

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
Programa de Pós-Graduação em Química

LUIDGI GIORDANO

**Novos métodos de síntese para materiais com  
*upconversion* e transferência de energia do  
*upconversion* para a luminescência persistente**

**Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890**  
**O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:  
**18/08/2021**

LUIDGI GIORDANO

**Novos métodos de síntese para materiais com  
*upconversion* e transferência de energia do  
*upconversion* para a luminescência persistente**

*Tese apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade de São Paulo  
para obtenção do Título de Doutor em  
Ciências (Programa: Química).*

*Orientador (a): Prof (a). Dr (a). Lucas Carvalho Veloso Rodrigues*

São Paulo  
2021



*A todos que me acompanharam ao longo  
dessa jornada, por curtos passos ou  
longas caminhadas.*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que ao longo de toda minha vida não só me apoiaram em todas as minhas escolhas e oportunidades, como fizeram tudo que podiam (e não podiam) para que meus sonhos se tornassem reais.

Aos meus irmãos Bruno e Daniele, que me fizeram como irmão mais novo sentir como se eu tivesse outro pai e outra mãe.

À Ivone, minha irmã do coração, que me ensinou que os vínculos do coração têm valor muito maior que qualquer um de sangue.

À minha tia Cuca, que cuida como se eu fosse filho dela, por todo amor e carinho.

Ao Prof. Lucas Rodrigues, que durante todo meu doutorado foi amigo e companheiro na mesma proporção que foi professor.

Ao Dr. Bruno Viana por me receber em seu laboratório na França e pela contribuição inestimável para essa pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

Ao Miguel, pelos anos (quase década!) de mútua paciência, amizade, cuidado e por me apresentar à essa área da Química. Obrigado mesmo.

Ao Nikolas e à Yasmin por todos os anos de amizade, risadas e apoio.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Fotônicos e agregados: Danilo, Lost, Douglas, Victor, Elaine, Marcelo, Gustavo, Thiago, Fran, Karina, Sugai, Who, Túlio.

Aos amigos do Laboratório de Elementos do bloco f: Prof. Hermi Brito, Andreza, Ian, Leonnam e Lucca.

Aos amigos do Laboratório Quimiosfera e agregados: Glia, Dani, Ana, Roberta, Evandro.

Aos amigos do Chimie ParisTech: Victor, Nao, Erzan, Eloïse, por me acolherem e fazerem eu me sentir em casa mesmo na França.

Ao Prof. Fabio Rodrigues e Dr. Douglas Galante pelo apoio e amizade.

Aos Prof. Koiti Araki e Prof<sup>a</sup>. Vera Regina Leopoldo Constantino, e à Dr<sup>a</sup>.Leticia Gonçalves pelas contribuições no exame de qualificação.

Ao Prof. Henrique Eisi Toma e Prof. Koiti Araki pelo auxílio instrumental.

Ao Prof. Paulo Cesar de Sousa Filho (IQ-UNICAMP) pelo auxílio instrumental.

À Dr. Verônica Teixeira e toda a equipe da linha TGM por todo o suporte no LNLS.

A todos os meus amigos que estiveram comigo ao longo desses últimos anos.

*“Ninguém nunca descobre sobre o que a vida se trata, e isso não importa. Explore o mundo. Praticamente tudo é realmente interessante se você se aprofundar o bastante.”*

Richard Feynman

## RESUMO

Giordano, L. **Novos métodos de síntese para materiais com *upconversion* e transferência de energia do *upconversion* para a luminescência persistente.** 2021. 116p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Materiais com *upconversion* são capazes de converter dois ou mais fótons de baixa energia para um único fóton de maior energia. Para o caso do *upconversion* ocasionado por pares de íons terras-raras, a excitação comumente encontra-se no infravermelho, na excitação do íon  $\text{Yb}^{3+}$  (cerca de 980 nm). Uma aplicação possível para materiais com esse fenômeno é para a excitação de materiais com luminescência persistente, em que o material armazena a energia em sua estrutura após excitação e a libera por um longo período. Os materiais com *upconversion*  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  e  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$  foram preparados por um método reportado pela primeira vez para esses materiais, a síntese de estado sólido assistida por micro-ondas. Os materiais preparados por esse método foram caracterizados por difração de raios X (método do pó) e microscopia eletrônica de varredura. Mostrou-se que estes materiais eram capazes de realizar *upconversion* e com o apoio de dados da literatura e com o uso de medidas de reflectância difusa no ultravioleta de vácuo, fez-se os diagramas de níveis de energia para esses materiais. Paralelamente, sintetizou-se nanomateriais de  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  pelo método de coprecipitação, caracterizando-o pelo uso de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Esse material foi usado em conjunto a partículas maiores de  $\text{Zn}_{1,33}\text{Ga}_{1,335}\text{Sn}_{0,33}\text{O}_4:0,5\%\text{Cr}$  ( $\text{ZGSO}:\text{Cr}^{3+}$ ), conhecido por possuir luminescência persistente na região de 700 nm após excitação no ultravioleta e no verde, e homogeneizados por um método de impregnação a seco.  $\text{ZGSO}:\text{Cr}^{3+}$  foi caracterizado com o auxílio de difração de raios X, espalhamento de luz dinâmico e microscopia eletrônica de transmissão. Esse compósito foi capaz de realizar luminescência persistente com excitação no infravermelho, emitindo luz por mais de um minuto após o fim da excitação. Sugeriu-se um mecanismo de transferência de energia radiativa que explica como as armadilhas de  $\text{ZGSO}:\text{Cr}^{3+}$  são carregadas pelo *upconversion*, com a emissão verde do íon  $\text{Er}^{3+}$  carregando as armadilhas de defeitos de espínélio invertido de  $\text{ZGSO}:\text{Cr}^{3+}$ .

**Palavras-chave:** Conversão ascendente, Luminescência persistente, Terras raras, Transferência de energia, Síntese assistida por micro-ondas.



## ABSTRACT

Giordano, L. **New synthetic methods for upconverting materials and energy transfer from upconversion to persistent luminescence.** 2021. 116p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Upconverting materials are capable of converting two or more low energy photons into a single higher energy photon. For the upconversion using rare Earth pairs, the excitation wavelength is commonly on the near infrared, at the Yb<sup>3+</sup> ion excitation (around 980 nm). One possible application for this phenomenon is the excitation of materials with persistent luminescence, in which the material stores the energy into its structure and releases during a long period. The materials with upconversion NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er and NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Tm were prepared using a method reported for the first time for these materials, the microwave assisted solid-state synthesis. They were characterized using X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. The materials prepared by this method were able to perform upconversion and with the support of literature data and Vacuum-UV diffuse reflectance measurements, rare earth energy level diagrams were constructed. At the same time, nano-NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er was synthesized by coprecipitation. The characterization was done by the use of X-ray powder diffraction and transmission electronic microscopy. This material was mixed with particles of Zn<sub>1,33</sub>Ga<sub>1,335</sub>Sn<sub>0,33</sub>O<sub>4</sub>:0,5% Cr (ZGSO:Cr<sup>3+</sup>), known for its persistent luminescence in 700 nm after excitation in either UV or green, by a dry impregnation method. ZGSO:Cr<sup>3+</sup> was characterized by X-ray powder diffraction, dynamic light scattering and transmission electronic microscopy. This composite was able to perform persistent luminescence with excitation in the infrared, emitting light for more than a minute after the excitation ceased. A radiative energy transfer mechanism was suggested, being able to explain how ZGSO:Cr<sup>3+</sup> traps are charged by upconversion, with the Er<sup>3+</sup> ion green emission charging antispinel defect traps in ZGSO:Cr<sup>3+</sup>.

**Keyword:** Upconversion, Persistent luminescence, Rare earths, Energy transfer, microwave assisted synthesis.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.1** – Energias de ionização dos íons TR.

**Figura 1.2** – Espectro de emissão de  $\text{KLaF}_4:\text{Eu}^{3+}$  com excitação em 393,5 nm a 10 K.

**Figura 1.3** – Espectro de excitação de  $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7:\text{Pr}^{3+}$  com emissão monitorada em 623 nm.

**Figura 1.4** – Espectro de excitação de  $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$  (TR = La, Gd, Y) com emissão monitorada em 983 nm.

**Figura 1.5** – Diagrama de níveis de energia de íons  $\text{TR}^{2+/3+}$  no cristal de  $\text{BaF}_2$ ; FC é fotocondutividade;  $E_F$  é o nível de Fermi.

**Figura 1.6** – Processo genérico de emissão com ativador (A) e com sensibilizador (S) e ativador. (\*) representa estados excitados, R são emissões radiativas, NR relaxações não-radiativas e TE, transferência de energia.

**Figura 1.7** – Diferentes mecanismos de *upconversion* de dois fótons e sua eficiência relativa em matrizes.

**Figura 1.8** – Mecanismos gerais de luminescência persistente. (a) com excitação no centro luminescente; (b) com excitação no *band gap* da matriz cristalina.

**Figura 1.9** – Mecanismo proposto para a excitação e emissão de  $\text{Cr}^{3+}$  por *upconversion charging*.

**Figura 1.10** – Mecanismo proposto para a persistência de  $\text{Cr}^{3+}$  a partir da excitação de  $\text{Yb}^{3+}$  em ZGGO.

**Figura 1.11** – Sobreposição dos espectros de *upconversion* de  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb},2\%\text{Er}@ \text{NaYF}_4$ , espectro de excitação da emissão em 660 nm de  $\text{CaS}:0,02\%\text{Eu},0,1\%\text{Tm},0,1\%\text{Ce}$  e espectro de emissão após excitação em 540 nm de  $\text{CaS}:0,02\%\text{Eu},0,1\%\text{Tm},0,1\%\text{Ce}$ .

**Figura 3.1** – Sistema de aquecimento típico para síntese de estado sólido assistida por micro-ondas.

**Figura 3.2** – Fluxograma da síntese de estado sólido assistida por micro-ondas para  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  e  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ .

**Figura 3.3** – Fluxograma da síntese de coprecipitação para a formação de nanopartículas de  $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ .

**Figura 3.4** – Fluxograma da síntese hidrotermal de  $\text{ZGSO}:\text{Cr}^{3+}$ .

**Figura 4.1** – Difratoograma de raios X de diferentes parâmetros sintéticos para  $\text{NaGdF}_4:49\%\text{Yb},1\%\text{Tm}$ .

**Figura 4.2** – Difratoograma de raios X de para diferentes 4 composições de  $\text{NaGdF}_4:x\%\text{Yb},1\%\text{Tm}$  ( $x = 19, 29, 39, 49$ ) por 12 minutos a 300 W e 10 minutos a 100 W.

**Figura 4.3** – Difratoograma de raios X de diferentes parâmetros sintéticos para  $\text{NaYF}_4:19\%\text{Yb},1\%\text{Er}$ .

**Figura 4.4** – Difratoograma de raios X de nanopartículas de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:17%Yb,3%Er.

**Figura 4.5** – Difratoograma de raios X de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> sintetizado por método hidrotermal.

**Figura 4.6** – Micrografias eletrônicas de varredura de NaGdF<sub>4</sub>:x%Yb,1%Tm em diferentes ampliações. a) 49% Yb, 617x; b) 39% Yb, 600x; c) 29% Yb, 600x; d) 29%Yb, 600x; e) 39%Yb, 10000x; f) 29%Yb, 30000x.

**Figura 4.7** – Micrografias eletrônicas de varredura de NaYF<sub>4</sub>:19%Yb,1%Er em diferentes ampliações. a) 2000x; b) 7000x; c) 10000x; d) 30000x.

**Figura 4.8** – Micrografias eletrônicas de transmissão de NaGdF<sub>4</sub>:17%Yb,3%Er em diferentes ampliações.

**Figura 4.9** – Micrografias eletrônicas de transmissão de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> em diferentes ampliações.

**Figura 4.10** – Espalhamento de luz dinâmico de nanopartículas de ZGSO:Cr<sup>3+</sup>.

**Figura 4.11** – Micrografias eletrônicas de transmissão de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er em diferentes ampliações.

**Figura 5.1** – Mecanismo de transferência ETU Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> com as emissões mais comuns de Tm<sup>3+</sup> por *upconversion*.

**Figura 5.2** – Emissões fotoluminescentes de NaGdF<sub>4</sub>:x%Yb,1%Tm (x = 19, 29, 39, 49) com excitação em 980 nm, com 174 mW de potência de laser.

**Figura 5.3** – Gráfico de Tauc para transições permitidas indiretas em NaGdF<sub>4</sub>.

**Figura 5.4** – Diagrama de níveis de energia para os orbitais 4f de íons terras-raras nos estados divalente e trivalente em NaGdF<sub>4</sub>.

**Figura 5.5** – Mecanismo de transferência ETU Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> com as emissões mais comuns de Er<sup>3+</sup> por *upconversion*.

**Figura 5.6** – Emissão fotoluminescente de NaYF<sub>4</sub>:19%Yb,1%Er com fonte de excitação em 980 nm com potência de 174 mW.

**Figura 5.7** – Gráfico de Tauc para transições permitidas indiretas em NaYF<sub>4</sub>.

**Figura 5.8**– Diagrama de níveis de energia para os orbitais 4f de íons terras-raras nos estados divalente e trivalente em NaYF<sub>4</sub>.

**Figura 5.9** – Emissão fotoluminescente de NaGdF<sub>4</sub>:17%Yb,3%Er com fonte de excitação em 980 nm com potência de 1,39 W.

**Figura 5.10** – Gráfico log-log da emissão no verde e vermelho do íon Er<sup>3+</sup> em função da variação da potência do laser 980 nm usado para a excitação do material e mecanismo de 1,5 fóton para emissão no vermelho em Er<sup>3+</sup>.

**Figura 5.11** – Espectro de excitação da emissão em 700 nm de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> e sua correspondência no diagrama de Tanabe-Sugano para metais d<sup>3</sup>.

**Figura 5.12** – Espectro de excitação da emissão em 700 nm de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> sobreposto à emissão de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:17%Yb,3%Er com excitação de laser 980 nm com 1,39 W de potência.

**Figura 5.13** – Fotoluminescência de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> em escala nanométrica em diferentes comprimentos de onda de excitação.

**Figura 5.14** – Espectro de emissão persistente de nano-ZGSO:Cr<sup>3+</sup> 10 segundos após fim da excitação com dois diferentes comprimentos de onda.

**Figura 5.15** – Luminescência persistente ao longo do tempo após fim da excitação de nano-ZGSO:Cr<sup>3+</sup> em dois diferentes comprimentos de onda.

**Figura 5.16** – Emissão fotoluminescente de nanopartículas de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> homogêneas com  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er com fonte de excitação em 980 nm com potência de 1,39 W. Intensidade em escala log.

**Figura 5.17** – Luminescência persistente de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er após 5 segundos do fim da excitação com luz ultravioleta 254 nm e 565 nm.

**Figura 5.18** – Luminescência persistente de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er após 5 segundos do fim da excitação com laser 980 nm com potência de 1,39 W.

**Figura 5.19** – Luminescência persistente de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er após excitação com laser 980 nm em diferentes potências de excitação.

**Figura 5.20** – Luminescência persistente de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er após excitação com laser 980 nm com potência de 1,22 W por diferentes períodos de tempo.

**Figura 5.21** – Termoluminescência de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er em dois diferentes comprimentos de onda de excitação.

**Figura 5.22** – Mecanismo proposto para a luminescência persistente a partir da excitação em 980 nm de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> misturado com  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er.

**Figura 5.23** – Mecanismo para o mecanismo interno de armadilhamento e emissão de luz para ZGO:Cr<sup>3+</sup>.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.1** – Potenciais de oxidação (II-III e III-IV) de lantanídeos em solução aquosa e VRBE para os íons terras raras divalentes e trivalentes em solução aquosa.

**Tabela 1.2** – Tipos de luminescência em materiais inorgânicos.

**Tabela 3.1** – Reagentes usados para a síntese de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ ,  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Tm}$  e  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}$ .

**Tabela 3.2** – Reagentes usados para a síntese de  $\text{Zn}_{1,33}\text{Ga}_{1,34}\text{Sn}_{0,33}\text{O}_4:0,5\%\text{Cr}$  e impregnação a seco.

**Tabela 4.1** – Parâmetros de síntese usados para otimização de  $\text{NaGdF}_4:49\%\text{Yb},1\%\text{Tm}$ .

**Tabela 4.2** – Composição das amostras de  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Tm}$  e porcentagem de fase cúbica e hexagonal.

**Tabela 4.3** – Parâmetros de síntese usados para otimização de  $\text{NaYF}_4:19\%\text{Yb},1\%\text{Er}$ .

**Tabela 4.4** – Tempo de síntese utilizado e proporção de fases cúbicas e hexagonais em  $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ .

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTE: Addition de photon par transferts d'énergie

BC: Banda de condução

BV: Banda de valência

CCD: Dispositivo de carga acoplada

ETU: *Upconversion* por transferência de energia

FL: Fotoluminescência

IV: Infravermelho

KDP: Fosfato monopotássico

LED: Diodo emissor de luz

LMCT: Transferência de carga ligante-metal

MASS: Síntese de Estado Sólido Assistida por Micro-ondas

OLED: Diodo orgânico emissor de luz

PEG: Polietilenoglicol

PMMA: Poli(metacrilato de metila)

TL: Termoluminescência

TR: Terras raras

UC: *Upconversion*

UV: Ultravioleta

Vis: Visível

VRBE: Energia de ligação em relação ao vácuo

VUV: Ultravioleta de vácuo

ZGGO:  $Zn_3Ga_2GeO_8$

ZGO:  $ZnGa_2O_4$

ZGSO:  $Zn_{1,33}Ga_{1,34}Sn_{0,33}O_4$

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
	1.1 TERRAS RARAS	19
1.1.1	<b>Características dos íons terras raras</b>	<b>20</b>
1.1.2	<b>Espectroscopia de terras raras</b>	<b>21</b>
1.1.3	<b>Posição de níveis de energia de terras raras em matrizes cristalinas</b>	<b>24</b>
1.2	MATERIAIS LUMINESCENTES	27
1.3	FENÔMENOS LUMINESCENTES	30
	1.3.1 <i>Upconversion</i>	30
	1.3.2 <b>Luminescência Persistente</b>	<b>34</b>
	1.3.3 <b>Luminescência Persistente excitada por <i>upconversion</i></b>	<b>36</b>
	1.3.3.1 <i>Upconversion charging</i>	37
	1.3.3.2 Codopagem com par de <i>upconversion</i>	38
	1.3.3.3 Transferência de energia radiativa	40
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>43</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>45</b>
3.1	REAGENTES E SOLVENTES	45
3.2	MÉTODOS DE SÍNTESE	46
	3.2.1 <b>Método de síntese sólida assistida por micro-ondas</b>	<b>46</b>
	3.2.2 <b>Método de coprecipitação</b>	<b>48</b>
	3.2.3 <b>Método Hidrotermal</b>	<b>48</b>
3.3	MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	48
	3.3.1 <b>Preparação de NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Tm e NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er por MASS</b>	<b>48</b>
	3.3.2 <b>Preparação de β-NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er por coprecipitação</b>	<b>50</b>
	3.3.3 <b>Preparação de Zn<sub>1,33</sub>Ga<sub>1,34</sub>Sn<sub>0,33</sub>O<sub>4</sub>:0,5%Cr</b>	<b>51</b>
	3.3.4 <b>Preparação de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er</b>	<b>53</b>
3.4	MEDIDAS INSTRUMENTAIS	53
	3.4.1 <b>Difratometria de raios X pelo método do pó</b>	<b>53</b>
	3.4.2 <b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	<b>53</b>
	3.4.3 <b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</b>	<b>53</b>
	3.4.4 <b>Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)</b>	<b>54</b>
	3.4.5 <b>Fotoluminescência e Luminescência Persistente</b>	<b>54</b>

	3.4.6 Fotoluminescência por <i>upconversion</i> e luminescência persistente excitada por <i>upconversion</i>	54
	3.4.7 Reflectância difusa no VUV	55
	3.4.8 Termoluminescência	56
<b>4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>59</b>
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	59
	4.1.1 Difração de raios X de NaGdF <sub>4</sub> :x%Yb,1%Tm (x = 19, 29, 39, 49) sintetizados via MASS	59
	4.1.2 Difração de raios X de NaYF <sub>4</sub> :19%Yb,1%Er sintetizado via MASS	64
	4.1.3 Difração de raios X de β-NaGdF <sub>4</sub> :17%Yb,3%Er	66
	4.1.4 Difração de raios X de ZGSO:Cr <sup>3+</sup> sintetizado via síntese hidrotermal	67
4.2	MORFOLOGIA E TAMANHO DE PARTÍCULA	69
	4.2.1 NaGdF <sub>4</sub> :Yb,Tm sintetizado via MASS	69
	4.2.2 NaYF <sub>4</sub> :Yb,Er sintetizado via MASS	69
	4.2.3 NaGdF <sub>4</sub> :Yb,Er sintetizado por coprecipitação	71
	4.2.4 ZGSO:Cr <sup>3+</sup> sintetizado por método hidrotermal	72
	4.2.5 ZGSO:Cr <sup>3+</sup> associado a β-NaGdF <sub>4</sub> :Yb,Er	74
<b>5</b>	<b>ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS</b>	<b>77</b>
5.1	ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DE NaGdF <sub>4</sub> :x%Yb,1%Tm (x = 19, 29, 39, 49) SINTETIZADOS VIA MASS	77
	5.1.1 Espectroscopia de emissão por <i>upconversion</i>	77
	5.1.2 Reflectância difusa e diagrama de energia	79
5.2	ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DE NaYF <sub>4</sub> :19%Yb,1%Er SINTETIZADO VIA MASS	81
	5.2.1 Espectroscopia de emissão por <i>upconversion</i>	81
	5.2.2 Reflectância difusa e diagrama de energia	84
5.3	ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DE β-NaGdF <sub>4</sub> :17%Yb,3% SINTETIZADO POR COPRECIPITAÇÃO	85
	5.3.1 Espectroscopia de emissão por <i>upconversion</i>	85
5.4	ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DE ZGSO:Cr <sup>3+</sup>	87
	5.4.1 Espectroscopia de excitação	87
	5.4.2 Fotoluminescência	89



<b>5.4.3</b>	<b>Luminescência Persistente</b>	<b>91</b>
5.5	ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DE ZGSO:Cr <sup>3+</sup> ASSOCIADO A NANOPARTÍCULAS DE β-NaGdF <sub>4</sub> :Yb,Er	93
<b>5.5.1</b>	<b>Espectroscopia de emissão por <i>upconversion</i></b>	<b>93</b>
<b>5.5.2</b>	<b>Luminescência Persistente</b>	<b>94</b>
<b>5.5.3</b>	<b>Termoluminescência</b>	<b>97</b>
<b>5.5.4</b>	<b>Mecanismo de transferência de energia</b>	<b>98</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>102</b>

# Capítulo 1

Introdução

---

## 1. INTRODUÇÃO

Este trabalho, desenvolvido ao longo do doutorado, pode ser dividido em duas partes. Em ambas, trabalha-se com o fenômeno de *upconversion*. A primeira parte foi a síntese de tetrafluoretos de terras raras e sódio capazes de realizar *upconversion* usando um método de síntese de estado sólido usando um micro-ondas doméstico, apresentando uma nova maneira de sintetizar esses materiais. Na segunda parte desse trabalho, utiliza-se um método já conhecido para a síntese de nanopartículas de tetrafluoreto de terras raras e sódio para então associá-lo a um material capaz de realizar luminescência persistente. Com isso, mostra-se a possibilidade de associar os fenômenos e, finalmente, recarregar o material com luminescência persistente a partir de uma excitação no infravermelho, utilizada para excitar o *upconversion*.

### 1.1 TERRAS RARAS

As terras raras (TR) correspondem a todos os elementos lantanídeos ( $Ln = Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) além de  $Sc, Y$  e  $La$ . Todos esses elementos apresentam propriedades químicas muito semelhantes, e sua “raridade” é consequência da dificuldade em separar esses elementos e da dificuldade em extraí-los em grandes quantidades das reservas e dos problemas ambientais relacionados às mesmas, já que em termos absolutos as terras raras mais abundantes como  $Ce$  (63 ppm) e  $La$  (31 ppm) são mais abundantes que  $Cu$  (28 ppm) e  $Pb$  (17 ppm) e mesmo as menos abundantes como  $Tm$  (0,30 ppm) e  $Lu$  (0,31 ppm) são mais abundantes que prata (0,05 ppm). [1,2]

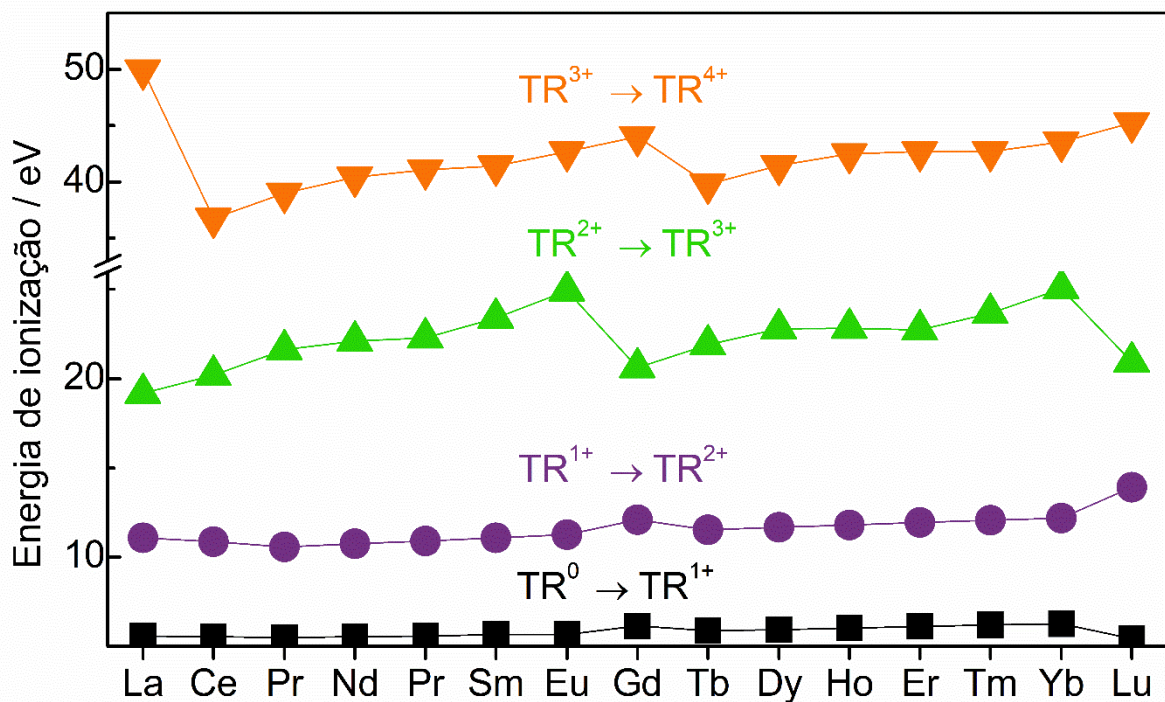
Quimicamente, todas as terras raras são estáveis no estado de oxidação trivalente ( $TR^{3+}$ ). Algumas podem ser encontradas também no estado de oxidação divalente ( $Sm^{2+}, Eu^{2+}, Tm^{2+}, Yb^{2+}$ ) ou tetravalente ( $Ce^{4+}, Pr^{4+}, Tb^{4+}$ ). Durante toda a série dos lantanídeos há o preenchimento do nível interno 4f com o aumento gradual do número atômico, e, para o estado trivalente, a série dos lantanídeos pode ser representada por  $[Xe]4f^n$  com  $n$  indo de 1 a 14 do  $Ce^{3+}$  até  $Lu^{3+}$ . A fraca blindagem dos orbitais externos pelo orbital 4f em preenchimento ao longo da série é responsável por efeitos como, por exemplo, a contração lantanídica, uma redução acima do esperado no raio iônico dos elementos durante a série e a partir do háfnio, o elemento seguinte a série dos lantanídeos. [3]

As terras raras possuem várias aplicações nos dias de hoje como em imageamento *in vivo*, contraste para ressonância magnética, terapia fotodinâmica, craqueamento de petróleo, lasers, lâmpadas fluorescentes, LEDs e OLEDs, sinalização de emergência, brinquedos, catálise para purificação de gases industriais e automotivos, dentre outras. [4–11]

### 1.1.1 Características dos íons terras raras

Os elementos TR, à exceção do Sc e Y, possuem estrutura eletrônica do tipo  $[Xe]4f^{n+1}6s^2$  ou  $[Xe]4f^n5d^16s^2$ , e seus elétrons de valência portanto encontram-se nos níveis 5d e 6s. No estado de oxidação trivalente ( $TR^{3+}$ ), o mais estável nos íons terras-raras, a configuração eletrônica é sempre do tipo  $[Xe]4f^n$ . Os estados divalentes e tetravalentes, estáveis para alguns dos íons TR, normalmente estão relacionados a camadas vazias, semipreenchidas ou preenchidas, que possuem maior estabilidade. A estabilidade do estado trivalente, assim como a estabilidade dos outros estados de oxidação em algumas terras-raras pode ser vista observando as energias de ionização desses íons (Figura 1.1). [12]

Figura 1.1 – Energias de ionização dos íons TR.



Fonte: Adaptado de [13]

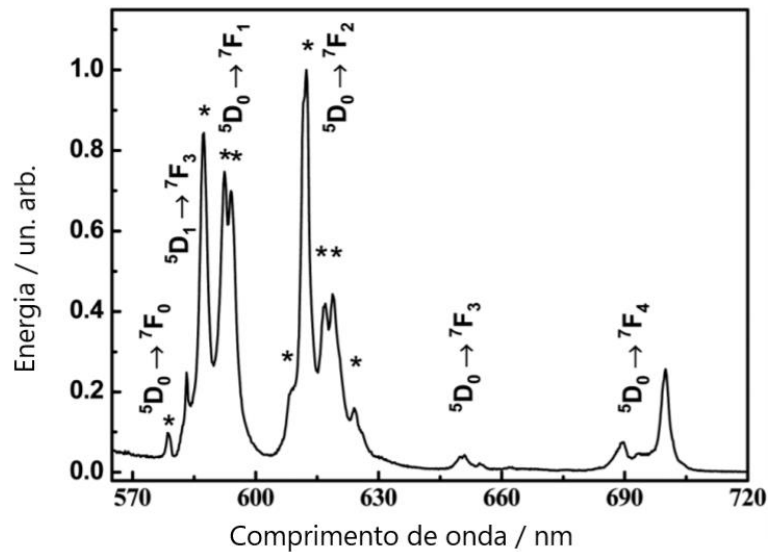
As duas primeiras energias de ionização são muito semelhantes para todas as terras raras, enquanto a partir da terceira é possível ver variações ao longo da série. Para o  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Yb}^{2+}$ , em que o estado de oxidação divalente tem o nível  $4f^n$  em estados particularmente estáveis (semipreenchido para o  $\text{Eu}^{2+}$  e preenchido para  $\text{Yb}^{2+}$ ) são os que possuem energia de ionização mais alta para ir ao estado trivalente. Por essa razão, são justamente os íons que são estáveis no estado divalente, junto com  $\text{Sm}^{2+}$  e  $\text{Tm}^{2+}$ , que também possuem energia de ionização um pouco acima do resto da série. Por outro lado, os íons com menores energias de ionização para o estado trivalente são o Gd e o Lu, justamente porque, ao ir ao estado trivalente, a configuração resultante é  $[\text{Xe}]4f^7$  e  $[\text{Xe}]4f^{14}$ , respectivamente. Já para os íons estáveis no estado tetravalente, a lógica oposta se mantém. Os íons que são estáveis nesse estado são justamente os que possuem a menor terceira energia de oxidação, que, como no caso anterior, também são os que ao ir ao estado tetravalente vão a um estado particularmente estável, como  $\text{Ce}^{4+}$  ( $[\text{Xe}]4f^0$ ) e  $\text{Tb}^{4+}$  ( $[\text{Xe}]4f^7$ ), além de  $\text{Pr}^{3+}$ . [12]

Outra característica fundamental na química dos lantanídeos é a blindagem do ambiente químico que o orbital f sofre pelos orbitais 5s e 5p. Essa blindagem do ambiente externo, além da alta razão carga/raio torna as ligações com íons  $\text{TR}^{3+}$  majoritariamente iônicas, e as características espectroscópicas de cada um dos íons muito constantes, independente do ambiente em que o íon é colocado.

### 1.1.2 Espectroscopia de terras raras

A blindagem dos orbitais 4f do ambiente químico faz com que o desdobramento dos subníveis  $^{2S+1}L_J$   $M_J$  pelo campo ligante esteja na faixa de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Comparativamente, o campo ligante de metais com configurações 3d, 4d e 5d encontra-se na faixa de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . [14] Esse pequeno desdobramento dá um caráter atômico para as transições eletrônicas desses íons, tornando-as, como supracitado, sempre muito semelhantes em termos de energia independente do material. A Figura 1.2 mostra um exemplo de espectro de emissão para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  em  $\text{KLaF}_4:\text{Eu}^{3+}$  excitado em 393,5 nm. Independentemente da matriz utilizada, é esperado que o baricentro das absorções/emissões para esse íon, e para os outros íons  $\text{TR}^{3+}$ , envolvendo apenas orbitais 4f não varie significativamente.

