

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 16/04/2026.

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.

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

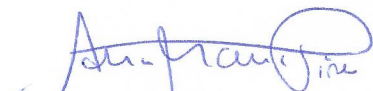
TÍTULO DA TESE: Desenvolvimento de Sistemas Ópticos para Termometria com Aluminato de Lantânio Dopado com Terras Raras em Estrutura do tipo caroço casca (core shell)

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

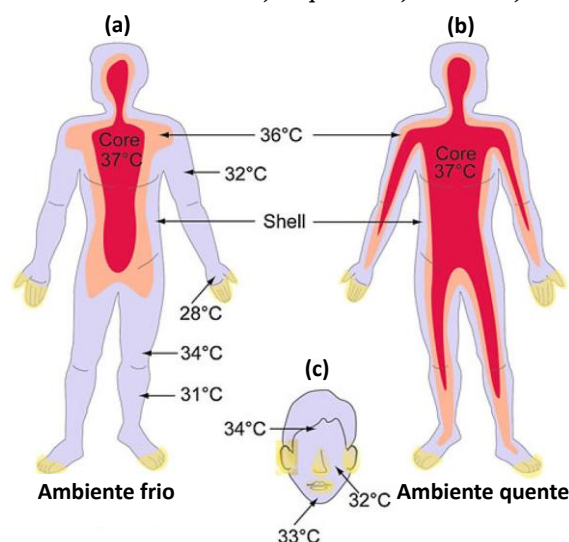
A temperatura é uma grandeza física fundamental para uma infinidade de contextos, utilizada para descrever diferentes sistemas, apresentando grande importância em numerosas aplicações, tendo relevância significativa em áreas como segurança alimentar e saúde. A estocagem de certos medicamentos e alimentos, 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 mecanismo: 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)

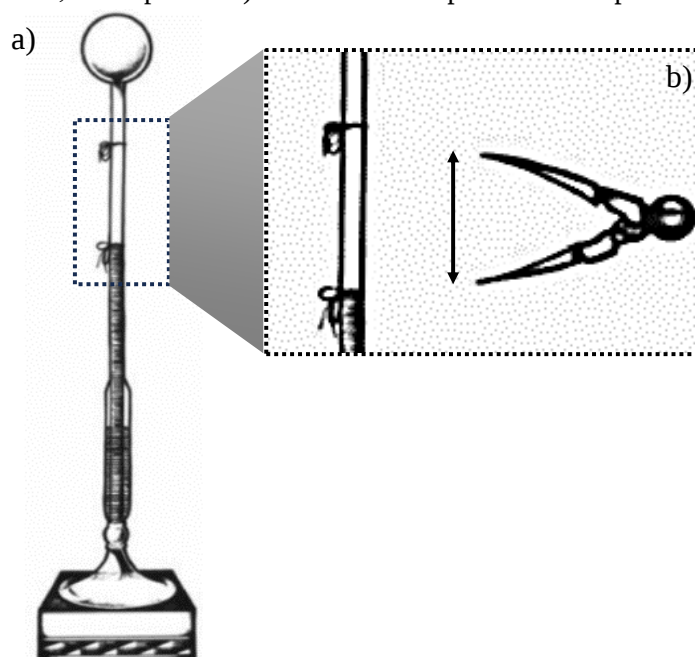
Esses são alguns dos exemplos que demonstram a grande importância do controle e determinação da temperatura com precisão. Historicamente a utilização do conceito de “temperatura” é descrita desde a antiguidade por volta 400 A.C por Hipócrates, descrevendo um corpo saudável como composto por quatro elementos – 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).

