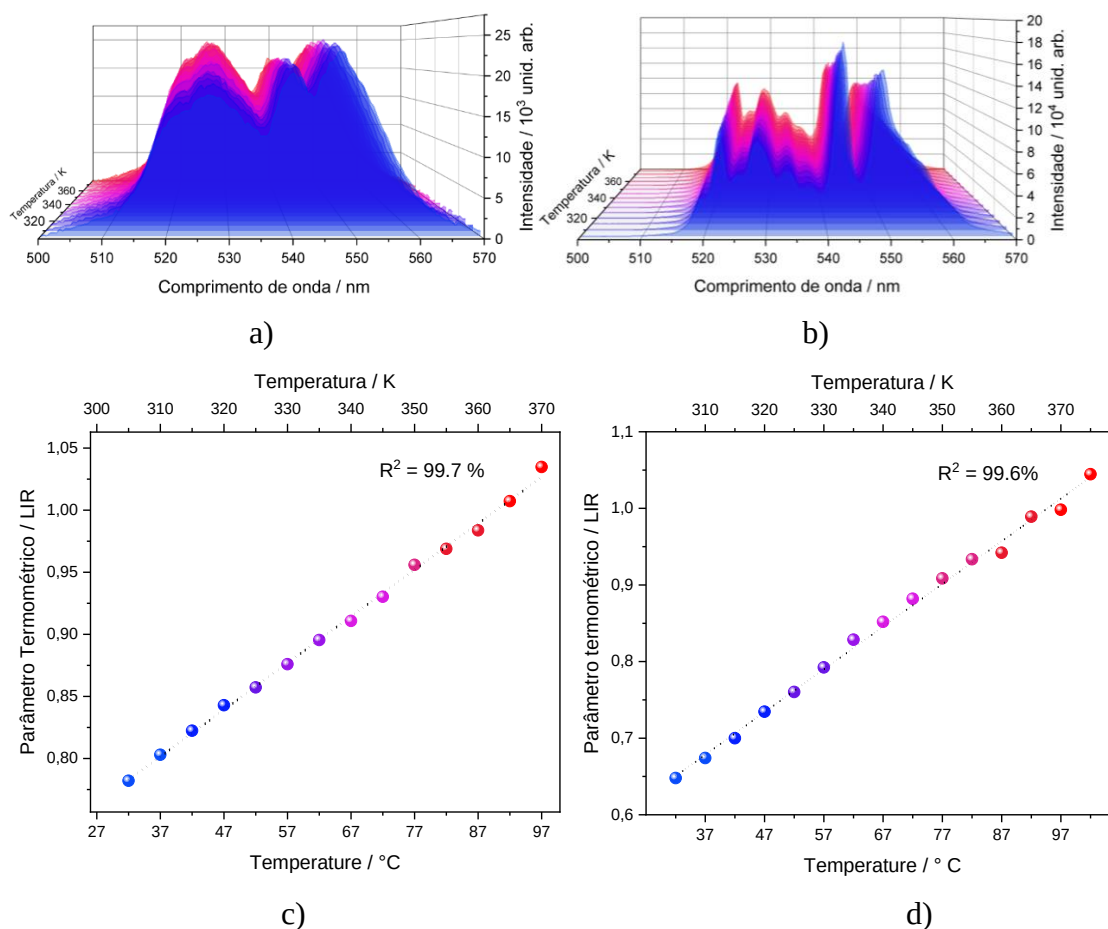
Podemos observar, Figura 123, aumento da intensidade da banda em 1550 nm com o aumento da temperatura e a partir desses resultados determinar o parâmetro termométrico como sendo a intensidade na banda em 1550 nm, Figura 123 b), tendo sido realizado um ajuste logarítmico que gerou valor de $R^2=93\%$. A sensibilidade térmica relativa máxima foi determinada para a temperatura de 295 K igual a $0,34\% K^{-1}$. O valor de sensibilidade é baixo, comparado aos estudos apresentados nessa tese, devido a análise envolver níveis Stark, os quais são muito próximos. No entanto, a aplicação potencial de sistemas que emitem radiação infravermelha em contextos biológicos é de grande importância.

No espectro eletromagnético, existem áreas de baixa absorção pelo meio biológico, conhecidas como janelas biológicas, consideradas cruciais. Nestas regiões, a transparência é preservada, pois a ausência de moléculas absorventes permite que determinados comprimentos de onda atravessem sem redução significativa do sinal. Portanto, sistemas contendo íons Er^{3+} como emissores, em conjunto com Yb^{3+} , apresentam perspectivas promissoras em aplicações biológicas. Na sequência são apresentados os estudos termométricos envolvendo sistemas *core/shell* contendo também sensibilizadores no *shell*.

4.3.6. *LAO:Er_{0,01},Yb_{0,01}@LAO:Nd_{0,3}Yb_{0,03}*

A amostra *LAO:Er_{0,01},Yb_{0,01}@LAO:Nd_{0,30}Yb_{0,03}* foi investigada de forma análoga às discutidas anteriormente. A Figura 124 ilustra a influência das transições termicamente acopladas desta amostra com a temperatura sob ambas as excitações (808 nm e 980 nm). Nesta amostra, destaca-se a inclusão de Nd^{3+} , que atua como sensibilizador para comprimento de onda a 808 nm, além de apresentar sinergia com o Yb^{3+} , conforme relatado anteriormente.

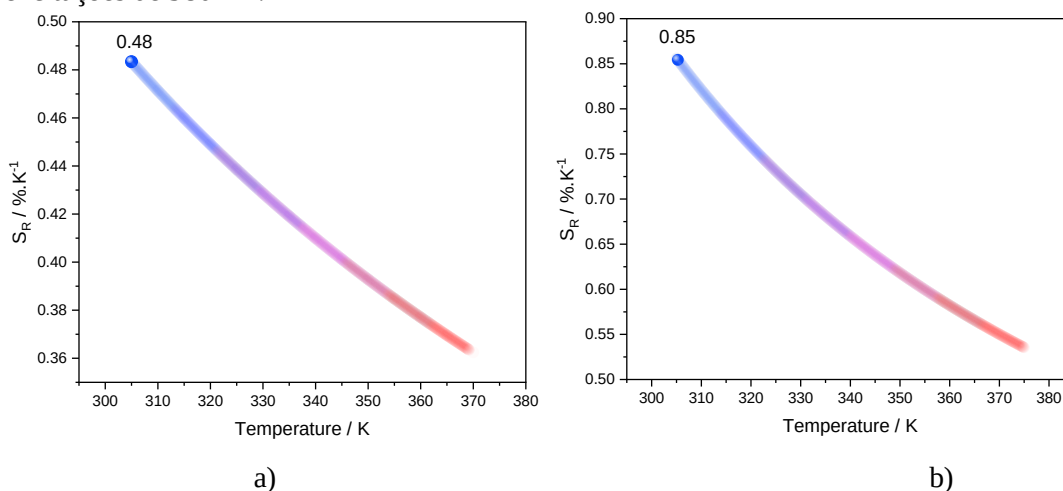
Figura 124. Espectros de emissão com excitação laser a 980 nm variando a temperatura para a amostra $\text{LAO:Er}^{3+}_{0,01}, \text{Yb}^{3+}_{0,01} @ \text{LAO:Nd}_{0,30} \text{Yb}_{0,03}$ λ_{ex} 808 nm a) e λ_{ex} 980 nm b) e parâmetros termométricos : λ_{ex} 808 nm c) e λ_{ex} 980 nm d).



Fonte: Autoria própria

Em ambos os casos, ou seja, sob as diferentes excitações, observamos aumento da intensidade relativa da transição $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e diminuição da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ com o aumento da temperatura. Além disso, esse comportamento é dependente do comprimento de onda de excitação e está associado a mecanismos distintos. A linearidade do parâmetro LIR permanece consistentemente, acima de 99,6%, Figura 124 c) e d). Através desses parâmetros determinamos a sensibilidade térmica relativa, Figura 125.

Figura 125. Sensibilidade térmica relativa em função da temperatura sob a) λ_{ex} : 808 nm e b) λ_{ex} : excitações de 980 nm.



Fonte: Autoria própria

Os valores de sensibilidade relativa máxima para excitações a 808 nm e 980 nm são $0,48\% K^{-1}$ e $0,85\% K^{-1}$, respectivamente, Figura 125. A diferença significativa entre esses valores é consequência da divergência entre os mecanismos envolvidos. Notavelmente, os valores de sensibilidade obtidos para excitação de 980 nm estão próximos aos valores estimados para este íon com base na Equação 13, enquanto aqueles para excitação de 808 nm são comparativamente mais baixos.

A Tabela 18 resume os dados da literatura para diversos sistemas aplicados em termometria com base no método ratiométrico, em comparação com as amostras produzidas neste trabalho. Embora as amostras produzidas contenham 30% de Nd^{3+} , havendo uma redução da sensibilidade relativa, vale ressaltar que o Nd^{3+} sensibiliza a excitação em 808 nm.

Tabela 18. Propriedades termométricas de termômetros luminescentes

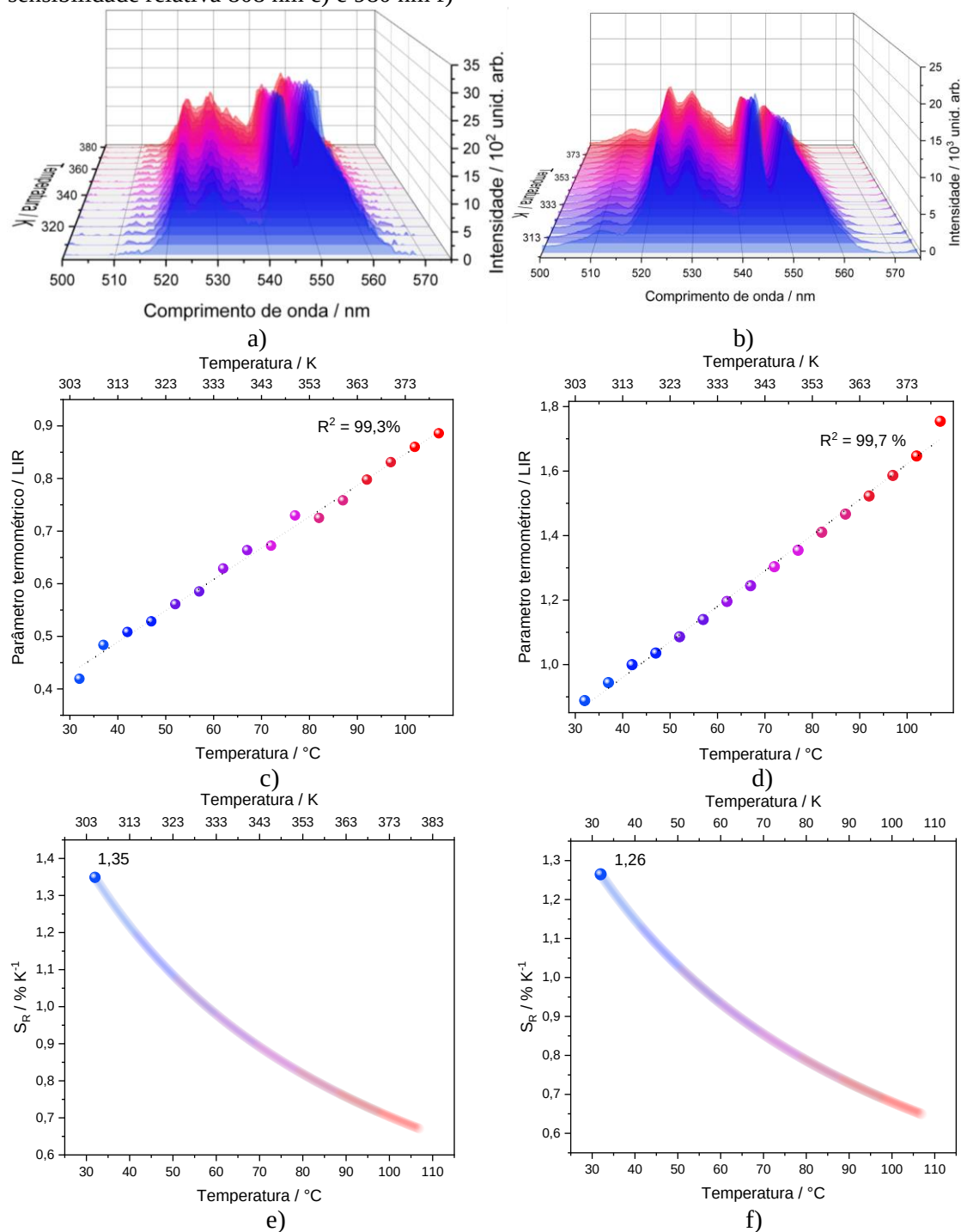
Nanothermometer	λ_{exc} (nm)	S_{max} (%K ⁻¹)	Ref.
LAO:Er _{0.01} , Yb _{0.01} @LAO:Nd _{0.3} Yb _{0.03}	808	0.48	Esse estudo
LAO:Er _{0.01} , Yb _{0.01} @LAO:Nd _{0.3} Yb _{0.03}	980	0.86	
GdVO ₄ :Er, Yb @ SiO ₂	980	0.94	(SAVCHUK et al., 2016)
NaYF ₄ :Yb, Ho, Er	980	0.70	(KAMIMURA et al., 2017)
NaY(WO ₄) ₂ :Er, Yb	980	1.2	(LIN et al., 2019)

Fonte: Autoria própria

4.3.7. LAO:Er, Yb @ 3% SiO₂ @ LAO:Nd

O sistema contendo uma camada de sílica intermediária entre o Nd³⁺ como sensibilizador também foi investigado por termometria de fotoluminescência. Para tal, selecionamos a amostra LAO:Er,Yb@3%SiO₂@5%LAO:Nd_{0,10}, com uma camada intermediária de SiO₂ a 3%, Figura 126.

Figura 126. Espectros de emissão para a amostra $\text{LAO:Er,Yb@3\%SiO}_2\text{@LAO:Nd}_{0,10}$ mantendo a excitação laser em 808 nm a) e 980 nm b), parâmetro termométrico 808 nm c) e 980 nm d) e sensibilidade relativa 808 nm e) e 980 nm f)



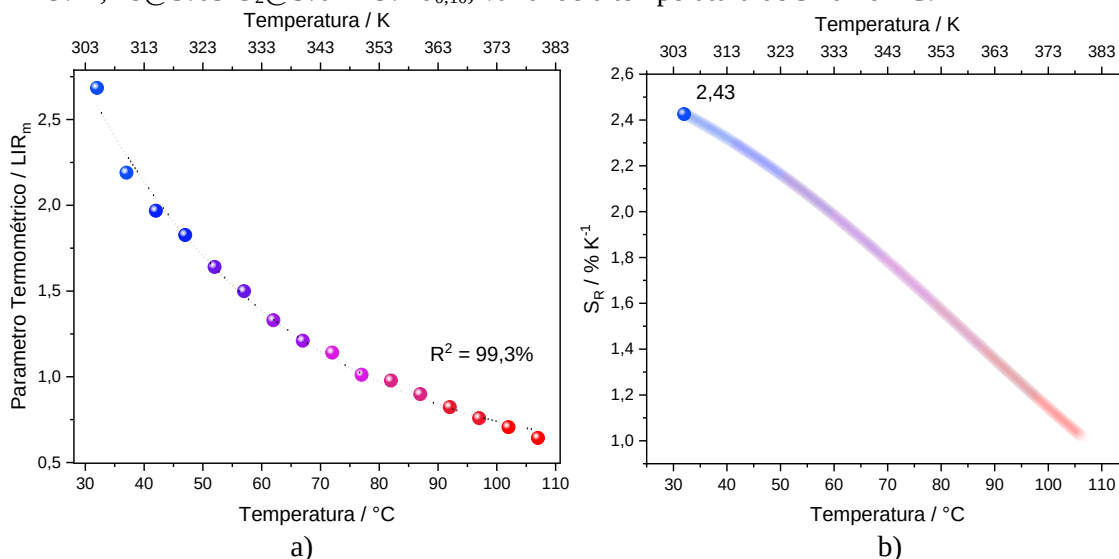
Fonte: Autoria própria

Conforme apresentado anteriormente, a transição mais energética tende a intensificar com o aumento da temperatura, e essa característica é mantida aqui, conforme observado nos resultados da Figura 126. Foi determinado os parâmetros termométricos para ambas as excitações a partir das áreas integradas, e posteriormente determinado o

valor de sensibilidade relativa para a excitações a 808 nm, sendo obtido S_{Rmax} de 1,35% K^{-1} e 980 nm de 1,26% K^{-1} .

A sensibilidade relativa obtida para as duas excitações apresenta valores próximos, de aproximadamente 1,3 % K^{-1} , valores estes superiores ao estudo apresentado anteriormente onde não havia a camada intermediária de sílica. Objetivando o aumento dos valores de sensibilidade relativa máxima, realizamos os cálculos baseados na excitação dupla, Figura 127.

Figura 127. Parâmetros termométricos LIR para a amostra LAO:Er,Yb@3%SiO₂@5%LAO:Nd_{0,10}, variando a temperatura de 32 a 107°C.



Fonte: Autoria própria

O valor de sensibilidade relativa obtido utilizando esse método é maior do que alguns dos exemplos apresentados na Tabela 18, sendo maior do que os resultados obtidos para os estudos a partir das excitações únicas. Esse resultado indica que tanto a estratégia utilizada quanto o material de estudo apresentam grande potencial para serem utilizados em termometria luminescente.

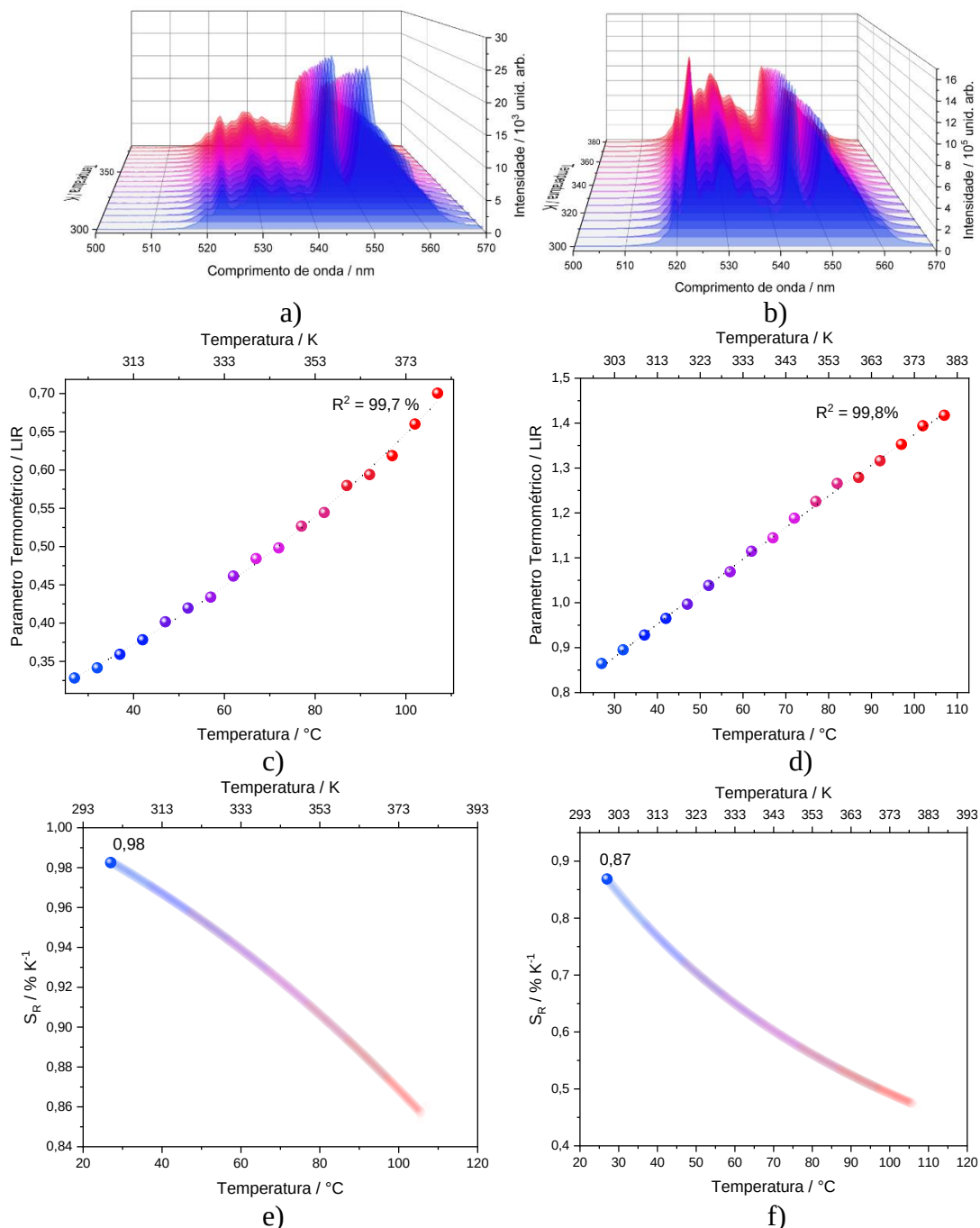
Sendo assim, para explorar mais ainda este tipo de sistema, além da presença de SiO₂ intermediária, a amostra contendo 3 camadas de LAO:Nd³⁺_{0,10} teve suas propriedades investigadas em função da temperatura, cuja discussão está no próximo tópico.