**Figura 1.2** – Espectro de emissão de  $\text{KLaF}_4:\text{Eu}^{3+}$  com excitação em 393,5 nm a 10 K.

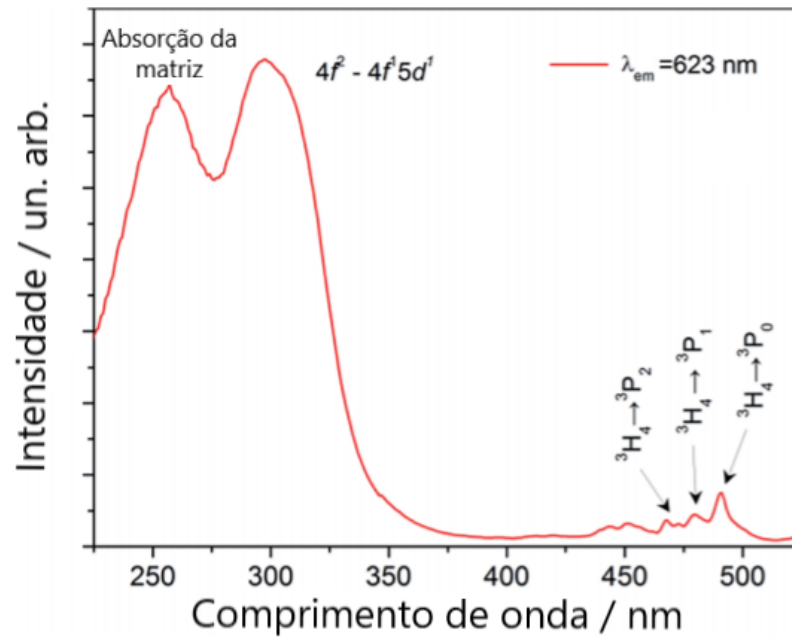


Fonte: Adaptado de [15]

As transições eletrônicas mais comuns nos lantanídeos são transições do tipo f-f, que são proibidas por Laporte ( $\Delta l = 0$ ). Essa proibição faz com que as transições tenham longo tempo de vida (na ordem de centenas de  $\mu\text{s}$  a  $\text{ms}$ ) e baixo coeficiente de absorvidade molar ( $\sim 1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Na presença de campos ligantes sem centro de inversão, essa regra é relaxada pela mistura entre orbitais 4f e 5d, permitindo a transição 4f-4f. [16]

Há outros tipos de transição que ocorrem em alguns lantanídeos, como a  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ . Essa transição é permitida por Laporte ( $\Delta l = 1$ ) e, conseqüentemente possui alto coeficiente de absorvidade molar e baixo tempo de vida (na ordem de ns a poucos  $\mu\text{s}$ ). A banda de absorção (e emissão) dessas transições é dependente do ambiente químico e campo ligante ao redor do íon, pois o nível 5d é um orbital externo. Na Figura 1.3 é possível visualizar um exemplo de excitação  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ , em  $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7:\text{Pr}^{3+}$ . Como a transição é permitida por Laporte, diferentemente das transições eletrônicas do tipo f-f, a intensidade é muito maior, comparável à excitação do *band gap* da matriz.

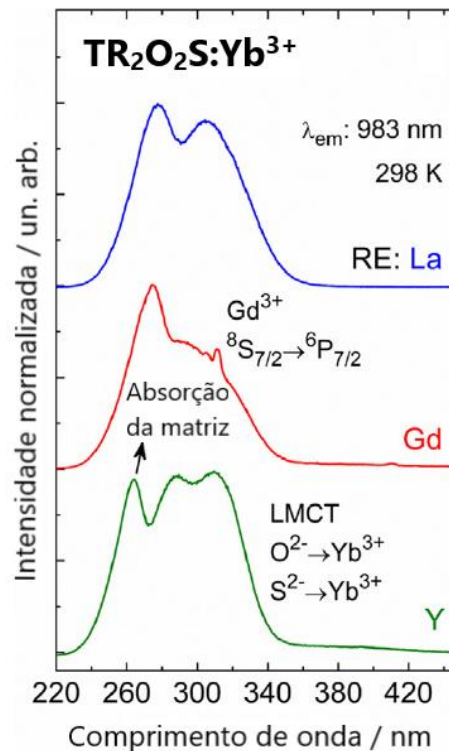
**Figura 1.3** – Espectro de excitação de SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>:Pr<sup>3+</sup> com emissão monitorada em 623 nm.



Fonte: Adaptado de [17]

Outro caso de transição permitida é a LMCT (*ligand to metal charge transfer*), que envolve a transferência de um elétron de um orbital molecular com maior caráter do ligante para outro, com maior caráter metálico, ao redor dele. Esse tipo de transição é importante para a excitação dos íons TR<sup>3+</sup> devido à sua maior intensidade relativa às transições 4f-4f, e também encontra aplicações na determinação da posição das terras raras em uma matriz cristalina. [18] Na Figura 1.4 encontra-se um exemplo de transições LMCT usando diferentes TR<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Yb<sup>3+</sup> (TR = La, Gd, Y). Para este material, há dois tipos de LMCT, uma do tipo O<sup>2-</sup> → Yb<sup>3+</sup> e outra do tipo S<sup>2-</sup> → Yb<sup>3+</sup>, devido à natureza da matriz cristalina.

**Figura 1.4** – Espectro de excitação de  $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$  (TR = La, Gd, Y) com emissão monitorada em 983 nm.



Fonte: Adaptado de [19]

### 1.1.3 Posição de níveis de energia de terras raras em matrizes cristalinas

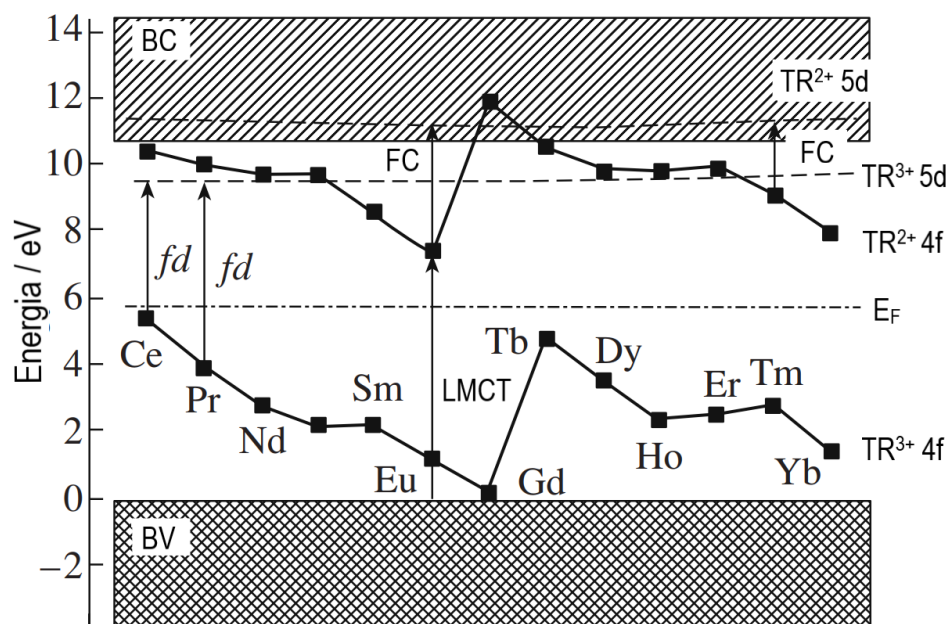
Ao inserir um íon lantanídeo como dopante em uma matriz, a posição dos níveis fundamentais e excitados dos orbitais 4f dos lantanídeos no estado divalente e trivalente dentro do *band gap* dessa matriz cristalina varia para cada um dos íons. Essa variação depende apenas de propriedades internas dos próprios íons, como o potencial de oxidação, pois os orbitais 4f estão blindados do ambiente. [20] Essa independência de fatores externos faz com que, independentemente da matriz cristalina em que esses íons estão, a diferença de energia entre os níveis dos íons  $\text{TR}^{3+}$  é sempre a mesma. Essa série tem um formato de *zigzag*, assim como visto antes para as energias de oxidação (Figura 1.5). Na Tabela 1.1 encontram-se os potenciais de oxidação para os íons lantanídeos em soluções aquosas e o potencial absoluto de eletrodo para os íons  $\text{TR}^{2+/3+}$ . [21]

Dentro da série  $\text{TR}^{2+}$  e  $\text{TR}^{3+}$ , as diferenças são constantes, como supracitado. No entanto, a diferença de energia entre a série  $\text{TR}^{2+}$  e  $\text{TR}^{3+}$  varia de acordo com o ambiente no qual os íons terras raras estão inseridos. Porém, como a diferença dentro



da série não varia, a descoberta da diferença de energia para um desses íons permite o posicionamento de todos os íons TR. Essa diferença, chamada de energia de repulsão de Coulomb, é a repulsão sofrida por um elétron quando é adicionado ao nível 4f de um lantanídeo que já possui  $n$  elétrons. Os orbitais 5d, por outro lado, são externos e estão sob influência do ambiente químico, e devido aos lantanídeos serem quimicamente muito semelhantes, quase não há variação nas energias dos níveis 5d ao longo da série. [20]

**Figura 1.5** – Diagrama de níveis de energia de íons  $TR^{2+/3+}$  no cristal de  $BaF_2$ ; FC é fotocondutividade;  $E_F$  é o nível de Fermi.



Fonte: Adaptado de [22]

A posição dos níveis de energia dos lantanídeos dentro do *band gap*, a diferença de energia entre o topo da banda de valência (BV) e o fundo da banda de condução (BC) de matrizes cristalinas é de fundamental importância para algumas de suas aplicações. Em materiais em que a luminescência depende de transições  $5d \rightarrow 4f$ , estas não podem ocorrer se os elétrons excitados para o nível 5d são perdidos para a banda de condução. Por esses fatores, o conhecimento dos níveis de energia dos lantanídeos é de grande importância para aplicações como luminescência persistente e cintilação, por exemplo. [23]

**Tabela 1.1** – Potenciais de oxidação (II-III e III-IV) de lantanídeos em solução aquosa e VRBE para os íons terras raras divalentes e trivalentes em solução aquosa.

Número de elétrons 4f no estado TR <sup>3+</sup> (n)	TR	TR (II-III) / V	TR (III-IV) / V	E <sub>4f</sub> (n + 1, 2+, H <sub>2</sub> O)	E <sub>4f</sub> (n, 3+, H <sub>2</sub> O)
0	La			1,61	
1	Ce		- 1,74	0,13	- 6,18
2	Pr		- 3,2 ± 0,2	- 1,13	- 8,02
3	Nd		- 5,0 ± 0,4	- 1,57	- 9,52
4	Pm			- 1,66	- 9,95
5	Sm	1,55		- 2,75	- 10,15
6	Eu	0,35		- 4	- 11,42
7	Gd			0,56	- 12,75
8	Tb		-3,1 ± 0,2	- 0,79	- 7,84
9	Dy		-5,2 ± 0,4	-1,73	- 9,27
10	Ho			- 1,60	- 10,36
11	Er			- 1,42	-10,30
12	Tm	2,3 ± 0,2		- 2,28	- 10,13
13	Yb	1,15		- 3,57	- 11,18
14	Lu				- 12,43

Fonte: Adaptado de [21]

A determinação da posição dos níveis de energia dos lantanídeos em relação à banda de valência pode ser feita de diferentes formas, como espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta e em raios X. A determinação da diferença de energia entre o estado 4f<sup>n</sup> fundamental e a banda de condução pode ser feita com medidas de fotocondutividade, e medidas de supressão de luminescência ou absorção de estado excitado podem dar informações da transição do estado 5d excitado para a banda de condução. [18] Uma outra maneira de determinar a posição é usando espectroscopia de absorção. Utilizando-se de um modelo desenvolvido e aprimorado por Pieter Dorenbos, é possível determinar a posição dos estados fundamentais dos orbitais 4f<sup>n</sup> dos íons TR<sup>2+/3+</sup> e do orbital 5d<sup>1</sup> partindo de dados como (i) a energia da média das 5 transições 4f-5d do íon e uma comparação com o valor no vácuo (6,35 eV) para o íon Ce<sup>3+</sup> livre; (ii) a energia da LMCT partindo da banda de valência para o íon Eu<sup>3+</sup>; (iii)

o *band gap* do material; (iv) o efeito nefelauxético sofrido pelo orbital 5d na presença dos ligantes da matriz cristalina e (v) a diferença de energia entre a transição 4f-5d em que o spin se mantém (permitida por spin) e que o spin se inverte (proibida por spin) para o íon  $Tb^{3+}$  na matriz de interesse. A partir desses dados é possível modelar todos os outros dados necessários para a construção do diagrama de energia como da Figura 1.2. [18]

Na prática, a descoberta desses fatores depende de poucas medidas. Há uma relação empírica entre a diferença da energia média das transições 4f-5d do íon  $Ce^{3+}$  em relação ao íon livre no vácuo (*centroid shift*) e a diferença de energia entre os íons  $Eu^{3+}$  e  $Eu^{2+}$ . Portanto uma medição da excitação do íon  $Ce^{3+}$  na matriz de interesse permite localizar a diferença entre a série  $TR^{2+}$  e  $TR^{3+}$ , que como discutido anteriormente, não sofre variações nas energias dos íons dentro da série. Para a matriz dopada com  $Eu^{3+}$ , é possível medir a LMCT no material, e com isso encontrar a energia do estado fundamental de  $Eu^{2+}$  em relação à matriz (onde o zero da energia é o topo da banda de valência do material). Sabendo-se a energia de  $Eu^{2+}$  e a diferença de energia entre  $Eu^{3+}$  e  $Eu^{2+}$ , determinada com a medição anterior com  $Ce^{3+}$ , toda a série  $TR^{2+}$  e  $TR^{3+}$  pode ser posicionada. Para a determinação do band gap, é possível observar a absorção da matriz ou a reflectância difusa em uma matriz não-dopada. Com apenas essas três medidas é possível então posicionar os estados fundamentais dos íons terras raras dentro da matriz. [18]

## 1.2 MATERIAIS LUMINESCENTES

Materiais luminescentes são capazes de converter energia incidente na emissão de radiação ultravioleta (UV), visível (Vis) ou infravermelha (IV). Há diversos tipos de luminescência, cujo nome remete à fonte de excitação esperada. Para materiais inorgânicos, os tipos mais comuns de luminescência estão compilados na Tabela 1.2. Há outros tipos de luminescência conhecidos, como a bioluminescência, a luz emitida por seres vivos, a triboluminescência, que decorre de estresse mecânico e a quimiluminescência, que é consequência de uma reação química. [24]

**Tabela 1.2** – Tipos de luminescência em materiais inorgânicos.

<b>Nome</b>	<b>Excitação</b>	<b>Estímulo para emissão</b>
Fotoluminescência (FL)	Fótons no UV, Vis e IV	-
Radioluminescência	Raios X, raios gama, partículas carregadas	-
Catodoluminescência	Elétrons energizados	-
Eletroluminescência	Campo elétrico	-
Termoluminescência (TL)	-	Temperatura
Luminescência óptico-estimulada	-	Fótons no Visíveis/IV

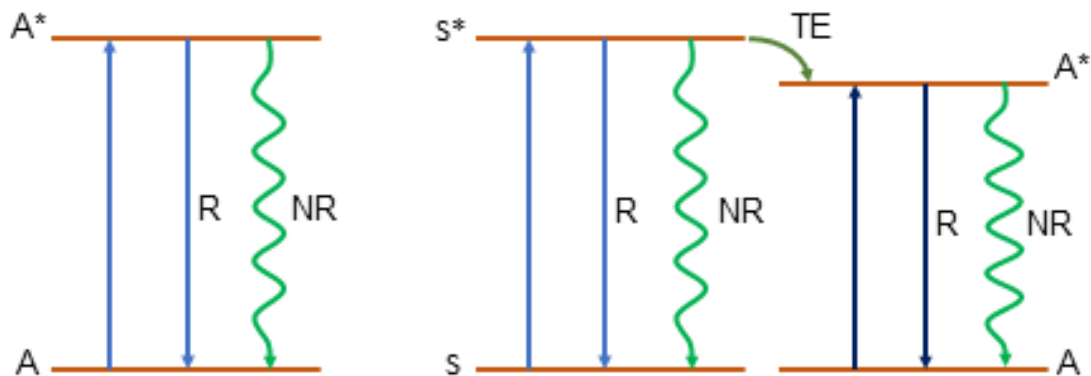
Fonte: Adaptado de [24]

Comumente, materiais luminescentes inorgânicos dependem da existência de um centro luminescente, que, no caso de íons emissores costuma ser adicionado como dopante no material em pequenas quantidades. Alguns centros conhecidos são os íons  $TR^{2+/3+}$ , íons dos metais de transição d, éxcitons ou íons com configuração eletrônica  $d^{10}$ , como  $Cu^+$ , ou  $s^2$ , como  $Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Sn^{2+}$ . As características das emissões dependem do tipo de emissor. Normalmente, trata-se de bandas largas que surgem da interação do íon emissor com os ligantes ao seu redor. O alargamento é consequência de interações vibracionais do centro luminescente com sua vizinhança. Isso ocorre para centros como os metais de transição d e éxcitons, por exemplo. Para íons como as terras raras, a emissão é comumente composta por picos finos que pouco se alteram independentemente do material, na exceção de quando as transições são do tipo 4f-5d e LMCT, que são bandas largas. [24]

Para materiais fotoluminescentes, junto ao íon ativador, que é responsável pela emissão, pode-se adicionar um segundo íon, o sensibilizador, cujo papel é absorver mais eficientemente a radiação incidente e transferi-la para o íon ativador, que decai

radiativamente emitindo luz, aumentando a eficiência geral do processo. [25] (Figura 1.6)

**Figura 1.6** – Processo genérico de emissão com ativador (A) e com sensibilizador (S) e ativador. (\*) representa estados excitados, R são emissões radiativas, NR relaxações não-radiativas e TE, transferência de energia.



Fonte: autoria própria

A introdução de íons como dopantes em busca de propriedades luminescentes, magnética ou estruturais depende de algumas regras para ser possível. Essas regras, conhecidas como regras de Vegard, sugerem características da matriz e do dopante de interesse para que exista a formação de uma solução sólida [26]: (i) os raios iônicos dos dopantes e substituídos não podem diferir por mais de 15%; (ii) os íons devem possuir valências iguais; (iii) as estruturas devem ser similares. Quando essas regras não se aplicam para um sistema, a quantidade de dopante que pode ser inserido é pequena. A introdução de dopantes de valências diferentes, embora possível, gera um efeito conhecido como compensação de carga, que envolve a mudança na estrutura local ao redor do íon de forma a compensar a mudança local de carga e garantir que o sólido seja eletricamente neutro. Isso gera defeitos na estrutura cristalina, que são importantes para fenômenos luminescentes como luminescência persistente e luminescência óptico-estimulada. [27–30]

Um cristal ideal, sem defeitos, em que as células unitárias (menor unidade recorrente de um cristal) crescem em todas as direções perfeitamente sem erros de

continuidade, só pode ser formado a 0 K. Devido a esse fato, todo cristal real possui defeitos cristalinos intrínsecos, que podem ter entre zero e três dimensões. Defeitos de zero dimensões, ou pontuais, são defeitos que ocorrem em um único ponto da rede cristalina e não se expandem em nenhuma direção. Exemplos disso são vacâncias e átomos intersticiais. A introdução de dopantes em materiais gera defeitos pontuais extrínsecos. Isso porque os íons dopantes podem ter tamanho diferente, o que gera um *stress* na rede cristalina ao redor daquele defeito, ou carga distinta, levando à necessidade de compensação de carga, o que pode ocasionar a criação de vacâncias ou entrada de átomos intersticiais. Defeitos pontuais serão sempre os citados nesse trabalho, quando defeitos forem discutidos.

Apesar do nome defeito cristalino conotar algo negativo, a existência deles é importante para certos fenômenos. São defeitos, por exemplo, que permitem fenômenos derivados da termoluminescência, como a luminescência persistente, e aplicações como dosímetro (medidor de radiação incidida).

## **1.3 FENÔMENOS LUMINESCENTES**

### ***1.3.1 Upconversion***

Comumente, processos fotoluminescentes envolvem a absorção de um fóton de alta energia, que, após perdas vibracionais, são sucedidos por uma emissão de um fóton com energia menor. Esse processo, do tipo Stokes, é o mais comum na fotoluminescência. Processos do tipo Anti-Stokes, em que a energia de emissão é mais alta do que a energia do fóton absorvido são mais raros e dependem de fatores específicos para acontecer. Na década de 1960, François Auzel propôs diferentes fenômenos que se assemelhavam ao processo Anti-Stokes, com maior eficiência e capaz de emitir fótons com energias muito maiores do que os dos fótons de excitação. [31]

O *upconversion* (UC) é um processo não-linear semelhante ao tipo anti-Stokes com a absorção de dois ou mais fótons por um material ou molécula para a emissão de um único fóton de maior energia. A emissão por *upconversion* é, hoje, estudada em dois grupos de materiais: cromóforos moleculares orgânicos, cujo mecanismo de UC depende da aniquilação dos estados tripleto de um sensibilizador e aniquilador (o emissor) para um estado singleto excitado que emite com energia maior do que a

absorvida, que não será abordada nesse trabalho, e materiais dopados com íons lantanídeos, responsáveis pelo processo. [6]

Para sistemas dopados com íons terras raras, os materiais de interesse são cristais, nanocristais ou vidros que tenham como características: (i) baixa energia de fônon; (ii) transparência ao comprimento de onda de excitação; (iii) estabilidade estrutural com a introdução dos íons dopantes; (iv) estabilidade química e térmica. [32] É possível obter *upconversion* com apenas um único íon dopante [33–35], porém mais comumente os materiais estudados envolvem pares com o íon  $\text{Yb}^{3+}$  como  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  [36–38],  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  [39–41] e  $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  [42,43] devido à maior eficiência na emissão.

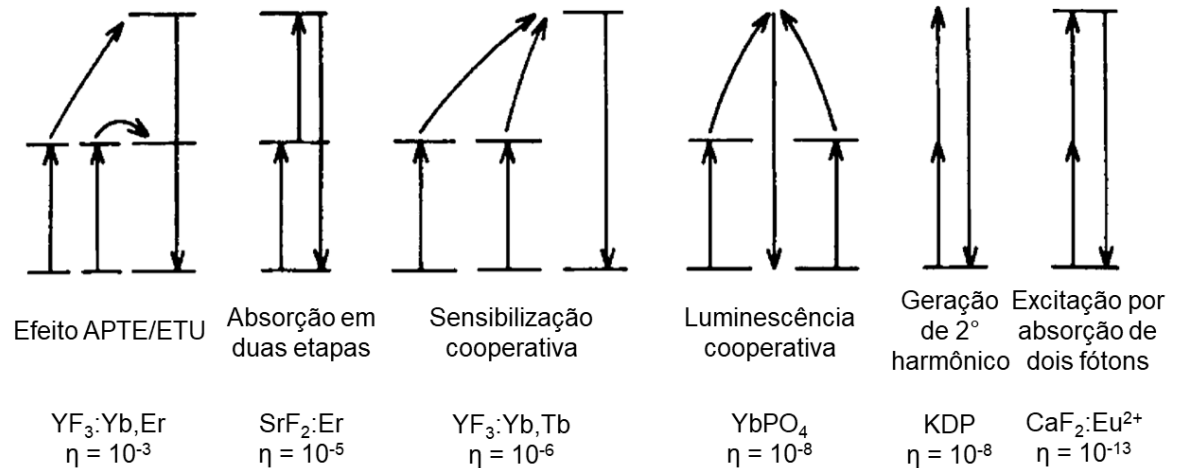
A busca por materiais com baixa energia de fônon advém de uma propriedade intrínseca de transições para estados excitados, a taxa de relaxação de fônons [44] (Equação 1.1):

$$\omega \propto e^{\frac{-k_B \Delta E}{h\nu_{\max}}} \text{ (Equação 1.1)}$$

Onde  $\omega$  é a taxa de relaxação de fônons,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\Delta E$  é a diferença de energia em relação ao estado mais próximo com menor energia e  $h\nu_{\max}$  a máxima energia de fônon (na matriz ou de impurezas). Como a fonte de excitação no *upconversion* normalmente tem baixa energia ( $10200 \text{ cm}^{-1}$  para o caso de excitação com  $\text{Yb}^{3+}$ ), a diferença de energia entre dois estados consecutivos tem no máximo essa energia, que é pequena. Portanto, para compensar esse fator, é necessário que a energia  $h\nu_{\max}$  seja baixo para que transições não-radiativas não suprimam completamente o *upconversion*.

Embora o fenômeno sempre envolva a conversão de um maior comprimento de onda para um menor, há diferentes mecanismos conhecidos para o *upconversion*, tanto para sistemas não-dopados, como para sistemas com um ou mais dopantes. Esses mecanismos estão resumidos na Figura 1.7.

**Figura 1.7** – Diferentes mecanismos de *upconversion* de dois fótons e sua eficiência relativa em matrizes. (APTE vem do francês *addition de photon par transferts d'énergies*, adição de fóton por transferência de energia. ETU é *energy transfer upconversion*, *upconversion* por transferência de energia. KDP é uma sigla para fosfato monopotássico,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .  $\eta$  é eficiência relativa da emissão por *upconversion* nesses materiais).



Fonte: Adaptado de [27]

No mecanismo de absorção em duas etapas, um ativador é excitado para um estado intermediário, e, antes que decaia para o estado fundamental, recebe um segundo fóton, indo para um estado de mais alta energia, emitindo, ao decair para o estado fundamental, luz de maior energia que a da fonte de excitação. Na sensibilização cooperativa, dois íons sensibilizadores transferem a energia concomitantemente para um íon ativador (que não possui um estado intermediário para uma transferência em etapas eficiente), que, então, emite luz de maior energia.

Na luminescência cooperativa, as energias de dois estados excitados são combinadas, indo para um estado virtual de mais alta energia, responsável pela emissão. Para a geração de segundo harmônico, dois fótons de mesma energia interagem com um material e são “combinados” em um único fóton de maior energia, que é então reemitido. Na excitação por absorção de dois fótons, dois fótons de uma mesma energia são absorvidos simultaneamente por um material, excitando um elétron para um estado cuja energia é duas vezes a energia do fóton incidido.



Porém, de todos os mecanismos mostrados na Figura 1.4, o de maior eficiência conhecida e mais aplicado em estudos para aplicação de materiais com *upconversion* é o mecanismo de *upconversion* por transferência de energia (ETU). [45]

Esse mecanismo envolve a transferência de energia entre um íon sensibilizador, comumente  $\text{Yb}^{3+}$ , para um ativador, em etapas. Sob excitação em cerca de 980 nm, o  $\text{Yb}^{3+}$  vai para o estado excitado  $F_{5/2}$ , e transfere essa energia para um estado intermediário do íon ativador, voltando ao estado fundamental. Uma segunda transferência entre um  $\text{Yb}^{3+}$  próximo ao ativador já excitado, leva-o então a um estado de energia mais alta do que o da luz de incidência, cuja emissão tem energia maior que a fonte de excitação. Essa transferência de energia só é possível devido aos longos tempos de vida dos estados excitados dos íons  $\text{TR}^{3+}$ , que está em uma ordem de grandeza comparável a da interação dipolo-dipolo entre o íon sensibilizador e o ativador. [46,47] A eficiência do processo ETU está relacionada também à distância média entre o íon sensibilizador e ativador e, portanto, com a quantidade de íons dopantes introduzidos na amostra, ou com a capacidade de formar clusters de dopantes de forma a reduzir a distância média entre sensibilizador e ativador. [48]

Dentre as matrizes mais estudadas para *upconversion* encontra-se a série  $\text{NaTRF}_4$ , em especial  $\text{NaYF}_4$  e  $\text{NaGdF}_4$ , pela sua alta estabilidade química, transparência no visível e infravermelho próximo e baixa energia de fônon, entre 300 e  $400 \text{ cm}^{-1}$  para a fase hexagonal de  $\text{NaYF}_4$ , mais estudada em *upconversion*. [49,50] Além da fase hexagonal, também chamada de  $\beta\text{-NaTRF}_4$ , esses materiais possuem uma fase cúbica ( $\alpha\text{-NaTRF}_4$ ), menos usada pela sua maior energia de fônon e maior simetria nos sítios ocupados por  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , ambos fatores que reduzem a eficiência da emissão por *upconversion*.

No campo das aplicações, há estudos com materiais com *upconversion* especialmente no campo biológico, em estudos de bioimagem com excitação no infravermelho, imageamento celular, tomografia de emissão de pósitrons, tomografia computadorizada e ressonância magnética e terapias como terapia fotodinâmica, quimioterapia, terapia fototermal e *drug delivery*. [6,51,52] Além disso, há estudos usando *upconversion* para carregar luminescência persistente. [53]

### 1.3.2 Luminescência Persistente

A história da luminescência persistente, um caso particular da termoluminescência, está muito ligada à história da luminescência. Um dos primeiros relatos de materiais luminescentes é um material com luminescência persistente com cerca de 2000 anos existente na China, que, segundo os escritos, era uma pintura de uma vaca que estava pastando durante o dia, e, durante a noite, sem luz solar, a pintura mostrava a vaca dormindo em um celeiro. [54]

Mais recentemente, no século XVII, outro exemplo de luminescência persistente foi documentado. Vincenzo Cascariolo, ao calcinar barita ( $\text{BaSO}_4$ ), fez um material com emissão persistente, que veio a ser conhecido como pedra de Bolonha. [28,54] O brilho alaranjado desse material, descrito como “capaz de atrair a luz dourada do sol” [55] foi explicado em 2012 por Lastusaari e colaboradores pela formação de  $\text{BaS}:\text{Cu}^+$  durante a calcinação devido a impurezas da rocha. [56] Após isso, pouco se avançou na descoberta de materiais com luminescência persistente, até a descoberta de  $\text{ZnS}$  por Theodor Sidot no século XIX, que se tornou o material com luminescência persistente mais importante do século XX, apesar dos seus problemas de baixa estabilidade baixa persistência. [30,57]

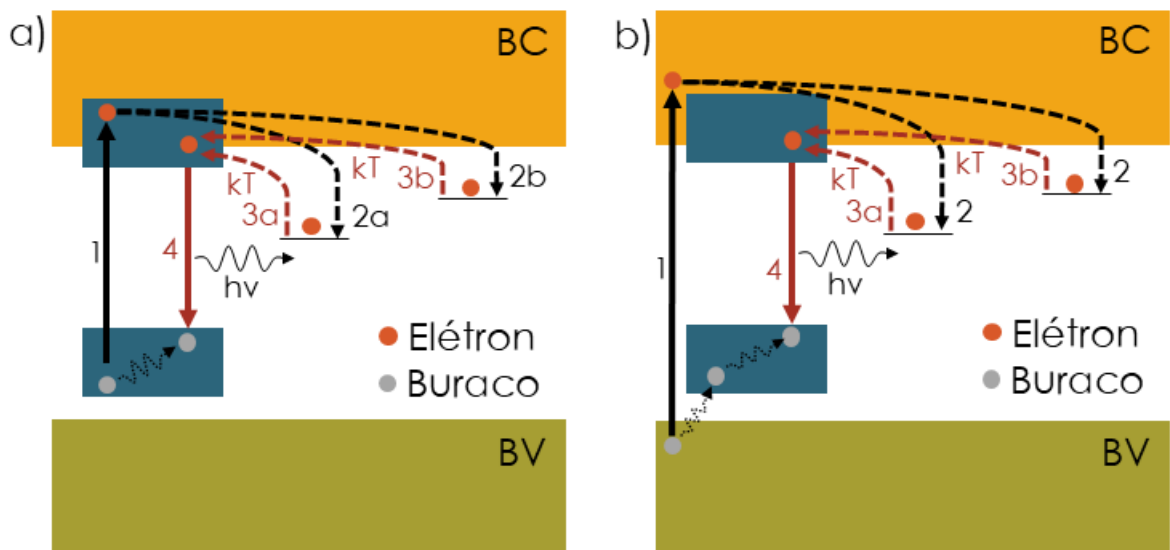
A história moderna da persistência se inicia com a busca de um material melhor para a persistência que o  $\text{ZnS}$ . Após dois anos por tentativa e erro, a empresa Nemoto & Co Ltd. sintetizou  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  em 1993 [58], rapidamente substituindo  $\text{ZnS}$  no uso cotidiano. Essa descoberta reiniciou o interesse em materiais com luminescência persistente, com diversos materiais descobertos nos últimos 25 anos. [59–61] Em termos de aplicações, há aplicações no campo de imageamento *in vivo* e *in vitro* [52,62–65], células solares [66,67] e tecnologia da informação [63,68,69], além de usos mais próximos no cotidiano, como sinalização de emergência, brinquedos e relógios.

A luminescência persistente é comumente confundida com a fosforescência, pois ambos são associados a longos períodos de emissão de luz, mas são fenômenos de diferente natureza. A fosforescência é um tipo de fotoluminescência em que a emissão de luz depende de uma transição eletrônica de dois estados com paridade de spin diferente ( $\Delta S \neq 0$ ) e, por tal, proibida. Esse é o fator determinante para o aumento na escala de tempo para a emissão de luz. [70]

Já na luminescência persistente, a longa duração é devido a uma liberação lenta da energia que é armazenada em defeitos da estrutura cristalina, e não devido a uma característica do centro luminescente responsável pela emissão no material. [71] O mecanismo geral da luminescência persistente já é bem estabelecido, com diversas matrizes com mecanismos bem conhecidos. O mecanismo geral para luminescência persistente com armazenamento de elétrons sob excitação no centro luminescente ou sob excitação no *band gap* da matriz encontra-se nas Figuras 1.8a e 1.8b. Outros mecanismos para o fenômeno, com o armazenamento de buracos também são conhecidos, mas estão fora do escopo dessa tese. [19]

Pela Figura 1.8a, quando a excitação ocorre no centro luminescente, um elétron do estado fundamental vai para o estado excitado (processo 1). Do estado excitado, esse elétron pode, por tunelamento quântico, ser transferido para um defeito cristalino próximo (2a), ou, pela banda de condução, ser levado para outros defeitos da matriz cristalina. (2b). Ao longo do tempo, a energia térmica (proporcional a  $k_B T$ ) é suficiente para enviar elétrons armazenados em defeitos de volta para o estado excitado do centro do luminescente, seja via tunelamento (3a) ou pela banda de condução (3b). De lá, o elétron retorna ao estado fundamental, com liberação de um fóton (4).

**Figura 1.8** – Mecanismos gerais de luminescência persistente. (a) com excitação no centro luminescente; (b) com excitação no *band gap* da matriz cristalina.