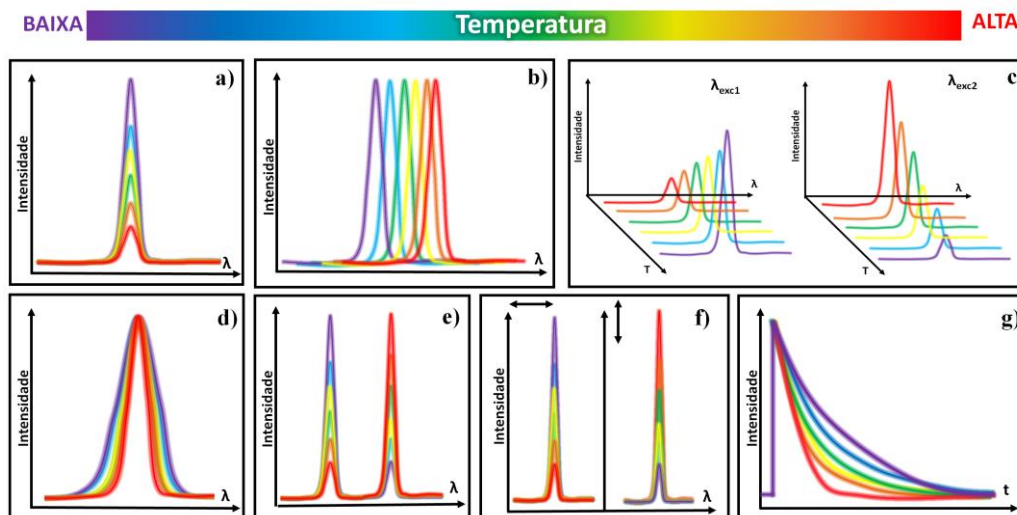
Alguns dos principais tipos de termômetros atualmente em uso serão mencionados aqui, destacando-se suas características e distinções: os termômetros que operam por meio da expansão de sólidos, líquidos e gases, bem como os termoeletricos, os quais envolvem o contato direto entre o meio a ser medido e 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

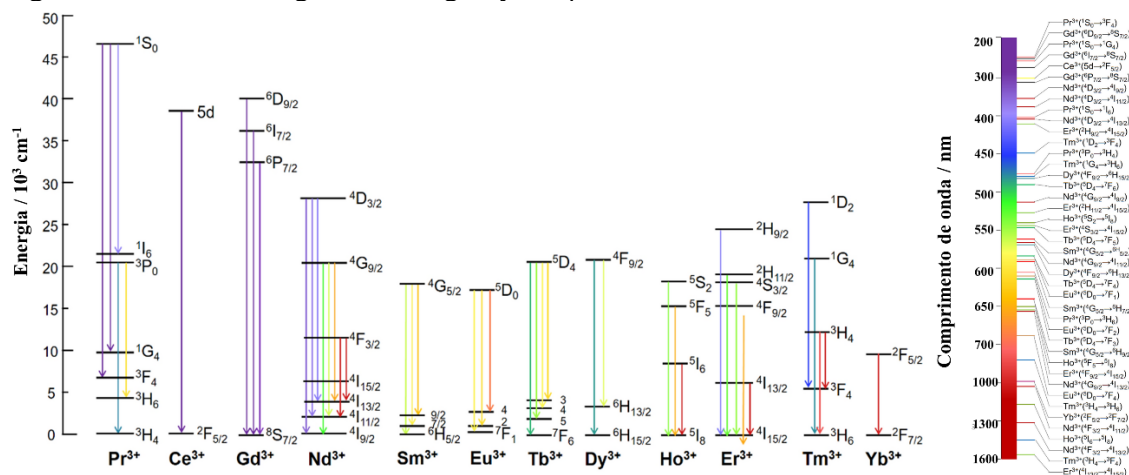
Fonte: Reproduzido da referência (DRAMICANIN, 2020a)

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*

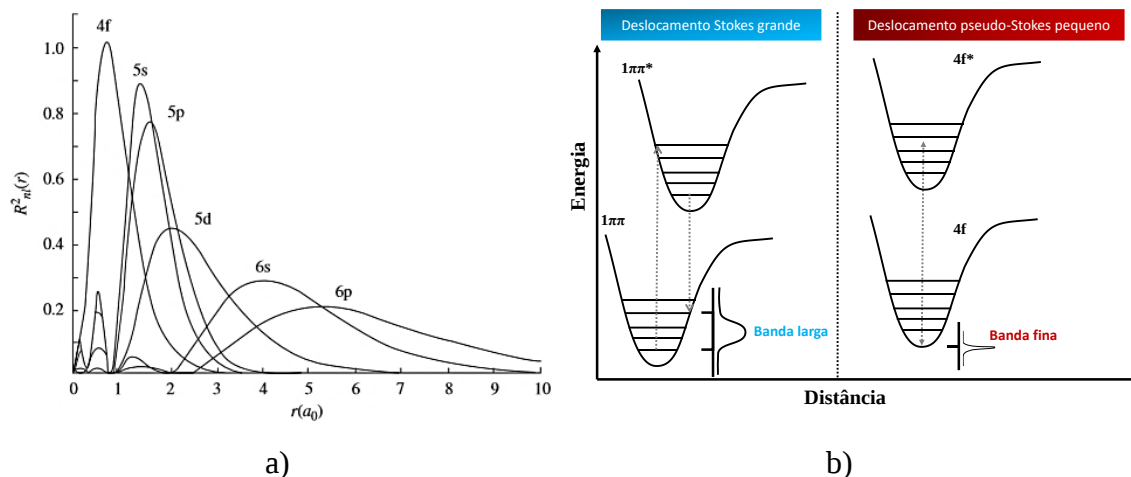
Figura 4. Níveis de energia das configurações $4f^n$ de íons Terras Raras trivalentes.