4.3.8. LAO:Er, Yb @ 3%SiO₂ @ 3C LAO:Nd_{0,10}

Um sistema similar ao apresentado anteriormente, mas agora com a presença de 3 camadas de LAO:Nd³⁺, foi analisado por termometria luminescente, tendo seus espectros

de emissão obtidos sob excitação laser com comprimento de onda de 808 nm e 980 nm sob variações da temperatura, Figura 128.

Figura 128. Espectros de emissão para a amostra $\text{LAO:Er,Yb@3\%SiO}_2@3\text{C LAO:Nd}_{0,10}$ mantendo a excitação laser em 808 nm a) e 980 nm b), parâmetro termométrico para a excitação a 808 nm c) e 980 nm d) e sensibilidade relativa para a excitação a 808 nm e) e 980 nm f).

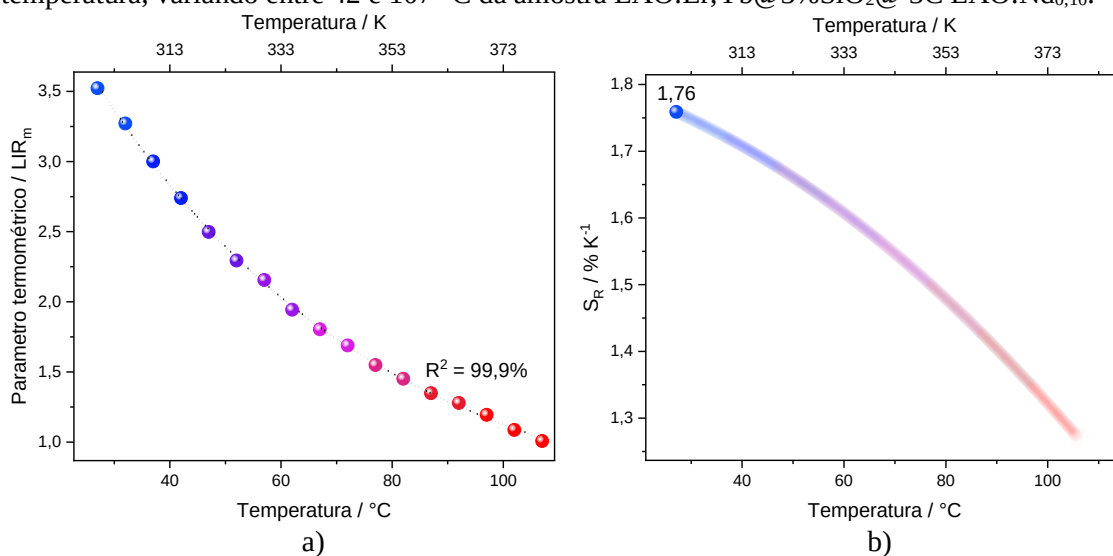


Fonte: Autoria própria

Na Figura 128 observamos o mesmo comportamento, ou seja, redução da intensidade relativa da transição menos energética com o aumento da temperatura. Para

a excitação a 808 nm é realizado um ajuste exponencial com $R^2=99,7\%$, e ajuste linear para a excitação a 980 nm com $R^2=99,8\%$. A sensibilidade relativa máxima observada para as duas excitações são 0,98 para 808 nm e 0,87 % K^{-1} para 980 nm, sendo ambos os valores muito próximos. Estes valores ao serem comparados à amostra contendo apenas um recobrimento, observamos uma diminuição no parâmetro analisado, sendo, portanto, suficiente a presença apenas de uma camada para melhora das propriedades termométricas. Além disso, aplicamos o método de excitação dupla, Figura 129.

Figura 129. Parâmetros termométrico a) e sensibilidade térmica relativa b) em função da temperatura, variando entre 42 e 107 °C da amostra LAO:Er,Yb@3%SiO₂@ 3C LAO:Nd_{0,10}.



Fonte: Autoria própria

Na Figura 129 são apresentados os novos valores de parâmetros termométricos com ajuste exponencial e $R^2 = 99,9\%$, que foram utilizados para determinar a sensibilidade térmica relativa de 1,76% K^{-1} , maior do que os valores obtidos para as excitações isoladas. Na Tabela 19 são apresentados os valores das sensibilidades relativas obtidas nos 3 sistemas contendo Nd³⁺ para facilitar uma comparação entre eles.

Tabela 19. Sensibilidade relativas máximas em função composição do *shell*.

Amostra	808 nm - $S_{R(max)}$ % K^{-1} – Temperatura / K	980 nm - $S_{R(max)}$ % K^{-1} – Temperatura / K	808 nm/980 nm $S_{R(max)}$ % K^{-1} – Temperatura / K
LAO:Er, Yb @ LAO: Nd _{0,3} Yb _{0,03}	0,48 - 305	0,85 - 305	1,37 - 305
LAO:Er, Yb @ SiO ₃ @ LAO:Nd _{0,10}	1,35 - 305	1,26 - 305	2,43 – 305
LAO:Er, Yb @ SiO ₃ @ 3C LAO:Nd _{0,10}	0,98 - 300	0,87 - 300	1,76 - 300

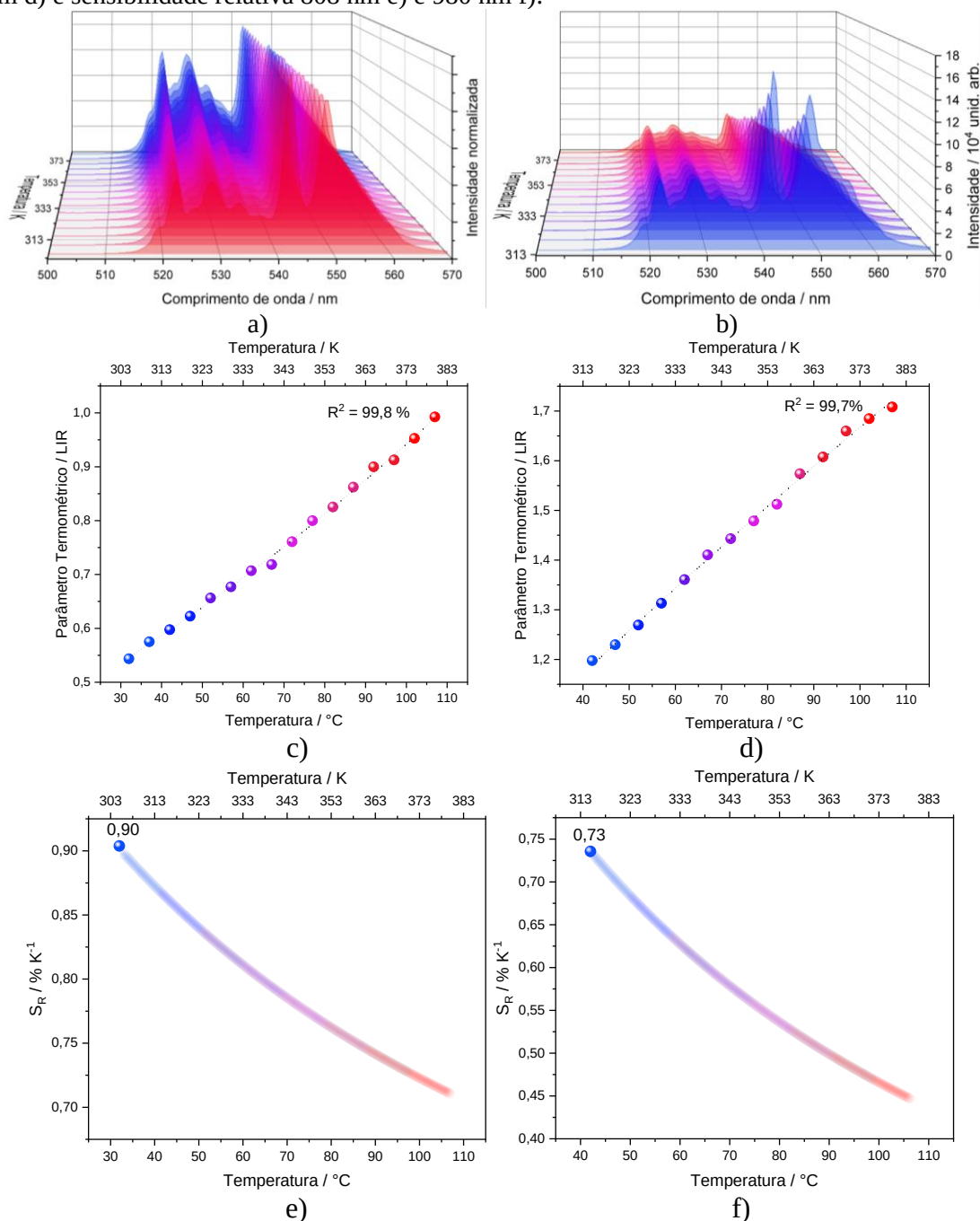
Fonte: Autoria própria

A partir dos dados apresentados na Tabela 19, podemos extrair algumas conclusões importantes sobre os sistemas contendo Nd³⁺: **(1)** observamos que a presença de uma camada de SiO₂ é fundamental para aumentar os valores de S_R ; **(2)** por outro lado, os recobrimentos sucessivos com LAO:Nd³⁺ têm um efeito deletério. Sendo assim, baseado nestas constatações, na sequência, incluímos uma camada contendo Eu³⁺ em sua composição, com o intuito de explorar os sistemas, na presença de uma sonda espectroscópica.

4.3.9. LAO:Er_{0,01},Yb_{0,01} @ 3% SiO₂ @ 15% La₂O₃:Eu³⁺_{0,01}

Foram realizadas as medidas para a amostra contendo como *core* LAO:Er_{0,01},Yb_{0,01} recoberto com uma camada de SiO₂ a 3% e posteriormente o uma camada de La₂O₃:Eu³⁺ foi depositada, as medidas de termometria luminescente foram realizadas, Figura 130. Os parâmetros termométricos foram obtidos para a razão entre as transições do íon emissor Er³⁺; com isso foram determinadas as sensibilidades térmicas relativas para esse material, Figura 130 d) e e) sob excitações a 808 e 980 nm, respectivamente.

Figura 130. Espectros de emissão da amostra $\text{LAO:Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,01}@3\%\text{SiO}_2@\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ mantendo a excitação laser em 808 nm a) e 980 nm b), parâmetro termométrico 808 nm c) e 980 nm d) e sensibilidade relativa 808 nm e) e 980 nm f).

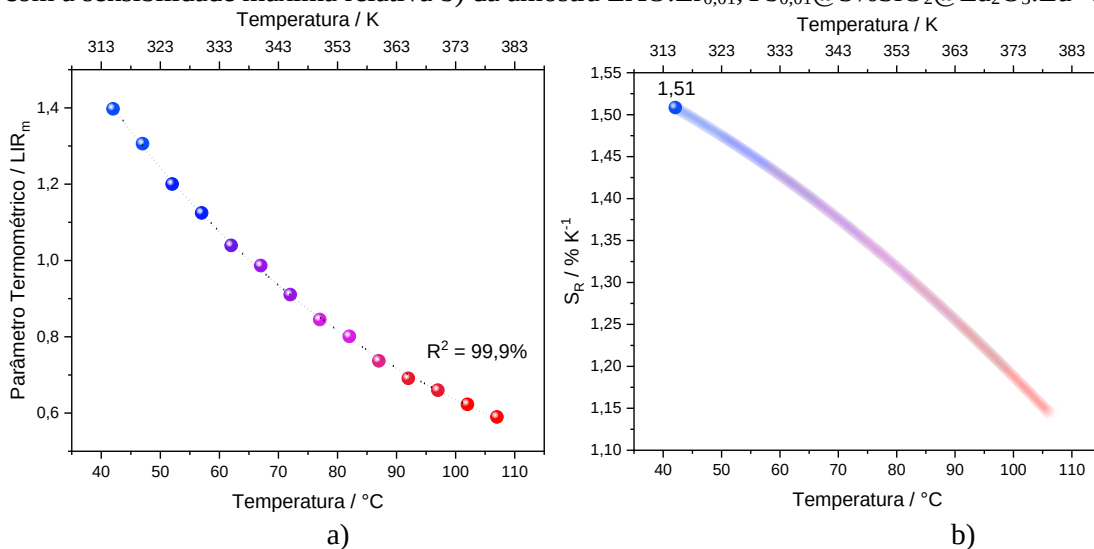


Fonte: Autoria própria

Na Figura 130, temos que a intensidade relativa da transição $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ tende a intensificar com o aumento da temperatura enquanto a transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ diminui, o que é observado para os compostos contendo Er^{3+} . Os parâmetros termométricos foram calculados, realizando-se um ajuste exponencial as curvas com valores de R^2 de 99,8% (808 nm) e 99,7 % (980 nm). Já os valores de $S_{R(\text{max})}$ obtidos foram de 0,90 $\% \text{ K}^{-1}$ (808 nm) e 0,73 $\% \text{ K}^{-1}$ (980 nm), sendo estes menores do que os observados para o

recobrimento com LAO:Nd^{3+} , indicando a influência da presença de Eu^{3+} . Embora não tenhamos detectado emissão dos íons Eu^{3+} , eles devem estar atuando de maneira deletéria nas propriedades térmicas do luminóforo. Com relação à excitação dupla, foi feita a mesma investigação, sendo que os resultados são apresentados na Figura 131.

Figura 131. Termometria luminescente para excitação dupla (808 nm e 980 nm) a), juntamente com a sensibilidade máxima relativa b) da amostra $\text{LAO:Er}_{0,01}\text{,Yb}_{0,01}@3\%\text{SiO}_2@\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.



Fonte: Autoria própria

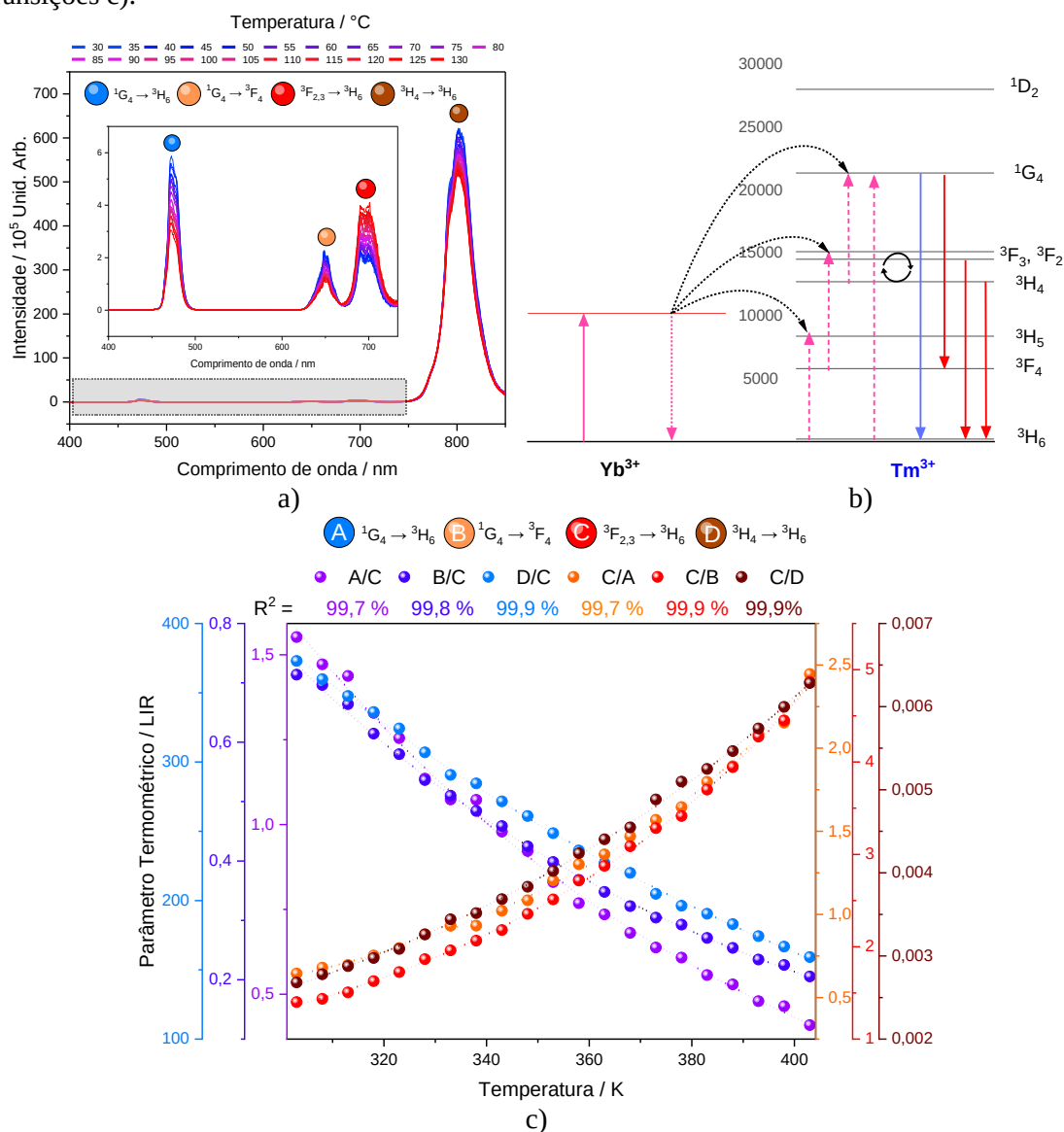
Conforme verificado para os sistemas anteriores a utilização da excitação dupla resulta em valor de sensibilidade relativa máxima (1,51 $\% \text{K}^{-1}$) maior do que o observado para as excitações isoladamente, com ajuste exponencial de $R^2=99,9\%$.

Na sequência, embora tenha ficado constatado que a inclusão de partículas de ouro na superfície do luminóforo sintetizado ($\text{LAO:Tm}^{3+}\text{,Yb}^{3+}$) leva a supressão da luminescência, suas propriedades termométricas foram igualmente investigadas. Em decorrência do tempo e do grande volume de amostras produzidas, não foram realizadas medidas de termometria para o *core* codopado com Tm^{3+} e Yb^{3+} isoladamente.

4.3.10. LAO:Tm, Yb @ Au 0,025 mL

Na literatura, muitos estudos têm explorado a termometria usando íons de $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com emissão na região do azul, especificamente as transições $^1\text{G}_{4(2)} \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^1\text{G}_{4(1)} \rightarrow ^3\text{H}_6$ ^{147, 148}. No entanto, os níveis Stark neste caso, que estão muito próximos uns dos outros, estão sujeitos à sobreposição. Desta forma, para o luminóforo sintetizado, a não observação de desdobramento na banda referente à transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ tornou inviável a determinação da temperatura através dos níveis Stark dessa transição. Diante disso, optamos por conduzir um estudo envolvendo dois níveis não termicamente acoplados, Figura 132.

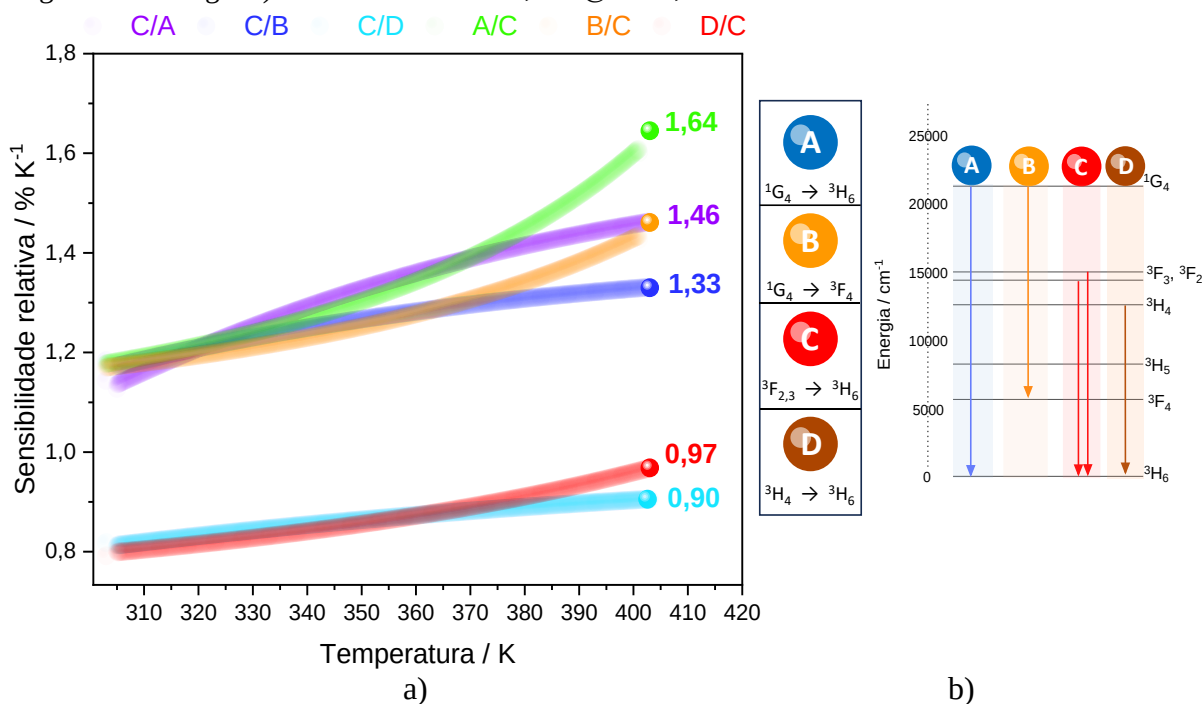
Figura 132. Espectros de emissão da amostra LAO:Tm, Yb @ Au 0,025 mL com a excitação laser em 980 nm variando a temperatura a), diagrama de energia com os mecanismos envolvidos na excitação e emissão do ativador b), parâmetros termométricos para diferentes razões entre as transições c).