O processo é relativamente parecido na excitação de banda a banda, como mostrado na Figura 1.8b. Nesse caso, um elétron da banda de valência é enviado à banda de condução (1). O buraco que surge na banda de valência pode, então, ser preenchido por um elétron do centro luminescente, enviando o buraco para o centro luminescente. O elétron excitado para a banda de condução, então, decai para defeitos da estrutura cristalina (2). De lá, assim como no caso anterior, esse elétron pode ir para um nível excitado do centro luminescente via tunelamento (3a) ou banda de condução (3b), retornando ao estado fundamental com a emissão de um fóton (4).

O primeiro mecanismo de persistência explorado desde o reinício da popularização de materiais com luminescência persistente foi o da emissão de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ , no próprio artigo demonstrando a síntese desses materiais por Matsuzawa *et al.* O mecanismo envolvia a formação de espécies pouco estáveis, como  $\text{Eu}^+$  e  $\text{Dy}^{4+}$ , o responsável por armazenar buracos. [58,72] Com a evolução do modelo, hipóteses com a formação de espécies instáveis como as citadas anteriormente foram abandonadas, chegando a um modelo semelhante ao da Figura 1.8a, com um elétron do íon  $\text{Eu}^{2+}$  sendo excitado e armazenado em defeitos cristalinos. O papel do  $\text{Dy}^{3+}$ , assim como de outros co-dopantes, era creditado como formador de novos defeitos no material, além de potencialmente possuir níveis energéticos que pudessem servir como armadilhas de elétrons ou buracos. Embora tenha sido proposto ainda em 2005 por Dorenbos [73], o papel do  $\text{Dy}^{3+}$  no  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  só foi confirmado experimentalmente em 2020, com a confirmação da existência de  $\text{Dy}^{2+}$  durante o processo de excitação do material, que pode servir como armadilha de elétrons no material. [74]

### 1.3.3 Luminescência Persistente excitada por *upconversion*

Tradicionalmente, a luminescência persistente ocorre utilizando uma luz de alta energia como fonte de excitação, como o UV ou violeta. No entanto, nos últimos anos surgiram estudos usando *upconversion* como forma de carregar materiais com luminescência persistente divididos em três abordagens: i) carregamento direto do centro luminescente persistente com luz de baixa energia (*upconversion charging*) [75]; ii) a introdução de um par capaz de realizar *upconversion* ( $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ ) junto com o centro luminescente persistente [76] e iii) transferências de energia

radiativas entre um material com *upconversion* e um material com luminescência persistente. [53]

O uso de radiações de baixa energia para excitação da luminescência persistente com auxílio do *upconversion* traz potenciais problemas inerentes aos materiais com luminescência persistente: as radiações de baixa energia podem ser energéticas o suficiente para estimular um processo competitivo ao armazenamento da energia em defeitos: luminescência óptico-estimulada. Para esses materiais, a luz infravermelha ou vermelha pode ser suficiente para excitar elétrons armazenados em defeitos cristalinos e enviá-los de volta para a banda de condução, de onde voltam para o centro luminescente e são emitidos imediatamente durante o processo de excitação, não ficando armazenados em defeitos. Um dos desafios em trabalhar com essa transferência de energia é encontrar matrizes em que esse efeito seja menos favorecido pela excitação com luz de baixa energia que o armazenamento através do *upconversion*, caso contrário não há luminescência persistente.

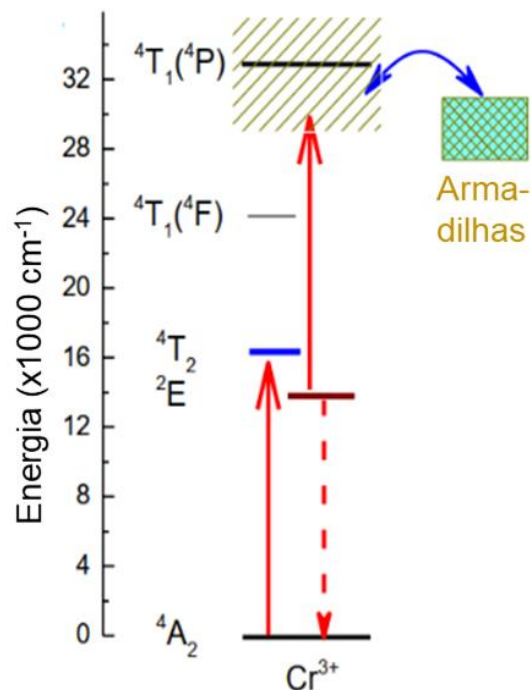
O trabalho com a associação dos dois fenômenos não é fácil. Por consequência disso, há poucos trabalhos na literatura que buscam entender e aplicar o fenômeno. Evidências de persistência a partir de excitação no infravermelho datam de 2014, com um único material,  $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+},\text{Cr}^{3+}$  (ZGGO), que apresentava persistência após excitação no infravermelho. [76] No início do período de doutoramento, em 2017, ainda não existiam trabalhos que associavam materiais com luminescência persistente e materiais com *upconversion* para carregar a luminescência persistente com luz infravermelha. A primeira publicação usando essa abordagem de associação dos fenômenos é de 2017 [53], após o início do projeto, e ainda hoje ainda não há quantidade significativa de publicações no assunto.

### **1.3.3.1 *Upconversion charging***

O *upconversion charging* para carregar materiais com luminescência persistente foi demonstrado pela primeira vez em  $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8:\text{Cr}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 720 \text{ nm}$ , transição  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  do íon  $\text{Cr}^{3+}$ ), usando um laser 800 nm ou 980 nm como fonte de excitação. Os autores mostraram que as armadilhas desse material podem ser preenchidas mesmo com luz de baixa energia aproveitando-se de estados vibracionalmente excitados, e que a excitação para os estados armadilhados poderiam ocorrer em processos de um ou dois fótons, a depender da densidade de potência do laser. [77]

Aproveitando-se desse conceito da absorção de dois fótons para preencher armadilhas, Chen e colaboradores mostraram a possibilidade de carregar  $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$  usando um laser de 635 nm, e  $\text{MgGeO}_3:\text{Pr}^{3+}$  com um laser de 450 nm. Embora exista semelhança com um processo de luminescência persistente tradicional, com o comprimento de onda de excitação menor que o de emissão no caso do  $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ , os autores mostram que a luminescência persistente desse material não ocorre se for usada uma lâmpada vermelha, apenas um laser devido à maior incidência de fótons no material, o que aumenta a probabilidade de processos de 2 fótons. Na Figura 1.9, é esquematizado como é feita a excitação desses materiais. A transferência de energia para armazenamento e liberação dos elétrons armadilhados se dá por tunelamento entre o nível  ${}^4\text{T}_1$  e as armadilhas próximas [75]:

**Figura 1.9** – Mecanismo proposto para a excitação e emissão de  $\text{Cr}^{3+}$  por *upconversion charging*.



Fonte: Adaptado de [75]

### 1.3.3.2 Codopagem com par de *upconversion*

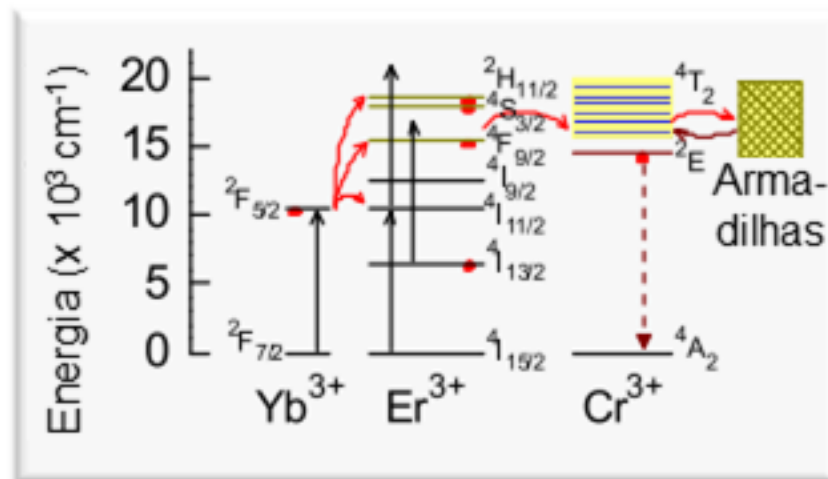
A primeira experiência de um par de *upconversion* junto com um material com luminescência persistente foi elaborada por Chen e colaboradores. Nesse caso, foi sintetizado  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ . Esse material não apresentava

persistência induzida por *upconversion*, porém apresentava os dois fenômenos separadamente, a persistência a partir do íon  $\text{Cr}^{3+}$  sob excitação no *band gap*, e emissões do íon  $\text{Tm}^{3+}$  no visível a partir da excitação de  $\text{Yb}^{3+}$ . [78]

Segundo essa mesma lógica, Yi *et al.* usaram uma rota de material multifuncional semelhante para sintetizar  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ . Embora esse material também não apresentasse persistência induzida por *upconversion*, a excitação em 980 nm para o  $\text{Yb}^{3+}$  apresentava uma emissão em cerca de 830 nm, atribuída à transição  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  do íon  $\text{Cr}^{3+}$ . [79]

O primeiro sinal de persistência induzida por *upconversion* usando essa estratégia foi dado por Liu e colaboradores. Eles sintetizaram ZGGO por um método de estado sólido. O material demonstrava boa persistência quando excitado no infravermelho, cujo mecanismo proposto encontra-se na Figura 1.10. Nesse caso, há uma transferência de energia não-radiativa entre  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , populando níveis excitados do  $\text{Cr}^{3+}$  que, por sua vez, preencheram armadilhas por tunelamento, sendo liberadas de volta para o íon  $\text{Cr}^{3+}$  ao longo do tempo, com uma emissão vinda da transição  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ . [76]

**Figura 1.10** – Mecanismo proposto para a persistência de  $\text{Cr}^{3+}$  a partir da excitação de  $\text{Yb}^{3+}$  em ZGGO.



Fonte: Adaptado de [76]

Exemplos das potenciais aplicações desses materiais foi dado por Xue *et al.* usando uma síntese sol-gel seguido de calcinação para o mesmo ZGGO, formando nanopartículas com  $70 \pm 35$  nm. Após recobrimento com polietilenoglicol (PEG), o material pode ser usado para aplicações em bioimagem, com a possibilidade de ser

recarregado *in vivo* com um laser de 980 nm. [80] Isso permite longos períodos de monitoração, com tanto a excitação quanto a emissão do material caindo na janela biológica de transparência. [81]

### 1.3.3.3 Transferência de energia radiativa

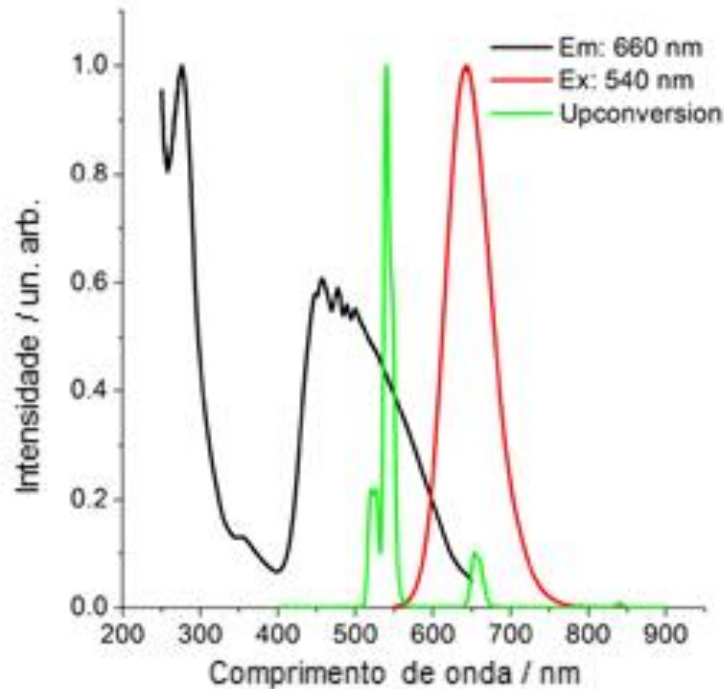
Por fim, uma outra abordagem possível para obter luminescência persistente por *upconversion* é usar um sistema composto por um material responsável por realizar *upconversion* e um material com luminescência persistente. A vantagem dessa abordagem é a possibilidade de utilizar materiais já comprovadamente eficientes para os dois fenômenos, pois a eficiência de materiais não-otimizados para *upconversion* tende a ser muito baixa, reduzindo a eficiência geral do processo. [53,82,83]

Usando essa abordagem, Li e colaboradores fizeram um sistema de persistência por *upconversion* usando nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb},2\%\text{Er}@\text{NaYF}_4$ , estrutura conhecida para o *upconversion* e nanopartículas de  $\text{CaS}:0,02\%\text{Eu},0,1\%\text{Tm},0,1\%\text{Ce}$ , já utilizados para luminescência persistente. Sulfetos de metais alcalino-terrosos costumam possuir luminescência persistente após excitação com luz visível, com um bom ajuste para a emissão verde do íon  $\text{Er}^{3+}$  após o *upconversion*, como mostrado na Figura 1.11.

É possível notar pela Figura 1.11 que após a excitação em 980 nm, o *upconversion* (linha verde) possui uma grande sobreposição com o espectro de excitação do CaS sintetizado para a emissão centralizada em 660 nm, sugerindo possível transferência de energia, que foi confirmado após a síntese de um filme fino de polimetacrilato de metila (PMMA) com ambas as nanopartículas dispersas. Sob a excitação de um laser 980 nm, a emissão é primariamente verde, vindo do íon  $\text{Er}^{3+}$ , e após cessar a excitação, o material persiste com um brilho alaranjado-avermelhado típico de sulfetos alcalino-terrosos dopados com íons  $\text{Eu}^{2+}$ . Adicionalmente, foi mostrada a possibilidade de recarregar os materiais com luminescência persistente *in vitro* e *in vivo*.



**Figura 1.11** – Sobreposição dos espectros de *upconversion* de  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb},2\%\text{Er}@\text{NaYF}_4$ , espectro de excitação da emissão em 660 nm de  $\text{CaS}:0,02\%\text{Eu},0,1\%\text{Tm},0,1\%\text{Ce}$  e espectro de emissão após excitação em 540 nm de  $\text{CaS}:0,02\%\text{Eu},0,1\%\text{Tm},0,1\%\text{Ce}$ .



Fonte: Adaptado de [53]

Em outro trabalho, Hu *et al.* desenhou três diferentes sistemas de persistência por *upconversion*. Em todos os casos usando  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb},1\%\text{Tm}$  (emissões no azul e no UV) para o *upconversion*, e, para a persistência, individualmente,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$  (azul),  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  (verde) e  $(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$  (vermelho), todos sintetizados por métodos de estado sólido. A mistura entre o material de *upconversion* e persistentes foi feita usando um moinho de bolas por 1 hora. Em todos os sistemas há uma sobreposição entre o espectro de *upconversion* e do espectro de excitação do material com luminescência persistente. O trabalho mostrou a aplicabilidade do fenômeno em outras tecnologias, como em tecnologias contra falsificação. [84]

O mesmo grupo mostrou a possibilidade de usar persistência por *upconversion* para terapia fotodinâmica em um sistema com  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$  e  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ , pois o comprimento de onda emitido por esse material é capaz de excitar fotossensibilizadores usados em terapia fotodinâmica sem que exija uma superexposição do tecido a luz visível, que pode causar dano por efeito fototermal. [85,86]

# Capítulo 2

Objetivos

---

## 2. OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho são a síntese e caracterização de materiais com *upconversion* pela síntese de estado sólido assistida por micro-ondas e avaliar a transferência de energia radiativa entre um material com *upconversion* e um material luminescente persistente. Os objetivos específicos são descritos a seguir:

- Desenvolver uma metodologia de síntese para  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Tm}$  e  $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$  para a síntese de estado sólido assistida por micro-ondas.
- Caracterizar os materiais sintetizados por esse método utilizando técnicas como difração de raios X, espectroscopia de luminescência *upconversion*, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e reflectância difusa no UV de vácuo (VUV) usando radiação síncrotron para análise das propriedades óticas e para a determinação de parâmetros como o *band gap* desses materiais e a determinação da posição dos níveis de energia dos dopantes na matriz.
- Síntese de  $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb,Er}$  em escala nanométrica por via de coprecipitação em solvente orgânico para *upconversion* e nanopartículas de  $\text{Zn}_{1,33}\text{Ga}_{1,34}\text{Sn}_{0,33}\text{O}_4:\text{Cr}$  por via hidrotermal para realização de luminescência persistente e acoplamento dos dois materiais por impregnação a seco.
- Caracterização dos materiais individualmente e do material impregnado por técnicas como espectroscopia de luminescência por *upconversion*, medidas de luminescência persistente, difração de raios X, termoluminescência, espectroscopia de luminescência com excitação no UV e no visível, espectroscopia de excitação da luminescência, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espalhamento de luz dinâmico (DLS), quando cabível.
- Sugestão de um mecanismo para a transferência de energia na luminescência persistente induzida por *upconversion* para o sistema desenvolvido.

# Capítulo 3

Metodología

---

### 3. METODOLOGIA

Neste trabalho, foram preparados  $\text{NaGdF}_4:x\%\text{Yb},1\%\text{Tm}$  ( $x = 19, 29, 39$  ou  $49$ ) e  $\text{NaYF}_4:19\%\text{Yb},1\%\text{Er}$  via síntese de micro-ondas. Além disso,  $\beta\text{-NaGdF}_4:17\%\text{Yb},3\%\text{Er}$  foi sintetizado por via de coprecipitação e  $\text{Zn}_{1,33}\text{Ga}_{1,34}\text{Sn}_{0,33}\text{O}_4:0,5\%\text{Cr}$  ( $\text{ZGSO}:\text{Cr}^{3+}$ ) por via hidrotermal. Os métodos de preparação e reagentes usados durante o trabalho serão descritos a seguir.

#### 3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes usados para as sínteses de  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ ,  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ ,  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$  encontram-se na Tabela 3.1. Para a síntese de  $\text{ZGSO}:\text{Cr}^{3+}$ , na Tabela 3.2.

**Tabela 3.1** – Reagentes usados para a síntese de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ ,  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$  e  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ .

Reagente	Origem
Óxidos de gadolínio, ítrio, itérbio, érbio, túlio	CSTARM (99,99%)
Ácido nítrico concentrado	LabSynth
Fluoreto de sódio	AlfaAesar (99%)
1-octadeceno	Aldrich (90%)
Ácido oleico	LabSynth (99%)
Ácido clorídrico concentrado	LabSynth
Etanol absoluto	Aldrich
Metanol	LabSynth
Hidróxido de sódio	LabSynth (99%)
Fluoreto de amônio	LabSynth (99%)

**Tabela 3.2** – Reagentes usados para a síntese de  $Zn_{1,33}Ga_{1,34}Sn_{0,33}O_4:0,5\%Cr$  e impregnação a seco.

Reagente	Origem
Ácido clorídrico concentrado	Aldrich
Hidróxido de amônio	Aldrich
Óxido de gálio	Aldrich (99,9%)
Nitrato de zinco hexahidratado	Aldrich (99%)
Nitrato de cromo nonaidratado	Aldrich (99%)
Cloreto de estanho (IV) pentaidratado	AlfaAesar (98%)
Cicloexano	Aldrich

Fonte: autoria própria

## 3.2 MÉTODOS DE SÍNTESE

### 3.2.1 Método de síntese sólida assistido por micro-ondas

Micro-ondas são a radiação eletromagnética cujo comprimento de onda está entre 1  $\mu\text{m}$  e 1 mm (0,3 a 300 GHz). A faixa da radiação em micro-ondas comumente está associada à comunicação, mas dois comprimentos de onda, 2.45 GHz e 900 MHz, são utilizados para aquecimento em fornos micro-ondas domésticos convencionais, com cerca de 1 kW de potência máxima. [87]

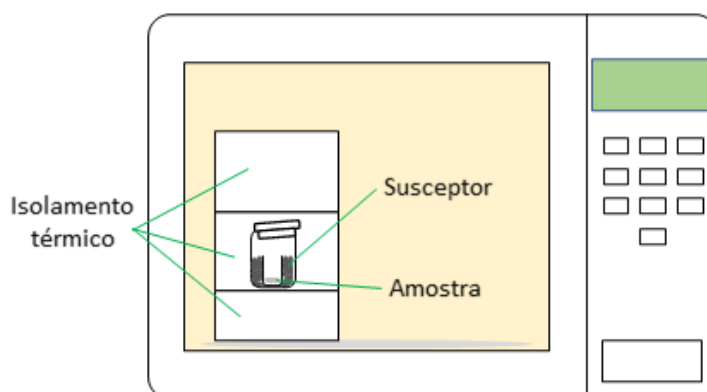
Inicialmente, radiação micro-ondas foi usada para acelerar reações orgânicas. Durante a década de 90, estudos focados no desenvolvimento de sínteses sólidas assistidas por micro-ondas começaram a surgir. Comparada à síntese cerâmica tradicional, a síntese de estado sólido assistida por micro-ondas (MASS) é mais rápida, energeticamente eficiente e simples. Esse aumento de eficiência está correlacionado ao aquecimento dielétrico dos materiais. [87] O uso de fornos micro-ondas domésticos como fonte de aquecimento para sínteses de materiais em estado sólido já se mostrou possível, com alta eficiência e reprodutibilidade após otimização de parâmetros, além de alta acessibilidade e com bom custo-benefício. [88]

Materiais dielétricos podem responder a campos elétricos, e a consequente reorientação e relaxação dos elétrons com o campo alternado faz com que calor seja liberado pelo material, aumentando rapidamente a temperatura. [87,89] Isso faz com que o calor venha diretamente do material, reduzindo perdas de calor e menor gradiente de temperatura no material que absorve micro-ondas.

Como qualquer outro comprimento de onda, micro-ondas sofrem todos os fenômenos ópticos tradicionais, podendo assim ser transmitidas, absorvidas ou refletidas de acordo com o material.[90] Isso divide os materiais em três grandes grupos em relação às micro-ondas: refletores, como ligas metálicas e metais puros; transparentes às micro-ondas, como o Teflon e alguns tipos de vidro e materiais que absorvem micro-ondas, e aquecem rapidamente, gerando interesse sintético. [87]

Materiais como o carvão ativado podem ser enquadrados no terceiro tipo de material, e podem servir como um susceptor de micro-ondas para aquecer mais rapidamente um sólido que se encontra em contato com o suscepto. [87] Acelera-se assim reações de estado sólido, que sofrem principalmente barreiras relacionadas à difusão, que são contornadas pela alta temperatura. [91] O aquecimento também pode fazer com que o material de interesse também se torne susceptor de micro-ondas, acelerando ainda mais o ritmo de aquecimento e de difusão. Neste trabalho, utilizou-se carvão ativado como material susceptor de micro-ondas para o aquecimento de  $\text{NaGdF}_4$  e  $\text{NaYF}_4$ . Um sistema típico para MASS está descrito na Figura 3.1:

**Figura 3.1** – Sistema de aquecimento típico para síntese de estado sólido assistida por micro-ondas.



### 3.2.2 Método de coprecipitação

O método de coprecipitação é um dos métodos mais usados para a síntese de nanofluoretos, oxifluoretos e óxidos. Os precursores, comumente nitratos, cloretos ou acetatos, são dissolvidos em algum solvente como água, etanol, cicloexano para formar uma solução. Durante agitação, um agente precipitante como íons fluoretos ou hidróxido é adicionado à mistura, ocasionando a precipitação do composto de interesse. Após a lavagem, o produto pode ser secado em um forno de ar quente ou à vácuo, e depois pode ser ressuspenso em algum solvente, a depender do método de síntese. [92]

### 3.2.3 Método Hidrotermal

O método hidrotermal é uma via úmida para preparação de materiais onde os precursores são selados e aquecidos em um reator para alta pressão (autoclave). Devido à pressão suportada pela autoclave, a síntese é feita com alta pressão (alguns atm). Durante o processo de aquecimento e aumento de pressão, há precipitação de sólido, que pode ser levado para tratamento térmico posterior em temperaturas mais elevadas após o fim do processo hidrotermal para aumento da cristalinidade do precipitado. Vários fatores influenciam no processo, como concentração, pH, temperatura, pressão e tempo de reação. [52]

## 3.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

### 3.3.1 Preparação de NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Tm e NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er por MASS

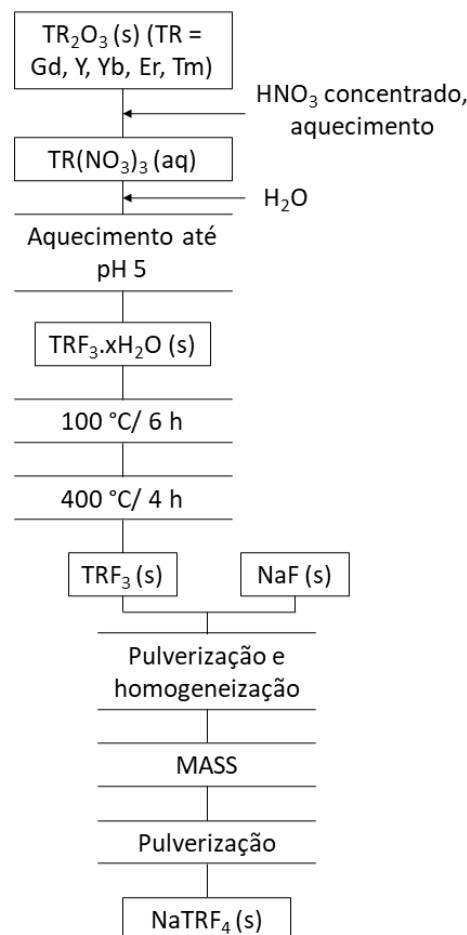
O tetrafluoreto de gadolínio dopado com itérbio e túlio e tetrafluoreto de ítrio dopado com itérbio e érbio foram sintetizados por MASS usando uma mistura estequiométrica dos íons TRF<sub>3</sub> (TR = Gd, Yb, Tm, Y, Er) para a composição de interesse e de NaF. O NaF foi usado sem purificações adicionais, e TRF<sub>3</sub> foi sintetizado a partir dos respectivos TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para essa preparação, HNO<sub>3</sub> concentrado foi adicionado ao óxido de terra rara sob agitação e aquecimento, e esperou-se a dissolução do óxido. Após isso, a solução teve seu pH ajustado até cerca de 5 com a evaporação do ácido nítrico remanescente e adição de água, conforme necessário. À solução remanescente de TR(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (aq) adicionou-se lentamente uma solução com quantidade estequiométrica de NaF, com rápida precipitação do sólido TRF<sub>3</sub>. Não se adicionou excesso de NaF, pois maiores proporções do íon sódio em solução favorecem a precipitação de NaTRF<sub>4</sub> em vez do TRF<sub>3</sub>. [93] Após a precipitação de



TRF<sub>3</sub>, filtra-se à vácuo a solução, e o sólido foi seco por 6h a 100 °C, seguido por um aquecimento em um forno do tipo mufla por 4 h a 400 °C para remoção de potenciais águas de hidratação.

Com o preparo dos TRF<sub>3</sub>, uma mistura estequiométrica entre TRF<sub>3</sub> e NaF previamente pulverizada e homogeneizada é levada ao micro-ondas usando 12 g de carvão ativado 1-2 mm como suscepter, com total calculado para 500 mg de produto, em um sistema como o descrito na Figura 3.1. Ao final do processo, o produto é macerado para seguir para outras análises. O fluxograma do processo de síntese encontra-se na Figura 3.2:

**Figura 3.2** – Fluxograma da síntese de estado sólido assistida por micro-ondas para NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er e NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Tm.



Fonte: Autoria própria

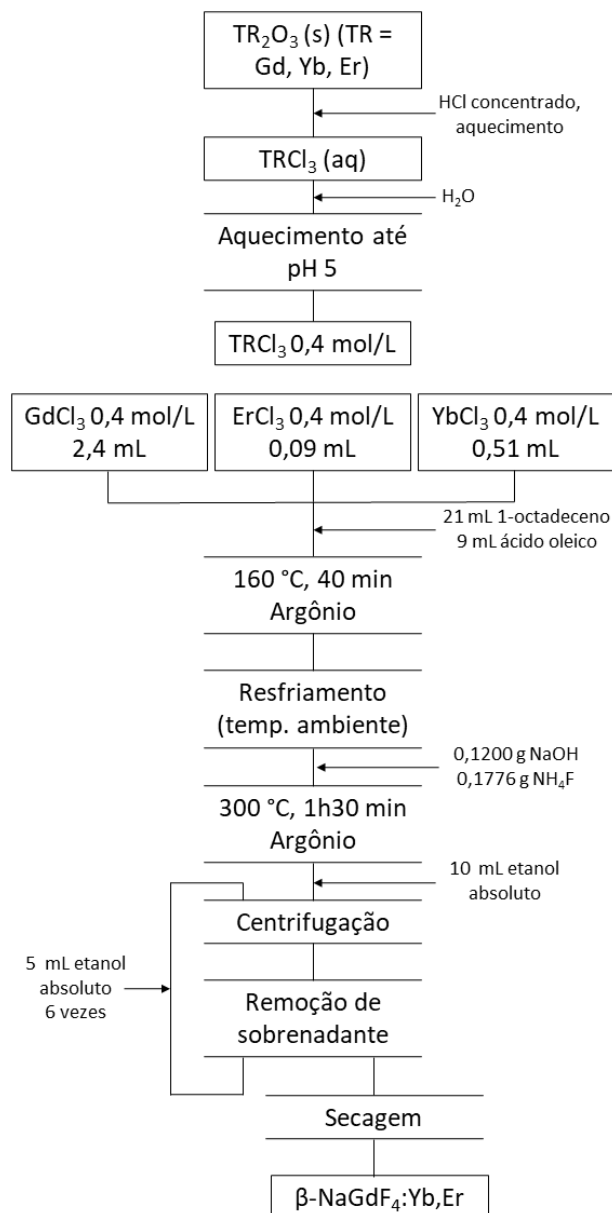
### 3.3.2 Preparação de $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er por coprecipitação

A síntese das nanopartículas de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er foi adaptada da síntese descrita por Palo *et al.* [37] Para tal, preparou-se soluções aquosas 0,4 mol.L<sup>-1</sup> de GdCl<sub>3</sub>, YbCl<sub>3</sub> e ErCl<sub>3</sub> a partir de TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e HCl concentrado com metodologia similar à da seção 3.3.1 com as únicas diferenças sendo o ácido utilizado e o controle da massa usada, de forma a ter 50 mL de uma solução 0,4 mol.L<sup>-1</sup> de cada cloreto.

Feito o preparo, 2,4 mL da solução de GdCl<sub>3</sub>, 0,51 mL da solução de YbCl<sub>3</sub> e 0,09 mL da solução de ErCl<sub>3</sub> foram misturados em um balão de fundo redondo de duas bocas. Nesse mesmo frasco, adicionou-se 21 mL de 1-octadeceno e 9 mL de ácido oleico, e, sob atmosfera de argônio, o frasco foi aquecido até 160 °C por 40 minutos, e então deixou-se a solução esfriar até temperatura ambiente. Durante o resfriamento, uma mistura com 0,1200 g de NaOH e 0,1776 g de NH<sub>4</sub>F foram dissolvidos em 15 mL de metanol, e adicionados ao frasco quando o balão já estava próximo à temperatura ambiente. Após a adição, a solução fica mais turva, e deixa-se sob agitação em temperatura ambiente por 30 minutos.

Então, novamente sob atmosfera de argônio, a mistura é aquecida a 300 °C por 1h30 minutos. Após o fim desse aquecimento e resfriamento da solução, 10 mL de etanol absoluto é adicionado, e a solução centrifugada para remoção do sobrenadante. O processo de centrifugação é repetido mais 6 vezes, com a adição de 5 mL de etanol absoluto e remoção do sobrenadante a cada centrifugação. Após a última centrifugação e remoção do sobrenadante, o resto do etanol é deixado para evaporar ao ambiente ou em um dessecador à vácuo, e o sólido de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er é mantido para futuras caracterizações e utilizações. Na Figura 3.3 encontra-se o fluxograma para a síntese.

**Figura 3.3** – Fluxograma da síntese de coprecipitação para a formação de nanopartículas de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er.