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).

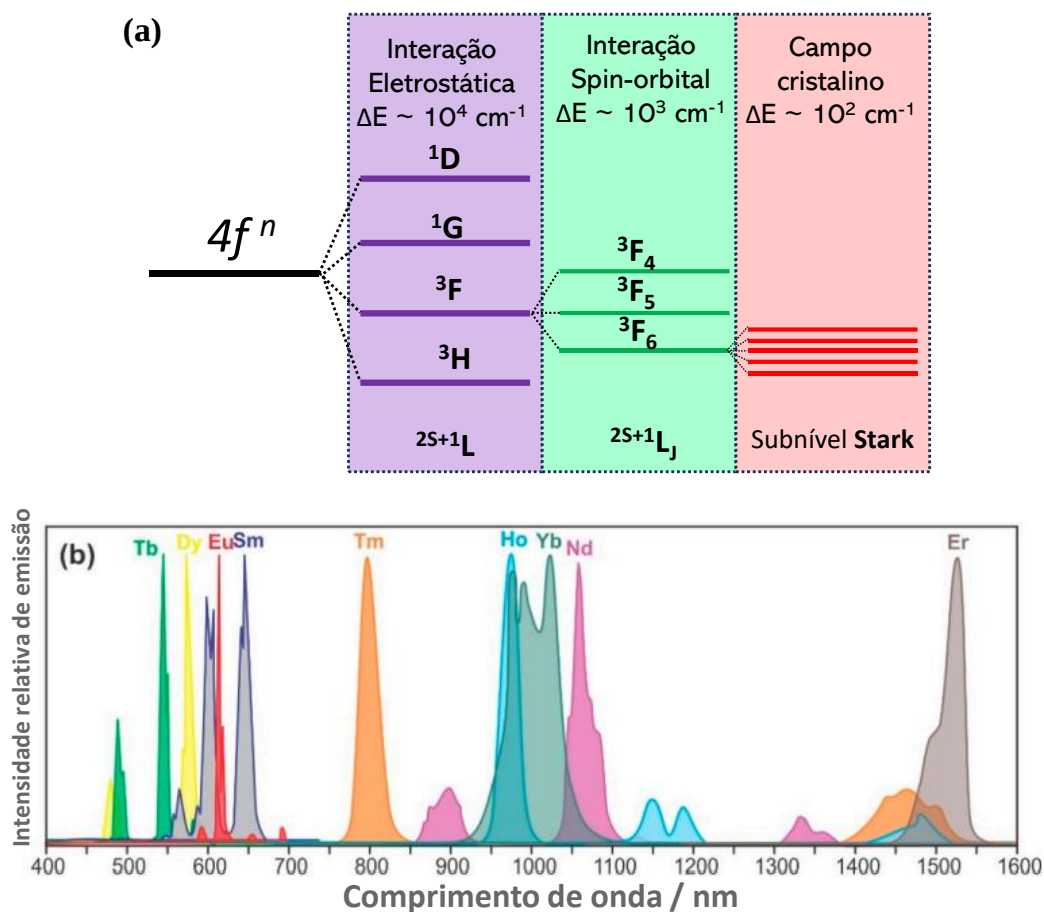
Figura 5. Distribuição radial das funções dos elétrons $4f$, $5s$, $5p$, $5d$, $6s$, $6p$ para o cério a), diagrama de coordenada configuracional para emissão de um (esquerda) cromóforo orgânico e (direita) íon lantanídeo b).



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.