Fonte: Autoria própria

Na Figura 132 observamos os efeitos da temperatura nas transições características do íon emissor Tm^{3+} . A maioria das bandas presentes no espectro de emissão apresentam tendência similar com variações na temperatura, diminuindo sua intensidade. Entretanto, diferentemente, para a transição $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$, observamos aumento da intensidade relativa de emissão com o aumento da temperatura, comportamento esse já reportado por Zhou *et al* (ZHOU *et al.*, 2014). Neste caso, os autores atribuíram a principal causa deste efeito ao aumento da população dos estados $^3\text{F}_{2,3}$ a partir do estado $^3\text{H}_4$, via acoplamento térmico. Podemos confirmar a presença do acoplamento térmico a partir da diferença de energia entre eles. Para tal, determinamos os níveis de energia através do baricentro das transições presentes em 698 nm ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$) e 801 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$); a diferença de energia de 1842 cm^{-1} entre essas transições, confirma o acoplamento térmico. Dessa forma, os parâmetros termométricos foram determinados através das áreas integradas das transições, Figura 133 a), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ / $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ / $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ / $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$.

Figura 133. Sensibilidade relativa a) e transições eletrônicas dos íons Tm^{3+} , juntamente com o diagrama de energia b) da amostra LAO:Tm, Yb @ Au 0,025 mL.



Fonte: Autoria própria

Os parâmetros termométricos LIR investigados envolvem uma transição termicamente acoplada e duas transições não termicamente acopladas. Os níveis não termicamente acoplados podem ser utilizados para determinar a temperatura, uma vez que todas as três transições serão desativadas com o aumento da temperatura. As transições do estado excitado $^1\text{G}_4$ são dependentes da população do nível $^3\text{H}_4$. Esse nível

é alcançado absorvendo 2 fótons, enquanto o nível 1G_4 é alcançado absorvendo 3 fótons. Portanto, o nível 3H_4 atua como um estado intermediário, implicando que a despopulação térmica desse nível tende a despopular o nível 1G_4 à medida que a temperatura aumenta. Por esse motivo, todas as combinações possíveis com a transição $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ foram utilizadas nos cálculos de LIR. As curvas observadas dos parâmetros termométricos foram ajustadas exponencialmente, com $R^2 \geq 99,7\%$. A partir desses valores, foram determinadas as sensibilidades térmicas relativas, como mostrado na Figura 133.

A sensibilidade relativa de termômetros luminescentes, inclusive aqueles contendo Yb^{3+} e Tm^{3+} , depende de diversos fatores, como por exemplo, a concentração dos dopantes, a energia de fônon da rede, e o tamanho de partícula do luminóforo (WANG et al., 2023). As razões entre as diferentes transições resultam em valores de sensibilidade relativa que variam entre 0,90 e 1,64 $\% K^{-1}$. Ademais, observamos que a razão entre as diferentes bandas por aquela referente à transição $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ (**A/C**, **B/C** e **D/C**), resultam em valores superiores a razão inversa.

Comparando os resultados obtidos, temos que as transições termicamente acopladas apresentam valores menores de sensibilidade relativa máxima entre 0,9 e 0,97 $\% K^{-1}$, já os níveis não termicamente acoplados com dependência do nível 3H_4 apresentam entre 1,46 e 1,64 $\% K^{-1}$ para a razão entre as transições $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$, seguidos por 1,33 e 1,46 para a razão entre as transições $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$. Podemos comparar os resultados obtidos com dados da literatura, Tabela 20, e conforme já esperado, os valores de sensibilidade relativa para a transição investigada são superiores à termometria envolvendo apenas os níveis Stark.

Tabela 20. Sensibilidade relativas máximas em função de diferentes materiais

Matriz (:Tm ³⁺)	Transições	Intervalo de temperatura (K)	T _{max} (K)	S _{max} ($\% K^{-1}$)	Referência
LaAlO ₃ *	$^1G_{4(2)}, ^1G_{4(1)} \rightarrow ^3H_6$	303-573	303	0,242	(LIU et al., 2016)
YAG	$^1G_{4(2)}, ^1G_{4(1)} \rightarrow ^3H_6$	303-573	363	0,208	(WANG et al., 2023)
Y ₂ O ₃	$^1G_{4(2)}, ^1G_{4(1)} \rightarrow ^3H_6$	303-573	303	0,215	(WANG et al., 2023)
NaYF ₄	$^1G_4 \rightarrow ^3F_4 / ^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$	350-510	417	1,53	(ZHOU et al., 2014)
LaAlO ₃	$^1G_4 \rightarrow ^3F_4 / ^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$	303-403	403	1,64	Esse estudo

* Preparado via método sol-gel (precursor etileno glicol)

Na Tabela 20, quando comparamos o resultado obtido para o LAO:Tm³⁺, Yb³⁺ com o do luminóforo NaYF₄:Tm³⁺, Yb³⁺, verificamos que o valor de S_{Rmax} para a razão

$^1G_4 \rightarrow ^3F_4 / ^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ para o nosso sistema é maior. Ou seja, o material produzido neste nosso estudo, a base de Tm^{3+} e Yb^{3+} , é um candidato promissor para aplicações na termometria luminescente. A seguir, apresentamos todos os resultados dos materiais que tiveram suas propriedades termométricas investigadas, Tabela 21.

Tabela 21. Valores de S_R para as amostras obtidas (% K^{-1}) neste trabalho sob diferentes fontes de excitação

Amostras	980 nm	808 nm	Excitação Dupla
LAO Er	0,67	1,07	1,26
LAO Er Yb	1,79	-	-
LAO Er Tm Ho Yb	1,62	-	-
LAO Er, Yb @ 3 c GAO	2,39	1,51	3,67
LAO Er, Yb @ 3 c LAO	1,79	1,26	2,55
LAO:Er, Yb @ LAO: Nd _{0,3} Yb _{0,03}	0,85	0,48	1,37
LAO:Er, Yb @ SiO ₃ @ LAO:Nd	1,26	1,35	2,43
LAO:Er, Yb @ SiO ₃ @ 3 LAO:Nd	0,87	0,98	1,76
LAO:Tm, Yb @ Au	1,64	-	-
LAO:Er _{0,01} ,Yb _{0,01} @ 3% SiO ₂ @ La ₂ O ₃ :Eu ³⁺	0,90	0,73	1,51

Fonte: Autoria própria

A partir dos resultados obtidos para as diferentes amostras (conforme apresentado na Tabela 21), destacam-se diversas características significativas. Primeiramente, a presença de íons Yb^{3+} revela-se crucial para aumentar a sensibilidade relativa, passando de 0,67 para 1,79 % K^{-1} . Em relação ao recobrimento com 3 camadas de LAO ou GAO, constata-se que o recobrimento contendo Gd^{3+} exibe resultados promissores para aplicação e termometria.

No entanto, apesar de resultados de fotoluminescência interessantes terem sido observados para o recobrimento com LAO:Nd_{0,3}, Yb_{0,03}, os testes de termometria de fotoluminescência revelaram efeitos deletérios, indicando o papel fundamental dos íons Nd^{3+} nesse fenômeno.

Além disso, a presença de uma camada intermediária de SiO₂ provavelmente impediu o contato do Nd^{3+} com o *core*, embora tenha sido observado que 3 camadas resultam em efeitos deletérios, possivelmente devido à migração dos íons pelos tratamentos térmicos, mesmo na presença de uma camada de SiO₂. Nesse sentido, os íons Nd^{3+} são apontados como a principal causa desse efeito, provavelmente devido à transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Nd^{3+} . A adição de La₂O₃:Eu³⁺ teve um efeito similar, resultando na diminuição da sensibilidade máxima à medida que o *core* (LAO:Er³⁺, Yb³⁺) foi recoberto. Quanto à amostra de LAO:Tm, Yb @ Au, observou-se

um resultado de S_R relativamente alto. No entanto, a ausência do valor do *core* dificulta conclusões definitivas sobre o recobrimento. É provável que o núcleo apresente um valor superior, devido às desativações causadas pela presença das nanopartículas de ouro.

Por fim, os resultados da excitação dupla com lasers em 980 e 808 nm mostraram-se promissores, explorando os estados termicamente acoplados do íon Er^{3+} na região do verde. No entanto, são necessários estudos adicionais envolvendo tanto temperatura quanto potência do laser para uma descrição mais precisa do sensor de temperatura.

5. CONCLUSÕES

A partir das investigações realizadas, pudemos alcançar resultados significativos e elucidativos. Inicialmente, confirmamos a formação da fase desejada, LaAlO_3 , com o grupo espacial R-3c, indexada com a ficha JCPDS 82-478, para o conjunto de amostras preparadas por meio do método Pechini modificado. No entanto, observamos que a dopagem com altas concentrações de dopante resultou na formação de fases secundárias, especialmente evidente em excesso de Yb^{3+} (35 at%). Vale ressaltar que os recobrimentos com LaAlO_3 , La_2O_3 e GdAlO_3 não demonstraram a presença de fases características dessas matrizes, enquanto nas amostras contendo SiO_2 , não foi constatada a presença do halo característico, requerendo técnicas adicionais para identificação.

Além disso, a análise por espectroscopia vibracional no infravermelho revelou perfis similares referentes às ligações M-O em todas as amostras, com a confirmação da presença de SiO_2 . A observação das partículas de ouro nos recobrimentos por meio de microscopia eletrônica de varredura destacou uma dispersão não uniforme em casos de altas concentrações de ouro, com regiões aglomeradas. Por outro lado, o tamanho médio das partículas, estimado utilizando o método de detecção de elétrons retroespalhados, variou de acordo com o volume do precursor, indicando um controle refinado do tamanho das partículas.

A caracterização dos sistemas *core/shell* por microscopia eletrônica de transmissão evidenciou a presença de um recobrimento não cristalino nas camadas contendo óxidos. A análise dos valores de *band gap* óptico, calculados utilizando a relação de Kubelka-Munk, não revelou variações significativas entre as amostras, mantendo-se entre 3,6 e 4,0 eV. A presença dos sistemas recobertos foi confirmada, sendo mais pronunciada no recobrimento com SiO_2 , além de observarmos um recobrimento homogêneo.

A análise espectroscópica do *core*, dopado com Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} e Yb^{3+} , sob excitação laser em 808 e 980 nm, permitiu observar emissões características desses ativadores em diversas regiões espectrais. A dopagem com Er^{3+} e Yb^{3+} apresentou intensa emissão na região do verde, com concentrações ideais de 1 at% e 0,1 at%, respectivamente, enquanto para as dopagens com Tm^{3+} e Yb^{3+} , os melhores resultados foram obtidos com concentrações de 0,5 at% e 15 at%, respectivamente. A análise dos números de fótons das transições revelou uma otimização dos processos de lavagem e temperatura de calcinação.

A deposição com GdAlO_3 e LaAlO_3 mostrou intensificação, com o número ideal de camadas variando entre 2 e 3. Por outro lado, a presença de La_2O_3 resultou na migração de parte do dopante para o *core*, mesmo na presença de uma camada protetora de SiO_2 ou LaAlO_3 . O recobrimento com partículas de ouro deslocou a cor de emissão para a região do vermelho, associada à banda plasmônica, enquanto a presença do ouro como desativador resultou em uma diminuição da intensidade de emissão, evidenciando o espalhamento do laser de excitação pelas partículas de ouro.

Por fim, as medidas de termometria de fotoluminescência destacaram a potencialidade de aplicação das nanopartículas *upconversion* baseadas em aluminato, com modificações superficiais. Os valores de sensibilidade relativa encontrados para as amostras foram relativamente altos, acima de $1\% \text{ K}^{-1}$, e as modificações superficiais tiveram influência direta nos mecanismos. A excitação com laser em 808 nm revelou resultados interessantes do ponto de vista de sensibilidade relativa, e a excitação dupla se mostrou promissora, resultando em valores superiores às excitações isoladas. Dos sistemas analisados, os melhores resultados foram obtidos para a amostra LaAlO_3 recoberta com 3 camadas de GdAlO_3 , mesmo quando comparado a sistemas contendo sensibilizadores no *shell*.

6. REFERÊNCIAS

- ALESSANDRO BRUNO SILVA GARCIA. **Aluminato de lantânio no planejamento de sistemas core@shell luminescentes funcionalizados contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} para aplicação em dispositivos conversores de luz.** . Dissertação—[s.l.] UNESP, 2019.
- AN, N. et al. Up-conversion luminescence characteristics and temperature sensing of Y_2O_3 : $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ single crystal fiber. **Journal of Luminescence**, v. 215, p. 116657, nov. 2019.
- AUZEL, F. History of upconversion discovery and its evolution. **Journal of Luminescence**, v. 223, p. 116900, jul. 2020.
- BALAJI, S. et al. Enhanced $1.8\mu\text{m}$ emission in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped tellurite glass: Effects of $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Tm}^{3+}$ energy transfer and back transfer. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 147, p. 112–120, nov. 2014.
- BARRERA, A. et al. Structural properties of Al_2O_3 – La_2O_3 binary oxides prepared by sol–gel. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 4, p. 640–648, 12 abr. 2007.
- BEHERA, S. K. et al. Low temperature synthesis of spherical lanthanum aluminate nanoparticles. **Materials Letters**, v. 58, n. 29, p. 3710–3715, nov. 2004.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, jul. 2015.
- BISPO-JR, A. G. et al. Red phosphor based on Eu^{3+} -doped $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ incorporated with Au NPs synthesized via Pechini's method. **Optical Materials**, v. 84, p. 137–145, out. 2018.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. A General Introduction to Luminescent Materials. Em: **Luminescent Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. p. 1–9.
- BRITES, C. D. S. et al. Thermometry at the nanoscale. **Nanoscale**, v. 4, n. 16, p. 4799, 2012.
- BRITES, C. D. S.; BALABHADRA, S.; CARLOS, L. D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. **Advanced Optical Materials**, v. 7, n. 5, 5 mar. 2019a.
- BRITES, C. D. S.; BALABHADRA, S.; CARLOS, L. D. **Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. Advanced Optical Materials**Wiley-VCH Verlag, , 5 mar. 2019b.
- BRITES, C. D. S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. Em: [s.l: s.n.]. p. 339–427.
- BRITES, C. D. S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. Em: [s.l: s.n.]. p. 339–427.
- BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. Em: [s.l: s.n.]. p. 1–45.
- CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4424–4442, 15 nov. 1968a.
- CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4424–4442, 15 nov. 1968b.

- CARUSO, F. et al. Magnetic *Core-Shell* Particles: Preparation of Magnetite Multilayers on Polymer Latex Microspheres. **Advanced Materials**, v. 11, n. 11, p. 950–953, ago. 1999.
- CARUSO, F. et al. Multilayer Assemblies of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles on Decomposable Colloid Templates. **Advanced Materials**, v. 13, n. 14, p. 1090–1094, jul. 2001.
- CARVAJAL MARTÍ, J. J.; PUJOL BAIGES, M. C. (EDS.). **Luminescent Thermometry**. Cham: Springer International Publishing, 2023.
- CHANDRADASS, J.; KIM, K. H. Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of LaAlO₃ nanopowders. **Advanced Powder Technology**, v. 21, n. 2, p. 100–105, mar. 2010.
- CHEN, B.; YU, J.; LIANG, X. LaAlO₃ Hollow Spheres: Synthesis and Luminescence Properties. **Langmuir**, v. 27, n. 18, p. 11654–11659, 20 set. 2011.
- CHEN, D. et al. Nd³⁺-Sensitized Ho³⁺ Single-Band Red Upconversion Luminescence in *Core-Shell* Nanoarchitecture. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 14, p. 2833–2840, 16 jul. 2015a.
- CHEN, G. et al. Ultrasmall Monodisperse NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ Nanocrystals with Enhanced Near-Infrared to Near-Infrared Upconversion Photoluminescence. **ACS Nano**, v. 4, n. 6, p. 3163–3168, 22 jun. 2010.
- CHEN, G. et al. Light upconverting *core-shell* nanostructures: nanophotonic control for emerging applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 6, p. 1680–1713, 10 mar. 2015b.
- CHEN, Q. et al. Confining Excitation Energy in Er³⁺-Sensitized Upconversion Nanocrystals through Tm³⁺-Mediated Transient Energy Trapping. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 26, p. 7605–7609, 19 jun. 2017.
- CHROMA, M. et al. Processing and characterization of sol-gel fabricated mixed metal aluminates. **Ceramics International**, v. 31, n. 8, p. 1123–1130, jan. 2005.
- ĆIRIĆ, A.; STOJADINOVIĆ, S.; DRAMIĆANIN, M. D. An extension of the Judd-Ofelt theory to the field of lanthanide thermometry. **Journal of Luminescence**, v. 216, p. 116749, dez. 2019.
- CRUZ, G. K. et al. Stark splitting of the ground state of Er³⁺ in fluorozirconate glass at low temperature. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 2, p. 114–116, jan. 2010.
- ĐAČANIN FAR, L.; DRAMIĆANIN, M. Luminescence Thermometry with Nanoparticles: A Review. **Nanomaterials**, v. 13, n. 21, p. 2904, 5 nov. 2023a.
- ĐAČANIN FAR, L.; DRAMIĆANIN, M. D. **Luminescence Thermometry with Nanoparticles: A Review**. **Nanomaterials** Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 1 nov. 2023b.
- DANIEL C. HARRIS; CHARLES A. LUCY. **Análise Química Quantitativa**. 10. ed. [s.l.] LTC, 2023.
- DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016a.
- DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016b.

- DAS, G.; MARIOTTO, G.; QUARANTA, A. Microstructural Evolution of Thermally Treated Low-Dielectric Constant SiOC:H Films Prepared by PECVD. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 3, p. F46, 2006.
- DENG, R. et al. Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion. **Nature Nanotechnology**, v. 10, n. 3, p. 237–242, 19 mar. 2015.
- DEREN, P. J. et al. Symmetry of LaAlO₃ nanocrystals as a function of crystallite size. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 9, p. 2095–2100, set. 2010.
- DHAHRI, A. et al. Combustion synthesis and photoluminescence of Tb³⁺ doped LaAlO₃ nanophosphors. **Optical Materials**, v. 35, n. 6, p. 1184–1188, abr. 2013.
- DONG, H.; SUN, L.-D.; YAN, C.-H. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 6, p. 1608–1634, 2015.
- DRAMICANIN, M. Luminescence: The Basics, Methods, and Instrumentation. Em: **Luminescence Thermometry**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 33–61.
- DRAMICANIN, M. D. **Trends in luminescence thermometry**. **Journal of Applied Physics**American Institute of Physics Inc., , 28 jul. 2020a.
- DRAMICANIN, M. D. Trends in luminescence thermometry. **Journal of Applied Physics**, v. 128, n. 4, 28 jul. 2020b.
- DU, J. et al. LaAlO₃:Mn⁴⁺ as Near-Infrared Emitting Persistent Luminescence Phosphor for Medical Imaging: A Charge Compensation Study. **Materials**, v. 10, n. 12, p. 1422, 12 dez. 2017.
- DU, P. et al. Citric-assisted sol-gel based Er³⁺/Yb³⁺-codoped Na_{0.5}Gd_{0.5}MoO₄: A novel highly-efficient infrared-to-visible upconversion material for optical temperature sensors and optical heaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 840–848, dez. 2016.
- DWIVEDI, Y.; THAKUR, S. N.; RAI, S. B. Study of frequency upconversion in Yb³⁺/Eu³⁺ by cooperative energy transfer in oxyfluoroborate glass matrix. **Applied Physics B**, v. 89, n. 1, p. 45–51, 10 set. 2007.
- EILERS, H. Effect of particle/grain size on the optical properties of Y₂O₃:Er,Yb. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 474, n. 1–2, p. 569–572, abr. 2009.
- ELZBIECIAK-PIECKA, K.; SUTA, M.; MARCINIAK, L. Structurally induced tuning of the relative sensitivity of LaScO₃:Cr³⁺ luminescent thermometers by co-doping lanthanide ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 421, p. 129757, out. 2021.
- GABRIEL MAMORU MAQUES SHINOHARA. **Efeito do agente complexante nas propriedades estruturais e fotoluminescentes do luminóforo vermelho nanoestruturado Y₂O₃:Eu³⁺ via método Pechini modificado monitorado por ferramentas de Quimiometria**. Araraquara: UNESP, 2016.
- GAO, G. et al. Up-Conversion Fluorescent Labels for Plastic Recycling: A Review. **Advanced Sustainable Systems**, v. 1, n. 5, 2 maio 2017.
- GAO, W. et al. Enhancing red upconversion emission in NaErF₄@NaYF₄ core-shell nanoparticles by introducing Yb³⁺ ions as energy trapping centers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 936, p. 168371, mar. 2023.