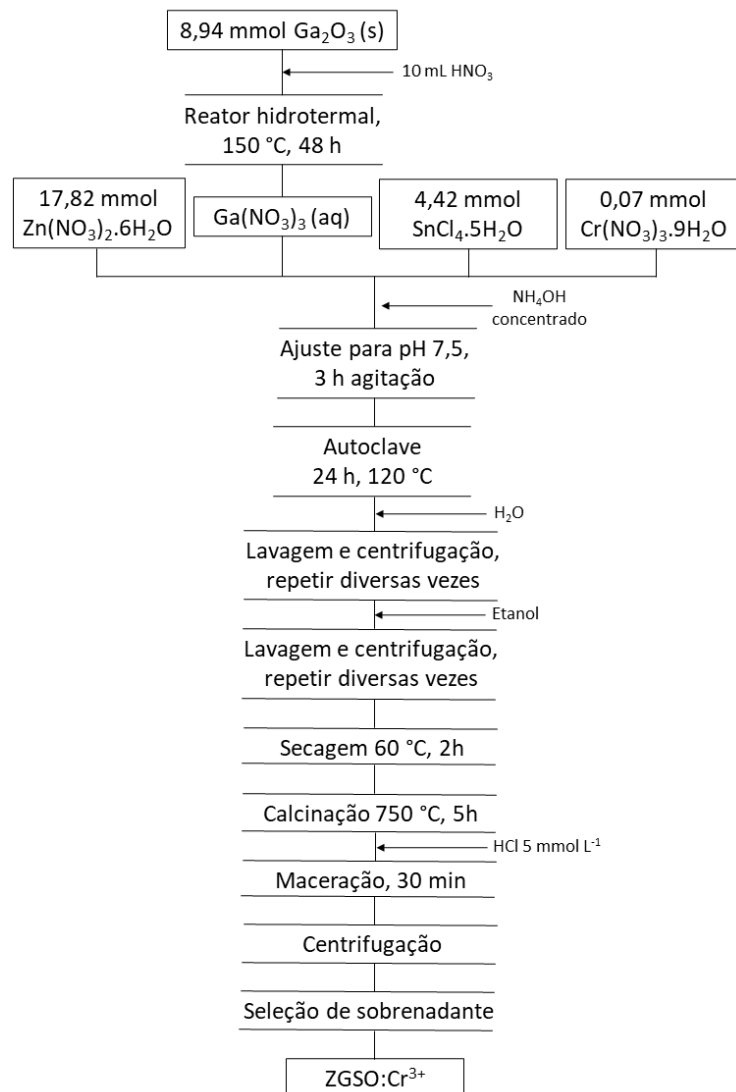
Fonte: Autoria própria

### 3.3.3 Preparação de Zn<sub>1,33</sub>Ga<sub>1,34</sub>O<sub>4</sub>Sn<sub>0,33</sub>:0,5%Cr

A síntese de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> foi adaptada da síntese hidrotermal conhecida para obter nanopartículas de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ZGO). [94] Nesse método, 8,94 mmol de óxido de gálio foi dissolvido em 10 mL de HNO<sub>3</sub> sob pressão a 150 °C por 48 h. Uma solução contendo 17,82 mmol de nitrato de zinco hexahidratado, 4,42 mmol de cloreto de estanho (IV) pentaidratado e 0,07 mmol de nitrato de crômio nonaidratado foram adicionados à solução de Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sob agitação. O pH da solução foi ajustado para

7,5, usando hidróxido de amônio, e deixado sob agitação por 3 horas e transferido para uma autoclave de aço inox, onde foi mantido por 24 h a 120 °C. O sólido obtido foi lavado e centrifugado diversas vezes com água e etanol e então deixado para secar a 60 °C por 2 horas. 1 grama do material obtido foi então calcinado por 5 horas em um forno tubular a 750 °C. O pó já calcinado foi então macerado em HCl (5 mmol.L<sup>-1</sup>) por 30 minutos e centrifugado, selecionando o sobrenadante da solução polidispersa até obter uma suspensão com ZGSO:Cr<sup>3+</sup> disperso de tamanho médio conhecido, cuja concentração foi encontrada evaporando o líquido em um volume conhecido e medindo a massa após o processo. Na Figura 3.4 está o fluxograma para a síntese hidrotermal de ZGSO:Cr<sup>3+</sup>.

**Figura 3.4** – Fluxograma da síntese hidrotermal de ZGSO:Cr<sup>3+</sup>.



### 3.3.4 Preparação de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er

90 mg de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> previamente centrifugado e seco é espalhado em uma placa de Petri e aquecido a 50 °C. A essa placa de Petri, adiciona-se 5 mL de ciclohexano contendo 90 mg de NaGdF<sub>4</sub> disperso em alíquotas de 100 µL. A cada alíquota, espalha-se a dispersão por todo o ZGSO:Cr<sup>3+</sup>, e mistura-se o sólido até evaporação do solvente, repetindo o processo até que os 5 mL acabem. O material obtido, ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er foi então usado para análises posteriores no estado sólido.

## 3.4 MEDIDAS INSTRUMENTAIS

### 3.4.1 Difratomia de raios X pelo método do pó

A difração de raios X foi o principal método usado para investigar a pureza de fase dos materiais sintetizados. Os difratogramas de raios X foram feitos utilizando os equipamentos D2 Phaser Bruker operando a 30 kV e 14 mA, com fonte de radiação CuK<sub>α1</sub> ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo e PANalytical X'Pert Pro, também com radiação CuK<sub>α1</sub>, com operação a 40 mA e 40 kV, pertencente ao grupo *Materiaux pour la Photonique et l'Optoelectronique* (MPOE) do Chimie ParisTech – PSL, em Paris.

### 3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas por MEV foram obtidas em um FEI Inspect F50 pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no CNPEM, em Campinas – SP, usando 5 keV de tensão e Spotsize 2 (Proposta #23467). As amostras foram preparadas com deposição sobre uma fita de carbono, que é grudada a um porta-amostra de cobre.

### 3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As micrografias obtidas por TEM foram obtidas em um Tecnai Spirit G2 operando a 120 kV, pertencente à Sorbonne Université, em Paris. As amostras, em uma suspensão com concentração ao redor de 0,5 mg mL<sup>-1</sup> em etanol, foram colocadas sobre um *grid* de cobre até a evaporação total do solvente.

### 3.4.4 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

As medidas de espalhamento de luz dinâmico foram realizadas em um Malvern Zetasizer-Nano instrument equipado com um laser de 4 mW He-Ne (633 nm) pertencente à *Unité de Technologies Chimiques et Biologiques pour la Santé* (UTCBS) da Université de Paris. Medidas de DLS foram registradas em suspensões aquosas com concentração de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> 0,1 mg mL<sup>-1</sup> em água.

### 3.4.5 Fotoluminescência e luminescência persistente

Foram tirados espectros de excitação, emissão, e de luminescência persistente de ZGSO:Cr<sup>3+</sup>. As medidas de excitação foram tiradas em um Agilent Cary Eclipse, entre 250 e 650 nm, monitorando a emissão do material em 700 nm. Os espectros de emissão foram registrados com uma câmera com dispositivo de carga acoplado (CCD) Roper Pixis 100, acoplado a um monocromador no visível com 300 grades por mm (Acton Spectra Pro, Princeton Instruments), com excitação com um laser de 565 nm (ThorLabs) ou lâmpada UV 254 nm. Todo o sistema de detecção foi usado no Chimie ParisTech, Paris, França. As medidas de persistência foram feitas com a mesma configuração, mantendo a fonte de excitação irradiando o material por 5 minutos e, ao terminar a excitação, seguidos espectros de emissão foram obtidos por cerca de 200 segundos.

### 3.4.6 Fotoluminescência por *upconversion* e luminescência persistente excitada por *upconversion*

Os espectros de luminescência por *upconversion* foram registrados usando um laser de 980 nm como fonte de excitação em temperatura ambiente. As medidas referentes às sínteses assistidas por micro-ondas foram realizadas em um Horiba Fluorolog 3 pertencente ao Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Ótica Avançada do Instituto de Química da Unicamp.

As medidas referentes às nanopartículas de NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er obtida por coprecipitação e ao ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub> foram obtidas com um laser 980 nm de potência variável como fonte de excitação e uma câmera com dispositivo de carga acoplado (CCD) Roper Pixis 100, acoplado a um monocromador no visível com 300 grades por mm (Acton Spectra Pro, Princeton Instruments), no Chimie ParisTech, Paris, França. As medidas de luminescência persistente excitada por *upconversion*

nas partículas de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associadas a NaGdF<sub>4</sub> foram feitas usando o mesmo ajuste experimental, com tempo de carregamento variável entre 1 e 5 minutos em diferentes potências de laser de excitação, com obtenção de espectros por cerca de 200 segundos após o fim da excitação.

### 3.4.7 Reflectância difusa no VUV

Para se obter os *band gaps* de NaYF<sub>4</sub> e NaGdF<sub>4</sub> sintetizados por MASS via reflectância difusa, utilizou-se um sistema desenvolvido pela Dra. Verônica C. Teixeira para a linha de VUV da fonte sincrotron UVX (linha TGM, LNLS, Campinas – SP, #20190116). O sinal de refletividade foi gravado à temperatura ambiente e pressão de  $1 \times 10^{-7}$  mbar. O sistema envolvia a deposição de dois filmes de salicilato de sódio via spray aquecido (solução inicial 2.5 mol.L<sup>-1</sup> em metanol), uma placa de microcanais (MCP, R3809U-52, Hamamatsu), um eletrômetro (Keithley 6514) e um estágio giratório na câmara à vácuo padrão da linha. A energia de excitação variou entre 10,0 e 15,7 eV, usando uma grade de baixa energia com 75 grades por mm revestida em platina (HORIBA Jobin Yvon), com funcionamento entre 3 e 16 eV, e funcionamento ideal entre 3 e 13 eV. Usou-se também um filtro de gases (0,6 mbar Ne + 0,1 mbar Ar, com funcionamento ideal até 15,7 eV) para evitar a contaminação de sinal com harmônicos. A amostra foi pastilhada e colada em um porta-amostra de alumínio por meio de fita de carbono e posteriormente inserida no centro da câmara. A amostra foi irradiada, e a luz refletida excitava um dos filmes de salicilato de sódio posicionado a cerca de 15° do feixe de luz. O sinal recebido devido à emissão do filme de salicilato foi integrado pelo MCP, e o dado obtido em função de uma corrente elétrica proporcional à intensidade de luz emitida. Para a normalização do sinal obtido, irradiou-se o segundo filme de salicilato de sódio, posicionado na parte de trás da câmara à vácuo, com a mesma faixa de energia, para eliminar variações de sinal devido à oscilações unicamente na intensidade de emissão do filme de salicilato.

Para o tratamento dos dados de reflectância, os mesmos foram transformados em absorvância usando a teoria de Kubelka-Munk [95], e plotados como um gráfico do modelo de Tauc [96], que propõe um método para determinar *band gaps* de semicondutores a partir de espectroscopia de absorção ótica. No modelo de Kubelka-Munk, o espectro de reflectância pode ser transformado num espectro de absorção aplicando a função de Kubelka-Munk (Equação 3.1) [97]:

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \text{ (Equação 3.1)}$$

Onde  $R_{\infty} = R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}$  é a reflectância de uma amostra infinitamente espessa,  $K$  é o coeficiente de absorção e  $S$  o coeficiente de espalhamento. O método de Tauc é baseado na suposição que uma absorção dependente da energia ( $\alpha$ ) pode ser expressa pela equação a seguir (Equação 3.2) [97]:

$$(\alpha hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \text{ (Equação 3.2)}$$

Em que  $h$  é a constante de Planck,  $v$  é a frequência do fóton,  $E_g$  é o *band gap* e  $B$  é uma constante. O fator  $\gamma$  depende da natureza da transição eletrônica, onde  $\gamma$  é  $\frac{1}{2}$  para transições indiretas de *band gap*, e  $2$  para transições diretas de *band gap*. Substituindo  $\alpha$  por  $F(R_{\infty})$  na equação 2, tem-se (Equação 3.3) [97]:

$$(F(R_{\infty})hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \text{ (Equação 3.3)}$$

Em termos práticos, ao fazer um gráfico de  $(F(R_{\infty})hv)^{1/\gamma}$  em função de  $hv$ , a extrapolação da parte linear da curva permite encontrar o *band gap* do material analisado [97].

### 3.4.8 Termoluminescência

O fenômeno da termoluminescência, ou luminescência termoestimulada, é uma forma de luminescência em que o material emite luz previamente armazenada ao ser aquecido. É diferente da incandescência pois não tem o perfil de emissão da radiação de corpo negro típica da incandescência. Como explicado na seção 1.3.2 para a luminescência persistente, um caso de termoluminescência, a emissão depende do retorno de um carreador de carga (buraco ou elétron) armazenado em defeitos cristalinos para as bandas.

Para defeitos muito próximos às bandas, baixas temperaturas são suficientes para estimular o retorno do carreador para o centro emissor. Conforme a energia do defeito aumenta em relação às bandas, temperaturas maiores são necessárias para que a emissão ocorra. Esse é o princípio básico da medida de termoluminescência: o aumento controlado de temperatura para conseguir, em função da emissão do material, determinar a profundidade dos defeitos. Para isso, em um ambiente escuro, o material foi aquecido de forma a liberar todos os carreadores de carga armazenados. Depois, o material foi resfriado a baixas temperaturas. Quando já em baixas



temperaturas o material foi irradiado e mesmo os defeitos superficiais costumam não ter energia térmica ( $E_{\text{liberação}} \gg kT$ ) o suficiente para serem liberados. Depois, com o aquecimento do material, os carreadores são liberados gerando emissão que é medida gradualmente com o aquecimento.

Neste trabalho, os materiais previamente aquecidos para a liberação de energia foram resfriados até cerca de 15 K. Durante 5 minutos, os mesmos foram excitados por um LED 565 nm (ThorLabs) ou lâmpada UV 254 nm. As emissões foram registradas com uma câmera CCD Roper Pixis 100, acoplado a um monocromador no visível com 300 grades por mm (Acton Spectra Pro, Princeton Instruments). A integração das curvas foi feita utilizando um software desenvolvido no próprio laboratório a partir de LabVIEW.

# Capítulo 4

Caracterização

---

## 4. CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos materiais foi feita com intuito de determinar a pureza estrutural dos materiais sintetizados e sua morfologia. Para os materiais sintetizados por síntese assistida por micro-ondas, a caracterização foi feita utilizando difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Para ZGSO:Cr<sup>3+</sup>, a caracterização das nanopartículas foi feita usando microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X e espalhamento de luz dinâmico; por fim, para as nanopartículas de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er, a caracterização foi feita por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Em todos os materiais sintetizados, a difração de raios X foi usada como método primário de caracterização das fases cristalinas existentes no sistema. Para tal, foi feita uma comparação entre os difratogramas obtidos para cada material e uma comparação com os dados armazenados e registrados na literatura a partir da base de dados *Inorganic Chemistry Structure Database* (ICSD). Especificamente, para os materiais sintetizados via micro-ondas, a proporção entre as fases foi estimada usando uma fórmula proposta por Ghosh e Patra. [98] Todos os difratogramas de raios X foram registrados com  $2\theta$  entre 10° e 70°.

#### 4.1.1 Difração de raios X de NaGdF<sub>4</sub>:x%Yb,1%Tm (x = 19, 29, 39, 49) sintetizados via MASS

O tempo de síntese e a potência utilizada em sínteses MASS está diretamente relacionada à temperatura atingida pelo sistema. Para um dado tempo, o aumento da potência do forno micro-ondas aumenta a temperatura, e o mesmo se aplica para uma potência fixada e um aumento no tempo. A potência e os tempos de síntese são, também, as únicas duas variáveis disponíveis para o controle da síntese em estado sólido assistido por micro-ondas, e por tal a otimização da síntese passa pela variação das duas até obter a fase cristalina de interesse. A fase de interesse nesses materiais do tipo tetrafluoreto é a fase hexagonal ( $\beta$ ), pois a mesma possui cerca de uma ordem de grandeza a mais em eficiência no *upconversion* em relação à fase cúbica. [99] Como potenciais contaminantes desses materiais encontram-se a fase cúbica ( $\alpha$ ), ou TRF<sub>3</sub> e NaF devido à não reação completa dos precursores. Para a determinação das

condições ótimas de síntese para NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Tm em micro-ondas, sintetizou-se NaGdF<sub>4</sub>:49%Yb,1%Tm em diferentes condições, dispostas na Tabela 4.1:

**Tabela 4.1** – Parâmetros de síntese usados para otimização de NaGdF<sub>4</sub>:49%Yb,1%Tm.

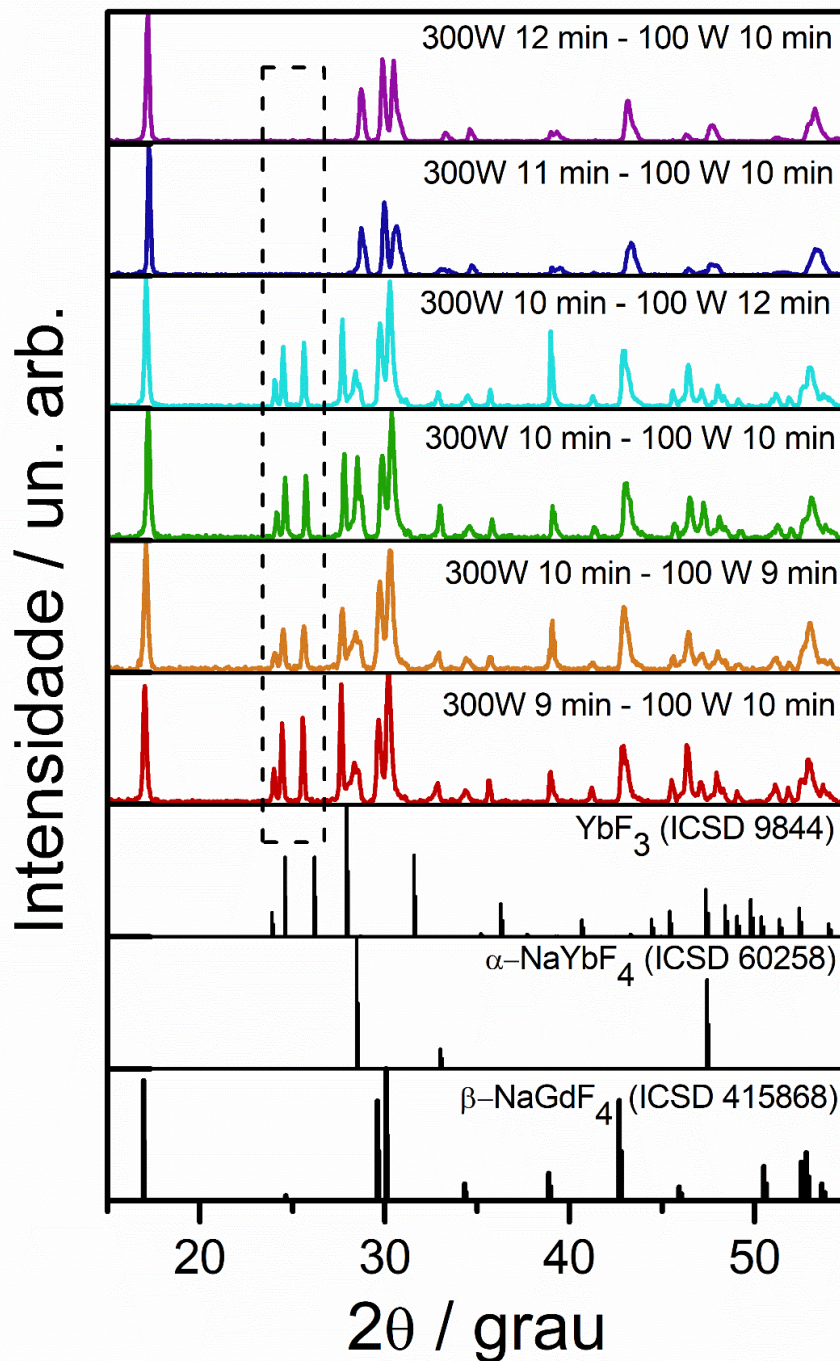
Etapa 1		Etapa 2	
Potência / W	Tempo / min	Potência / W	Tempo / min
300	9	100	10
300	10	100	9
300	10	100	10
300	10	100	12
300	11	100	10
300	12	100	10

Fonte: Autoria própria

Em sínteses assistidas por micro-ondas em fornos micro-ondas domésticos, normalmente a redução da potência usada faz com que a temperatura se mantenha praticamente constante, servindo como um método para aumentar o tempo para a reação ocorrer, como mostrado por Miranda de Carvalho *et al.* usando um aparato semelhante. [100] Os difratogramas dos materiais sintetizados usando essas diferentes condições sintéticas encontra-se na Figura 4.1.

Durante a otimização, é possível perceber que com até 10 minutos a 300 W, há muitos picos da fase TRF<sub>3</sub>, como mostrado na Figura 4.1. Todos os fluoretos de íons terras raras, no entanto, possuem estrutura cristalina similar, com apenas alterações no tamanho das células unitárias. O mesmo pode se dizer para os tetrafluoretos de terras raras e sódio. A escolha por NaYbF<sub>4</sub> para a fase cúbica na Figura 4.1 é consequência da falta de dados da literatura para  $\alpha$ -NaGdF<sub>4</sub>. Como a proporção entre gadolínio e itérbio é 50:49, e o material se comporta como uma solução sólida, qualquer escolha seria suficiente para representar a fase cúbica (ou hexagonal) dos tetrafluoretos. Esse comportamento de solução sólida também é a razão pela qual os picos de difração em todos os fluoretos apresentados neste trabalho são levemente deslocados em relação ao padrão da literatura. A diferença no tamanho médio da célula unitária pela presença de 2 ou mais íons terras raras com tamanho diferente faz com que os picos de difração se desloquem levemente, como previsto pela equação de Bragg.

Figura 4.1 – Difratoograma de raios X de diferentes parâmetros sintéticos para  $\text{NaGdF}_4:49\%\text{Yb},1\%\text{Tm}$ .



Fonte: Autoria própria

Quando o tempo a 300 W aumentou para 11 ou 12 minutos, no entanto, há o desaparecimento dos picos de  $\text{TRF}_3$ . No entanto, é possível visualizar que há uma mistura entre as fases cúbica e hexagonal de  $\text{NaTRF}_4$ . Pela equação proposta por Ghosh e Petra para sistemas  $\text{NaTRF}_4$ , é possível calcular a proporção entre a fase

cúbica e hexagonal para os sistemas 300 W 11 min – 100 W 10 min e 300 W 12 min – 100 W 10 min (Equação 4.1):

$$X_c = \frac{I_c(111)}{[I_h(100)+I_h(110)+I_h(101)+I_h(201)+I_h(211)+I_c(111)]} \text{ (Equação 4.1)}$$

Onde  $X_c$  é a fração molar da parte cúbica,  $I_c$  e  $I_h$  são as áreas integradas das reflexões para as fases cúbica e hexagonal, respectivamente.

Aplicando essa equação para os tempos de síntese acima, encontra-se que quando o tempo a 300 W é 11 minutos,  $X_c = 15,6\%$  e quando o tempo a 300 W é 12 minutos,  $X_c = 14,2\%$ . A opção pela limitação a 12 minutos ocorreu pois com maiores tempos de síntese e o conseqüente aumento de temperatura, há o aumento da proporção de fase cúbica de acordo com o diagrama de fases para esses compostos. [101]

Com os parâmetros de síntese definidos, variou-se as composições de  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Tm}$ . A variação de composição e conseqüentemente da solução sólida modifica a proporção entre fase cúbica e hexagonal. Os difratogramas para as diferentes composições de  $\text{NaGdF}_4:x\%\text{Yb},1\%\text{Tm}$  ( $x = 19, 29, 39, 49$ ) encontra-se na Figura 4.2. Em nenhum dos casos se visualizou indícios de precursores que não reagiram.

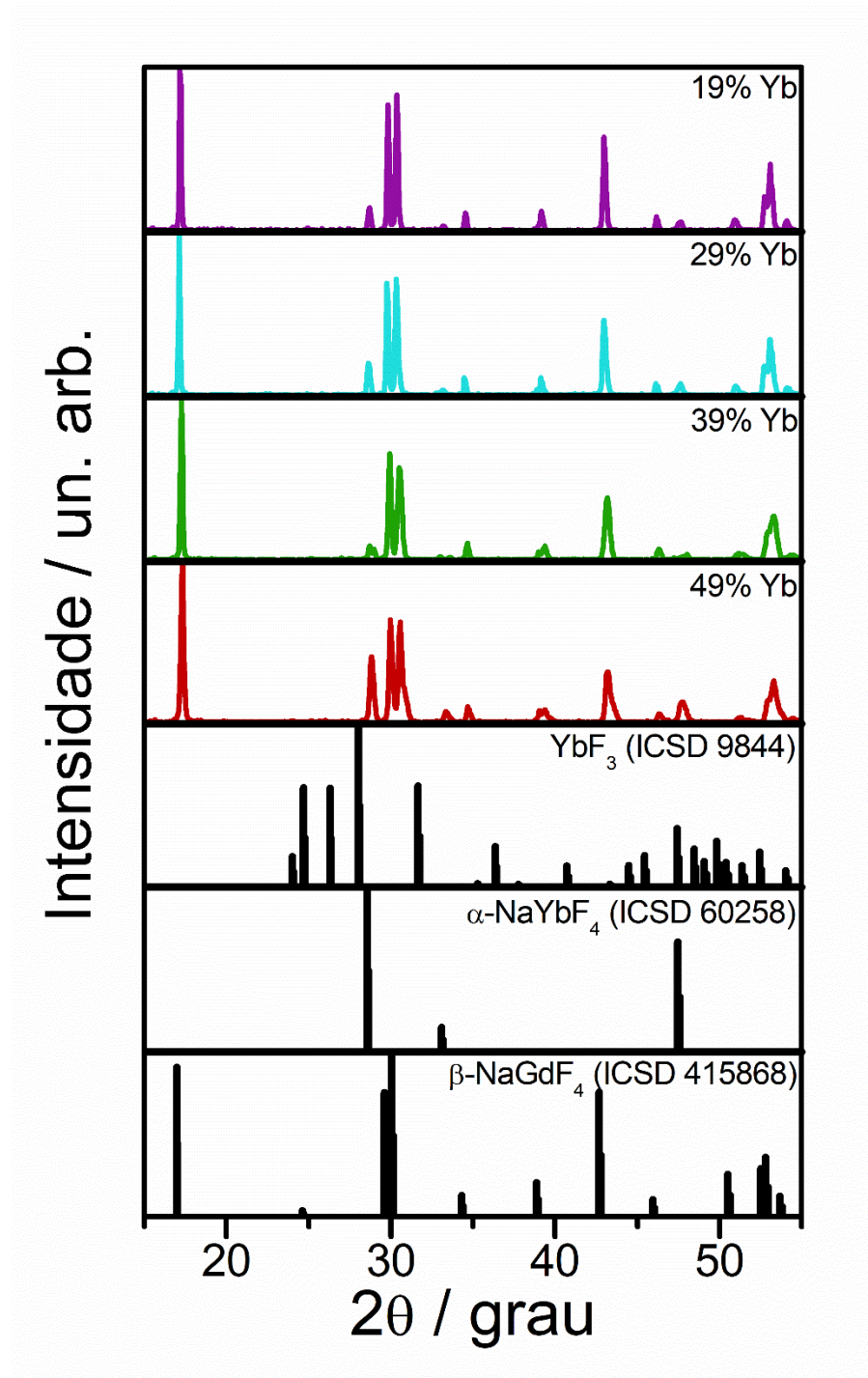
Analisando os resultados com a Equação 4.1 é possível estimar como a variação nas proporções entre itérbio e gadolínio modificam a proporção entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , conforme disposto na Tabela 4.2:

**Tabela 4.2** – Composição das amostras de  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Tm}$  e porcentagem de fase cúbica e hexagonal.

$\text{GdF}_3 / \% \text{ mol}$	$\text{YbF}_3 / \% \text{ mol}$	$\text{TmF}_3 / \% \text{ mol}$	Fase $\alpha / \%$	Fase $\beta / \%$
50	49	1	14.2	85.8
60	39	1	5.5	94.5
70	29	1	8.6	91.4
80	19	1	5.8	94.2

Fonte: Autoria própria

**Figura 4.2** – Difratoograma de raios X de para diferentes 4 composições de  $\text{NaGdF}_4$ :x%Yb,1%Tm ( $x = 19, 29, 39, 49$ ) por 12 minutos a 300 W e 10 minutos a 100 W.



Fonte: Autoria própria

A diminuição na quantidade de  $\text{Yb}^{3+}$  reduziu a quantidade de fase cúbica obtida nos materiais em comparação ao material com 49% de Yb. Como o íon  $\text{Yb}^{3+}$  (0,87 Å, n° de coordenação (NC) = 6) [102] é menor que o íon  $\text{Gd}^{3+}$  (0,94 Å, NC = 6) [102], a obtenção de uma fase pura hexagonal com altas concentrações de  $\text{Yb}^{3+}$  é mais difícil.

Isso ocorre pois, devido ao menor tamanho, os tipos de estresses cristalinos durante a formação favorecem a fase cúbica, enquanto para terras raras de tamanho intermediário como o  $Gd^{3+}$ , favorece a fase hexagonal. [103] Para que o *upconversion* ocorra com melhor eficiência, é necessário haver uma grande concentração do sensibilizador, de modo que a transferência de energia seja eficiente para os ativadores, e uma fase cristalina adequada para emissões luminescentes. A maior eficiência da fase hexagonal em relação à cúbica faz com que a redução de  $Yb^{3+}$  seja um avanço nesse sentido, embora com a perda de certa quantidade de sensibilizadores.

#### 4.1.2 Difração de raios X de $NaYF_4:19\%Yb,1\%Er$ sintetizado via MASS

De modo semelhante ao descrito na seção 4.1.1,  $NaYF_4$  também foi sintetizado via MASS. Para  $NaYF_4$ , 4 condições de síntese foram testadas de modo a tentar otimizar as condições para o material, como mostrado na Tabela 4.3. A discussão da seção 4.1.1, que compara o íon  $Yb^{3+}$  ao íon  $Gd^{3+}$  é válida neste caso também, pois o íon  $Y^{3+}$  possui raio iônico de 0,90 Å, semelhante ao  $Yb^{3+}$ . [102] A presença apenas de íons que favorecem a fase cúbica de tetrafluoreto dificulta ainda mais a obtenção de uma fase hexagonal pura em relação a  $NaGdF_4:Yb,Tm$ . A análise dos diagramas de fase também mostram uma menor amplitude de temperaturas em que a fase hexagonal é estável para  $Y^{3+}$  em comparação a  $Gd^{3+}$ . [101] Além disso, o raio iônico do íon  $Y^{3+}$  é mais próximo do tamanho de  $Yb^{3+}$  (0,87 Å), e portanto a variação da proporção  $Y^{3+}:Yb^{3+}$  não alterará tanto a proporção entre fases cúbicas e hexagonal e, por consequência, apenas uma proporção foi testada para a validação do método.

**Tabela 4.3** – Parâmetros de síntese usados para otimização de  $NaYF_4:19\%Yb,1\%Er$ .

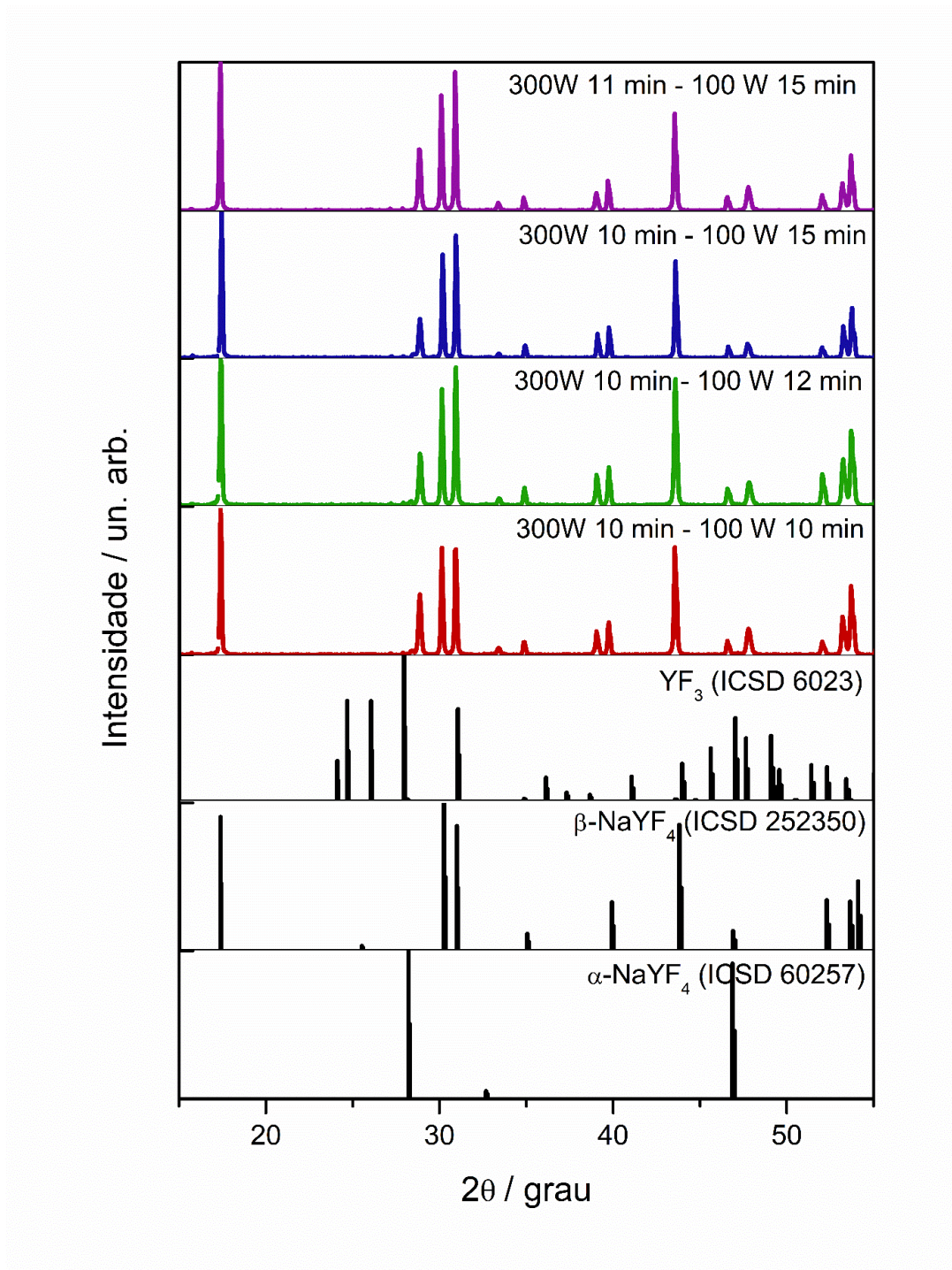
Etapa 1		Etapa 2	
Potência / W	Tempo / min	Potência / W	Tempo / min
300	10	100	10
300	10	100	12
300	10	100	15
300	11	100	15

Fonte: Autoria própria

Os difratogramas para as quatro condições de síntese encontram-se na Figura 4.3:



**Figura 4.3** – Difratograma de raios X de diferentes parâmetros sintéticos para  $\text{NaYF}_4:19\%\text{Yb},1\%\text{Er}$ .