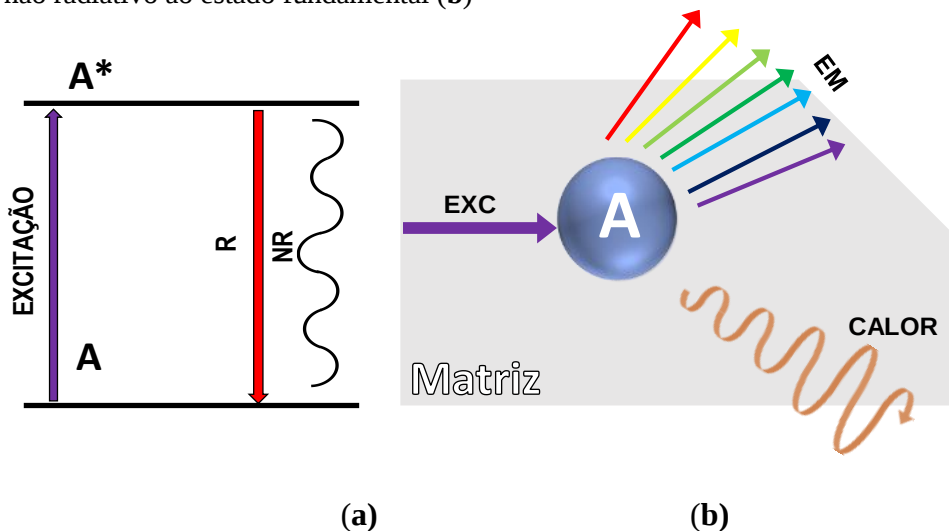
1.4. Materiais luminescentes baseados em lantanídeos

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)



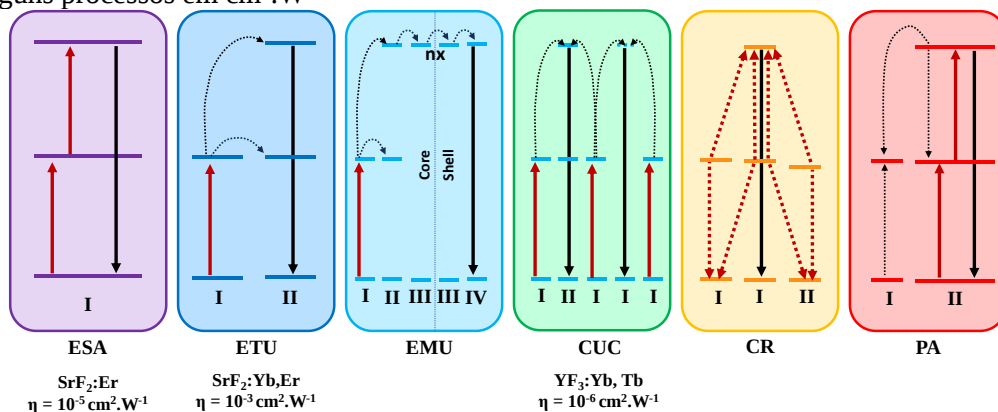
Fonte: Adaptado das Referências (BLASSE; GRABMAIER, 1994)

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; STOJADINOVIC; DRAMICANIN, 2019).

Tabela 3. Resumo dos níveis termicamente acoplados dos Ln^{3+} e suas respectivas diferenças de energia.

Íon	Níveis termicamente acoplados		$\Delta E [\text{cm}^{-1}]$
	Alto	Baixo	
Pr^{3+}	$^3\text{P}_1$	$^3\text{P}_0$	580
Nd^{3+}	$^4\text{F}_{5/2}$	$^4\text{F}_{3/2}$	1000
Sm^{3+}	$^4\text{F}_{3/2}$	$^4\text{G}_{5/2}$	1000
Eu^{3+}	$^5\text{D}_1$	$^5\text{D}_0$	1750
Dy^{3+}	$^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{F}_{9/2}$	1000
Ho^{3+}	$^5\text{F}_4$	$^5\text{S}_2$	120
Er^{3+}	$^2\text{H}_{11/2}$	$^4\text{S}_{3/2}$	780
Tm^{3+}	$^3\text{F}_{2,3}$	$^3\text{H}_4$	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).