GARCIA, A. B. S. et al. Effects of the Pechini's modified synthetic route on structural and photophysical properties of Eu³⁺ or Tb³⁺-doped LaAlO₃. **Materials Research Bulletin**, v. 143, p. 111462, nov. 2021.

GEORGE, N. C.; DENAULT, K. A.; SESHADRI, R. Phosphors for Solid-State White Lighting. **Annual Review of Materials Research**, v. 43, n. 1, p. 481–501, 1 jul. 2013.

GLENDIA GONÇALVES SOUZA. **MODULAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SEMICONDUTORES PELA INCORPORAÇÃO DE ÍONS TERRAS RARAS**. . Dissertação—São José do Rio Preto: UNESP, 2013.

GLUCHOWSKI, P. et al. Insights into the Relationship between Crystallite Size, Sintering Pressure, Temperature Sensitivity, and Persistent Luminescence Color of Gd_{2.97}Pr_{0.03}Ga₃Al₂O₁₂ Powders and Ceramics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 126, n. 16, p. 7127–7142, 28 abr. 2022.

GORCZEWSKA, I. et al. Determination of Internal Temperature by Measuring the Temperature of the Body Surface Due to Environmental Physical Factors—First Study of Fever Screening in the COVID Pandemic. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 24, p. 16511, 8 dez. 2022.

HUANG, H. et al. Nanocages Derived from *Shell* Cross-Linked Micelle Templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 15, p. 3805–3806, 1 abr. 1999.

HYMCZAK, H. et al. Core Temperature Measurement—Principles of Correct Measurement, Problems, and Complications. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 20, p. 10606, 10 out. 2021.

IMHOF, A. Preparation and Characterization of Titania-Coated Polystyrene Spheres and Hollow Titania Shells. **Langmuir**, v. 17, n. 12, p. 3579–3585, 1 jun. 2001.

JAHANBAZI, F.; MAO, Y. Recent advances on metal oxide-based luminescence thermometry. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 9, n. 46, p. 16410–16439, 2021.

JAMES, S. J.; JAMES, C. Food Technologies: Chilling. Em: **Encyclopedia of Food Safety**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 140–148.

JOHNSON, N. J. J. et al. Direct Evidence for Coupled Surface and Concentration Quenching Dynamics in Lanthanide-Doped Nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 8, p. 3275–3282, 1 mar. 2017.

KAMIMURA, M. et al. Ratiometric near-infrared fluorescence nanothermometry in the OTN-NIR (NIR II/III) biological window based on rare-earth doped β-NaYF₄ nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n. 10, p. 1917–1925, 2017.

KINGSLEY, J. J.; PATIL, K. C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α-alumina and related oxide materials. **Materials Letters**, v. 6, n. 11–12, p. 427–432, 1 jul. 1988.

KOC, S. N. et al. Effect of sol–gel modifications on formation and morphology of nanocrystalline lanthanum aluminate. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 12, p. 2291–2297, dez. 2006.

KOOP, L. K.; TADI, P. **Physiology, Heat Loss**. [s.l.: s.n.].

KUMAR, M. D. S. et al. Synthesis of lanthanum aluminate by a citrate-combustion route. **Materials Letters**, v. 25, n. 3–4, p. 171–174, nov. 1995.

- LEI, L. et al. Next generation lanthanide doped nanoscintillators and photon converters. **eLight**, v. 2, n. 1, p. 17, 19 set. 2022.
- LI, L. et al. Effect of Yb³⁺ concentration on upconversion luminescence in Yb³⁺, Tm³⁺ co-doped Lu₂O₃ nanophosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586, p. 555–560, fev. 2014.
- LI, R. et al. Influence of morphology and Yb³⁺ concentration on blue and red luminescence of uniform cube-like Y₂O₃:Yb³⁺/Tm³⁺ particles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, n. 2–3, p. 990–996, set. 2013.
- LIANG, H. et al. Upconversion luminescence in Yb³⁺/Tb³⁺-codoped monodisperse NaYF₄ nanocrystals. **Optics Communications**, v. 282, n. 14, p. 3028–3031, jul. 2009.
- LIN, M. et al. Facile synthesis of mono-disperse sub-20 nm NaY(WO₄)₂:Er³⁺, Yb³⁺ upconversion nanoparticles: a new choice for nanothermometry. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 10, p. 2971–2977, 2019.
- LIU, G. et al. Investigation into optical heating and applicability of the thermal sensor bifunctional properties of Yb³⁺ sensitized Tm³⁺ doped Y₂O₃, YAG and LaAlO₃ phosphors. **RSC Advances**, v. 6, n. 100, p. 97676–97683, 2016.
- LONG, S. et al. Thermometry strategy developed based on fluorescence contrast driven by varying excitations in codoped LiNbO₃. **Photonics Research**, v. 8, n. 2, p. 135, 1 fev. 2020.
- LV, R. et al. *In Situ* Growth Strategy to Integrate Up-Conversion Nanoparticles with Ultrasmall CuS for Photothermal Theranostics. **ACS Nano**, v. 11, n. 1, p. 1064–1072, 24 jan. 2017.
- MACKENZIE, L. E.; ALVAREZ-RUIZ, D.; PAL, R. Low-temperature open-air synthesis of PVP-coated NaYF₄:Yb,Er,Mn upconversion nanoparticles with strong red emission. **Royal Society Open Science**, v. 9, n. 1, 19 jan. 2022.
- MAHATA, M. K. et al. Upconversion photoluminescence of Ho³⁺-Yb³⁺ doped barium titanate nanocrystallites: Optical tools for structural phase detection and temperature probing. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 8775, 29 maio 2020.
- MANOHAR, T. et al. Photoluminescence and Judd–Ofelt analysis of Eu³⁺ doped LaAlO₃ nanophosphors for WLEDs. **Dyes and Pigments**, v. 122, p. 22–30, nov. 2015.
- MANOHAR, T. et al. Photoluminescence Studies of Rare-Earth-Doped (Ce³⁺) LaAlO₃ nanopowders prepared by facile combustion route. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 11, p. 11848–11856, 2017a.
- MANOHAR, T. et al. A benign approach for tailoring the photometric properties and Judd–Ofelt analysis of LaAlO₃:Sm³⁺ nanophosphors for thermal sensor and WLED applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 243, p. 1057–1066, maio 2017b.
- MAO, Z.; WANG, D. Color Tuning of Direct White Light of Lanthanum Aluminate with Mixed-Valence Europium. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 11, p. 4922–4927, 7 jun. 2010.
- MARCINIAK, L. et al. Luminescence thermometry with transition metal ions. A review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 469, p. 214671, out. 2022.
- MARTÍN-RODRÍGUEZ, R. et al. Upconversion Dynamics in Er³⁺-Doped Gd₂O₃S: Influence of Excitation Power, Er³⁺ Concentration, and Defects. **Advanced Optical Materials**, v. 3, n. 4, p. 558–567, 3 abr. 2015.

- MCSHERRY, M.; FITZPATRICK, C.; LEWIS, E. Review of luminescent based fibre optic temperature sensors. **Sensor Review**, v. 25, n. 1, p. 56–62, 1 mar. 2005.
- MORALES-HERNÁNDEZ, A. et al. Synthesis and thermoluminescence of $\text{LaAlO}_3\text{:Pr}^{3+}$ to UVC radiation dosimetry. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 118, p. 12–17, dez. 2016.
- MUÑOZ, H. J.; KORILI, S. A.; GIL, A. Progress and Recent Strategies in the Synthesis and Catalytic Applications of Perovskites Based on Lanthanum and Aluminum. **Materials**, v. 15, n. 9, p. 3288, 4 maio 2022.
- MUTTI, A. M. G. et al. Silica-based nanohybrids containing europium complexes covalently grafted: structural, luminescent, and cell labeling investigation. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 107, n. 3, p. 754–770, 29 set. 2023.
- NEXHA, A. et al. Lanthanide doped luminescence nanothermometers in the biological windows: strategies and applications. **Nanoscale**, v. 13, n. 17, p. 7913–7987, 2021.
- OCANA, M.; HSU, W. P.; MATIJEVIC, E. Preparation and properties of uniform-coated colloidal particles. 6. Titania on zinc oxide. **Langmuir**, v. 7, n. 12, p. 2911–2916, 1 dez. 1991.
- OKANIWA, M. Synthesis of poly(tetrafluoroethylene)/poly(butadiene) *core-shell* particles and their graft copolymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, n. 2, p. 185–190, 11 abr. 1998.
- OLIVEIRA, H. H. S. et al. Structural and optical properties of $\text{GdAlO}_3\text{:RE}^{3+}$ (RE = Eu or Tb) prepared by the Pechini method for application as X-ray phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 2, p. 619–623, dez. 2009.
- OLIVEIRA, N. A. et al. The influence of the complexing agent on the luminescence of multicolor-emitting $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors obtained by the Pechini's method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 257, p. 123840, jan. 2021.
- OLIVEIRA, N. A. et al. Red-emitting $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ synthesized via Pechini and sol–gel routes: a comparison of luminescence and structure. **Journal of Materials Science**, v. 57, n. 1, p. 170–184, 3 jan. 2022.
- PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.** , 1967.
- PHILIPSE, A. P.; VAN BRUGGEN, M. P. B.; PATHMAMANOHRAN, C. Magnetic silica dispersions: preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic *core*. **Langmuir**, v. 10, n. 1, p. 92–99, 1 jan. 1994.
- PRATIBHA, S. et al. Effect of Sm^{3+} , Bi^{3+} ion doping on the photoluminescence and dielectric properties of phytosynthesized LaAlO_3 nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 7, p. 6745–6759, 1 abr. 2019.
- PRINCIPIOS_DE_QUIMICA_QUESTIONANDO_A_VID. [s.d.].
- QIN, C.-Y. et al. Crystalline phase-dependent cations migration in *core-shell* lanthanide-doped upconversion nanoparticles. **Chemical Synthesis**, v. 3, n. 3, p. 29, 2023.
- QUINTANILLA, M.; LIZ-MARZÁN, L. M. Guiding Rules for Selecting a Nanothermometer. **Nano Today**, v. 19, p. 126–145, abr. 2018.
- REISFELD, R. et al. Intensification of rare earths luminescence in glasses. **Journal of Luminescence**, v. 102–103, p. 243–247, maio 2003.

- REMYA, G. R. et al. Optical and Dielectric Properties of Nano GdAlO₃. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 3, p. 1012–1016, 2015.
- SAFDAR, M. et al. Lanthanide-based inorganic–organic hybrid materials for photon-upconversion. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 21, p. 6946–6965, 2020.
- SALEHI, S.; HOSSEINIFARD, M. Highly efficient removal of phosphate by lanthanum modified nanochitosan-hierarchical ZSM-5 zeolite nanocomposite: characteristics and mechanism. **Cellulose**, v. 27, n. 8, p. 4637–4664, 19 maio 2020.
- SAVCHUK, O. A. et al. Benefits of Silica *Core–Shell* Structures on the Temperature Sensing Properties of Er,Yb:GdVO₄ Up-Conversion Nanoparticles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 11, p. 7266–7273, 23 mar. 2016.
- SEE, K. H. et al. A reactive *core–shell* nanoparticle approach to prepare hybrid nanocomposites: effects of processing variables. **Nanotechnology**, v. 16, n. 9, p. 1950–1959, 1 set. 2005.
- SENTHILKUMAR, V.; VICKRAMAN, P.; RAVIKUMAR, R. Synthesis of fluorine doped tin oxide nanoparticles by sol–gel technique and their characterization. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 316–321, 27 fev. 2010.
- SHI, F. et al. Facile synthesis of β -NaLuF₄: Yb/Tm hexagonal nanoplates with intense ultraviolet upconversion luminescence. **CrystEngComm**, v. 13, n. 11, p. 3782, 2011.
- SHIRAISHI, Y. et al. Photoreductive synthesis of monodispersed Au nanoparticles with citric acid as reductant and surface stabilizing reagent. **RSC Advances**, v. 7, n. 11, p. 6187–6192, 2017.
- SILVEIRA, I. S.; FERREIRA, N. S.; SOUZA, D. N. Structural, morphological and vibrational properties of LaAlO₃ nanocrystals produced by four different methods. **Ceramics International**, v. 47, n. 19, p. 27748–27758, out. 2021.
- SIMON, R. W. et al. Low-loss substrate for epitaxial growth of high-temperature superconductor thin films. **Applied Physics Letters**, v. 53, n. 26, p. 2677–2679, 26 dez. 1988.
- SOUZA, A. S. et al. Highly-sensitive Eu³⁺ ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration. **Nanoscale**, v. 8, n. 9, p. 5327–5333, 2016.
- SUNG, G. Y.; KANG, K. Y.; PARK, S. Synthesis and Preparation of Lanthanum Aluminate Target for Radio-Frequency Magnetron Sputtering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 2, p. 437–439, 8 fev. 1991.
- TANSEY, E. A.; JOHNSON, C. D. Recent advances in thermoregulation. **Advances in Physiology Education**, v. 39, n. 3, p. 139–148, set. 2015.
- VEGA-PALLAUTA, M. A. et al. Near-infrared to visible up-conversion in Er³⁺ doped LaAlO₃ phosphors and their assessment as an optical temperature sensor. **Journal of Luminescence**, v. 267, p. 120377, mar. 2024.
- VETRONE, F. et al. Significance of Yb³⁺ concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 1, p. 661–667, 1 jul. 2004.
- VIDYAKINA, A. A. et al. Gd³⁺-Doping Effect on Upconversion Emission of NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺/Tm³⁺ Microparticles. **Materials**, v. 13, n. 15, p. 3397, 31 jul. 2020.
- VOGEL, A. I. et al. **ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA**. 5. ed. [s.l.] Rio de Janeiro : Guanabara Koogan, 1992., 1992.

- VOICULESCU, A. M. et al. Optical thermometry through infrared excited green upconversion emissions of Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped LaAlO_3 phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 242, p. 118602, fev. 2022.
- WANG, D. et al. Synthesis and NIR-to-violet, blue, green, red upconversion fluorescence of $\text{Er}^{3+}:\text{LaOBr}$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 397, n. 1–2, p. 1–4, jul. 2005.
- WANG, F.; WANG, J.; LIU, X. Direct Evidence of a Surface Quenching Effect on Size-Dependent Luminescence of Upconversion Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 41, p. 7456–7460, 4 out. 2010.
- WANG, L. et al. Human local and total heat losses in different temperature. **Physiology & Behavior**, v. 157, p. 270–276, abr. 2016.
- WANG, X. et al. Efficient Erbium-Sensitized *Core/Shell* Nanocrystals for Short Wave Infrared Bioimaging. **Advanced Optical Materials**, v. 6, n. 20, 26 out. 2018.
- WANG, Z. et al. Enhancing optical thermometric sensitivity through controlling particle size in $\text{LaNbO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ up-converting luminescent nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 34, n. 2, p. 142, 17 jan. 2023.
- WEN, H. et al. Upconverting Near-Infrared Light through Energy Management in *Core–Shell–Shell* Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 50, p. 13419–13423, 9 dez. 2013.
- WHITE, D. R. Hot and cold: defining and measuring temperature. **Contemporary Physics**, v. 61, n. 4, p. 256–276, 1 out. 2020.
- WHITE, M. D. et al. Human body temperature and new approaches to constructing temperature-sensitive bacterial vaccines. **Cellular and Molecular Life Sciences**, v. 68, n. 18, p. 3019–3031, 31 set. 2011.
- XIA, Y. et al. Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications. **Advanced Materials**, v. 12, n. 10, p. 693–713, maio 2000.
- XIA, Y. et al. Luminescence and energy transfer studies of Eu^{3+} - Tb^{3+} co-doped transparent glass ceramics containing BaMoO_4 crystallites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 774, p. 540–546, fev. 2019.
- XU, H. M.; YAN, H. G.; CHEN, Z. H. Low-temperature combustion synthesis and sintering of nanosized $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powders. **Materials Characterization**, v. 59, n. 3, p. 301–305, mar. 2008.
- XU, W. et al. Dual-excitation decoding multiparameter-based ratiometric luminescence thermometry: a new strategy toward reliable and accurate thermal sensing. **Photonics Research**, v. 10, n. 11, p. 2532, 1 nov. 2022.
- XU, X. et al. Optimising passivation *shell* thickness of single upconversion nanoparticles using a time-resolved spectrometer. **APL Photonics**, v. 4, n. 2, p. 026104, fev. 2019.
- YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka–Munk theory I Theory and application. **Journal of the Optical Society of America A**, v. 21, n. 10, p. 1933, 1 out. 2004.
- YU, M.; LIN, J.; FANG, J. Silica Spheres Coated with $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Layers via Sol–Gel Process: A Simple Method To Obtain Spherical *Core–Shell* Phosphors. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 7, p. 1783–1791, 1 abr. 2005.

YUAN, D. et al. Comprehensive Study on the Size Effects of the Optical Properties of NaYF₄:Yb,Er Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 25, p. 13297–13304, 27 jun. 2013.

YUAN, D.; SHUN YI, G.; CHOW, G. M. Effects of size and surface on luminescence properties of submicron upconversion NaYF₄:Yb,Er particles. **Journal of Materials Research**, v. 24, n. 6, p. 2042–2050, 31 jun. 2009.

ZATRYB, G.; KLAK, M. M. On the choice of proper average lifetime formula for an ensemble of emitters showing non-single exponential photoluminescence decay. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 32, n. 41, p. 415902, 30 set. 2020.

ZHANG, J. et al. White up-conversion luminescence power and efficiency in Yb³⁺-, Er³⁺- and Tm³⁺-doped BaIn₆Y₂O₁₃. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 3, p. 1093–1101, 2015.

ZHANG, Y. et al. Full *shell* coating or cation exchange enhances luminescence. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, p. 6178, 26 out. 2021.

ZHENG, K. et al. Recent advances in upconversion nanocrystals: Expanding the kaleidoscopic toolbox for emerging applications. **Nano Today**, v. 29, p. 100797, dez. 2019.

ZHOU, S. et al. Strategy for thermometry via Tm³⁺-doped NaYF₄ *core-shell* nanoparticles. **Optics Letters**, v. 39, n. 23, p. 6687, 1 dez. 2014.

7. APÊNDICE

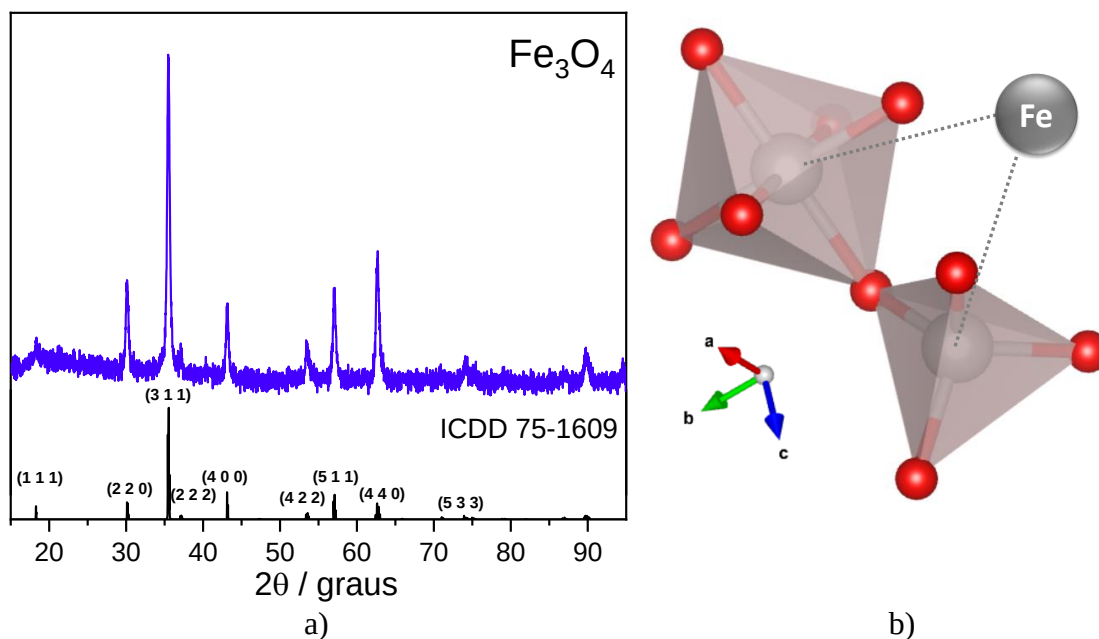
Nesta seção incluiu-se estudos realizados durante o doutorado, os quais não envolveram o tema central do trabalho de modo direto, mas indireto. Dessa forma, esses estudos estão aqui resumidos, se tratando de trabalhos a respeito de caracterização complementar a alguns materiais, ou síntese de novos. Foi incluída também uma breve explicação para a utilização deles.