Fonte: Autoria própria

Aos difratogramas, é possível aplicar a Equação 4.1 para estimar a proporção de fase cúbica e hexagonal nesses materiais. (Tabela 4.4)

**Tabela 4.4** – Tempo de síntese utilizado e proporção de fases cúbicas e hexagonais em NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er.

Método de síntese	Fase $\alpha$ / %	Fase $\beta$ / %
300 W 11 min – 100 W 15 min	13,9	86,1
300 W 10 min – 100 W 15 min	10,1	89,9
300 W 10 min – 100 W 12 min	9,4	90,6
300 W 10 min – 100 W 10 min	12,6	87,4

Fonte: Autoria própria

A proporção de fase cúbica diminui com um aumento gradual da temperatura, até depois voltar a aumentar. Entre 12 e 15 minutos, a quantidade se mantém relativamente igual (variação de 0,7%), ante uma variação na faixa de 3% para os outros casos. Esse comportamento pode ser explicado pela formação de uma fase cúbica metaestável em baixas temperaturas. Com o aumento gradual da temperatura, há conversão para a fase hexagonal. No entanto, com um aumento ainda maior de temperatura, a fase estável volta a ser a fase cúbica, como reportado por Laihinen *et al.* [93] Em termos práticos para a síntese aplicada, o leve aumento de tempo de 10 minutos a 12 minutos a 100 W pode ter ocasionado um baixo aumento de temperatura que aumentou o favorecimento à fase hexagonal, ou o aumento de tempo foi suficiente para que os fatores cinéticos permitissem a maior formação da fase termodinamicamente estável para a temperatura. No entanto, quando há o aumento no tempo de 10 para 11 minutos na potência mais alta (e, portanto, um aumento mais brusco na temperatura) o equilíbrio voltou a favorecer um pouco mais a fase cúbica.

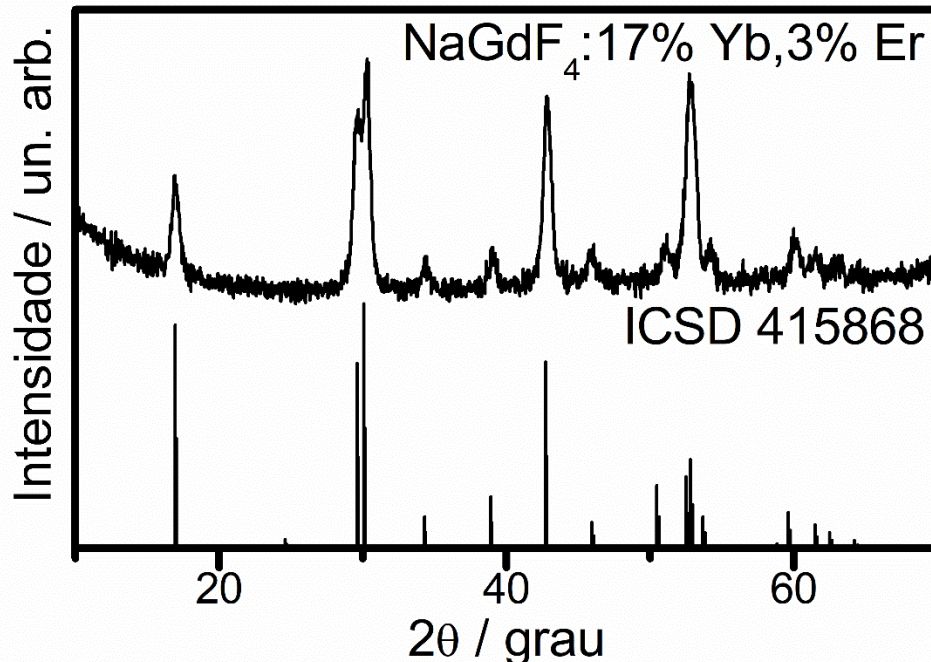
Comparando a melhor condição encontrada para NaGdF<sub>4</sub>:19%Yb,1%Tm e NaYF<sub>4</sub>:19%Yb,1%Er (onde, em ambos, há 20% de dopantes, na qual 19% se tratam do mesmo dopante), é possível notar que para NaGdF<sub>4</sub> a condição ótima possui menos fase cúbica do que NaYF<sub>4</sub>. Isso sugere que o método de micro-ondas pode favorecer melhor terras-raras de tamanho intermediário, que dependem de ajustes menos finos para a formação de fase hexagonal devido a uma maior faixa de estabilidade da fase. [101,103]

#### **4.1.3 Difração de raios X de $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:17%Yb,3%Er sintetizado via coprecipitação**

Na síntese por coprecipitação, o ajuste mais refinado das condições sintéticas faz com que as partículas tenham tamanho e morfologia mais bem controladas. No caso do material sintetizado, espera-se um material com fase hexagonal pura. A difração

de raios X foi usada para a confirmação da pureza de fase desse material, conforme a Figura 4.4.

**Figura 4.4** – Difratoograma de raios X de nanopartículas de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:17%Yb,3%Er.



Fonte: Autoria própria

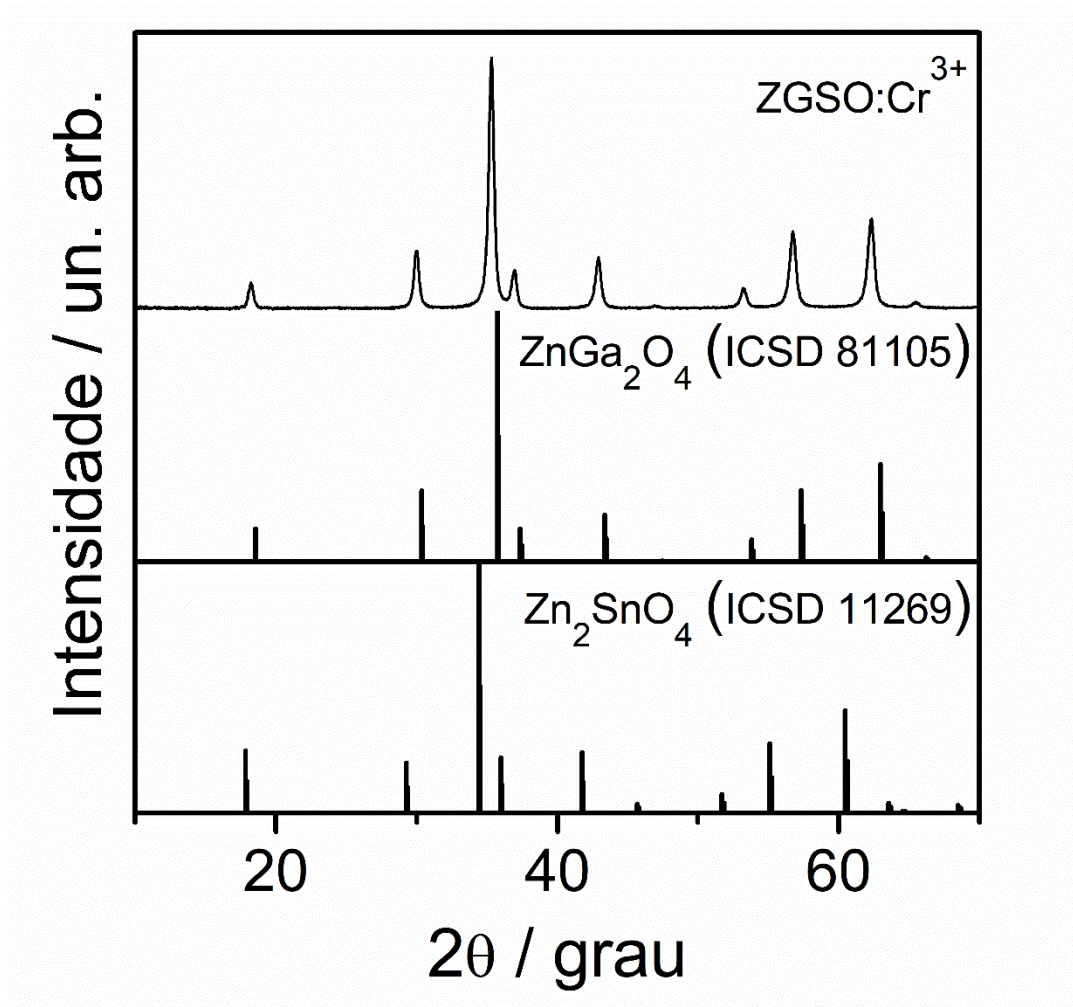
Não há nenhum pico no difratograma que não possa ser atribuído à fase hexagonal de NaGdF<sub>4</sub>, o que sugere a pureza de fase do material. A baixa razão sinal-ruído da amostra, assim como o alargamento dos picos, são consequência do pequeno tamanho dos cristalitos da amostra. [104] Embora todo pico de difração possua um grau de alargamento devido às limitações da instrumentação utilizada, nanopartículas possuem um agravamento do fenômeno devido ao seu pequeno tamanho. Nos modelos de difração, um cristal perfeito se estenderia em todas as dimensões infinitamente. No caso de nanopartículas o tamanho do cristalito é próximo ao tamanho da célula unitária do material, e o efeito de alargamento é mais notável. [105,106]

#### 4.1.4 Difração de raios X de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> sintetizado via síntese hidrotermal

Na síntese de nanopartículas de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> pelo método hidrotermal, a extração de nanopartículas é feita por desagregação dos sólidos (a extração é feita a partir de partículas maiores). O difratograma de raios X para ZGSO:Cr<sup>3+</sup> foi feito antes da quebra em nanopartículas. Como o método de extração usado foi um método físico,

com maceração do pó e centrifugação para separar as partículas maiores, não há risco considerável de alteração da estrutura química do material após a separação de nanopartículas. O difratogramas para ZGSO:Cr<sup>3+</sup> sintetizado pelo método hidrotermal encontra-se na Figura 4.5:

**Figura 4.5** – Difratograma de raios X de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> sintetizado por método hidrotermal.



Fonte: Autoria própria

Em comparação aos picos dos padrões da literatura, que são ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, o material encontra-se numa posição intermediária, consequência da solução sólida formada por ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. Embora os dois façam parte do mesmo grupo de ponto cristalino, há uma diferença fundamental na estrutura química dos materiais: ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faz parte do grupo dos espinélios, em que, para uma estrutura genérica do tipo AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o elemento A é um cátion divalente em um sítio tetraédrico com 4 ligantes ao redor, enquanto o elemento B é um cátion trivalente em um sítio octaédrico, com 6 ligantes ao redor. Já Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> é um espinélio invertido. Nesse grupo de materiais, do

tipo  $A_2BO_4$ , todos os cátions tetravalentes (B) e metade dos íons divalentes (A) ocupam sítios octaédricos, enquanto a outra metade dos cátions divalentes ocupam os sítios tetraédricos. [107]

Estruturalmente, mesmo espinélios comuns do tipo  $AB_2O_4$  possuem defeitos do tipo espinélio invertido. Para  $ZnGa_2O_4$ , cerca de 3% da estrutura é composta por defeitos de espinélio invertido, onde  $Ga^{3+}$  ocupa sítios tetraédricos e  $Zn^{2+}$  ocupa um sítio octaédrico. Essa inversão na posição dos cátions cria um desbalanço local de carga devido à mudança de carga dos íons ocupando o defeito, um efeito importante para a luminescência persistente em matrizes com espinélios, como será discutido na Seção 5.4.3. [107]

## **4.2 MORFOLOGIA E TAMANHO DE PARTÍCULA**

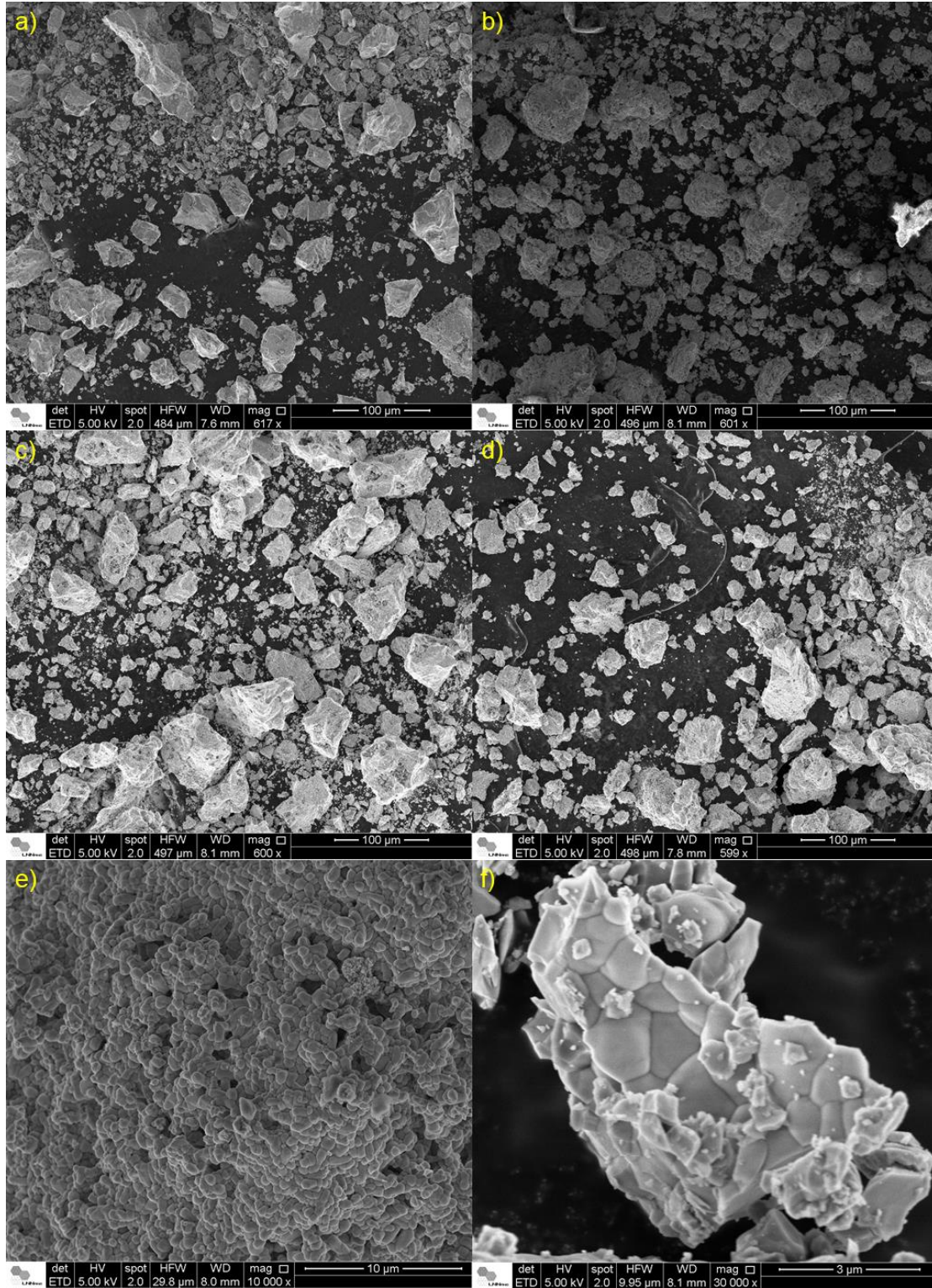
### **4.2.1 NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Tm sintetizado via MASS**

As micrografias das diferentes composições de  $NaGdF_4:Yb,Tm$  foram obtidas com dispersão do material sobre uma fita de carbono. Em todas as amostras é possível notar que o método gera partículas com grande dispersão de tamanho, com partículas variando entre alguns micrômetros até cerca de dezenas de micrômetros. (Figura 4.6 a-d) Essas partículas, no entanto, são compostas por agregados de partículas menores sinterizadas, na faixa de alguns micrômetros (Figura 4.6 e-f). Isso gera superfícies relativamente rugosas com pequenas partículas agregadas. Por se tratar de um método de síntese em estado sólido semelhante ao método cerâmico, embora mais eficiente em tempo, há grande semelhança nas características físicas dos sólidos em termos das superfícies dos materiais e tamanhos de partículas.

### **4.2.2 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er sintetizado via MASS**

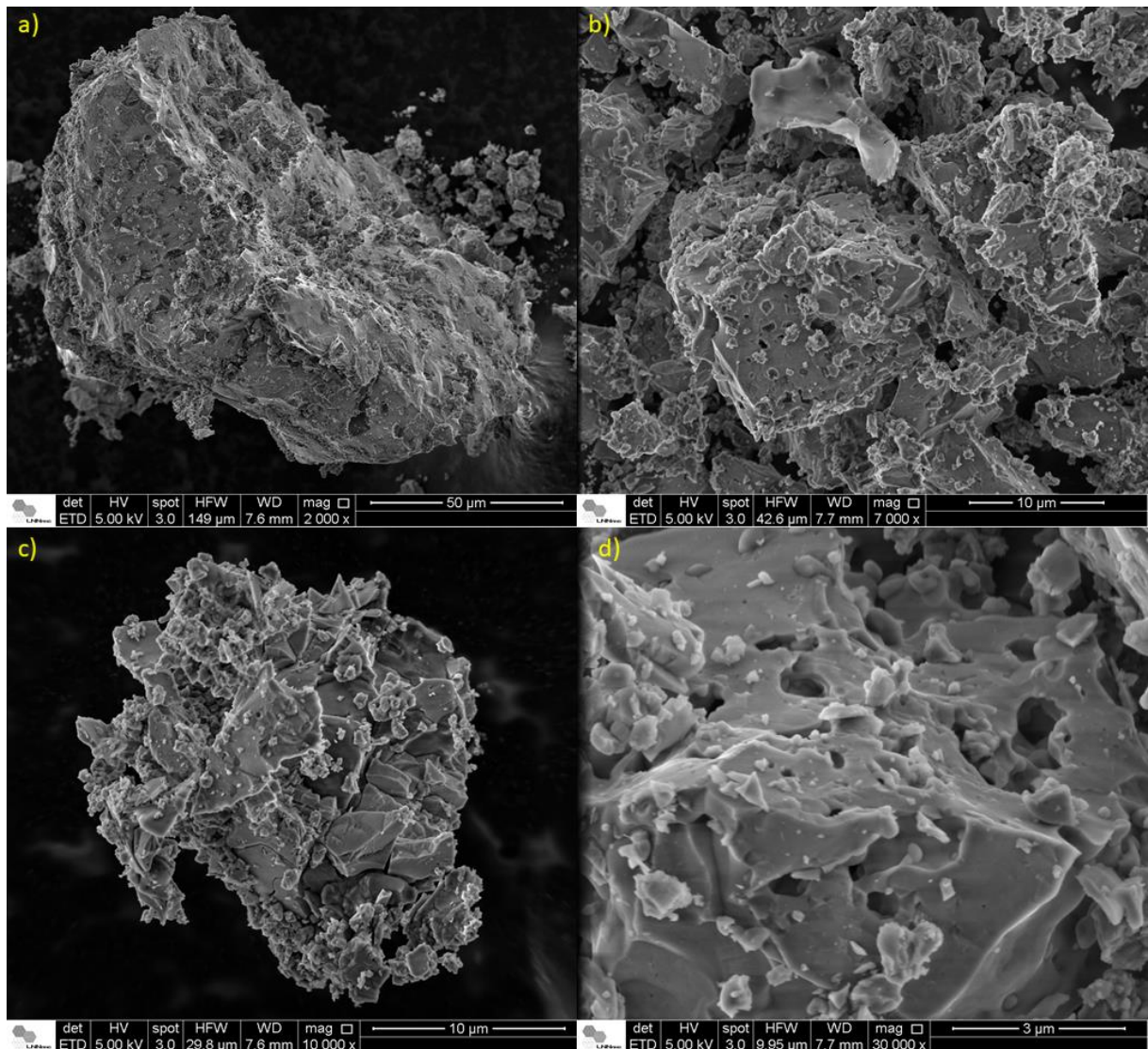
Assim como para  $NaGdF_4:Yb,Tm$ , as micrografias para  $NaYF_4:Yb,Er$  também mostram uma grande dispersão no tamanho das partículas. As partículas grandes, assim como no caso anterior, também sugerem serem formadas pela sinterização e aglomeração de partículas menores. Comparativamente, no entanto, encontram-se mais partículas de pequeno tamanho na superfície das partículas maiores. (Figura 4.7 a-d).

**Figura 4.6** – Micrografias eletrônicas de varredura de  $\text{NaGdF}_4:x\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$  em diferentes ampliações. a) 49% Yb, 617x; b) 39% Yb, 600x; c) 29% Yb, 600x; d) 29%Yb, 600x; e) 39%Yb, 10000x; f) 29%Yb, 30000x.



Fonte: Autoria própria

**Figura 4.7** – Micrografias eletrônicas de varredura de  $\text{NaYF}_4:19\%\text{Yb},1\%\text{Er}$  em diferentes magnificações. a) 2000x; b) 7000x; c) 10000x; d) 30000x.

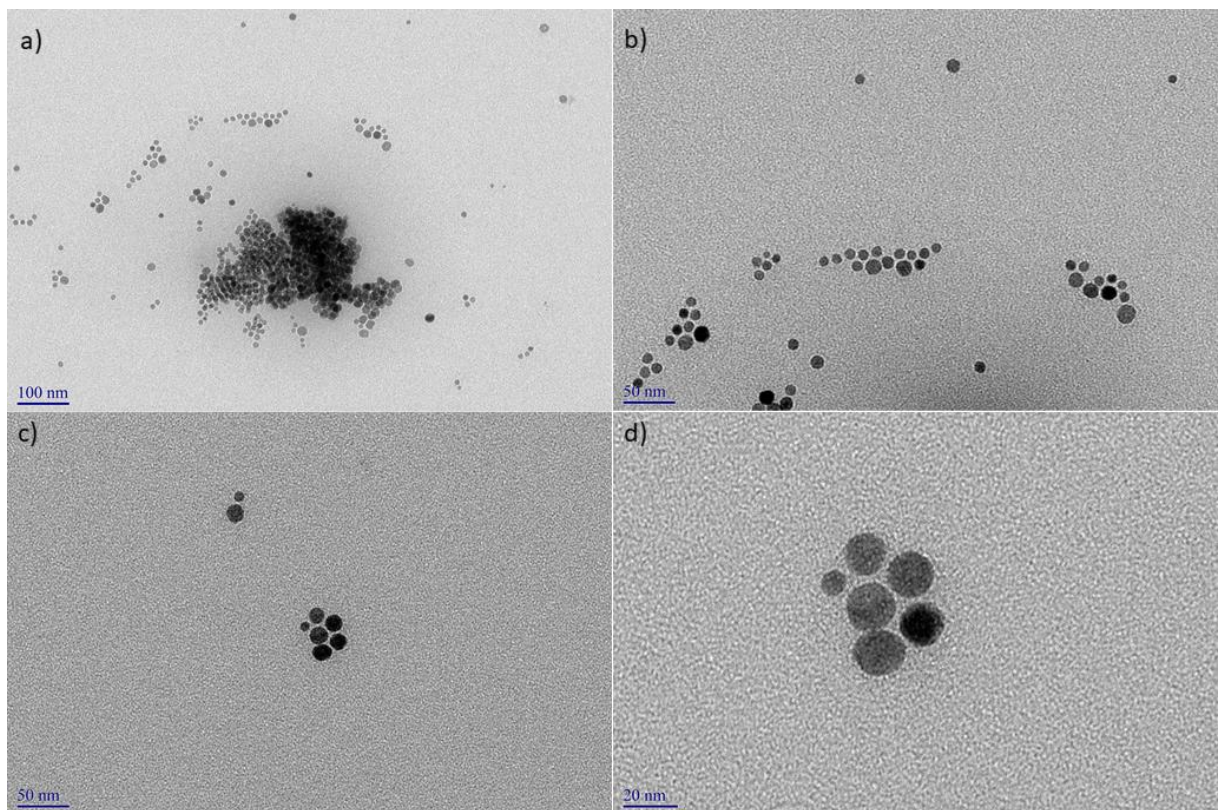


Fonte: Autoria própria

### 4.2.3 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ sintetizado por coprecipitação

A microscopia eletrônica de transmissão foi usada para determinar a morfologia, homogeneidade e o tamanho médio das partículas após a síntese de  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  via coprecipitação e a agregação das partículas. Pela técnica de microscopia de transmissão é esperado que as partículas estejam na ordem dos nanômetros. As micrografias de transmissão das amostras encontram-se na Figura 4.8.

**Figura 4.8** – Micrografias eletrônicas de transmissão de  $\text{NaGdF}_4:17\%\text{Yb},3\%\text{Er}$  em diferentes magnificações.



Fonte: Autoria própria

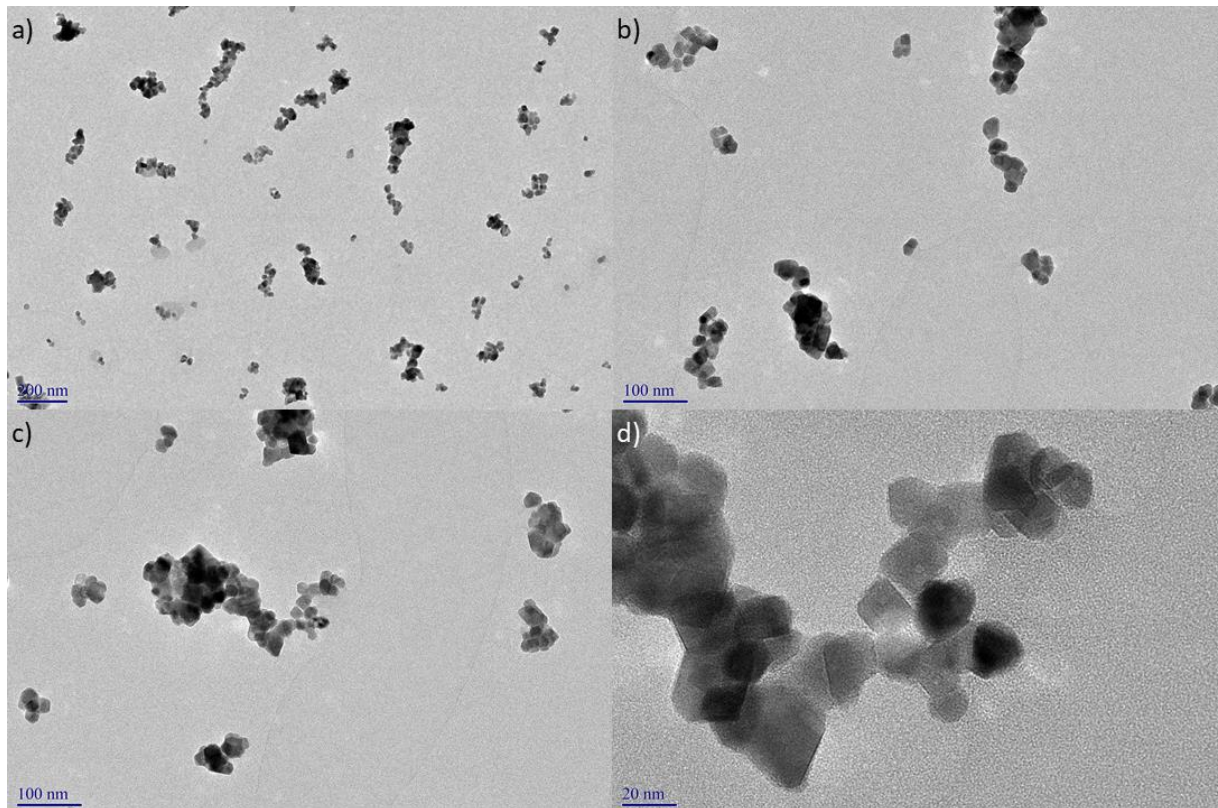
Como esperado em função do alargamento da difração e pelo método de síntese, de fato o material obtido está em na ordem dos nanômetros, com as partículas entre 15 e 20 nm. Como é possível ver pela Figura 4.8a, algumas das partículas podem formar agregados maiores. No entanto, é difícil avaliar se isso ocorreu durante a preparação do *grid* para microscopia ou se, de fato, há a formação de um grande agregado de pequenas partículas. Ademais, é possível visualizar que, no geral, as partículas encontram-se agregadas em pequenos grupos, ou mesmo isoladas, e que o formato das partículas assemelha-se a uma esfera.

#### 4.2.4 ZGSO: $\text{Cr}^{3+}$ sintetizado por método hidrotermal

Após o isolamento das nanopartículas de  $\text{ZGSO}:\text{Cr}^{3+}$ , utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão para observar as partículas formadas. No caso desse material, é esperado que na microscopia de transmissão as partículas apresentem um formato cúbico. A micrografia de transmissão para  $\text{ZGSO}:\text{Cr}^{3+}$  encontra-se na Figura 4.9:



**Figura 4.9** – Micrografias eletrônicas de transmissão de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> em diferentes magnificações.

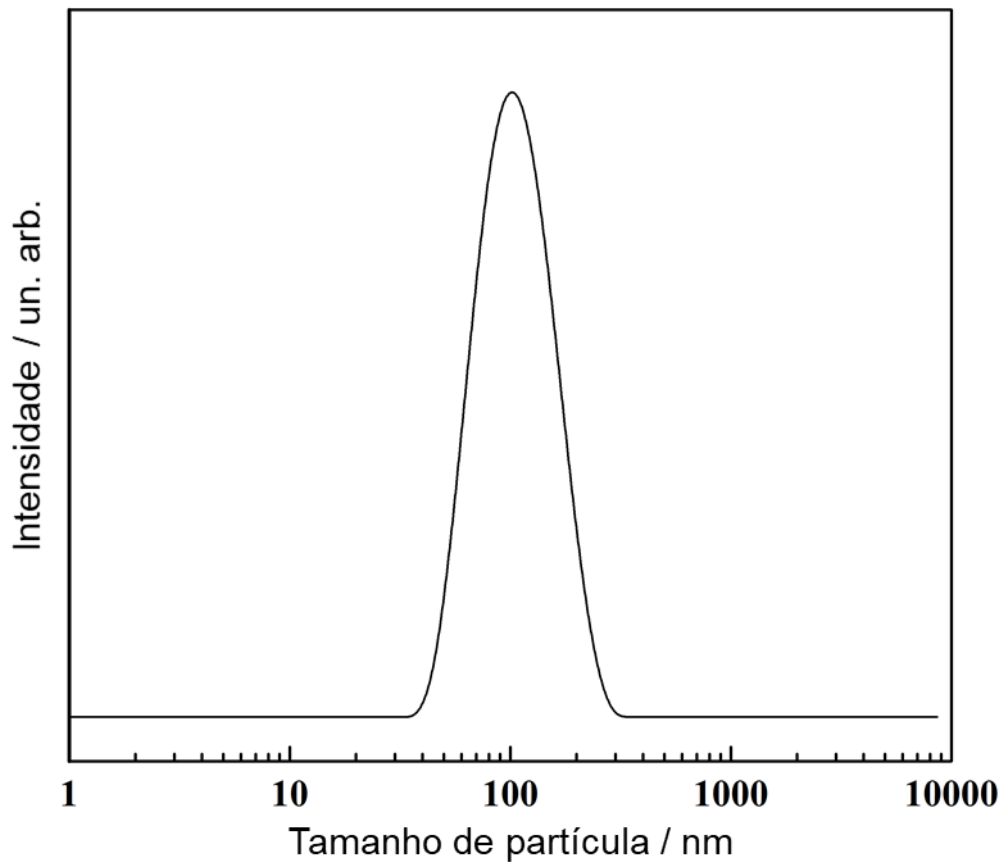


Fonte: Autoria própria

As micrografias mostram uma dispersão relativamente grande dos tamanhos de partícula. Isso é esperado pelo método usado para separação das nanopartículas, que envolve a quebra de partículas grandes. As partículas, individualmente, são relativamente pequenas, mas em quase todos os casos há agregados ao redor de 90-100 nm, com alguns ainda maiores.

Com o uso de DLS, é possível estimar o raio hidrodinâmico médio das nanopartículas. Isso foi utilizado para estimar o tamanho das nanopartículas de ZGSO após separação por desagregação. (Figura 4.10) O tamanho médio das partículas é 98 nm, porém como pode ser visto pela escala logarítmica no eixo das abscissas, a dispersão de tamanho é muito grande, variando entre 40 nm a 300 nm.

**Figura 4.10** – Espalhamento de luz dinâmico de nanopartículas de ZGSO:Cr<sup>3+</sup>.

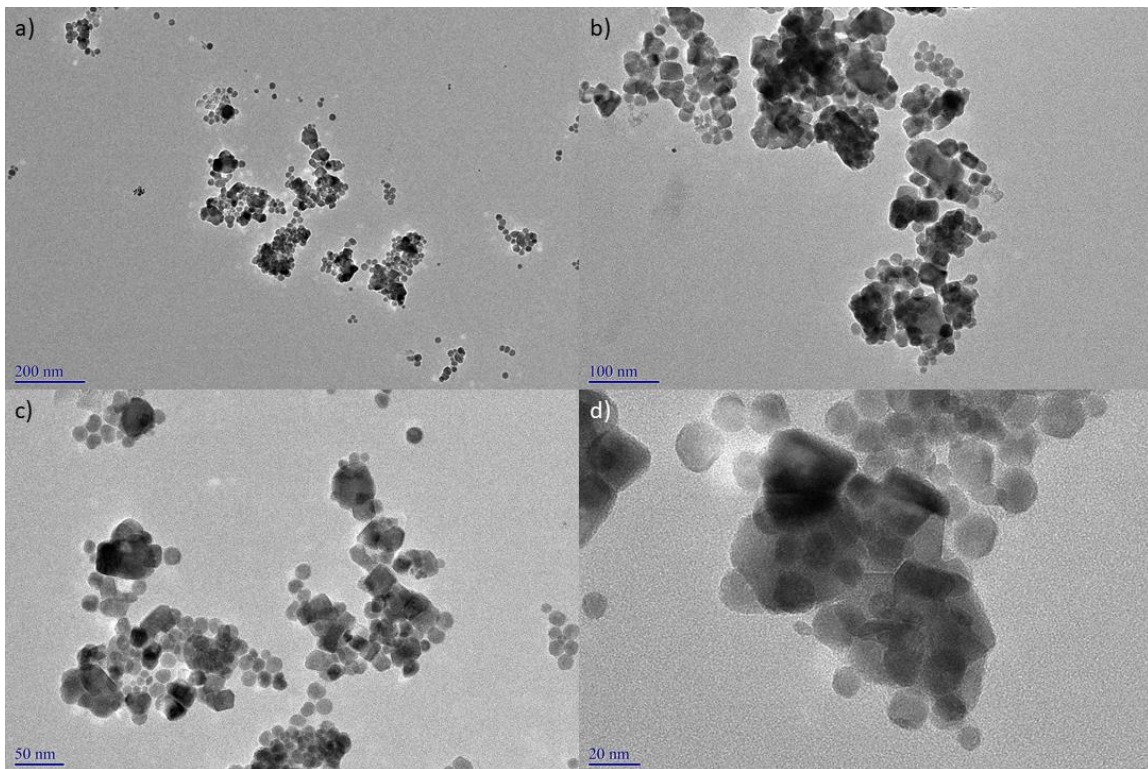


Fonte: Autoria própria

#### **4.2.5 ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er**

As micrografias eletrônicas de transmissão para o ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er encontra-se na Figura 4.11. Espera-se que dois tipos de estruturas serão encontradas: Partículas relativamente grandes, que são referentes ao ZGSO:Cr<sup>3+</sup>, cercado por partículas menores esféricas ( $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er). Os conjuntos encontrados se assemelham ao esperado para esse compósito. A distância entre os materiais é pequena, o que é importante para uma maior eficiência na transferência de energia.