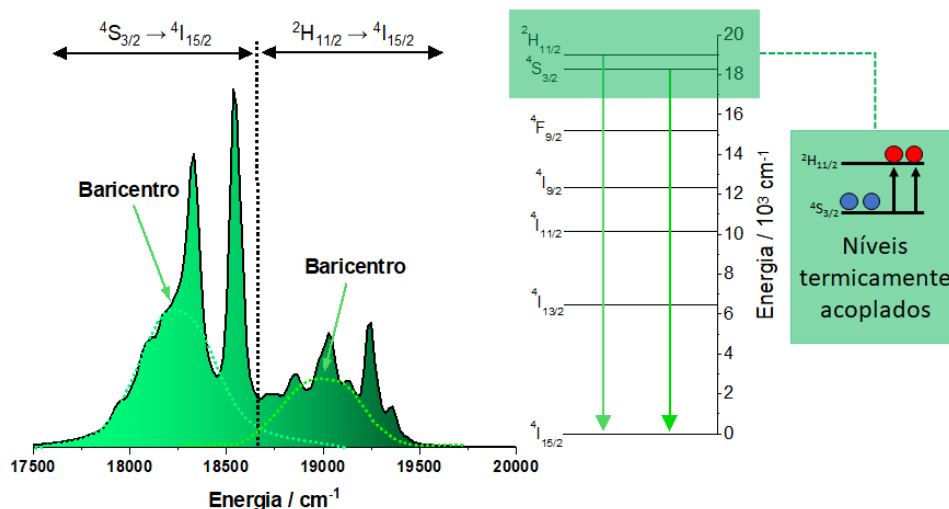
Os parâmetros termométricos (como: **LIR**, intensidade de emissão, deslocamento de banda, largura à meia altura da emissão etc.) não são unidades significativas para descrever os processos térmicos. Isso se deve ao fato de diferentes meios de análise resultarem em diferentes valores e grandezas, impossibilitando 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 fônon (GAO et al., 2017). Normalmente, baixas energia de fônon 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 fônon, 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 fônon 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 contém 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	$\hbar\omega_{\max}$ (cm^{-1})	Exemplo	$\hbar\omega_{\max}$ (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).

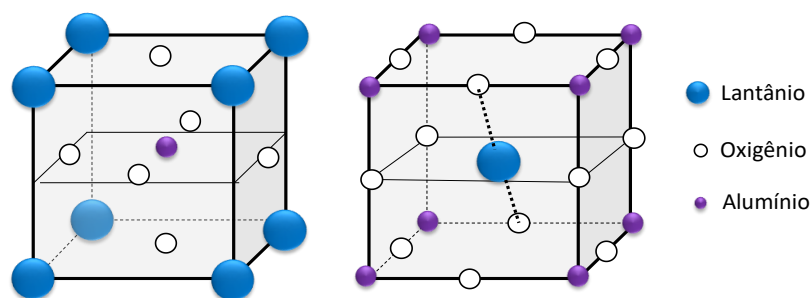
Com base nisso escolhemos neste trabalho, como matriz, o aluminato de lantânio (LaAlO_3), que é um óxido misto do tipo perovskita de estrutura cristalina romboédrica com grupo espacial R-3c, havendo conversão para uma estrutura cúbica (Pm-3m) a

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.

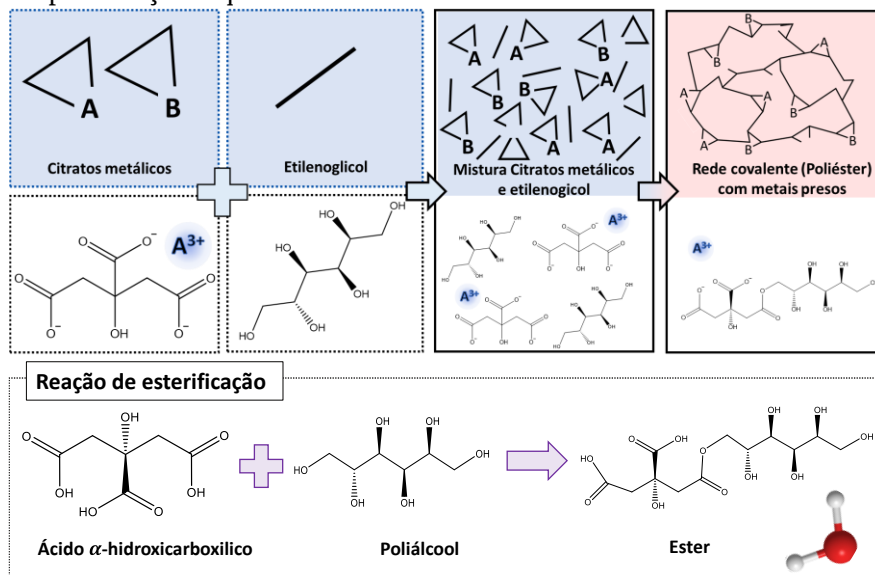
1.9. Método Pechini

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.