Apêndice A - Nanopartículas Magnéticas

As partículas magnéticas de Fe_3O_4 (magnetita) foram sintetizadas seguindo metodologia descrita na literatura, utilizando consecutivamente os métodos de precipitação com NaOH seguido do método hidrotérmico. A função principal desses sistemas era a de suportar em sua superfície as partículas *upconversion* estudadas nessa tese, atuando como *core*. Esses sistemas além de servirem como suporte, podem absorver a radiação infravermelha com posterior aquecimento, o que é de extrema importância visando sua aplicação no meio biológico. Um dos tratamentos que envolve a morte de células cancerígenas baseia-se no aquecimento do local, conforme observado na terapia fototérmica, onde o aquecimento das partículas leva a morte celular. Dessa forma, além do aquecimento, seria possível monitorar a temperatura com maior precisão a partir do *shell*, atuando como nano termômetro para as partículas de Fe_3O_4 . Com base nisso fica evidente a importância da combinação de diferentes sistemas; embora essa proposta de material não tenha sido totalmente estudada, optou-se por incluir seus resultados aqui.

A tentativa de metodologia utilizada nessa etapa do trabalho envolveu a deposição direta do material sobre a superfície do Fe_3O_4 , entretanto não foi possível manter o estado de oxidação do Fe^{2+} , uma vez que esse estado é suscetível a oxidação na presença de altas temperaturas, sendo esse um fator essencial para a deposição do LAO:Er^{3+} , Yb^{3+} . Em contrapartida, é possível proteger o *core* do ambiente externo através de seu recobrimento com SiO_2 , podendo na sequência ser depositado o luminóforo *upconverter*. Inicialmente foram realizadas medidas de difração de raios X para a amostra contendo Fe_3O_4 , Figura AA 1.

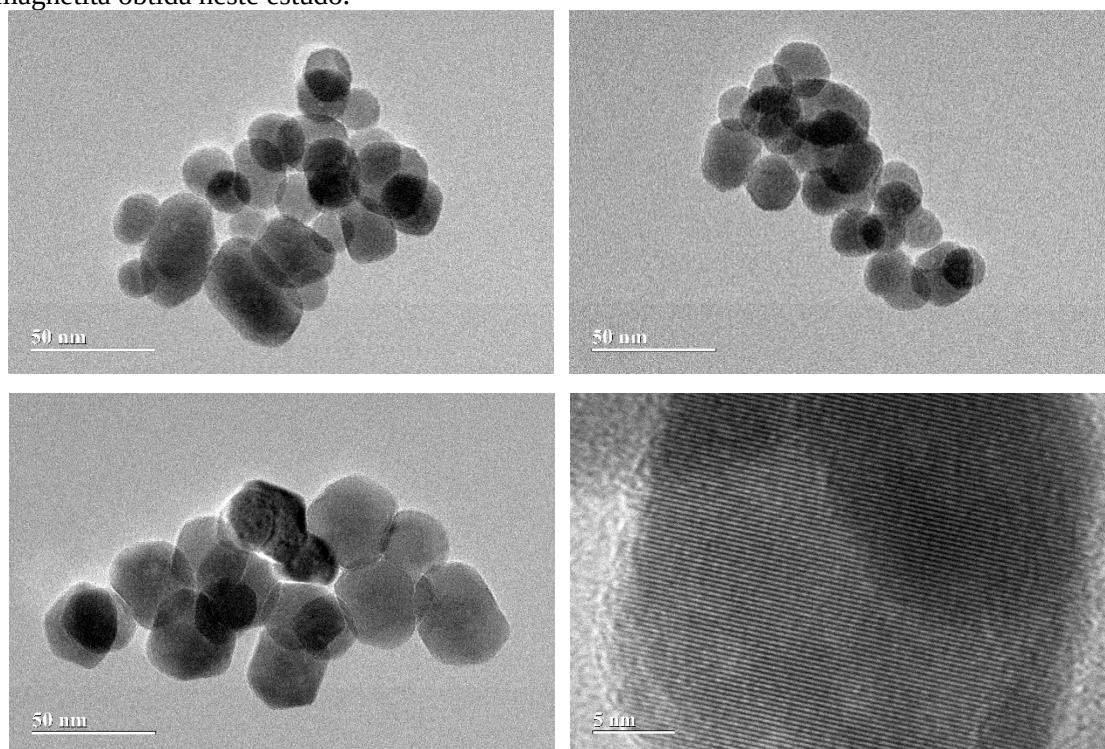
Figura AA 1. Difração de raios X para a amostra obtida indexada com a ficha JCPDS 75-1609
a) Células unitárias para o Fe_3O_4 b)



Fonte: Autoria própria

Na Figura AA 1 é observado que os planos cristalográficos são referentes a fase do Fe_3O_4 (magnetita), sendo esses planos indexados com a ficha JCPDS 75-1609, estrutura ortorrômbica com grupo espacial Imma . Como mencionado anteriormente, o propósito principal dessas partículas, além de agregar ao sistema propriedades magnéticas, era atuar como suporte para a incorporação de camadas de luminóforos com emissão do tipo *upconversion*. Sendo assim, o controle da forma e tamanho dessas partículas é extremamente importante, assim o material obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão, conforme apresentado na Figura AA 2.

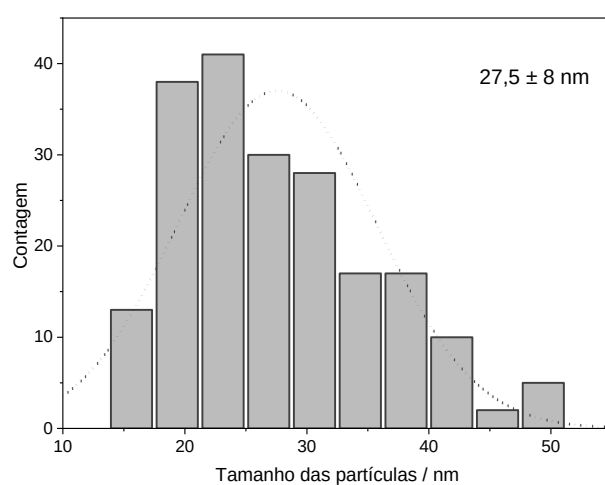
Figura AA 2. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para a magnetita obtida neste estudo.



Fonte: Autoria própria

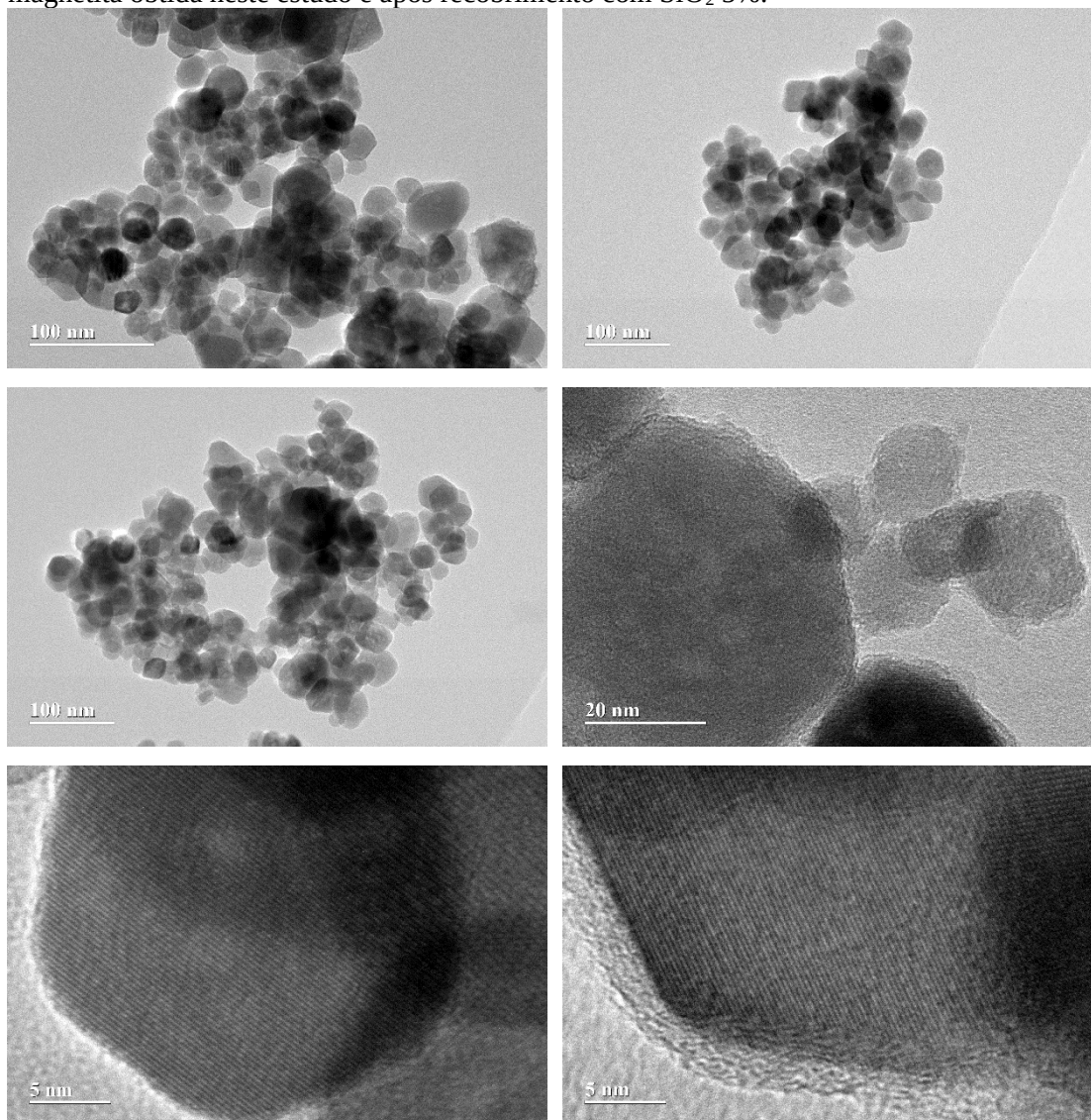
Com as imagens de MET apresentadas na Figura AA 2 verifica-se que as partículas são esferoidais e apresentam diâmetro médio de $27,5 \pm 8$ nm, histograma da Figura AA 3. Essas partículas então foram posteriormente recobertas com uma camada de SiO_2 a 5%, as quais foram caracterizadas apenas por microscopia eletrônica de varredura, conforme apresentado na Figura AA 4.

Figura AA 3. Histograma de distribuição do tamanho de partícula da amostra de magnetita obtida neste estudo, a partir das imagens de MET (Figura AA 2).



Fonte: Autoria própria

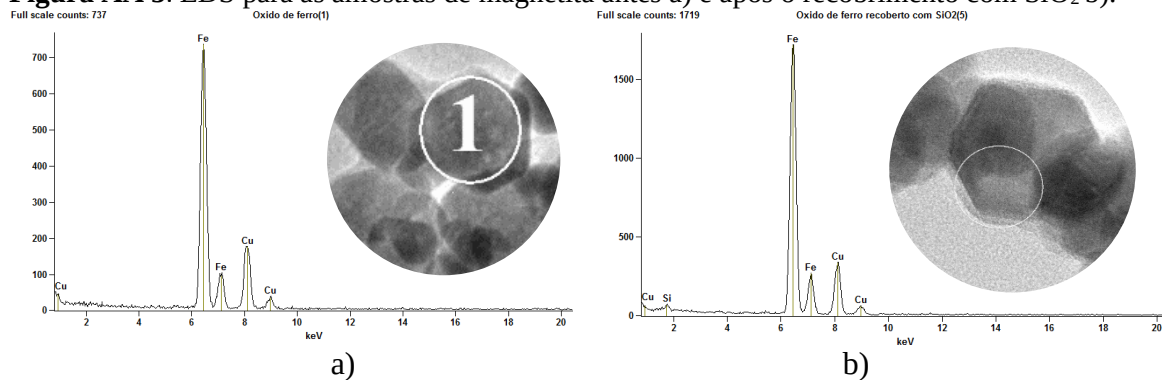
Figura AA 4. Imagens de microscopia de transmissão de alta resolução para a amostra de magnetita obtida neste estudo e após recobrimento com SiO_2 5%.



Fonte: Autoria própria

A partir das imagens é possível observar a formação de uma camada de SiO_2 na região superficial das partículas de magnetita, cuja espessura média do recobrimento é de aproximadamente 2,3 nm. Na sequência, estão os espectros EDS com imagem da respectiva região onde foi feita a medida, Figura AA 5.

Figura AA 5. EDS para as amostras de magnetita antes a) e após o recobrimento com SiO_2 b).



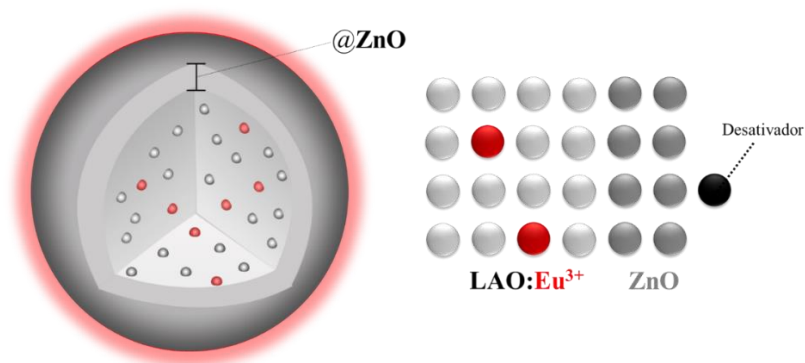
Fonte: Autoria própria

As medidas de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) comprovam a presença química de Si no sistema, pela detecção de um pico próximo a 2 keV, observado no espectro da Figura AA 5 b). Sendo esse um indicativo de que a camada externa que aparece na região investigada é referente ao SiO_2 . Desta forma, fica demonstrado que a metodologia aplicada gera um material promissor para estudos subsequentes envolvendo camadas com emissão do tipo *upconversion*, embora nessa presente tese não tenha havido tempo hábil para sua finalização e produção dos sistemas para investigação de sua potencialidade em nanotermometria.

Apêndice B - Recobrimento com ZnO : LAO:Eu @ZnO 1 e 5%

Também foram sintetizados materiais com emissões do tipo *downshift* (vale ressaltar que os lantanídeos utilizados como *upconverter* também apresentam emissão *downshift*, embora a tese tenha focado nas emissões *upconversion*), ou seja, emissores que são excitados via processo convencional do tipo Stokes, mais especificamente excitações no ultravioleta gerando emissão no visível. Utilizamos como *core* nesse estudo o LAO:Eu³⁺, o qual foi estudado durante o mestrado, mas que naquela ocasião não havia sido explorado estudos de recobrimento com ZnO. Assim, optamos em investigar a influência desse recobrimento nas propriedades espectroscópicas do LAO:Eu³⁺ recobrindo com 1 e 5 % de ZnO. A presença dessa camada resulta em proteção do *core*, o que impede a interação dos ativadores com grupos desativadores superficiais como moléculas de água, dióxido de carbono etc. Um esquema representativo do estudo desenvolvido consta na Figura AB 1.

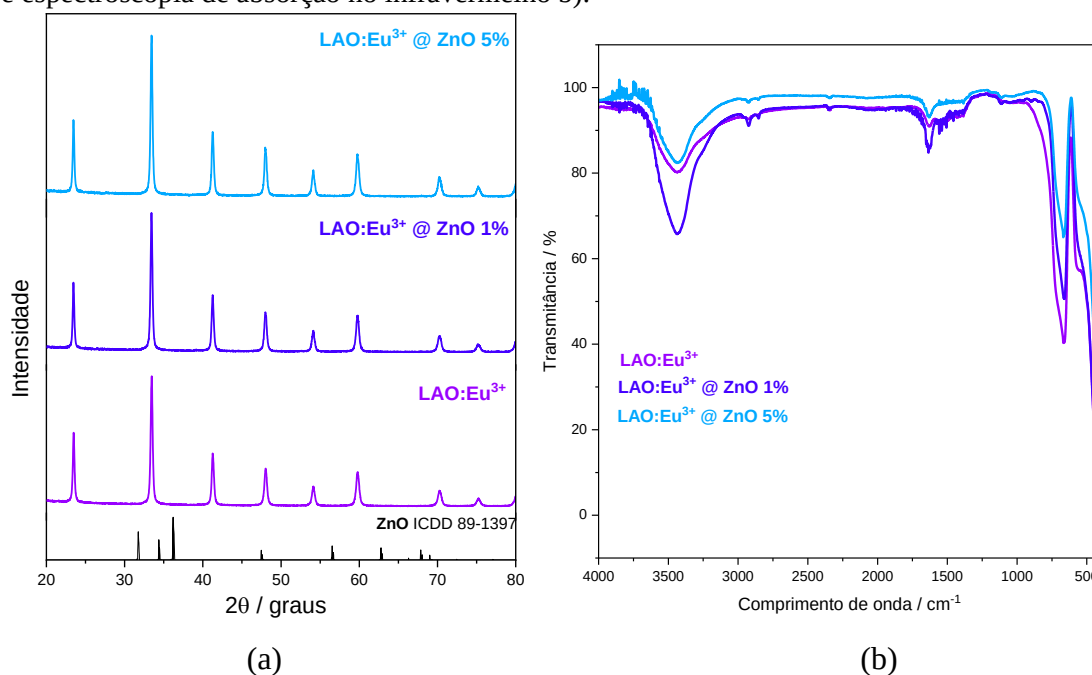
Figura AB 1. Esquema representativo do estudo.



Fonte: Autoria própria

Inicialmente as amostras foram caracterizadas por difração de raios X, Figura AB 2 a), onde os difratogramas foram comparados com a ficha padrão JCPDS 89-1397 de ZnO, não sendo observados picos de difração característicos dessa fase, o que pode ser devido à baixa concentração ou a presença de ZnO não cristalino na superfície das partículas. Sendo assim, realizou-se medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho, Figura AB 2 b), onde são observadas bandas em 3500 cm⁻¹ associadas a modos vibracionais referente ao O-H, e bandas em 657 e 440 cm⁻¹ atribuídas aos modos vibracionais de M-O. O perfil das bandas é mantido mesmo após a inclusão de camadas de ZnO, o que pode indicar que as regiões dos modos vibracionais das ligações Zn-O estão sobrepostas pelas demais vibrações.