**Figura 4.11** – Micrografias eletrônicas de transmissão de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er em diferentes magnificações.



Fonte: Autoria própria

# Capítulo 5

Análises Espectroscópicas

---

## 5. ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS

Após a caracterização dos materiais sintetizados, estudou-se as propriedades espectroscópicas deles. Para os materiais sintetizados por micro-ondas, buscou-se confirmar o fenômeno de *upconversion*, além da utilização de reflectância difusa para obter o valor de *band gap* do material. Adicionalmente, utilizou-se de valores conhecidos na literatura para desenvolver-se um diagrama de níveis de energia para os materiais. Para as nanopartículas com *upconversion*, confirmou-se a existência do fenômeno no material. A observação da existência do fenômeno também foi feita para as nanopartículas com luminescência persistente. E, com a mistura dos dois materiais via impregnação a seco, utilizou-se métodos espectroscópicos para confirmar a transferência de energia.

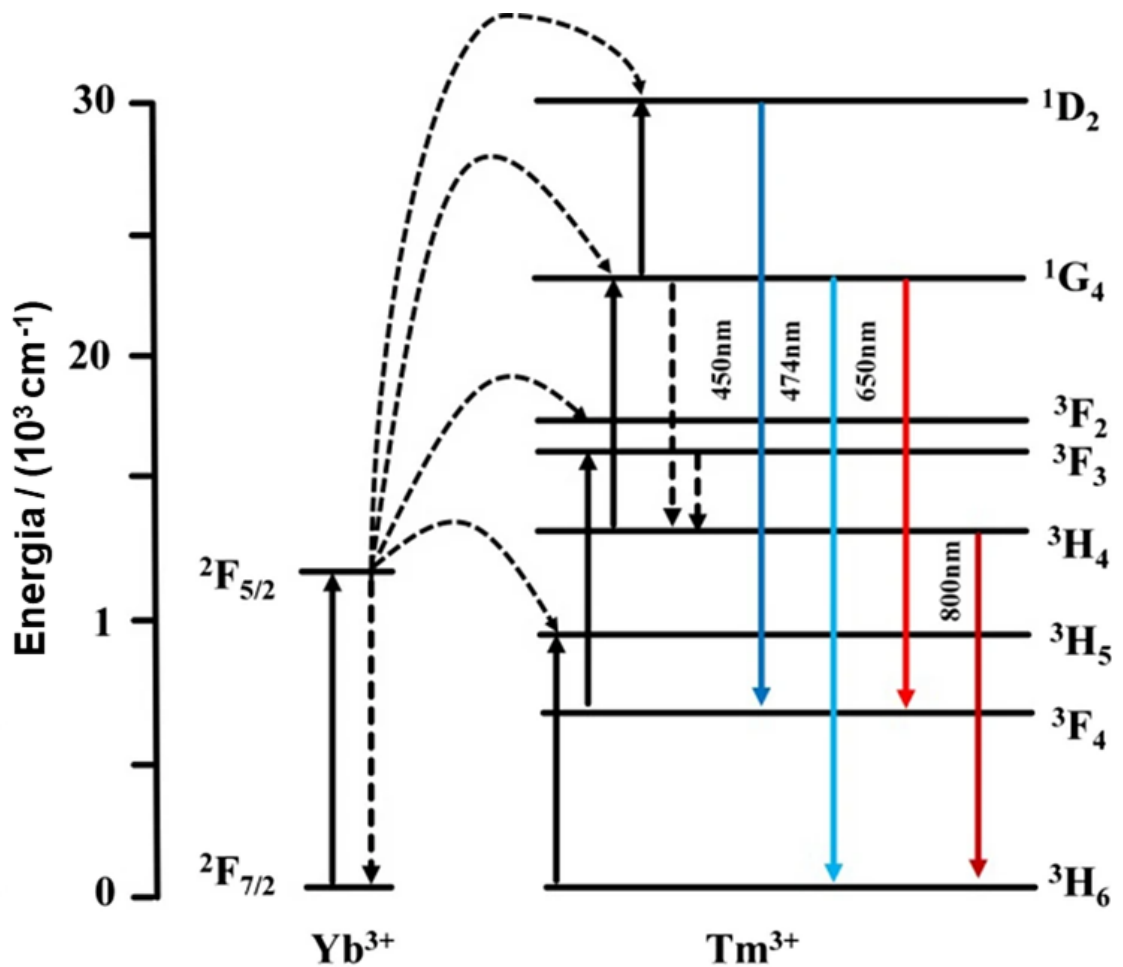
### 5.1 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DE NaGdF<sub>4</sub>:x%Yb,1%Tm (x = 19, 29, 39, 49) SINTETIZADOS VIA MASS

#### 5.1.1 Espectroscopia de emissão por *upconversion*

Para confirmar o fenômeno de *upconversion* nesses materiais, foram feitas medidas de fotoluminescência usando como fonte de excitação um laser de 980 nm. A Figura 5.1 mostra as principais etapas e transições envolvidas para o *upconversion* em uma matriz dopada com o par Yb-Tm.

Esse material tem emissões conhecidas em processos com dois ( $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ ), três ( $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  e  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ) e quatro ( $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ) fótons absorvidos. Pela natureza do processo de *upconversion*, mecanismos que dependem de mais fótons são menos prováveis. As emissões de maior interesse para o íon Tm<sup>3+</sup> costumam ser a emissão no infravermelho, pela potencial aplicação em bioimagem [40,108,109], e a azul, pois dos pares conhecidos de *upconversion*, é a única emissão nessa faixa de comprimento de onda.

**Figura 5.1** – Mecanismo de transferência ETU Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> com as emissões mais comuns de Tm<sup>3+</sup> por *upconversion*.

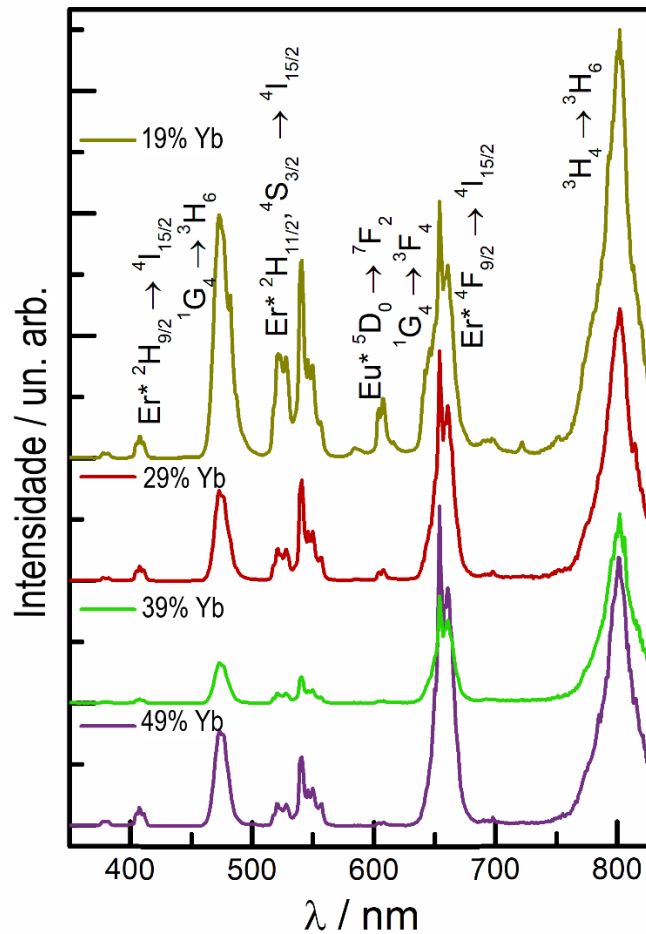


Fonte: Adaptado de [108]

Os espectros de emissão dos materiais NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Tm sintetizados via MASS encontram-se na Figura 5.2. Além das emissões 1G<sub>4</sub> → 3H<sub>6</sub>, 1G<sub>4</sub> → 3F<sub>4</sub> e 3H<sub>4</sub> → 3H<sub>6</sub> de Tm<sup>3+</sup>, há emissões referentes a contaminações nos materiais. Há picos referentes a transições dos íons Er<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>. Íons Er<sup>3+</sup> são contaminantes comuns para tanto Yb<sup>3+</sup> quanto Tm<sup>3+</sup>. Já íons Eu<sup>3+</sup> são contaminantes comuns para Gd<sup>3+</sup>. Upconversion de Yb<sup>3+</sup> para Eu<sup>3+</sup> não é comum. No entanto, pode ser explicado por duas razões: (i) A alta concentração de Gd<sup>3+</sup> em todas as amostras, em especial na amostra com menor concentração de Yb<sup>3+</sup>, torna a concentração de Eu<sup>3+</sup> relativamente grande. (ii) Há um mecanismo de transferência de energia conhecido entre Tm<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>, em que os estados excitados 1D<sub>2</sub> e 1G<sub>4</sub> transferem energia para Eu<sup>3+</sup>, como descrito por Lucchini *et al.* [110] Adicionalmente, isso ajuda a explicar a ausência de emissão em 450 nm para os compostos, que seria da transição 1D<sub>2</sub> → 3F<sub>4</sub> do Tm<sup>3+</sup>. As emissões de Er<sup>3+</sup> se

tornam mais intensas proporcionalmente com o aumento da quantidade de  $\text{Yb}^{3+}$  na amostra. Isso sugere que a contaminação por  $\text{Er}^{3+}$  teve origem no precursor de  $\text{Yb}^{3+}$  usado.

**Figura 5.2** – Emissões fotoluminescentes de  $\text{NaGdF}_4:x\%\text{Yb},1\%\text{Tm}$  ( $x = 19, 29, 39, 49$ ) com excitação em 980 nm, com 174 mW de potência de laser.



Fonte: Autoria própria

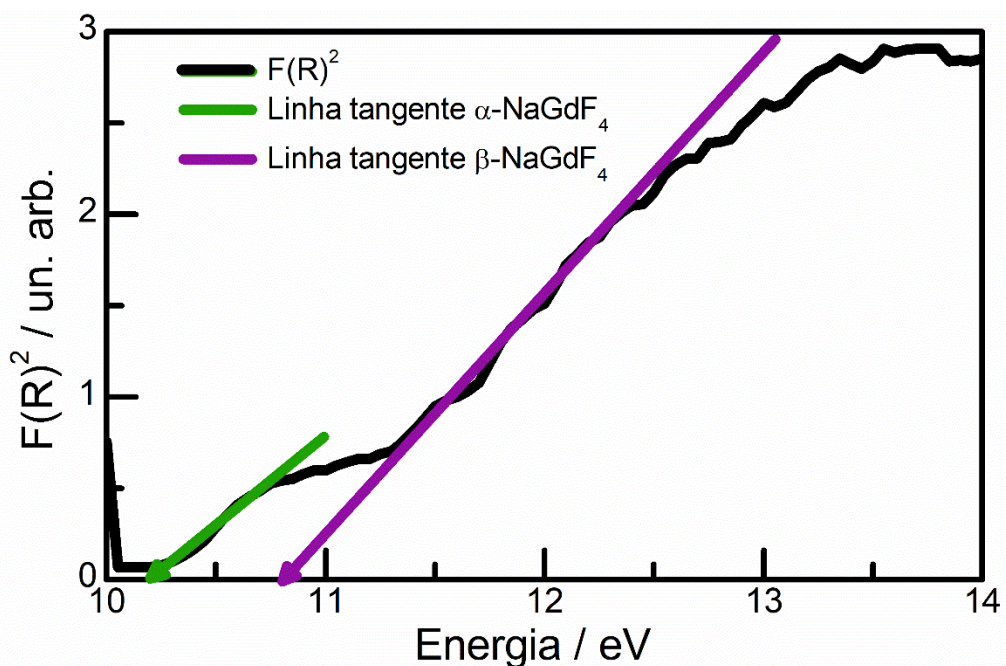
### 5.1.2 Reflectância difusa e diagrama de energia

Para o estudo do band gap dos materiais, utilizou-se  $\text{NaGdF}_4$  não-dopado, de modo a evitar possíveis excitações em alta energia de íons dopantes. O espectro foi medido em um sistema de reflectância difusa como descrito na Seção 3.4.7, e o resultado encontra-se na Figura 5.3.

Usando o modelo de Kubelka-Munk para a conversão dos dados do espectro de reflectância em um de absorção, pode-se usar um gráfico de Tauc (com *band gap*

indireto, o aplicável para o material) para estimar o valor de *band gap*. Foram encontrados duas partes lineares na curva: Para uma delas, encontrou-se que o valor estimado de *band gap* é 10,2 eV. Para o outro, cerca de 10,8 eV. Sabe-se que a fase cúbica possui menor *band gap* que a fase hexagonal [111] e, portanto, estimou-se que o valor de 10,2 eV é da fase cúbica, e 10,8 eV da fase hexagonal. A baixa razão sinal/ruído é uma consequência da região de energia usada, que possui um baixo fluxo na linha sincrotron usada.

**Figura 5.3** – Gráfico de  $T_{auc}$  para transições permitidas indiretas em  $\text{NaGdF}_4$ .



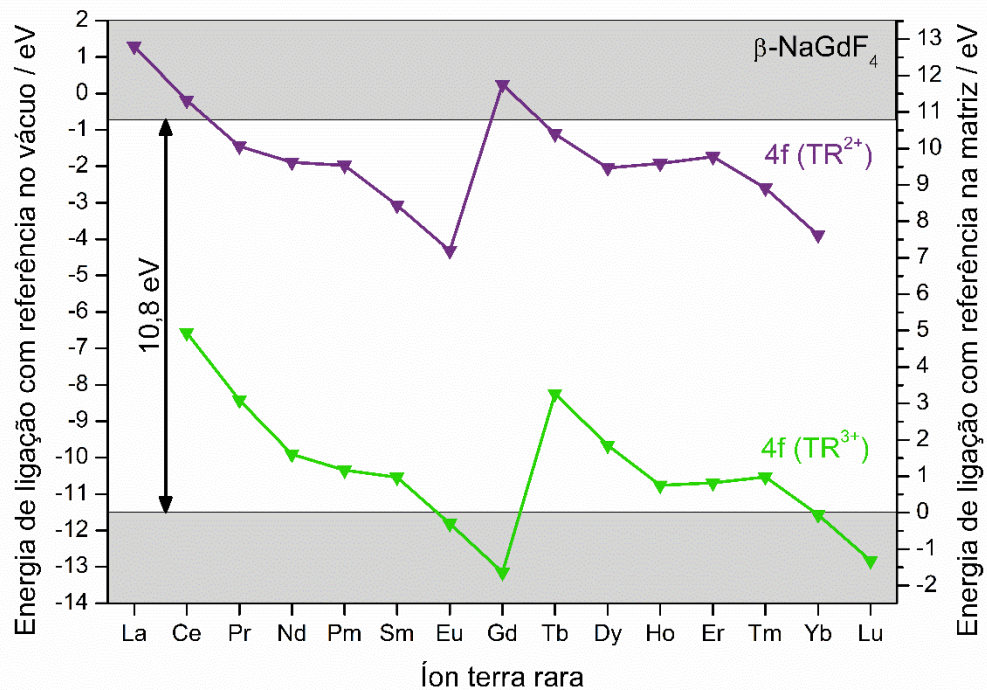
Fonte: Autoria própria

A partir do *band gap* do material e de dados teóricos compilados por Dorenbos baseados na transição 4f-5d de  $\text{Ce}^{3+}$  em  $\text{NaGdF}_4$ , é possível construir um diagrama de níveis de energia para o material, como feito para a fase hexagonal. (Figura 5.4) A discussão desse tipo de diagrama não é necessária para entender os mecanismos tradicionais de *upconversion*, baseados em diferenças de energia entre estados, e não em suas posições absolutas. No entanto, para mecanismos mais complexos que façam uso de *upconversion*, como para a luminescência persistente excitada por *upconversion*; ou em *upconversion* com íons e transições que envolvem orbitais mais externos, como já reportado para  $\text{CsCaX}_3:\text{Tm}^{2+}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).



Com o diagrama é possível visualizar que, diferentemente da maior parte dos fluoretos conhecidos, nenhum dos estados divalentes do material encontra-se abaixo do nível de Fermi. [112] Portanto, mesmo para os mais estáveis como  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Yb}^{2+}$ , é necessário fortes condições redutoras. [113]

**Figura 5.4** – Diagrama de níveis de energia para os orbitais 4f de íons terras-raras nos estados divalente e trivalente em  $\text{NaGdF}_4$ .



Fonte: Autoria própria

## 5.2 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DE $\text{NaYF}_4:19\%\text{Yb},1\%\text{Er}$ SINTETIZADO VIA MASS

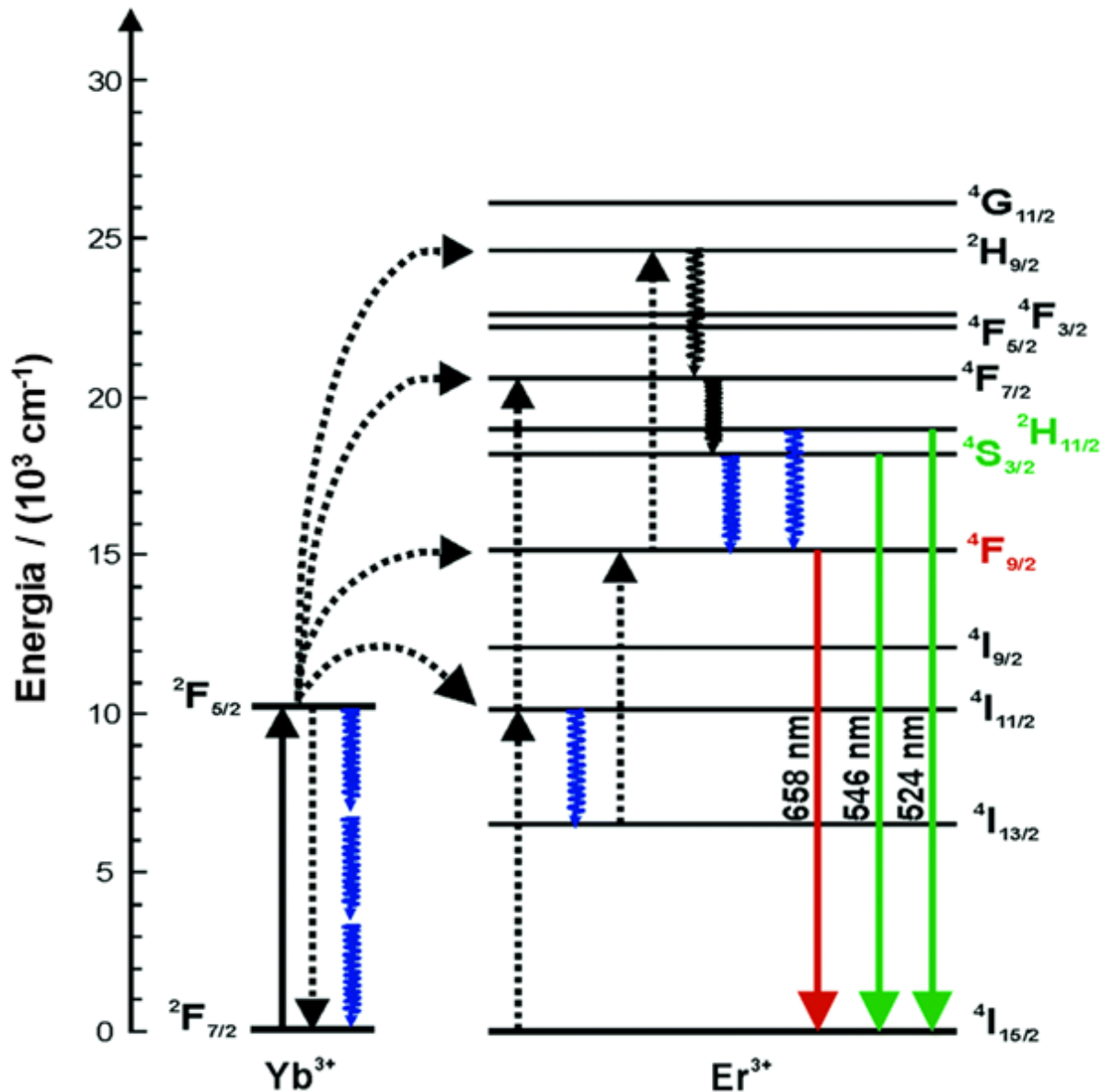
Todo o trabalho desenvolvido nessa seção replica para  $\text{NaYF}_4$  o que foi desenvolvido para  $\text{NaGdF}_4$ . Como tal, esta servirá principalmente para mostrar pequenas diferenças que existem entre os dois materiais sintetizados.

### 5.2.1 Espectroscopia de emissão por *upconversion*

As emissões esperadas em um sistema de *upconversion* contendo o par Yb-Er encontram-se na Figura 5.5. As emissões mais comuns para esse sistema são as transições  $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , no verde, e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  no vermelho, pois ambas se tratam de emissões de dois fótons. Adicionalmente, há uma emissão em cerca de 415

nm (azul) oriunda da transição  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  com três fótons. Em sistemas de  $\text{NaTRF}_4$  com célula unitária hexagonal, há proporcionalmente mais emissão no verde do que no vermelho. Já em sistemas cúbicos, pela maior energia de fônon, há um aumento na região vermelha da emissão.

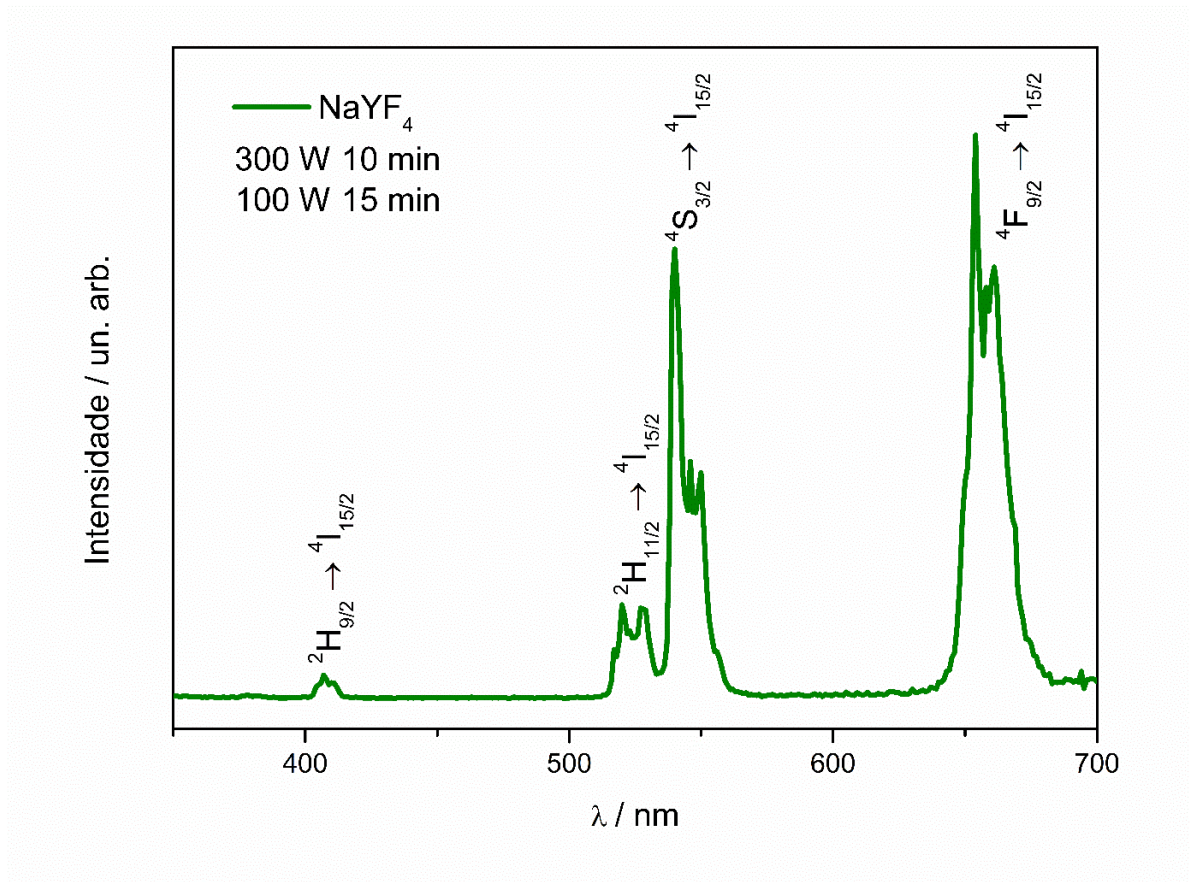
**Figura 5.5** – Mecanismo de transferência ETU  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  com as emissões mais comuns de  $\text{Er}^{3+}$  por *upconversion*.



Fonte: Adaptado de [41]

As emissões de  $\text{NaYF}_4$  sintetizado via MASS encontra-se na Figura 5.6. As análises foram feitas usando o material sintetizado por 10 minutos a 300 W e 15 minutos a 100 W, que é uma das composições com menor porcentagem de fase cúbica.

**Figura 5.6** – Emissão fotoluminescente de NaYF<sub>4</sub>:19%Yb,1%Er com fonte de excitação em 980 nm com potência de 174 mW.



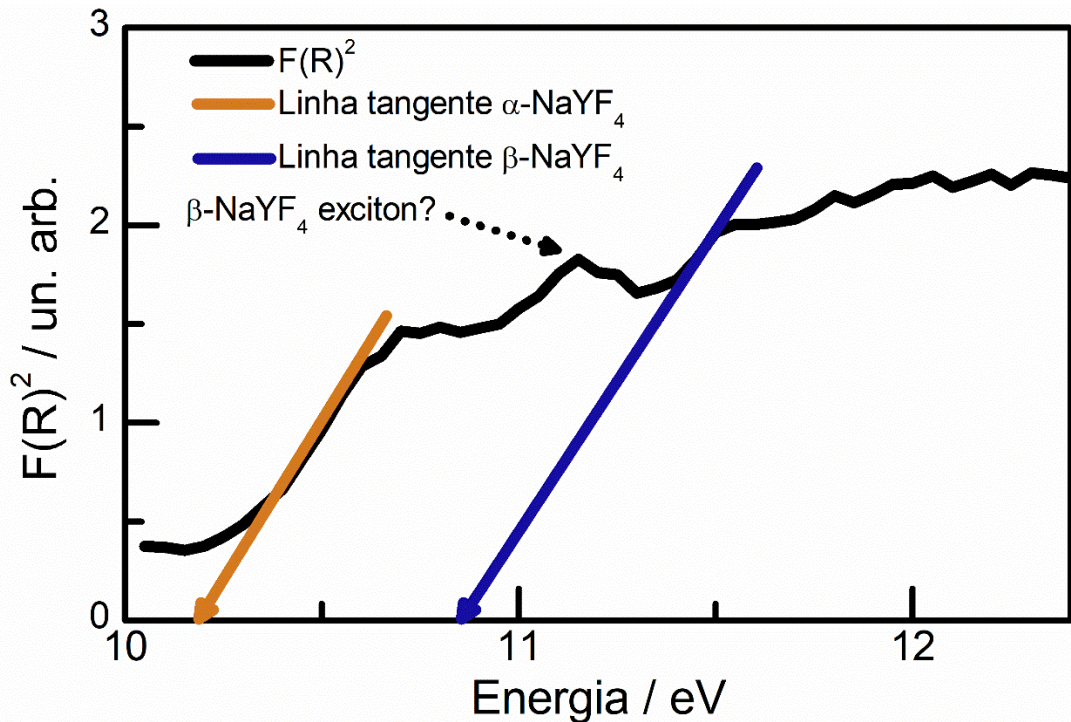
Fonte: Autoria própria

As únicas transições encontradas são as transições de Er<sup>3+</sup>, sem outras transições aparentes. Além das transições mais comuns no verde e vermelho, há a emissão supracitada no azul do íon Er<sup>3+</sup>. A alta quantidade de emissões no vermelho pode ser explicado pela presença de fase cúbica, além da grande quantidade de íons Yb<sup>3+</sup> em comparação a Er<sup>3+</sup>. [6] Isso ocorre pois o aumento na quantidade de Yb<sup>3+</sup> aumenta a possibilidade da transferência de energia de um ativador excitado de volta para um Yb<sup>3+</sup> no estado fundamental. Isso favorece a emissão no vermelho pois caso ocorra com um íon Er<sup>3+</sup> no estado  $4F_{7/2}$  antes que este decaia para  $2H_{11/2}$  ou  $4S_{3/2}$ , responsáveis pela emissão no verde, o mesmo volta para o estado  $4I_{11/2}$ , onde pode sofrer relaxação não-radiativa decaindo para  $4I_{13/2}$ . Após o íon Er<sup>3+</sup> decair para esse estado, o único mecanismo de emissão radiativa possível envolve a emissão no vermelho, como visto na Figura 5.5.

### 5.2.2 Reflectância difusa e diagrama de energia

A medida de reflectância difusa foi feita, assim como para NaGdF<sub>4</sub>, usando NaYF<sub>4</sub> não-dopado, e tratada usando o modelo de Kubelka-Munk para fazer um gráfico de Tauc. Os resultados encontram-se na Figura 5.7:

Figura 5.7 – Gráfico de Tauc para transições permitidas indiretas em NaYF<sub>4</sub>.



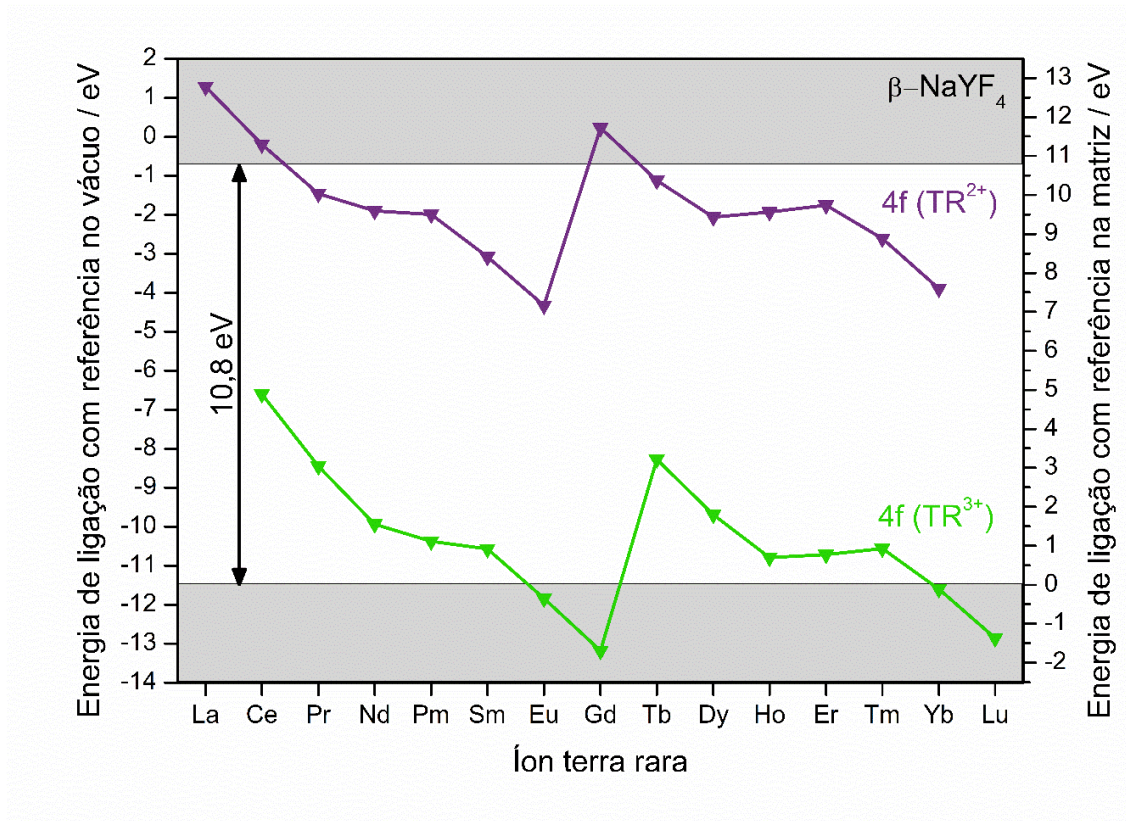
Fonte: Autoria própria

Assim como para NaGdF<sub>4</sub>, duas curvas foram encontradas, que foram extrapoladas para 10,2 eV e 10,8 eV. Os valores iguais para NaGdF<sub>4</sub> e NaYF<sub>4</sub> são esperados pois tratam-se de sólidos iônicos com o mesmo cátion (Na<sup>+</sup>), mesma fase cristalina, com cátions terras raras de eletronegatividade muito semelhante (cerca de 1,2 para ambos). O valor de 10,8 eV está em concordância com um valor descrito na literatura por Krupa *et al.* para a fase hexagonal de NaYF<sub>4</sub>. [114] Entre as duas retas extrapoladas, há um pequeno aumento no sinal, com rápida diminuição. Esse valor, se extrapolado, encontra-se na faixa de 10,5 eV, e foi estimado como a energia de éxciton de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>.