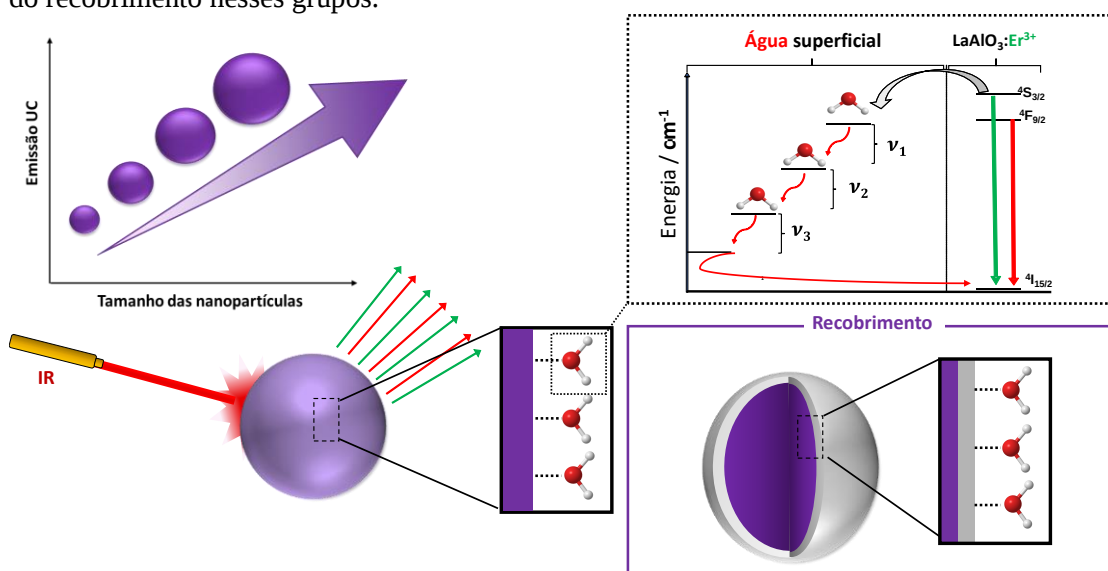


Fonte: Adaptado da referência (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016; PECHINI, 1967)

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.

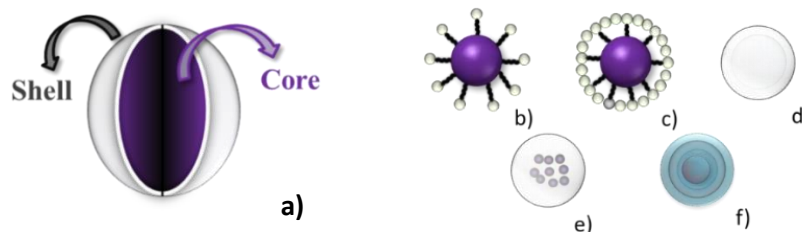


Fonte: Adaptado das referências (YUAN et al., 2013; YUAN; SHUN YI; CHOW, 2009)

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)