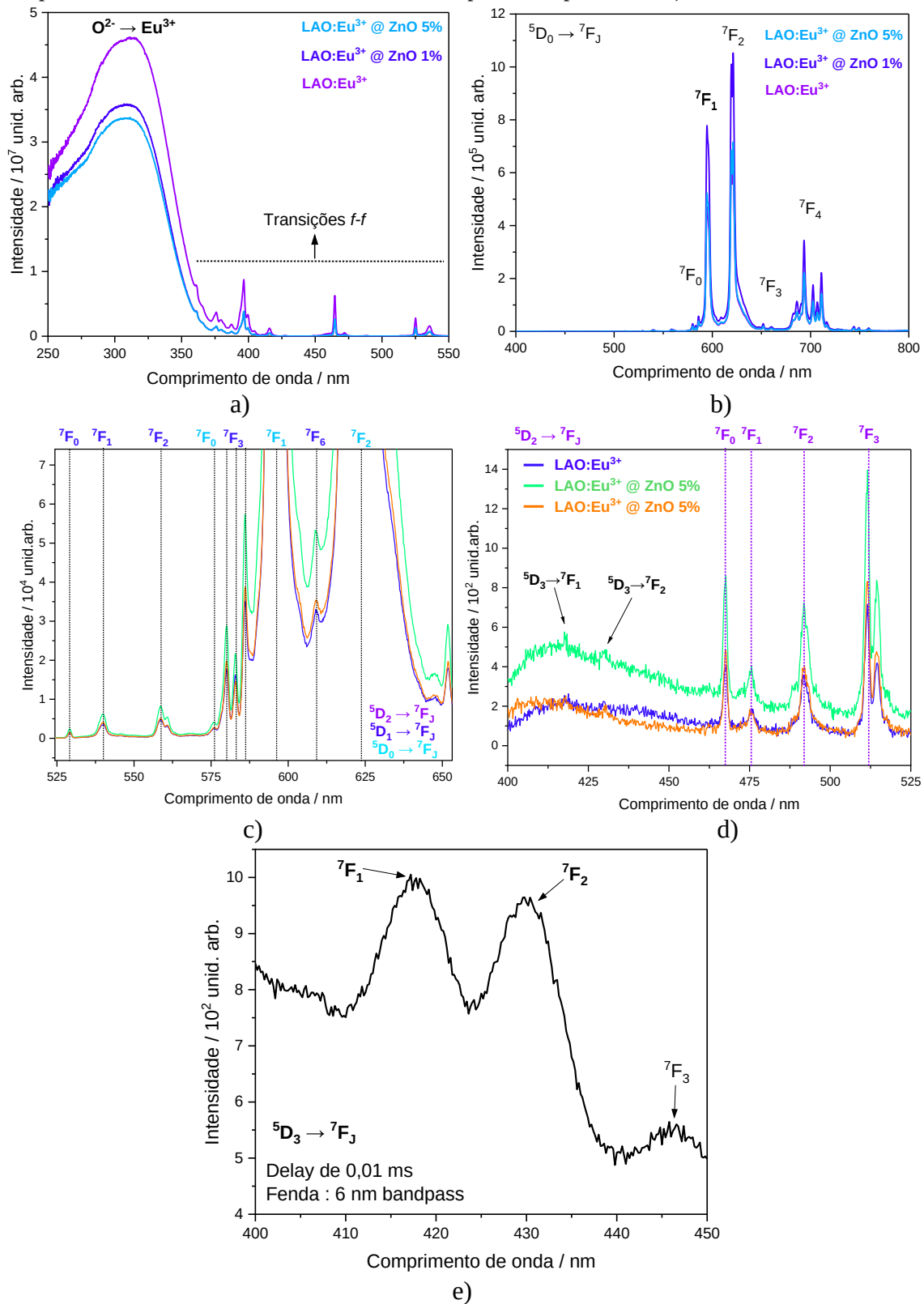
Figura AB 2. Difração de raios X para a amostra de LAO:Eu^{3+} antes e após os recobrimentos a) e espectroscopia de absorção no infravermelho b).



Fonte: Autoria própria

As amostras sintetizadas nesse estudo tiveram suas propriedades espectroscópicas analisadas, Figura AB 3. Os espectros de excitação com a emissão fixada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 619 nm do Eu^{3+} , Figura AB 3 a), exibem uma banda com máximo em 310 nm atribuída à transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (MAO; WANG, 2010); acima de 350 nm são observadas bandas finas de emissão características do íon emissor Eu^{3+} atribuídas a transições intraconfiguracionais $f-f$.

Figura AB 3. Espectros de excitação com a emissão fixada em 619 nm a) e espectros de emissão com a excitação fixada em 310 nm no intervalo de 400 a 800 nm b), 525 a 655 nm e 400 a 525 nm d), destaque nas transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ e $^5D_2 \rightarrow ^7F_J$ c) e destaque nas transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ d); para observarmos as bandas referentes as transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ foram realizadas medidas resolvidas no tempo com atraso de 0,01 ms e aumento do *bandpass* de 1 para 6 nm e).



Fonte: Autoria própria

Nos espectros de emissão com a excitação fixada em 310 nm, na banda de transferência de carga, Figura AB 3 b-d), são observadas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0,1,2,3$ e 4) do Eu^{3+} . Podemos observar aumento significativo da intensidade relativa de emissão para o recobrimento com uma camada de 1% ZnO, que cai drasticamente ao recobrir com 5%. Este comportamento pode ser explicado pela proteção da superfície do luminóforo com a camada de 1% de ZnO, mas que ao chegar a 5% interfere no sistema devido a absorção do próprio ZnO no ultravioleta. Além disso, observamos a presença de bandas referentes às transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ e $^5D_2 \rightarrow ^7F_J$, Figura AB 3 c) e d). Na Figura Anexo 8 d), observamos bandas de emissão nas regiões referentes ao estado excitado 5D_3 , entretanto, as baixas intensidades somadas ao ruído dificultam a atribuição. Visando demonstrar a emissão partindo do estado excitado mais energético (5D_3), realizamos medidas de emissão resolvida no tempo, Figura AB 3 e), onde observamos as transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1, 2$ e 3), o que é um indicativo de sistemas luminescentes com a energia de fônon baixa (BINNEMANS, 2015).

Todas as transições observadas nos espectros de emissão estão listadas na Tabela AB 1 juntamente com as regiões no espectro onde foram observadas, representado por diferentes cores. Reiterando, a presença das transições mais energéticas partindo do estado excitado 5D_3 é um indicativo de um sistema com uma baixa energia de fônon.

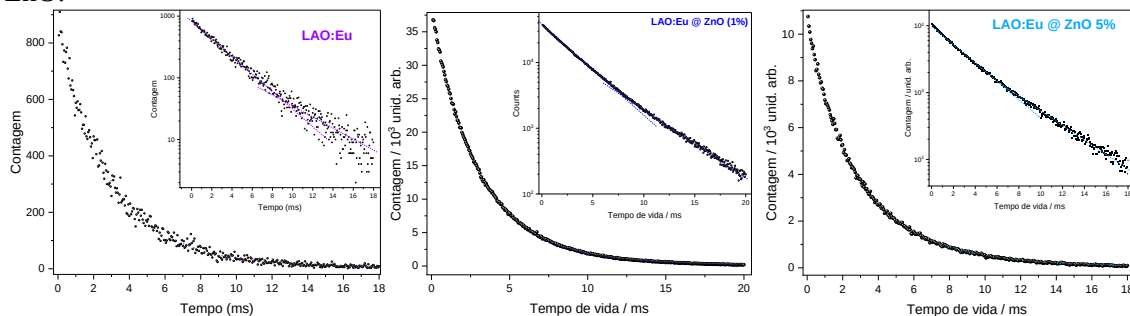
Tabela AB 1. Comprimento de onda das transições referentes ao íon Eu^{3+} , as cores indicam a região espectral onde aparecem.

	Estado fundamental						
	7F_0	7F_1	7F_2	7F_3	7F_4	7F_5	7F_6
Estado Excitado 5D_3	-	417 nm	430 nm	446 nm	-	-	-
5D_2	466 nm	475 nm	490 nm	511 nm	537 nm	569 nm	607 nm
5D_1	529 nm	540 nm	556 nm	583 nm	618 nm	661 nm	712 nm
5D_0	575 nm	590 nm	613 nm	647 nm	689 nm	743 nm	808 nm

Fonte: Autoria própria

Na sequência, para estas amostras antes e depois do recobrimento com ZnO, foi realizado um estudo cinético, tendo sido determinados os tempos de vida médio para cada material, Figura AB 4. Para as medidas foram mantidas a excitação em 310 nm e emissão em 619 nm.

Figura AB 4. Tempos de vida para as amostras de LAO:Eu³⁺ antes e após o recobrimento com ZnO.



Fonte: Autoria própria

Aplicando a função logarítmica para todas as curvas ajustou-se para duas retas, o que é indicativo de tempos de vida biexponenciais, e a partir de um ajuste considerando esta condição, os valores de tempo de vida médio foram determinados a partir da equação descrita a seguir.

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{k=1}^n a_i \tau_i^2}{\sum_{k=1}^n a_i \tau_i} \quad (\text{Equação AB 1})$$

Onde α é referente a amplitude, e τ o tempo de vida para decaimentos biexponencial, tem-se dois tempos de vida, e duas amplitudes referentes a esses tempos de vida. Assim estimamos o tempo de vida médio $\langle \tau \rangle$, conforme apresentado na Tabela AB 2. Através dos valores de tempo de vida e utilizando o software LUMPAC foram estimados os parâmetros de Judd ofelt Ω_2 e Ω_4 , juntamente com o A_{rad} e o A_{nrad} .

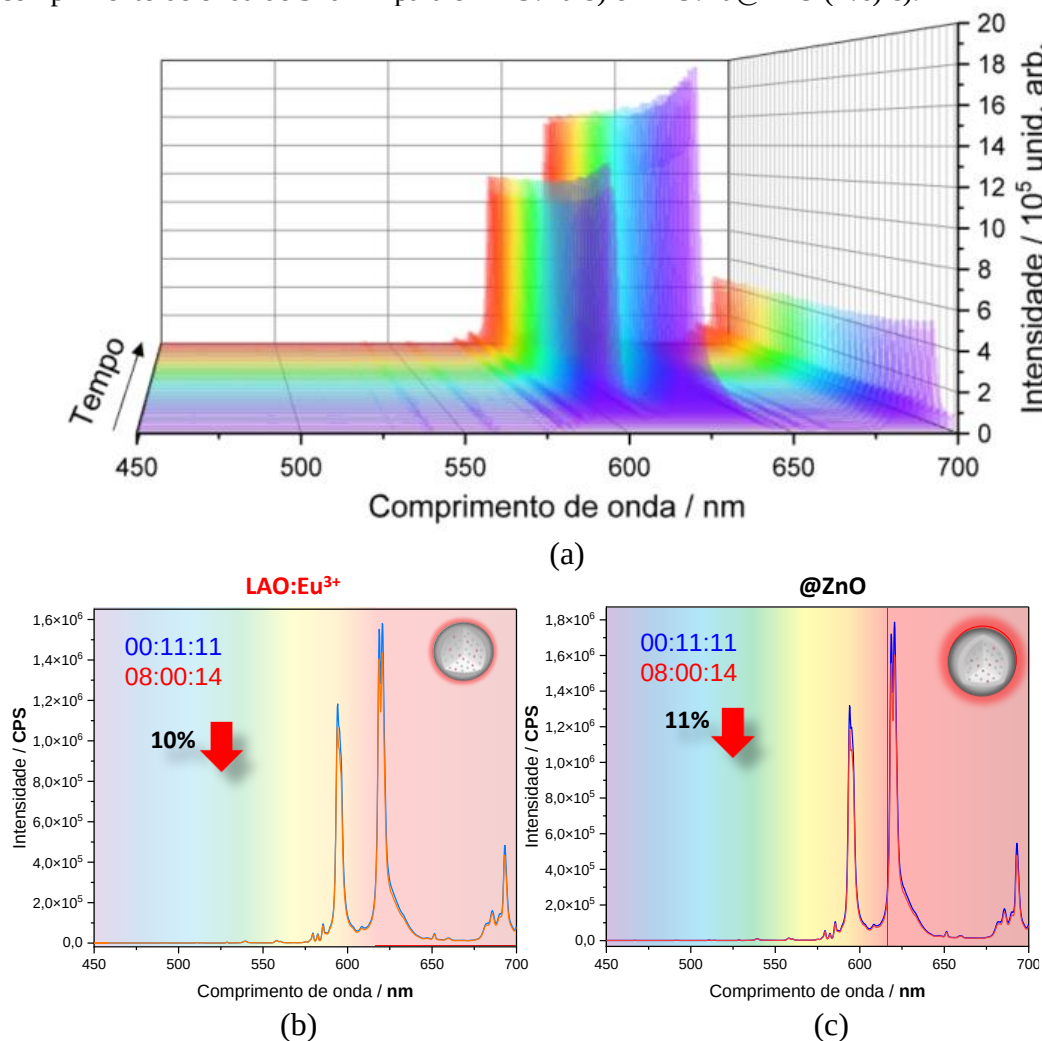
Tabela AB 2. Valores de tempo de vida médio, parâmetros de Judd ofelt e rendimento quântico intrínseco

	LAO:Eu ³⁺ (5%)	LAO:Eu ³⁺ @ ZnO (1%)	LAO:Eu ³⁺ @ ZnO (5%)
Tempo de vida (ms)	2,88	3,10	2,92
Razão 0-1/0-2 (Área)	1,82	1,81	1,81
Ω_2^* (10²⁰ cm²)	3,25	3,24	3,24
Ω_4^* (10²⁰ cm²)	3,70	3,66	3,54
A_{rad}* (s⁻¹)	197,63	196,93	194,98
A_{nrad}* (s⁻¹)	149,59	125,65	147,48
Rendimento Quântico Intrínseco	15,8	17,1	16,9

Fonte: Autoria própria

A partir da Tabela AB 2 podemos observar um pequeno aumento do tempo de vida com o recobrimento contendo uma camada de ZnO a 1 % e redução com o recobrimento a 5 %. Os rendimentos quânticos intrínsecos foram determinados, e a tendência observada com relação ao aumento da intensidade relativa de emissão com a inclusão da camada a 1%, e diminuição ao aumentar a concentração para 5%, é mantido. Embora em termos de rendimento quântico intrínseco a amostra a 5% ainda exiba um valor maior do que a amostra sem ZnO. Este detalhe é um indicativo de que a camada de fato diminui as perdas via processo não radiativo, embora com 5% de ZnO o efeito de seção de choque da absorção da fonte de excitação, isolando o *core*, acaba sendo mais significativo. Com isso observamos um aprimoramento mais efetivo das propriedades espectroscópicas com o recobrimento de uma camada de ZnO a 1%. Em virtude do potencial de aplicação desse material, realizamos um estudo de fotoestabilidade de modo a investigar o efeito da excitação continua na emissão, Figura AB 5. Foi feita então a coleta de espectros de emissão em função do tempo, o qual a amostra LAO:Eu@ZnO (1%) foi mantida sob excitação por 8 h.

Figura AB 5. Espectros de emissão com excitação fixada em 310 nm, em função do tempo de exposição para a amostra LAO:Eu@ZnO (1%) a), espectros antes e após 8 h de excitação com comprimento de onda de 310 nm para o LAO:Eu b) e LAO:Eu@ZnO (1%) c).



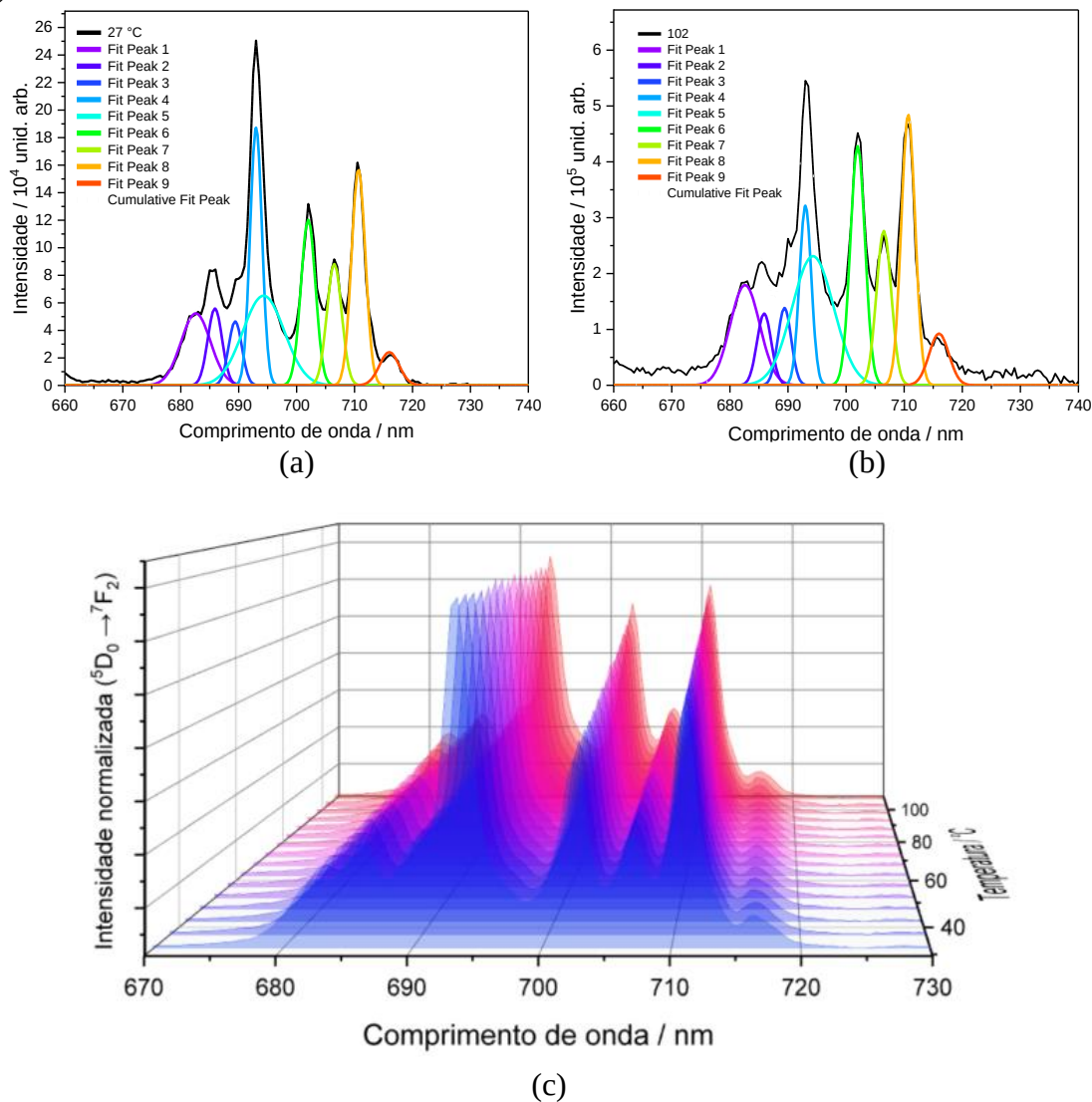
Fonte: Autoria própria

Na Figura AB 5 observamos o comportamento da emissão com o tempo, onde é constatado que com o tempo de exposição temos uma diminuição da intensidade de emissão de aproximadamente 10% atribuído ao *photobleaching*. Podemos ressaltar que a incorporação do ZnO não resulta em diferenças significativas de proteção contra a ação da radiação ultravioleta.

Na sequência, a amostra contendo 1% de ZnO foi investigada por termometria de fotoluminescência, já que se verificou um aumento significativo da intensidade relativa de emissão como o recobrimento. No estudo inicial, observamos que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ apresenta variação com a temperatura, mais especificamente seus níveis Stark, os quais exibem tendências distintas com o aumento da temperatura. São detectadas 8 bandas,

sendo que duas delas tendem a ter sua intensidade relativa aumentada com a temperatura e as demais diminuem, Figura AB 6.

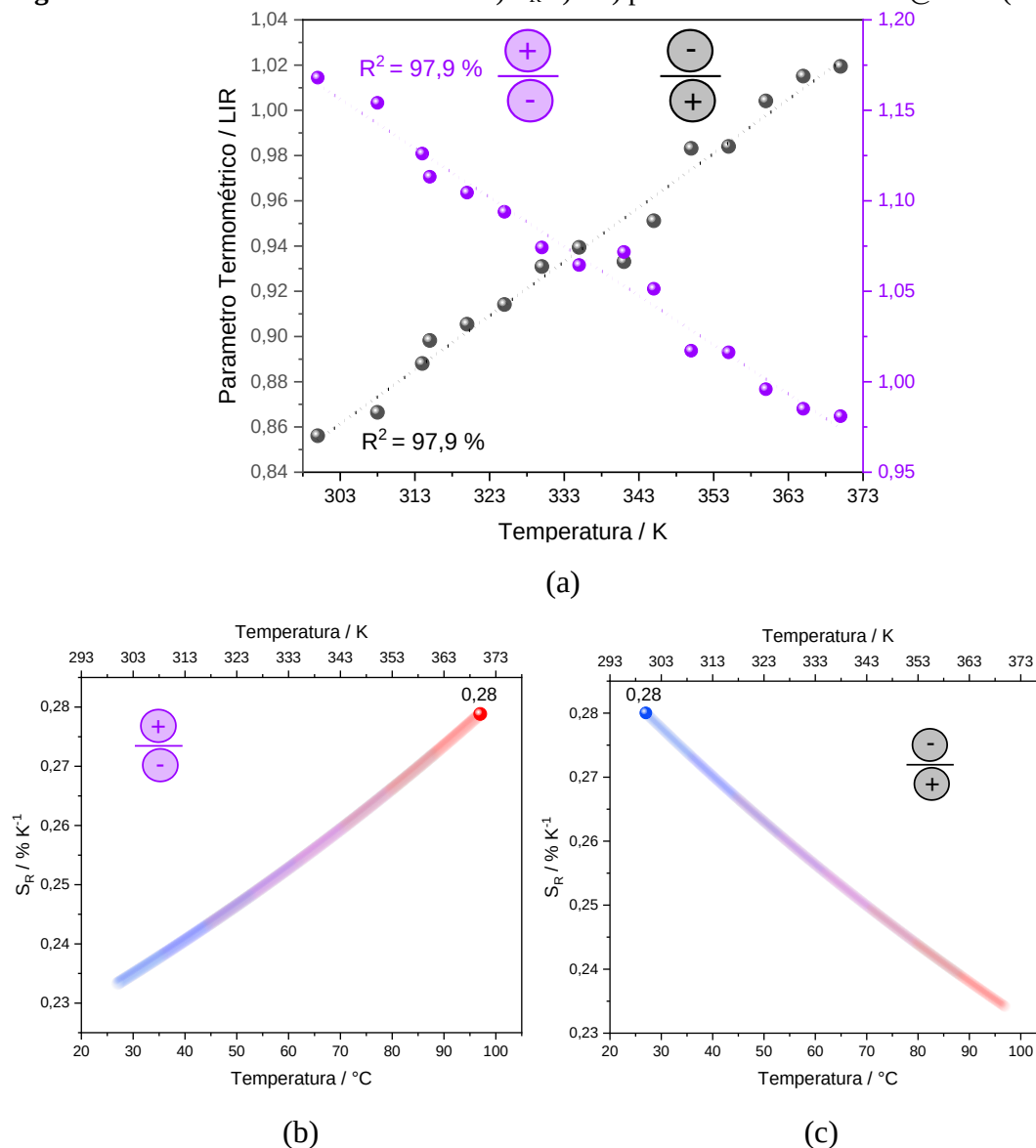
Figura AB 6. Espectros de emissão deconvolvidos sob excitação a 310 nm para a amostra LAO:Eu @ ZnO (1%) a 27°C a) e 102°C b) e espectros variando a temperatura de 27°C a 102°C c).