Usando os dados encontrados, fez-se também o diagrama de níveis de energia para NaYF<sub>4</sub>. (Figura 5.8) Pelas propriedades parecidas tanto em estrutura quanto propriedades químicas de NaGdF<sub>4</sub> e NaYF<sub>4</sub>, o diagrama encontrado é muito

semelhante ao descrito anteriormente para  $\text{NaGdF}_4$ . As mesmas conclusões podem ser atingidas observando esse diagrama.

**Figura 5.8** – Diagrama de níveis de energia para os orbitais 4f de íons terras-raras nos estados divalente e trivalente em  $\text{NaYF}_4$ .



Fonte: Autoria própria

## 5.3 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DE $\beta\text{-NaGdF}_4:17\%\text{Yb},3\%\text{Er}$ SINTETIZADO POR COPRECIPITAÇÃO

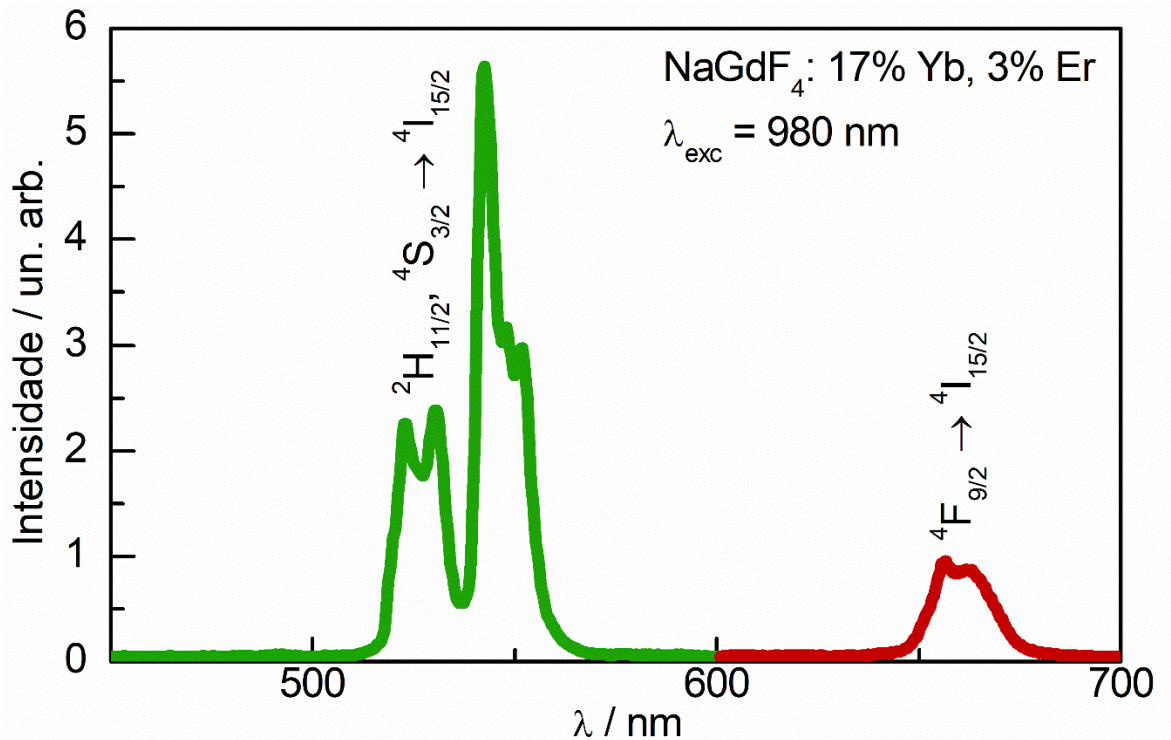
### 5.3.1 Espectroscopia de emissão por *upconversion*

Na Figura 5.9 encontra-se o espectro de emissão por *upconversion* da nanopartícula de  $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ . Observa-se apenas a presença das emissões correspondentes ao verde ( ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) e ao vermelho ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ). Como esperado para a fase hexagonal de  $\text{NaTRF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ , a emissão é composta majoritariamente pela emissão verde devido à baixa energia de fônon do material.

Variando a potência de laser usada, é possível calcular o número de fótons estimado de participar do processo de *upconversion*, isso pois  $I \propto P^n$ , onde  $I$  é a intensidade do sinal,  $P$  a potência aplicada e  $n$  o número de fótons do processo.

Aplicando uma função logarítmica a essa função, encontra-se que  $\ln I \propto n (\ln P)$ , uma função linear onde o coeficiente angular equivale ao número de fótons envolvidos no processo.

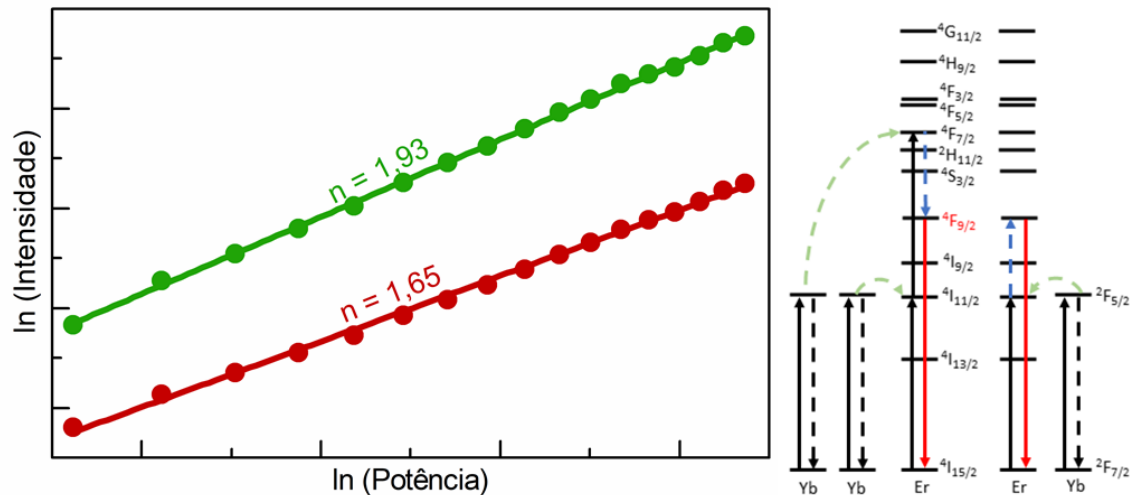
**Figura 5.9** – Emissão fotoluminescente de  $\text{NaGdF}_4:17\%\text{Yb},3\%\text{Er}$  com fonte de excitação em 980 nm com potência de 1,39 W.



Fonte: Autoria própria

Na Figura 5.10, encontra-se o gráfico do logaritmo natural da intensidade em relação ao logaritmo natural da potência usada. O valor encontrado para a emissão no verde, com  $n = 1,93$  está dentro do esperado para fenômenos de dois fótons. Para o vermelho, o valor  $n = 1,65$ , pode ser explicado por um mecanismo alternativo de emissão para esse íon, onde a relaxação cruzada de um íon  $\text{Er}^{3+}$  no estado  ${}^4\text{F}_{7/2}$  e um íon  $\text{Er}^{3+}$  no estado  ${}^4\text{I}_{11/2}$  leva a dois íons no estado emissor do vermelho  ${}^4\text{F}_{9/2}$ . (Figura 5.10) Nesse processo, 2 emissões no vermelho precisam de três fótons, e  $n = 1,5$ . Esse mecanismo já foi reportado para outros sistemas contendo  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . [115,116] O valor de 1,65 pode ser uma consequência de dois mecanismos atuando simultaneamente.

**Figura 5.10** – Gráfico log-log da emissão no verde e vermelho do íon  $\text{Er}^{3+}$  em função da variação da potência do laser 980 nm usado para a excitação do material e mecanismo de 1,5 fóton para emissão no vermelho em  $\text{Er}^{3+}$ .



Fonte: Autoria própria

## 5.4 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DE ZGSO:Cr<sup>3+</sup>

Após a síntese de ZGSO, estudos foram realizados para confirmar a luminescência e a persistência do material. Esses envolveram a espectroscopia de excitação do material, monitorando a emissão em 700 nm ( ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ), que é a mais comum em materiais com luminescência persistente dopados com  $\text{Cr}^{3+}$ , medidas de fotoluminescência, e medidas de luminescência persistente.

Embora  $\text{Cr}^{3+}$  trate-se de um metal de transição d, onde o orbital opticamente ativo é externo e sofre influência do ambiente externo, as emissões de  $\text{Cr}^{3+}$  comumente encontram-se em 700 nm. Isso pode ser explicado através do diagrama de Tanabe-Sugano para metais  $d^3$  em sítios octaédricos (Figura 5.11), onde nota-se que a transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  é quase constante independente do campo cristalino ao redor do metal. Portanto, mesmo a variação da matriz não costuma alterar o comprimento de onda de emissão para esse íon.

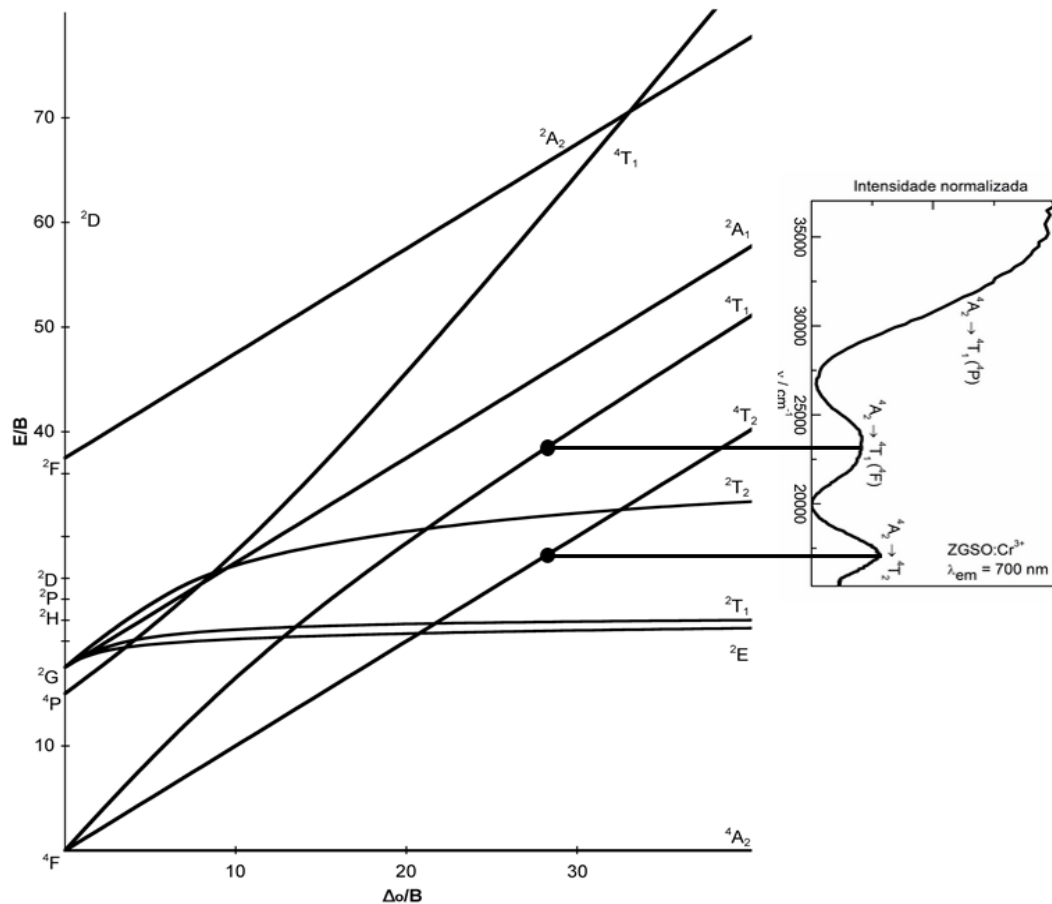
### 5.4.1 Espectroscopia de excitação

O espectro de excitação de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> com a emissão em 700 nm ( ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ) sendo monitorada encontra-se na Figura 5.11. Há três bandas de excitações para esse composto: Uma banda no ultravioleta, da excitação  ${}^4T_1 ({}^4P) \leftarrow {}^4A_2$ , uma banda

na região do azul com a excitação  ${}^4T_1(4F) \leftarrow {}^4A_2$  e uma excitação no verde  ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$ . A maior banda, que é no ultravioleta, está com o *band gap* do material, pois o *band gap* de  $Zn_{1,33}Ga_{1,34}Sn_{0,33}O_4$  reportado é de 4,2 eV [107], que coincide com essa faixa de energia. Essas excitações se referem à excitação da fotoluminescência do material, no entanto, não necessariamente da luminescência persistente, pois a excitação pode não ser suficiente para preencher as armadilhas necessárias para a persistência ocorrer.

Utilizando as bandas de excitação  ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$  e  ${}^4T_1(4F) \leftarrow {}^4A_2$  e o diagrama de Tanabe-Sugano é possível calcular o valor do parâmetro B de Racah e do desdobramento de campo cristalino para esse material, encontrando  $\Delta_0 = 17430 \text{ cm}^{-1}$   $B = 618 \text{ cm}^{-1}$  o que resulta em um efeito nefelauxético com  $\beta$  da ordem de 60% devido ao grau médio de covalência da matriz. .

**Figura 5.11** – Espectro de excitação da emissão em 700 nm de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> e sua correspondência no diagrama de Tanabe-Sugano para metais d<sup>3</sup>.

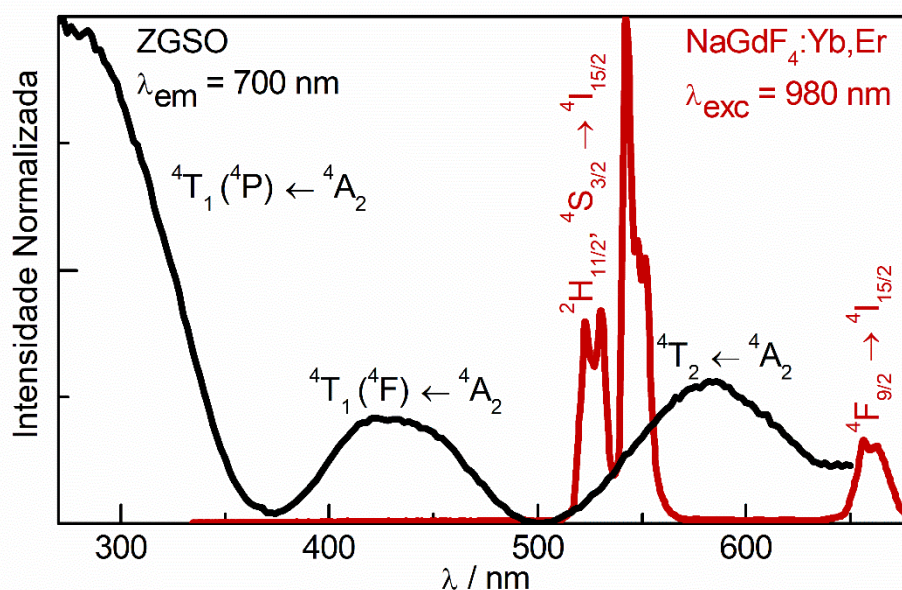


Fonte: Diagrama de Tanabe-Sugano adaptado de [117]; Espectro de excitação autoria própria



Para inferir se a transferência de energia entre NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er e ZGSO:Cr<sup>3+</sup> é possível, sobrepôs-se a curva de emissão por *upconversion* de NaGdF<sub>4</sub> e a curva de excitação de ZGSO (Figura 5.12). Ainda que a sobreposição não ocorra em um ponto de máximo de excitação da luminescência, ela se encontra em uma região da banda de absorção referente à transição  ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$ . Isso sugere que a transferência de energia entre os materiais é possível, ao menos por métodos radiativos.

**Figura 5.12** – Espectro de excitação da emissão em 700 nm de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> sobreposto à emissão de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:17%Yb,3%Er com excitação de laser 980 nm com 1,39 W de potência.



Fonte: Autoria própria

#### 5.4.2 Fotoluminescência

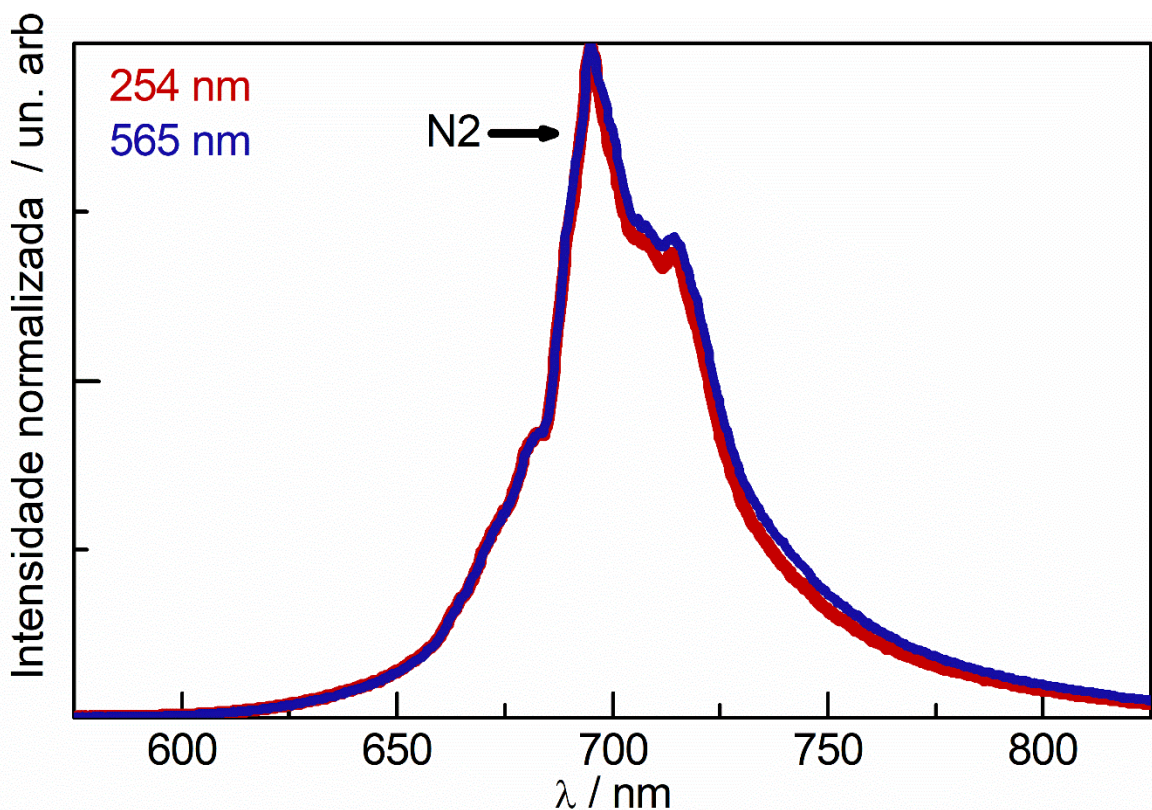
Os estudos de fotoluminescência foram feitos com a excitação de ZGSO em 254 nm e 565 nm, excitando respectivamente as transições  ${}^4T_1({}^4P) \leftarrow {}^4A_2$  e  ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$ , com o material já nanométrico. Na fotoluminescência de materiais com emissão de Cr<sup>3+</sup> como ZGO:Cr<sup>3+</sup> é possível distinguir pequenas linhas de emissão dentro da banda.

Há três tipos de linhas de emissão de cromo dentro da banda em 700 nm: A linha R, que pode ser dividida em R1 e R2 em experimentos com equipamentos de maior resolução e em menores temperaturas, a linha N2, que é atribuída a íons Cr<sup>3+</sup> vizinhos a defeitos de espinélio invertido, e linhas laterais de fônon (PSB) de Stokes e Anti-Stokes para a linha R. As linhas N2, são as mais evidentes em estudos de luminescência persistente de Cr<sup>3+</sup> em espinélios. [118]

Para ZGSO:Cr<sup>3+</sup> em escala nanométrica, a banda de fotoluminescência não possui as linhas bem definidas à temperatura ambiente, como mostrado na Figura 5.13. Isso ocorre porque as linhas de emissão de Cr<sup>3+</sup> alargam conforme há a substituição de Ga<sup>3+</sup> por Sn<sup>4+</sup>. Esse alargamento acontece devido à desordem do vizinho mais próximo, ou seja, a maior presença de sítios de espinélio invertido ao redor dos íons Cr<sup>3+</sup> que faz com que todos os íons Cr<sup>3+</sup> do material sintam a presença de diferentes campos cristalinos, alargando as bandas existentes. [107] Esse fenômeno ocorre em ambos os comprimentos de onda de excitação, que não apresentam diferenças entre si, com o único pico melhor definido sendo o pico N2 do Cr<sup>3+</sup>.

Para fins de investigar a capacidade de preencher as armadilhas com luz de baixa energia, tentou-se também excitar o material com 980 nm, para garantir que não existia *upconversion* no material mesmo sem a presença das nanopartículas de NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er não sendo possível observar nenhuma emissão.

**Figura 5.13** – Fotoluminescência de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> em escala nanométrica em diferentes comprimentos de onda de excitação.



Fonte: Autoria própria

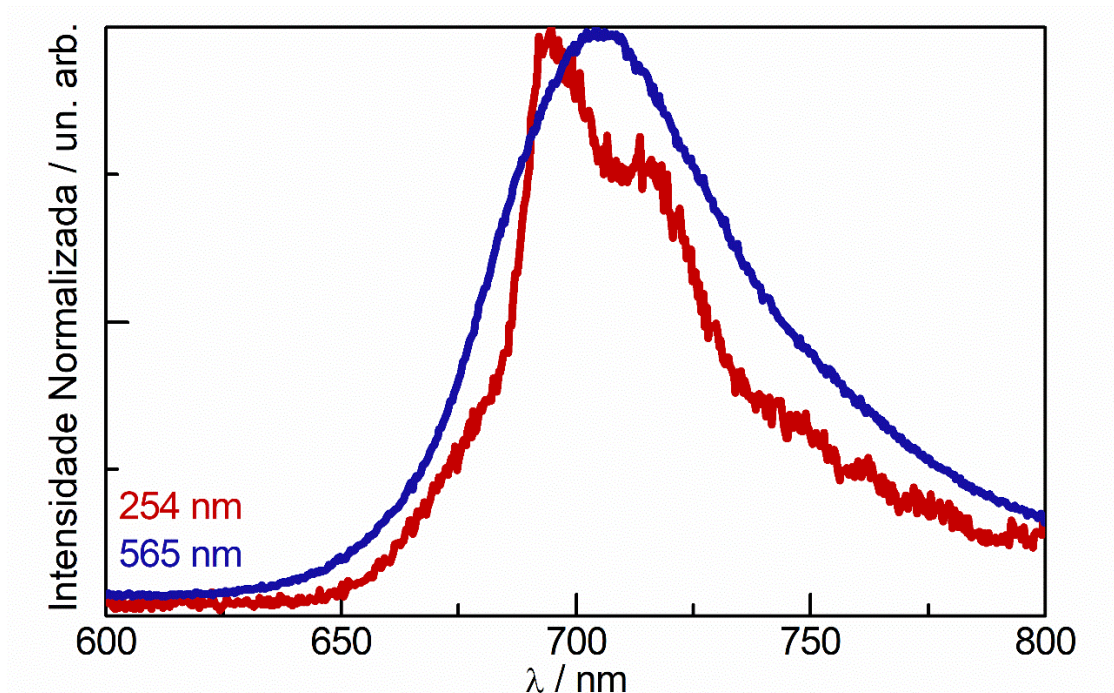
### 5.4.3 Luminescência persistente

Os estudos de luminescência persistente foram feitos com a excitação em dois comprimentos de onda: 254 nm e 565 nm. A excitação em 254 nm, no ultravioleta, é a excitação mais comum para a luminescência persistente ZGO:Cr<sup>3+</sup> e derivados como ZGSO, por um mecanismo de excitação de banda a banda do material. [118] Em ZGO:Cr<sup>3+</sup> existe um outro mecanismo, centrado ao redor de um íon Cr<sup>3+</sup> próximo a defeitos de espinélio invertido, que leva à luminescência persistente e acontece em baixas energias de excitação (para ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>, energias abaixo de 3,1 eV). Esse mecanismo será mais bem discutido na seção 5.5.4.

Mesmo com esse mecanismo ocorrendo em ZGO, a eficiência é pequena. Pan *et al.* mostraram que a eficiência da excitação da luminescência persistente no visível em ZGO pode ser aumentada com a introdução de Sn<sup>4+</sup> na amostra, induzindo a formação de defeitos de espinélio invertido, aumentando a capacidade total de armazenamento com o contraponto das armadilhas se tornarem mais superficiais. [107] A excitação em 565 nm foi feita de modo a simular a excitação que ocorrerá no material no *upconversion* com emissão do íon Er<sup>3+</sup>, pois ambos excitam a transição  $^4T_2 \leftarrow ^4A_2$ . Na Figura 5.14, há a emissão do material 10 segundos após cessar a excitação do material, que foi por 5 minutos com o comprimento de onda correspondente. A diferença nas bandas pode ser explicada pela diferença na abertura da fenda usada para captar a persistência, no entanto o comprimento de onda de emissão é o mesmo. Como é possível visualizar na excitação em 254 nm, a razão sinal-ruído é inferior, o que sugere a fenda menos aberta e uma melhor definição do sinal.

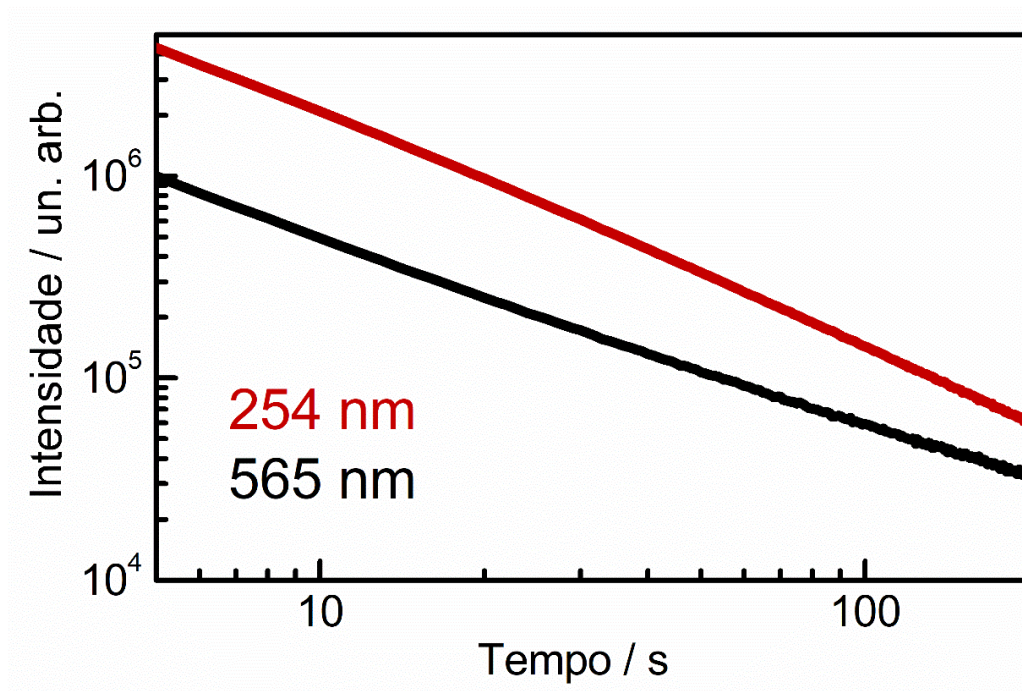
Ambos os comprimentos de onda foram capazes de estimular a luminescência persistente após 10 segundos de excitação. Para estimar o tempo de luminescência persistente, integrou-se a luminescência persistente ao longo de 200 segundos, como disposto na Figura 5.15. A luz continua sendo emitida por pelo menos 3 minutos e 20 segundos após o fim da excitação do material para ambos os comprimentos de onda de excitação.

**Figura 5.14** – Espectro de emissão persistente de nano-ZGSO:Cr<sup>3+</sup> 10 segundos após fim da excitação com dois diferentes comprimentos de onda.



Fonte: Autoria própria

**Figura 5.15** – Luminescência persistente ao longo do tempo após fim da excitação de nano-ZGSO:Cr<sup>3+</sup> em dois diferentes comprimentos de onda.



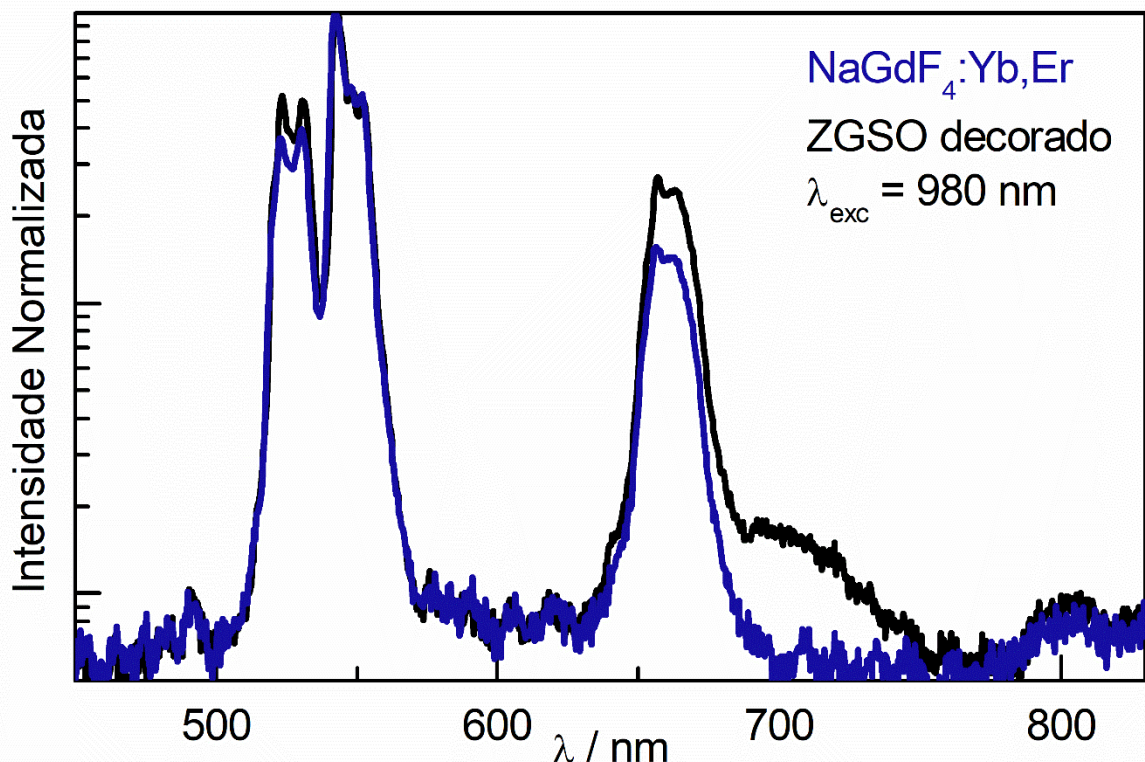
Fonte: Autoria própria

## 5.5 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DE ZGSO:Cr<sup>3+</sup> ASSOCIADO A NANOPARTÍCULAS DE $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er

### 5.5.1 Espectroscopia de emissão por *upconversion*

Após a impregnação das nanopartículas de NaGdF<sub>4</sub> em ZGSO:Cr<sup>3+</sup>, analisou-se o *upconversion* do compósito para buscar possíveis diferenças causadas pela mistura dos dois materiais. Na Figura 5.16 estão dispostos o *upconversion* das nanopartículas de ZGSO associadas a nanopartículas de NaGdF<sub>4</sub> versus o *upconversion* das nanopartículas puras de NaGdF<sub>4</sub>. A comparação entre os dois espectros não mostra diferenças grandes entre os materiais na região de emissão do Er<sup>3+</sup>. No entanto há um alargamento na cauda da emissão vermelha do Er<sup>3+</sup>, como pode ser visto na inserção da Figura. A região em que esse alargamento ocorre equivale justamente à região da emissão do íon Cr<sup>3+</sup>, como mostrado na Seção 5.4. Isso sugere que a excitação em 980 nm foi capaz de transferir energia para ZGSO:Cr<sup>3+</sup> e ocasionar a emissão de luz.

**Figura 5.16** – Emissão fotoluminescente de nanopartículas de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associadas a  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er com fonte de excitação em 980 nm com potência de 1,39 W. Intensidade em escala log.