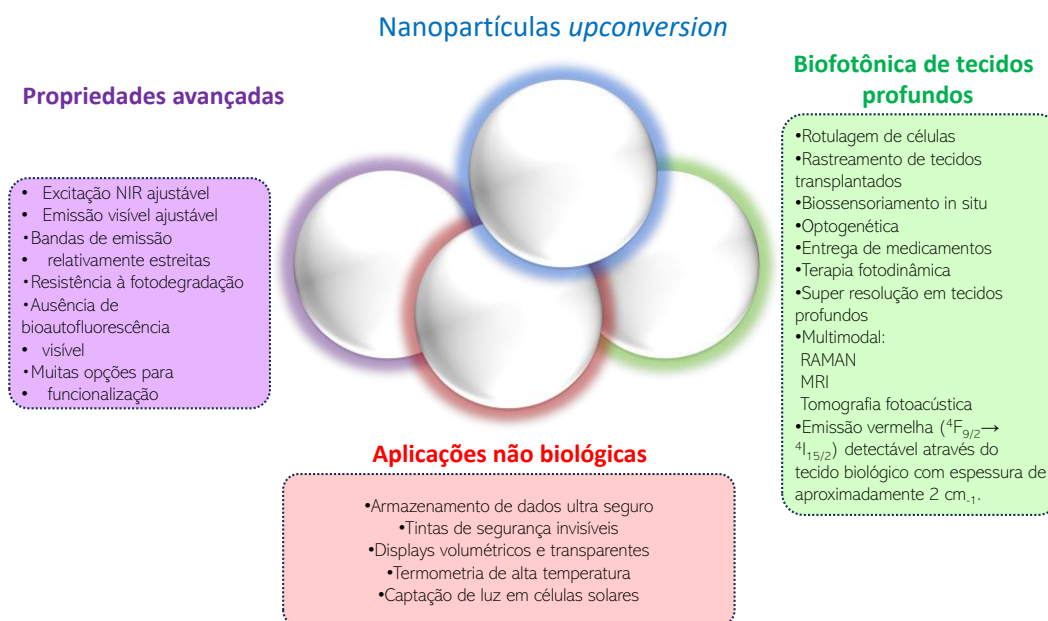
Sistemas do tipo *core/shell* não são apenas formados por partículas esféricas recobertas com uma pequena camada de *shell*; esses materiais podem apresentar formas variadas, desde hastes, fios, tubos, anéis, cubos etc. (IMHOF, 2001). De uma maneira geral a preparação de partículas recobertas envolve 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.

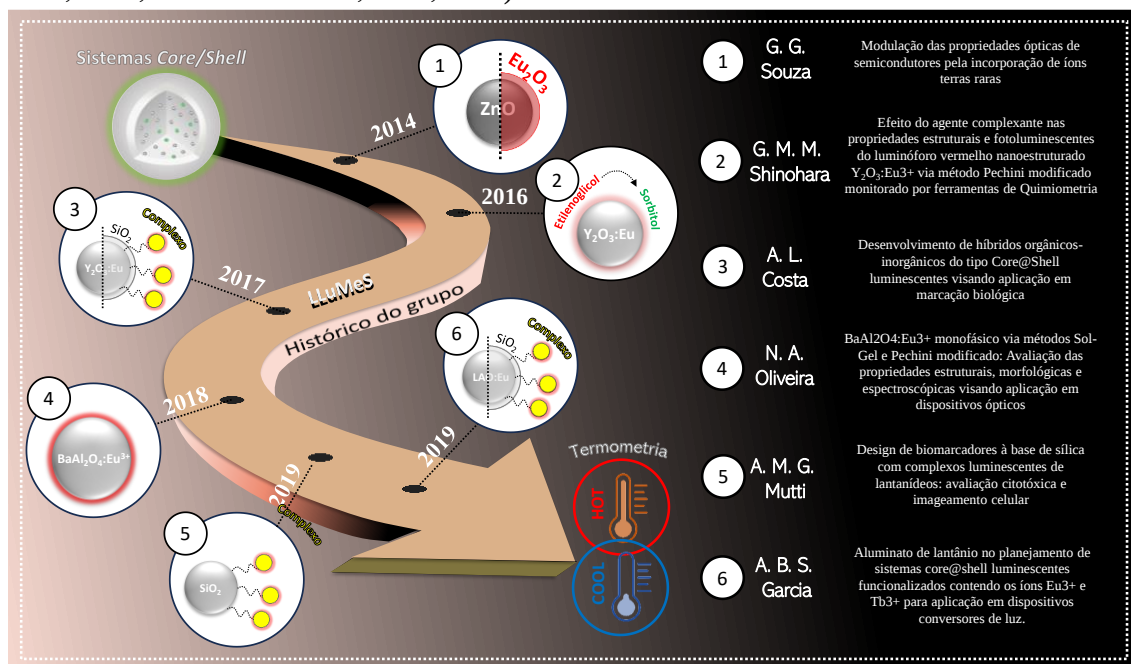
1.11. Histórico de Pesquisa do Grupo

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.

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.