Fonte: Autoria própria

Na Figura AB 6 a) e b) observamos uma tendência de aumento da intensidade relativa das bandas referente às transições menos energéticas com o aumento da temperatura. A partir desse comportamento para esses níveis Stark, decidimos monitorar as transições com o aumento da temperatura, e o parâmetro termométrico utilizado foi baseado nas áreas integradas dos níveis Stark no intervalo de 670 a 700 nm (níveis mais energéticos) e de 700 a 730 nm (níveis menos energéticos). Os parâmetros termométricos são apresentados na sequência juntamente com a S_R , Figura AB 7.

Figura AB 7. Parâmetros termométricos a) S_R b) e c) para a amostra LAO:Eu @ ZnO (1%).



Fonte: Autoria própria

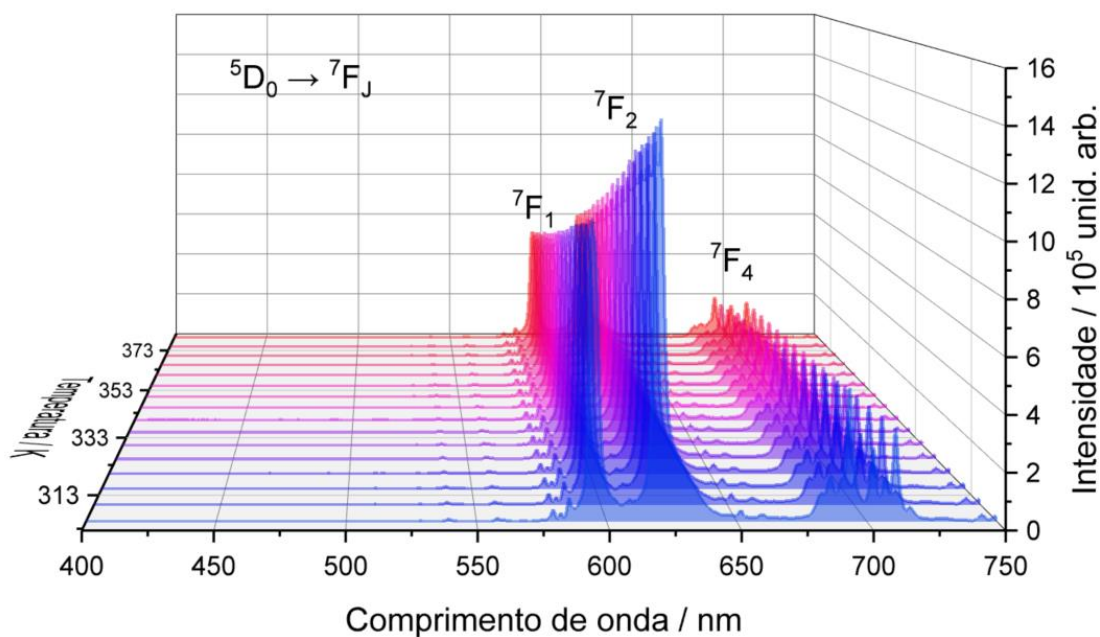
Para os parâmetros termométricos foram realizados ajustes lineares com $R^2=97,9\%$ para ambas as razões; a partir dos parâmetros termométricos os valores de S_R foram determinados, obtendo as curvas apresentadas na Figura AB 7 b) e c), os quais foram de $0,28 \text{ \% K}^{-1}$, independentemente da razão utilizadas na estimativa; entretanto, frente aos trabalhos discutidos ao longo da tese a sensibilidade observada para esse caso é baixa, o que já era esperado quando estamos investigando níveis Stark, que apresentam grande proximidade. Com o intuito de aumentar a sensibilidade térmica relativa máxima para os sistemas em questão, investigamos uma segunda possibilidade para termometria.

Na sequência realizamos dois tipos distintos de análise: excitação única com emissão única e excitação dupla com emissão única de modo a demonstrar a potencialidade do material, em se empregar ambas as metodologias.

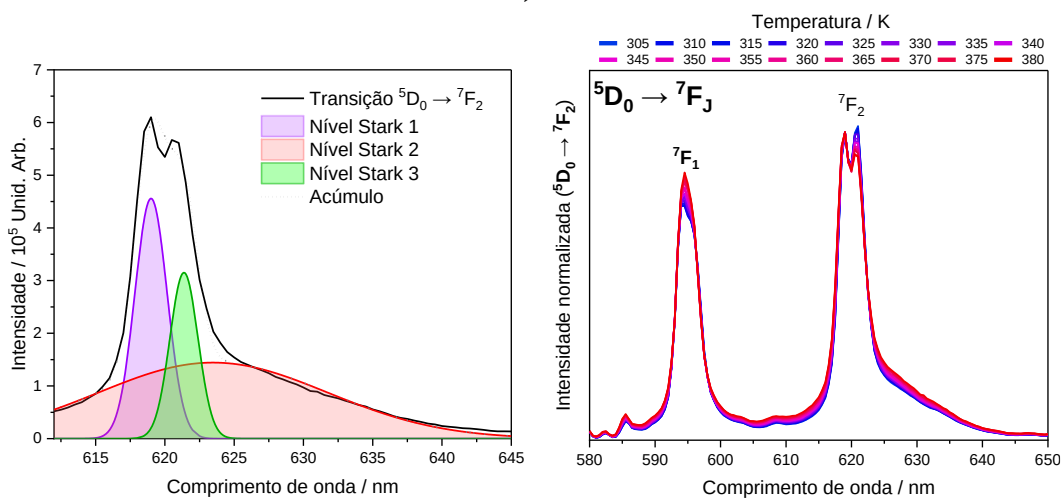
Apêndice B1 - Excitação única de uma emissão única

Essa abordagem é a convencional, onde realizamos as medidas mantendo a excitação fixa com variações na temperatura e realizamos a varredura no espectro de emissão. Mantivemos a excitação na banda de transferência de carga em 310 nm, Figura AB 8.

Figura AB 8. Espectros de emissão com a excitação fixada em 310 nm, com variação da temperatura de 305 a 380 K a), deconvolução da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a) para a amostra LAO:Eu @ ZnO (1%).



a)



b)

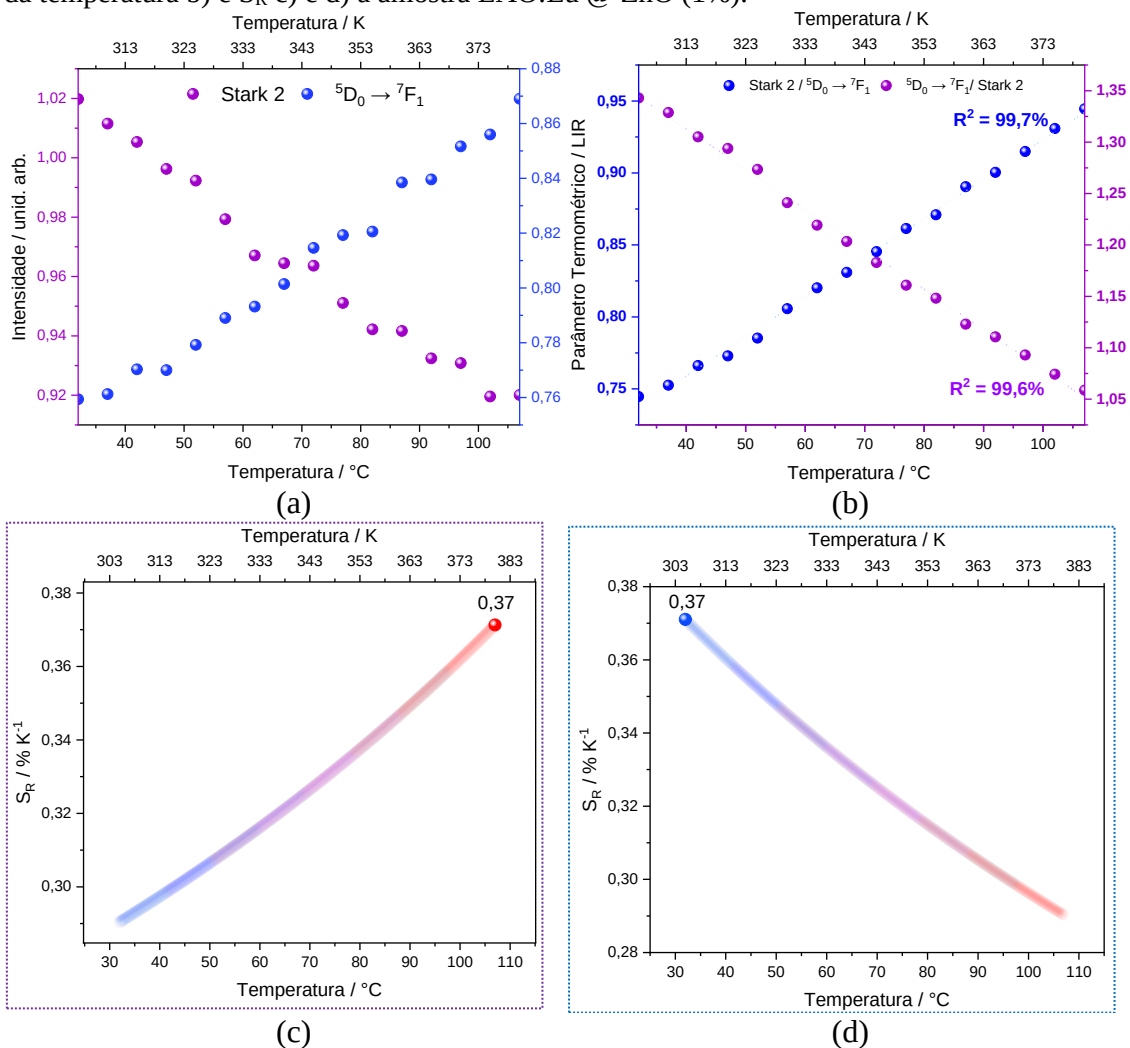
c)

Fonte: Autoria própria

Observamos na Figura AB 8 uma tendência de diminuição da intensidade de emissão com o aumento da temperatura. Ao analisar a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, verificamos a presença de 3 níveis Stark, Figura AB 8 b), assim normalizamos o espectro a partir do nível Stark 1, onde foi verificado a dependência dos níveis Stark 2 e da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ com a temperatura, diminuição e aumento respectivamente. O parâmetro termométrico foi determinado utilizando a razão entre o Nível Stark 2 e a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Os valores

utilizados foram de intensidade e não da área integrada, Figura AB 9 a), já que devido a sobreposição dos níveis Stark, embora tenhamos realizado a deconvolução para um dos espectros devido ao incremento utilizado ser de 0,5 nm, seria necessário maior resolução na região em questão devido a sobreposição. Assim foi obtida a sensibilidade relativa a partir dos parâmetros termométricos.

Figura AB 9. Intensidade da transição e do nível Stark 2 a), Parâmetros termométricos em função da temperatura b) e S_R c) e d) a amostra LAO:Eu @ ZnO (1%).



Fonte: Autoria própria

As tendências observadas para as intensidades da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e do nível Stark 2 já eram esperadas; o nível Stark 2 tende a ter a sua intensidade relativa ao nível Stark 1 diminuída com a temperatura em decorrência desse nível ser menos energético, o que implica que o aumento da temperatura leva a população do nível Stark 1. Consequentemente, ocorre a despopulação do nível Stark 2. O contrário é observado para

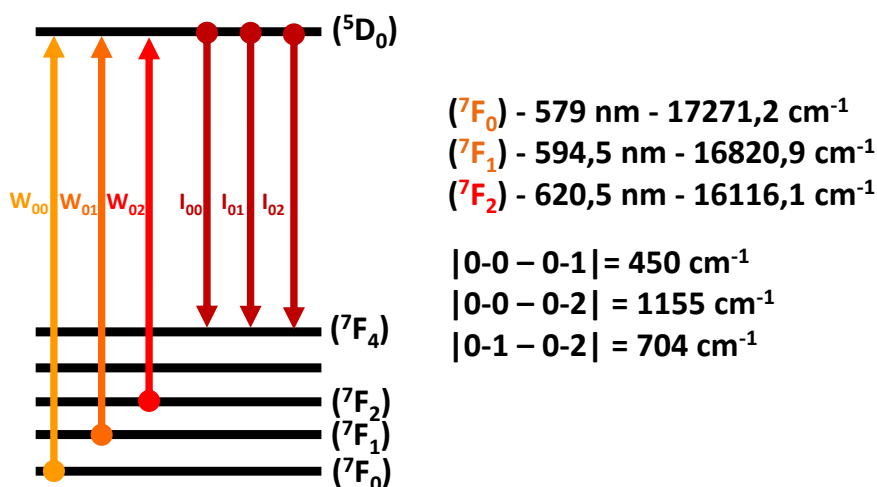
a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, onde observamos população desse nível com a temperatura, uma vez que ele é mais energético, e pode ser populado pelo aumento da temperatura. Isso acontece porque a diferença de energia entre eles é de aproximadamente 700 cm^{-1} . Os parâmetros termométricos calculados resultaram em curvas com ajustes lineares superiores a 99,6%, além disso os valores de $S_{R(\max)}$ obtidos foram de $0,37 \text{ \%K}^{-1}$, maiores do que utilizando os níveis Stark da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$.

Até o momento o método empregado para a excitação envolvia uma única excitação e comparávamos a intensidade ou área integrada de duas bandas com comportamentos distintos com a temperatura. Conforme apresentado por Souza *et al.* (SOUZA *et al.*, 2016) é possível a partir de diferentes excitações determinar a temperatura utilizando uma única banda de emissão conforme apresentado no tópico seguinte.

Apêndice B2 - Excitação dupla de uma emissão única

Esse método envolve a excitação de duas regiões com posterior obtenção dos espectros de emissão. No estudo em questão excitamos diretamente os estados fundamentais (7F_0 , 7F_1 e 7F_2) para o estado excitado 5D_0 . Após, obtivemos o espectro de emissão para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, onde cada um dos níveis fundamentais tem comportamentos distintos com a temperatura, uma vez que sua população depende diretamente da temperatura, sendo então populados termicamente, conforme apresentado no diagrama de energia da Figura AB 10.

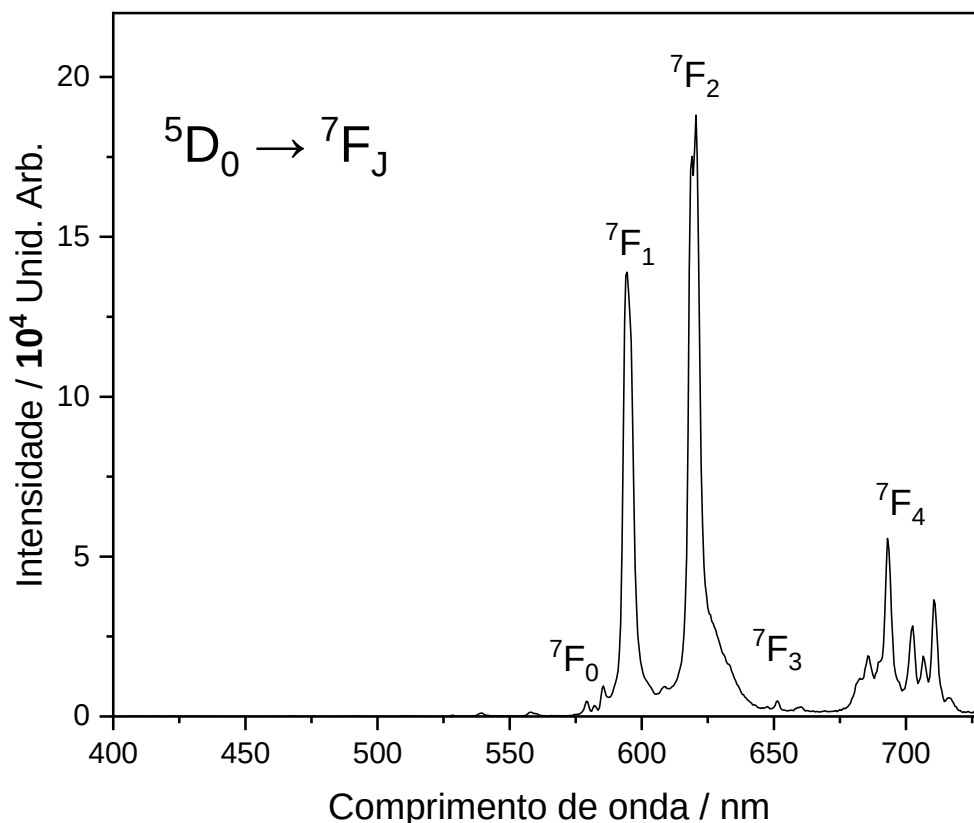
Figura AB 10. Diagrama de energia esquemático usado para simular os níveis de energia do íon Eu^{3+} envolvidos na termometria.



Fonte: Autoria própria

Dessa forma, para determinarmos a energia dos níveis fundamentais (7F_0 , 7F_1 e 7F_2) para o estado excitado foi obtido um espectro de emissão, com a excitação na banda de transferência de carga $O^{2-}-Eu^{3+}$ (310 nm), obtendo o espectro da Figura AB 11.

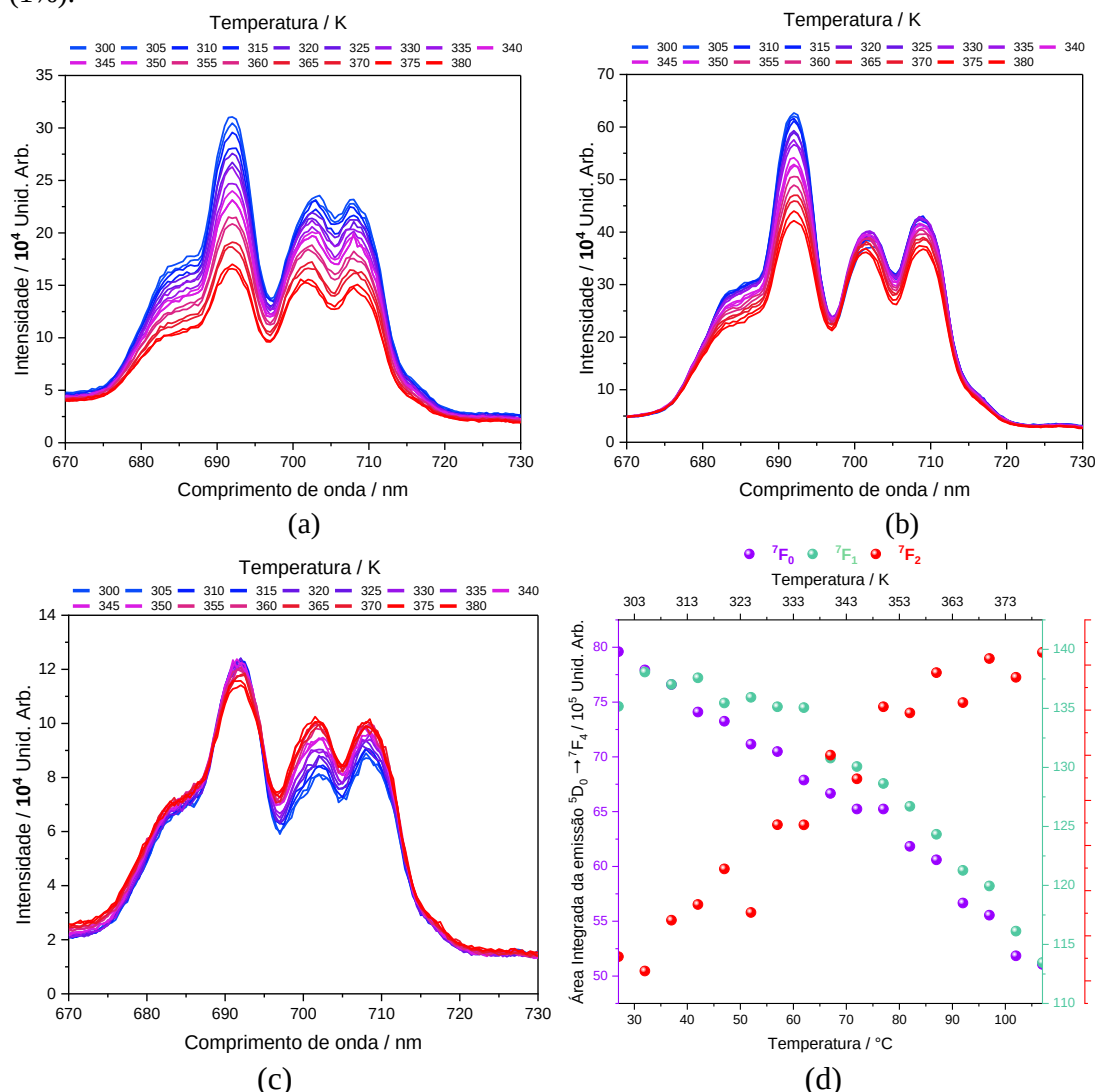
Figura AB 11. Espectro de emissão para a amostra LAO:Eu @ ZnO (1%) com a excitação fixada em 310 nm.



Fonte: Autoria própria

A partir do espectro de emissão da Figura AB 11, obtivemos as energias dos estados fundamentais para o estado excitado 5D_0 , sendo 579 nm (7F_0), 594,5 nm (7F_1) e 620,5 nm (7F_2). Com esses valores, fizemos as excitações nesses comprimentos de onda e foi realizada a varredura na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, na faixa espectral de 670 a 730 nm. O intuito é que os níveis 7F_1 e 7F_2 sejam populados termicamente e posteriormente excitados ao estado 5D_0 , e possamos observar emissão do nível excitado 5D_0 ao estado fundamental 7F_4 . O que é esperado é que termicamente o nível 7F_2 seja termicamente menos populado que o nível 7F_1 na mesma temperatura, e isso está associado a diferença de energia entre eles e o nível 7F_0 , enquanto o nível 7F_2 apresenta diferença de energia com o estado fundamental de 1155 cm^{-1} , o nível 7F_1 apresenta 450 cm^{-1} . A Figura AB 12 apresenta as emissões referentes a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ sob diferentes excitações.

Figura AB 12. Espectros de emissão com a excitação fixada em 579 nm (7F_0) a), 594,5 nm (7F_1) b) 620,5 nm (7F_2) c) e área integrada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ d) da amostra LAO:Eu @ ZnO (1%).

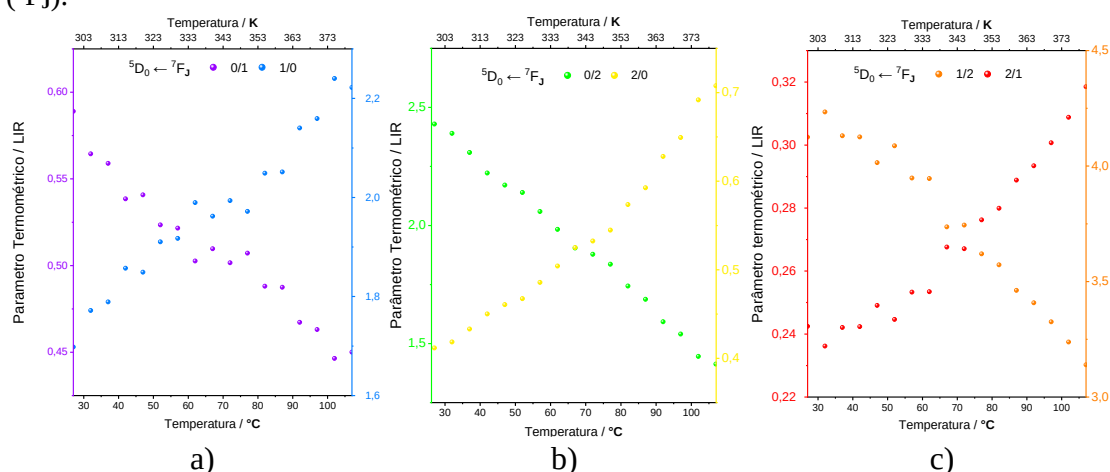


Fonte: Autoria própria

A partir dos espectros da Figura AB 12 a), b) e c), observamos o comportamento distinto entre as diferentes excitações, havendo uma diminuição da emissão com a temperatura para a excitação tanto do nível 7F_0 quanto 7F_1 , embora neste último com uma diminuição menos pronunciada. Já a excitação a partir do nível 7F_2 apresenta os níveis Stark independentes entre si, similar ao apresentado anteriormente para a excitação em 310 nm, onde utilizamos os níveis Stark da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ para atuar como sensor de temperatura. Devido ao fato de utilizarmos níveis Stark, a diferença de energia entre eles é baixa ($\sim 207 \text{ cm}^{-1}$) o que implica S_R máximo esperado baixo, e de fato, observamos o valor de $\sim 0,3\% \text{ K}^{-1}$.

Os cálculos para a excitação dupla foram conduzidos por meio das excitações em 579 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$), 594,5 nm (${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$) e 620,5 nm (${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$), dos quais determinamos os parâmetros termométricos com base na razão entre as áreas integradas da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Nosso objetivo principal foi obter um valor superior ao relatado para as excitações isoladas de S_R (sensibilidade relativa). Além disso, a escolha de excitações e emissão na região do vermelho se justifica particularmente quando consideramos a aplicação desses materiais no contexto biológico, onde a utilização de comprimentos de onda mais próximos do vermelho oferece uma maior capacidade de penetração nos tecidos biológicos, além de serem menos prejudiciais.

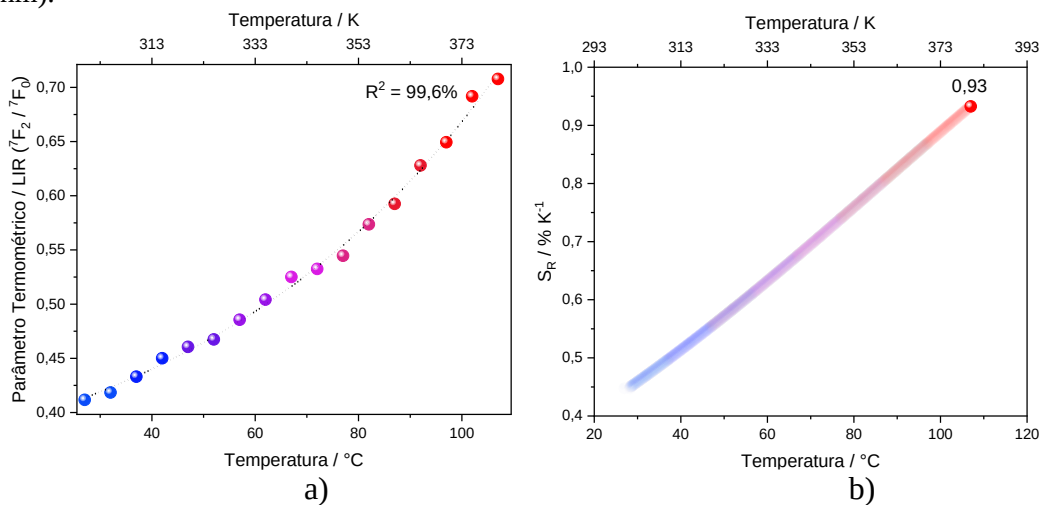
Figura AB 13. Parâmetros termométricos em função da temperatura para a razão entre as transições dos estados fundamentais ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ (594,5 nm) e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (579 nm) a), ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ (620,5 nm) / ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (579 nm) b) e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ (579 nm) / ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ (620,5 nm) c) para o estado excitado 5D_0 da amostra LAO:Eu @ ZnO (1%). Os números indicam J do estado fundamental (7F_J).



Fonte: Autoria própria

O melhor resultado obtido para as razões entre as áreas da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ foi para a razão entre as excitações 7F_0 e 7F_2 , as quais apresentam melhores ajustes R^2 . Através dos parâmetros termométricos obtidos para as razões dessas excitações calculou-se S_R , conforme apresentado na Figura AB 14.

Figura AB 14. Parâmetro termométrico a) e Sensibilidade térmica relativa b) da amostra LAO:Eu @ ZnO (1%). Para as razões das excitações das transições ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ (620,5 nm) / ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (579 nm).



Fonte: Autoria própria

A sensibilidade máxima relativa encontrada para o intervalo de temperatura analisado é de 0,94 %K⁻¹, maior do que os valores de sensibilidade observados para o material excitado sob radiação ultravioleta (310 nm), onde estimou-se valores na ordem de aproximadamente 0,3 %K⁻¹, o que comprova a eficiência dessa metodologia para ser utilizada na determinação da temperatura de sistemas contendo Eu³⁺. Os resultados de sensibilidade relativas encontrados para as diferentes metodologias estão apresentados na Tabela AB 3. Embora tenhamos determinado os valores sensibilidade utilizando diferentes transições, estão listados apenas os casos onde verificou-se os valores maiores.

Tabela AB 3. Sensibilidades relativas (% K⁻¹) para as amostras antes e após o recobrimento os resultados da amostra LAO:Eu³⁺

	310 nm nível Stark	310 nm nível Stark e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	Excitação Dupla (579 nm e 620,5 nm)
LAO:Eu	-	0,3	-
LAO Eu @ ZnO	0,28	0,37	0,94

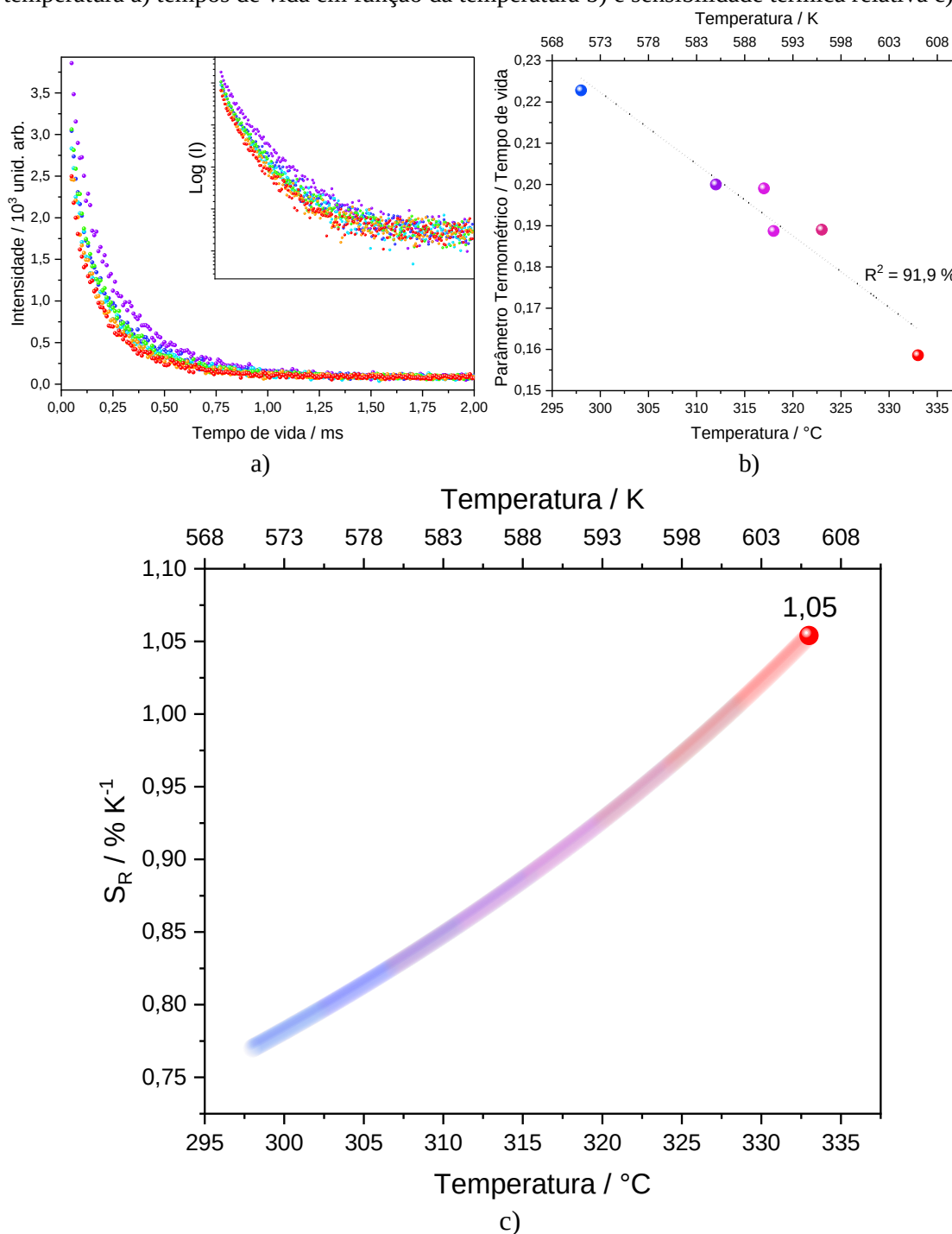
Fonte: Autoria própria

Com os valores obtidos, podemos concluir que a melhor metodologia para a aplicação do material como sensor de temperatura envolve a excitação dupla com emissão única, a partir da qual tivemos uma sensibilidade relativa superior as demais, de 0,94 % K⁻¹. O recobrimento não resulta em diferenças significativas de sensibilidade relativa, indicando que provavelmente a camada não influencia os mecanismos de excitação e de emissão, tendo apenas função de intensificar a emissão através de uma proteção superficial.

Apêndice C - Sistema LAO:Er, Yb @ 3 LAO – Termometria baseada no Tempo de vida

Por fim, foram realizadas medidas de tempo de vida para o sistema contendo 3 recobrimentos com LAO, mantendo a excitação na transição intraconfiguracional e emissão fixada na transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Os parâmetros termométricos utilizados nesse caso foram os tempos de vida, já que este é independente de efeitos de espalhamento sendo uma medida intrínseca.

Tabela AC 1. Tempo de vida para a excitação direta do Er no LAO:Er, Yb @ 3 LAO variando a temperatura a) tempos de vida em função da temperatura b) e sensibilidade térmica relativa c).



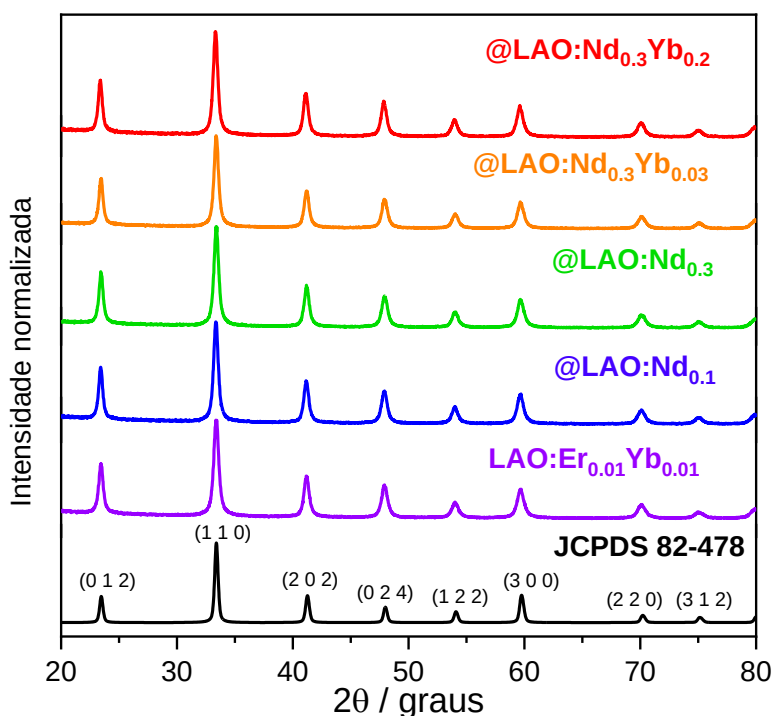
Fonte: Autoria própria

Embora o ajuste observado tenha sido de 91,9%, os resultados utilizando tempo de vida são promissores para sua aplicação de termometria de fotoluminescência, que já que é verificada uma sensibilidade térmica relativa de 1,05 % K⁻¹.

Apêndice D - Estudo complementar recobrimento com LAO:Nd, Yb

Os processos de transferência de energia entre os sensibilizadores Nd³⁺ e Yb³⁺ foram investigados aqui, para uma interpretação mais aprofundada quando ambos se encontram no mesmo sistema. Inicialmente foram realizadas medidas de difração de raios X para as amostras antes e após o recobrimento, conforme Figura AD 1.

Figura AD 1. Difração de raios X para as amostras antes e após o recobrimento, indexado com a ficha JCPDS 82-478.



Fonte: Autoria própria.

A partir da análise da Figura AD 1, verifica-se, como apresentado para os sistemas anteriores, o perfil de difração para as amostras mesmo após o recobrimento se mantém, indicando que a fase cristalina não é alterada, mesmo após as diferentes dopagens. A ausência de alterações nos perfis dos difratogramas deve-se à similar composição entre o *core* e o *shell* (LAO), além da baixa concentração do recobrimento; embora tenham

dopagens com concentrações maiores, a presença do recobrimento é referente a apenas cerca de 1%, extremamente pequena, e desvios estruturais seriam observados somente para maiores concentrações de recobrimento.

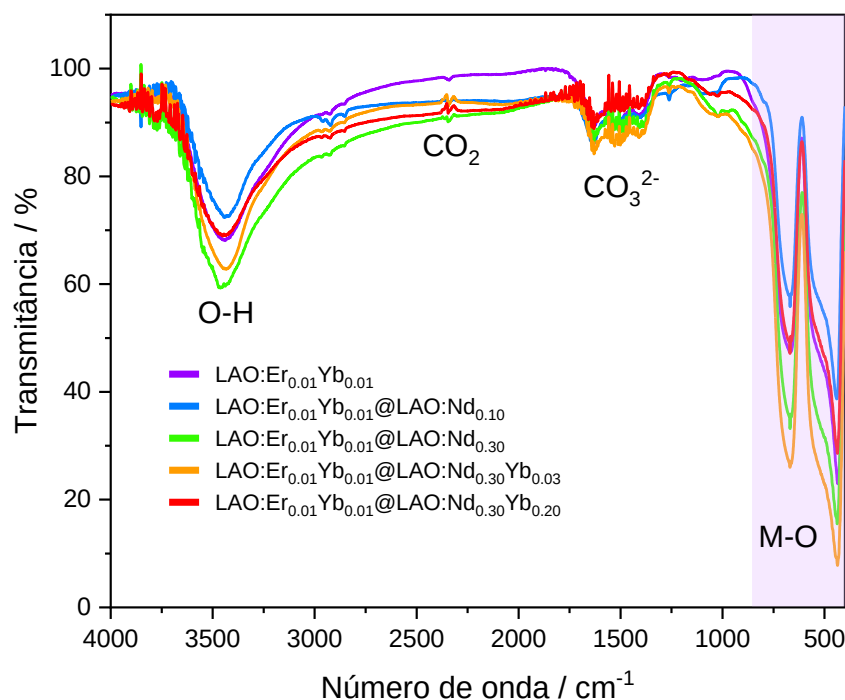
Tabela AD 1. Tamanhos médios de cristalito para as amostras antes e após o recobrimento com LAO:Nd^{3+} e/ou Yb^{3+} .

Amostra	Tamanho médio de cristalito / nm
@ $\text{LAO:Nd}_{0,30}, \text{Yb}_{0,20}$	16,1
@ $\text{LAO:Nd}_{0,30}, \text{Yb}_{0,03}$	15,9
@ $\text{LAO:Nd}_{0,30}$	15,5
@ $\text{LAO:Nd}_{0,10}$	15,9
LAO:Er Yb	14,8

Fonte: Autoria própria.

Os resultados de tamanho médio de cristalito, não resulta em diferenças significativas com a mudança dos dopantes. Como caracterização complementar para as amostras em questão foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier, Figura AD 2.

Figura AD 2. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para as amostras $\text{LAO:Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, variando os recobrimentos com Nd^{3+} e Yb^{3+} .



Fonte: Autoria própria.

As bandas de absorção em 3424 cm^{-1} são atribuídas às moléculas de água adsorvidas pela amostra, ou até mesmo pelo KBr; a banda observada em 2323 cm^{-1} é correspondente aos modos vibracionais do CO_2 , presente no compartimento da amostra. As bandas em 1164 , 1118 e 1054 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos associados a ligação C-O. As interações entre metal e oxigênio acontece na faixa de 667 a 438 cm^{-1} .