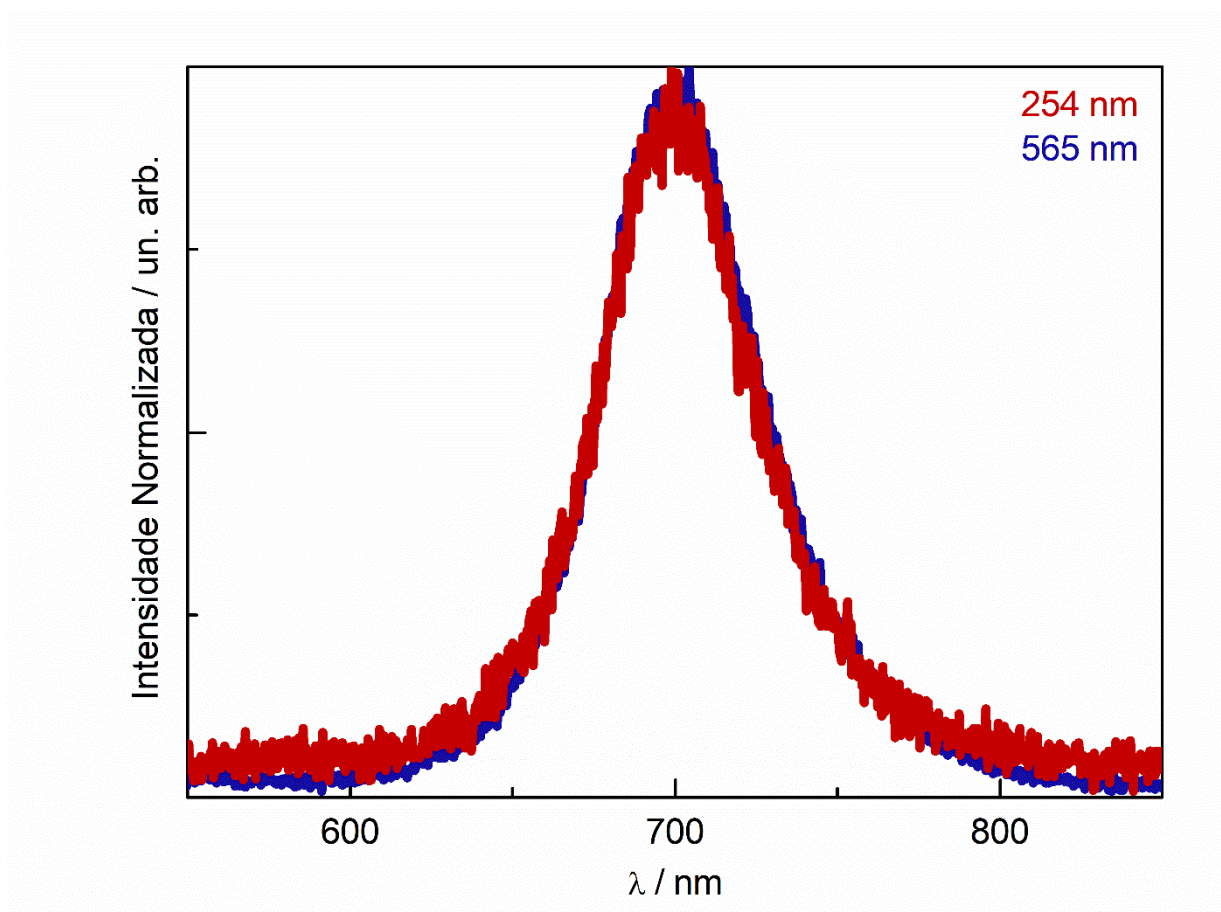


Fonte: Autoria própria

### 5.5.2 Luminescência persistente

Para a comparação com o ZGSO:Cr<sup>3+</sup> não-associado, excitou-se o material por 5 minutos com ultravioleta (254 nm) e 565 nm, para observar se ainda havia luminescência persistente. Na Figura 5.17 é possível observar que a luminescência ainda ocorre mesmo após 5 segundos do fim da excitação do material para ambas as excitações.

**Figura 5.17** –Luminescência persistente de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er após 5 segundos do fim da excitação com luz ultravioleta 254 nm e 565 nm.

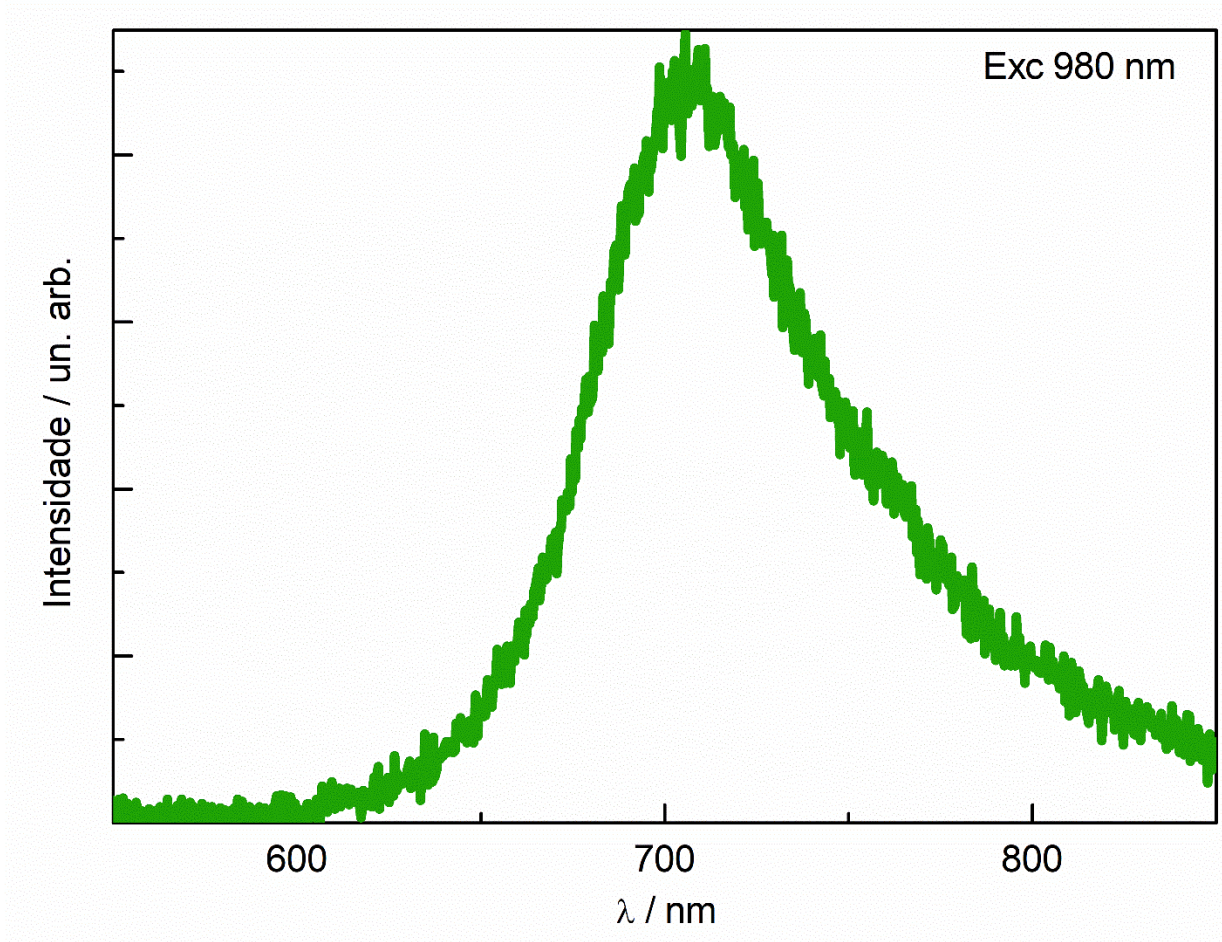


Fonte: Autoria própria

Com a confirmação da emissão de Cr<sup>3+</sup> sob excitação em 980 nm (Figura 5.16), estudou-se se a luminescência persistente também era induzida quando o material era excitado em 980 nm. Na Figura 5.18, é possível observar a luminescência persistente no material 2 segundos após o fim da excitação com 980 nm por 5 minutos. Esse resultado mostra que a prova de conceito proposta no trabalho de doutorado é

viável, obtendo-se luminescência persistente com a excitação no infravermelho por transferência radiativa.

**Figura 5.18** –Luminescência persistente de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er após 5 segundos do fim da excitação com laser 980 nm com potência de 1,39 W.



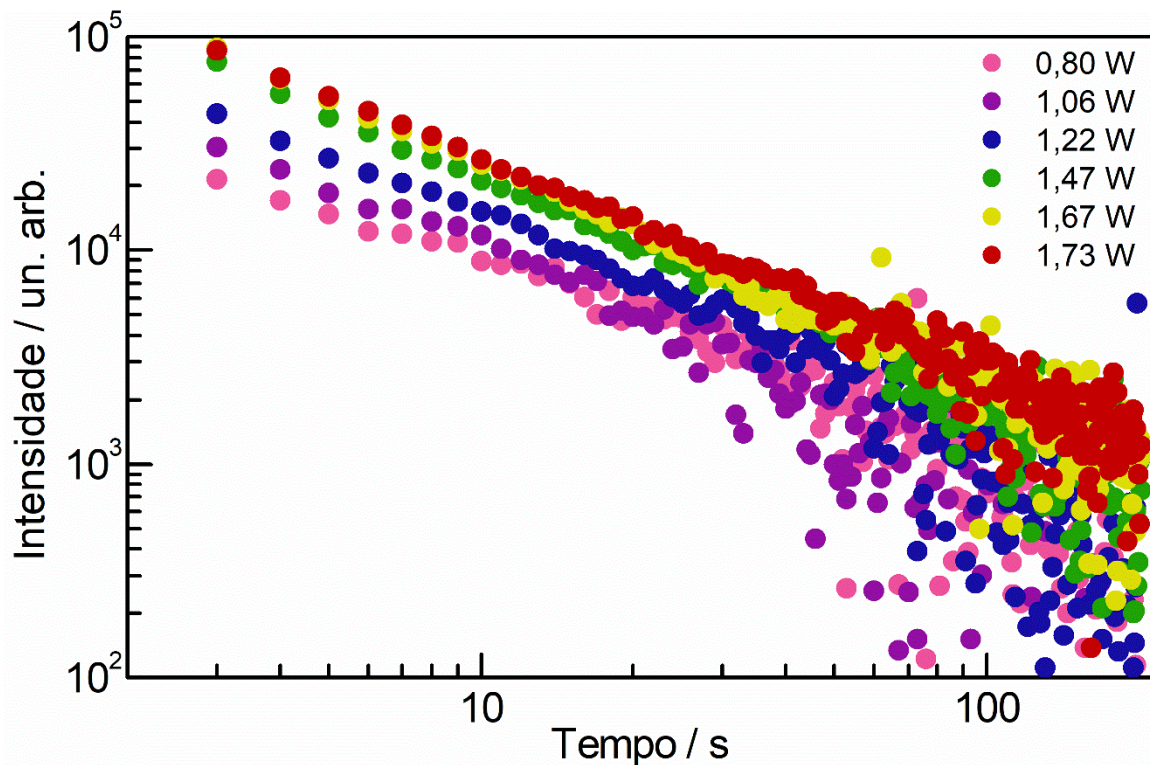
Fonte: Autoria própria

Com a observação da luminescência persistente nesses materiais, fez-se várias excitações em 980 nm por 5 minutos em diferentes potências de laser, para observar como a luminescência variava em função da potência de luz incidida, como disposto na Figura 5.19. Nota-se que quanto maior a potência utilizada no laser, maior é a intensidade de sinal em um dado tempo, o que sugere que potências maiores são capazes de carregar mais armadilhas no material durante os 5 minutos de excitação.

Embora a persistência do material não seja muito longa – para todas as potências utilizadas, há queda de pelo menos uma ordem de grandeza na intensidade da luz emitida em menos de um minuto – o tempo é suficientemente longo para potenciais aplicações como imageamento em células ou *in vivo*, pois a emissão em 700 nm

encontra-se dentro da faixa aplicável para esse fim, com a vantagem do material com luminescência persistente ser recarregável com a utilização de um laser dentro da janela biológica de transparência, permitindo longos tempos de monitoramento

**Figura 5.19** –Luminescência persistente de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er após excitação com laser 980 nm em diferentes potências de excitação.



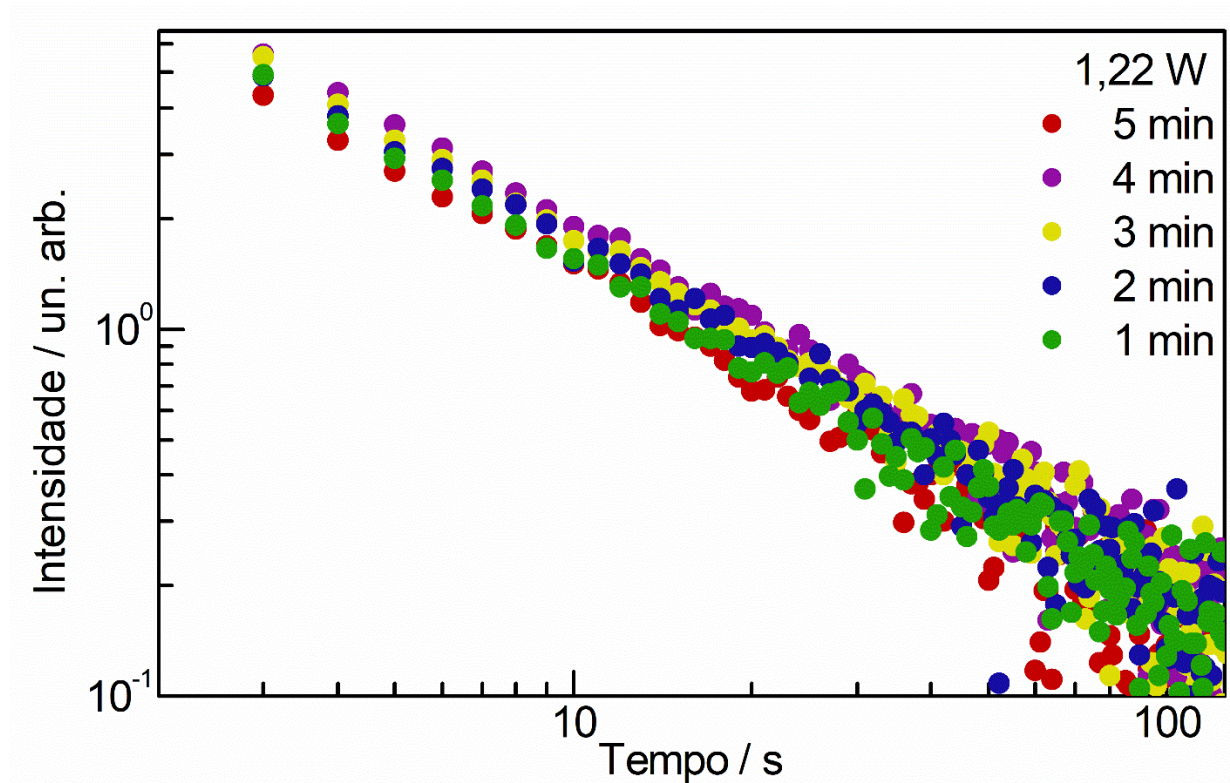
Fonte: Autoria própria

Adicionalmente, investigou-se a correlação entre a luminescência dos materiais e o tempo de carregamento destes, como mostrado na Figura 5.20. Não há diferenças significativas na luminescência dos materiais com a variação do tempo de carregamento entre 1 e 5 minutos para uma dada potência de laser. Isso sugere que todas as armadilhas carregadas em uma certa potência de laser são carregadas em menos de um minuto de excitação no caso da potência utilizada, e que o número total de armadilhas carregadas é dependente exclusivamente da potência de excitação.

O baixo tempo de carregamento necessário para conseguir carregar o máximo possível de armadilhas é um bom indicativo para a potencial aplicabilidade desse material em bioimagem após a devida modificação necessária na superfície desse sólido. Essa característica garante que não é necessária a exposição do paciente à fonte de infravermelho continuamente por longos períodos.



**Figura 5.20** –Luminescência persistente de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er após excitação com laser 980 nm com potência de 1,22 W por diferentes períodos de tempo.



Fonte: Autoria própria

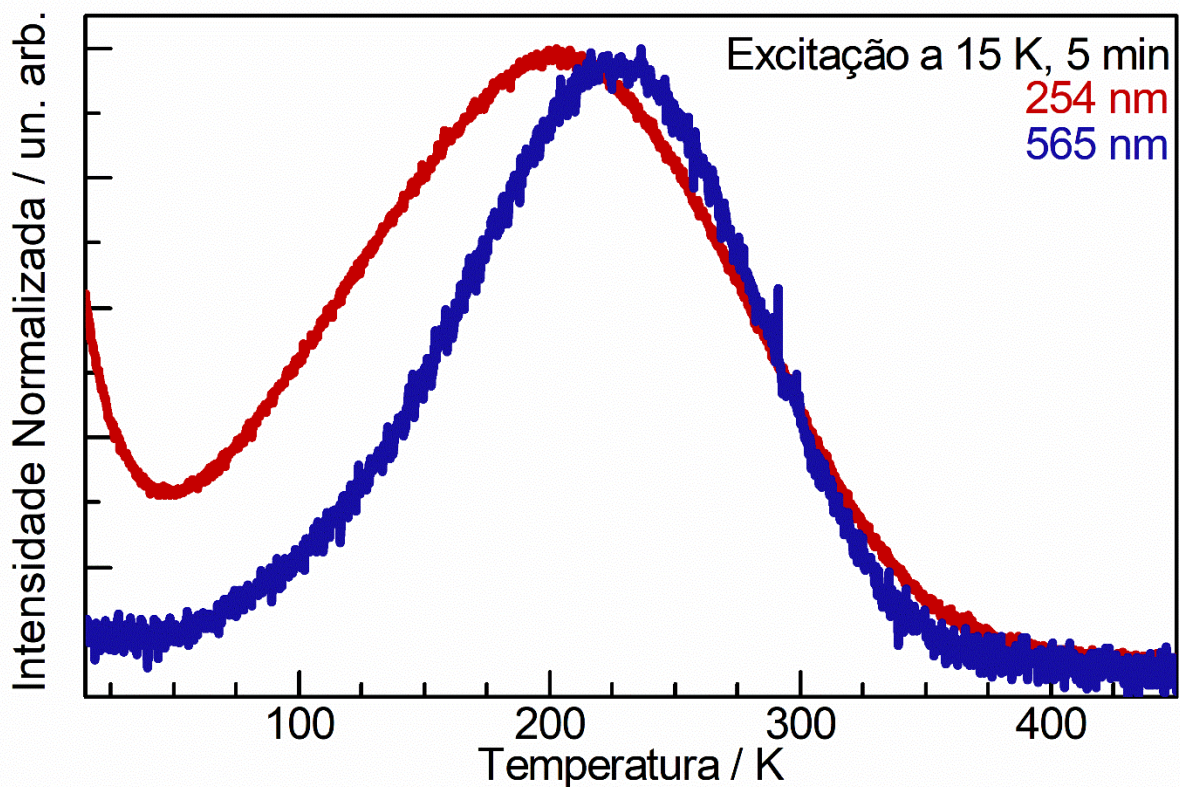
### 5.5.3 Termoluminescência

Por fim, fez-se estudos da termoluminescência desses materiais usando 254 nm e 565 nm como fontes de excitação. Tentou-se também fazer a excitação do material em 980 nm. No entanto, devido à baixa temperatura, as bandas de excitação de cromo tornam-se mais estreitas devido à redução das vibrações do material. Como a sobreposição entre a banda de excitação e a emissão de Er<sup>3+</sup> por *upconversion* ocorre fora do centro da excitação do material (Figura 5.12), não há mais sobreposição entre ambas.

As termoluminescências após excitação em 254 nm e 565 nm encontram-se na Figura 5.21. Os materiais foram excitados por 5 minutos a 15 K. A excitação em 254 nm carregou mais armadilhas do que a excitação em 565 nm, em uma banda larga com máximo em 202 K. A maior parte das armadilhas encontra-se fora da região de armadilhas úteis para luminescência persistente (as armadilhas ao redor de 300 K). Para a excitação em 565 nm, a banda é mais estreita, com pico em 227 K. As armadilhas preenchidas com a excitação em 565 nm são as armadilhas que se

acredita ser as preenchidas com a excitação em 980 nm. Nessa excitação, assim como no caso anterior, a maior parte das armadilhas está fora da parcela útil de armadilhas para luminescência persistente. Pela integração de toda a curva e da parcela entre 270-330 K ( $\sim 0,54 - 0,66$  eV), estima-se que apenas 20% das armadilhas preenchidas estão nessa região. Embora a maior parte das armadilhas esteja fora da faixa considerada ótima para persistência à temperatura ambiente, o material ainda apresenta persistência de forma satisfatória, com períodos de emissão na faixa de minutos após o fim da excitação.

**Figura 5.21** –Termoluminescência de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er em dois diferentes comprimentos de onda de excitação.



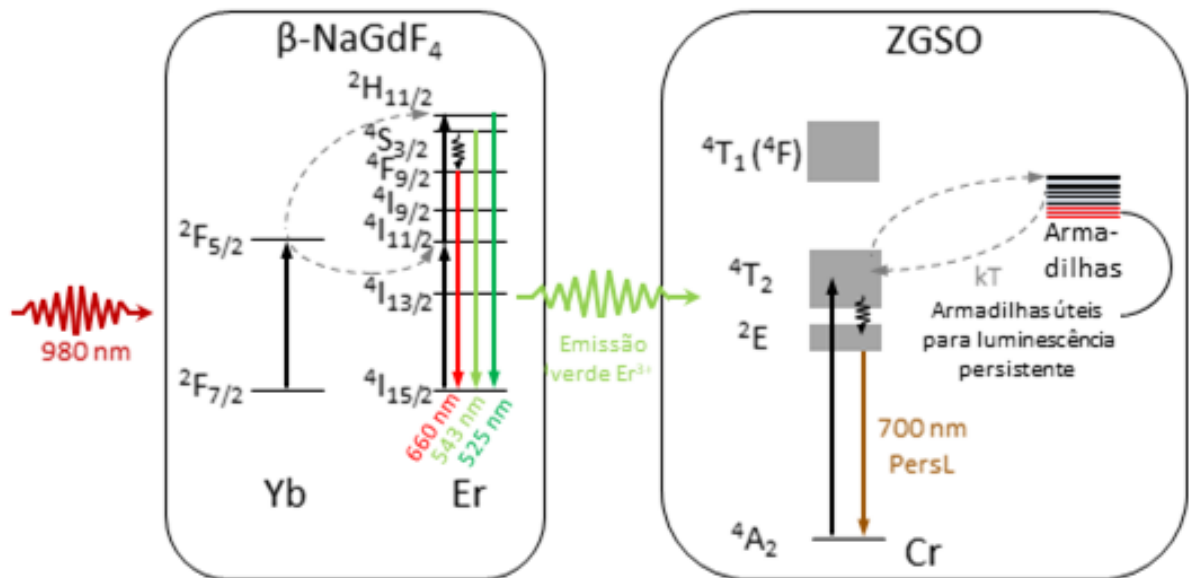
Fonte: Autoria própria

#### 5.5.4 Mecanismo de transferência de energia

Com todas essas informações, propôs-se um mecanismo ilustrativo para a luminescência persistente nesses materiais após a excitação em 980 nm (Figura 5.22). Neste mecanismo, o Yb<sup>3+</sup> é excitado e transfere a energia para Er<sup>3+</sup> em um processo de 2 fótons no NaGdF<sub>4</sub>. A luz emitida pelo Er<sup>3+</sup> na região do verde é então a responsável pela excitação do Cr<sup>3+</sup> em ZGSO através da excitação da banda  $^4T_2 \leftarrow ^4A_2$ . Desse estado excitado, a energia é transferida para armadilhas. Durante o

estímulo térmico com a própria temperatura ambiente, os elétrons armazenados voltam ao sistema e retornam ao estado fundamental através da emissão  ${}^2E \rightarrow {}^4T_2$ .

**Figura 5.22** – Mecanismo proposto para a luminescência persistente a partir da excitação em 980 nm de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er



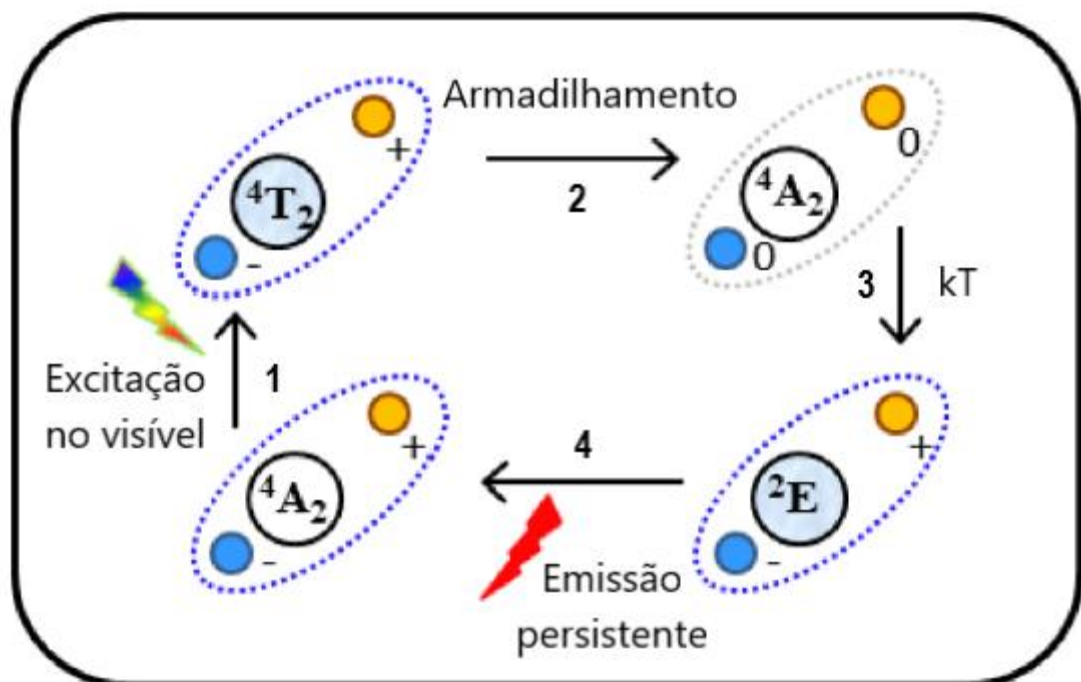
Fonte: Autoria própria

Devido à energia da emissão de Er<sup>3+</sup> (abaixo de 3,1 eV) e a similaridade entre ZGSO e ZGO, os mecanismos de armadilhamento de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> e de liberação térmica assim como a natureza dos defeitos devem ser muito semelhantes aos descritos por Bélière *et al.* para ZGO:Cr<sup>3+</sup> [118]. A dopagem de Sn<sup>4+</sup> aumenta a quantidade de defeitos por Zn e Ga em sítios trocados em um espinélio invertido, o que é importante para essas excitações em ZGO, e explorado em ZGSO para aumentar a excitação total no visível.

Neste mecanismo de persistência (Figura 5.23) conhecido para ZGO:Cr<sup>3+</sup> e agora sugerido para ZGSO:Cr<sup>3+</sup>, com a substituição de Ga em sítios de Zn e vice-versa em defeitos causados por espinélio invertido, há um desbalanço local de carga onde o sítio octaédrico tem uma carga negativa (troca de um Ga<sup>3+</sup> por Zn<sup>2+</sup>) e o tetraédrico tem uma carga positiva (troca de um Zn<sup>2+</sup> por Ga<sup>3+</sup>). Na excitação do Cr<sup>3+</sup> com a luz visível, na transição  ${}^4A_2(t_{2g})^3 \rightarrow {}^4T_2(t_{2g})^2(e_g)^1$  (processo 1), um elétron que estava no orbital  $t_{2g}$  do cromo vai para um orbital  $e_g$ , formando um par elétron-buraco, com o elétron  $e_g$  e o buraco em  $t_{2g}$ . Com o auxílio de um defeito local de espinélio invertido,

$\text{Cr}^{3+}$  volta ao estado fundamental  ${}^4\text{A}_2$ , e o defeito armazena a energia dessa transição com a transferência de uma carga negativa do sítio octaédrico para o tetraédrico (processo 2), desfazendo o desbalanço local de carga no defeito e tornando ambos os sítios neutros. Com energia térmica esse processo é revertido, e o defeito volta a seu estado com o desbalanço de cargas, e faz  $\text{Cr}^{3+}$  voltar ao estado  ${}^4\text{T}_2$  que relaxa não radiativamente ao estado emissor  ${}^2\text{E}$  (processo 3)., O decaimento do estado  ${}^2\text{E}$  para  ${}^4\text{A}_2$  gera, então, a emissão persistente (processo 4).

**Figura 5.23** – Mecanismo para o mecanismo interno de armadilhamento e emissão de luz para  $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ .



Fonte: Adaptado de [118]

# Capítulo 6

Conclusão

---

## CONCLUSÃO

NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Tm e NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er foram sintetizados com sucesso pelo método de estado sólido assistido por micro-ondas. Os materiais sintetizados apresentaram uma mistura de fases, majoritariamente hexagonal, que é a fase de interesse para aplicações em *upconversion*. As partículas sintetizadas estão na faixa dos micrômetros e são capazes de realizar *upconversion* sob a excitação de radiação infravermelha ao redor de 980 nm, validando o método, mais acessível e energeticamente eficiente que a síntese cerâmica tradicional, como capaz de sintetizar materiais com *upconversion*.

O uso de dados teóricos associado às medidas de reflectância difusa para os materiais sintetizados por esse método permitiram a construção de diagramas de níveis de energia de íons terras raras para as matrizes cristalinas. Esse diagrama não é comumente usado para estudos de *upconversion* visto que o fenômeno depende de diferenças de energia, e não da posição relativa dos íons na matriz cristalina. Acredita-se, no entanto, que o uso desses diagramas pode ajudar no desenvolvimento de matrizes e dopantes com *upconversion* diferente dos normalmente usados hoje em dia.

Utilizando o método hidrotermal, sintetizou-se nanopartículas de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> com cerca de 98 nm de raio hidrodinâmico. As partículas possuem grande dispersão de tamanho devido ao método como são preparadas, e possuem luminescência persistente quando excitadas no ultravioleta e quando excitadas na região entre o verde e vermelho. Essa excitação na região do verde e vermelho era a região de maior interesse para a luminescência persistente, pois é a região que é excitada pela emissão de Er<sup>3+</sup> em um par de *upconversion* Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>.

Como citado na tese, sintetizou-se também nanopartículas de NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er. Nesse caso, as partículas possuem tamanho na faixa de 15 nm, algumas formando pequenos agregados. Essas partículas foram associadas a partículas de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> por impregnação a seco. Esse composto apresenta luminescência persistente induzida por *upconversion* devido à transferência de energia radiativa entre o material responsável pelo *upconversion* e o material com luminescência persistente. O mecanismo envolve a excitação de Cr<sup>3+</sup> e a transferência da energia para uma

armadilha de sítio de espinélio invertido, que com o auxílio de energia térmica pode transferir a energia de volta ao  $\text{Cr}^{3+}$  para que possa ocorrer emissão de luz, sem alteração no estado de oxidação do íon  $\text{Cr}^{3+}$  durante o processo. O funcionamento desse compósito é a confirmação da prova de conceito sugerida inicialmente, e pode representar uma nova maneira de desenhar materiais em que os fenômenos luminescentes trabalham de forma sinérgica. Assim, amplia-se aplicações em potencial para o fenômeno de luminescência persistente em situações que a luz ultravioleta ou visível não possa ser usada diretamente para excitação do material.

Para o futuro, busca-se principalmente explorar de forma mais aprofundada possíveis aplicações para a luminescência persistente excitada por *upconversion*, e maneiras mais eficientes de se associar materiais com luminescência persistente e materiais com *upconversion*. Em termos de síntese e de maneiras de se associar os materiais, a melhor maneira para se combina os fenômenos seria em um material *core-shell*, em que o *core* apresente um dos fenômenos, e o *shell* apresente o outro. Dentre as características importantes nesse *core-shell* destaca-se que o *shell* deverá ser transparente ao comprimento de onda para a excitação do *core*, no caso de *core* com *upconversion*, ou emissão do *core*, no caso de *core* com luminescência persistente.

Já em relação às aplicações, o conjunto utilizado para a prova de conceito dessa tese,  $\text{ZGSO}:\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  possui grande potencial para aplicação em bioimagem, pois trata-se de um conjunto em que o material é excitado em uma região com transparência no corpo humano (980 nm, excitação do  $\text{Yb}^{3+}$ ) e a emissão também encontra-se na região de transparência (700 nm, emissão do  $\text{Cr}^{3+}$ ). Como a excitação encontra-se em faixa de transparência, o compósito com luminescência pode também ser recarregado para que a medida de bioimagem possa ser realizada em diferentes momentos, diferentemente dos compostos com luminescência persistente atualmente testados para essa aplicação, cuja excitação no ultravioleta impede esse recarregamento. Antes das aplicações, é necessário resolver problemas no sistema utilizado: É necessário garantir que os materiais com *upconversion* e com luminescência persistente estarão juntos, o que pode ser solucionado com um *core-shell* como proposto anteriormente, garantir que esse *core-shell* seja seguro para aplicações em seres vivos e biofuncionalizar adequadamente. No entanto, o potencial de aplicação após as devidas adequações existe, e pode ser futuramente explorado.

# Referências

---



## REFERÊNCIAS

1. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations 2005. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2005.
2. Zhou B, Li Z, Chen C. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals*. 2017;7:1–14.
3. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geosci Front.*; 2019;10:1285–303.
4. Jaque D, Richard C, Viana B, Soga K, Liu X, García Solé J. Inorganic nanoparticles for optical bioimaging. *Adv Opt Photonics*. 2016;8:1.
5. Sakol N, Egawa A, Fujiwara T. Gadolinium complexes as contrast agent for cellular NMR spectroscopy. *Int J Mol Sci*. 2020;21:1–17.
6. Zhou J, Liu Q, Feng W, Sun Y, Li F. Upconversion luminescent materials: Advances and applications. *Chem Rev*. 2015;115:395–465.
7. Akah A. Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review. *J Rare Earths*. 2017;35:941–56.
8. Merkle LD. Rare-Earth-doped Laser Materials: Spectroscopy and Laser Properties. *MRS Proc*. 2012;1471:29–36.
9. Song X, Chang MH, Pecht M. Rare-earth elements in lighting and optical applications and their recycling. *Jom*. 2013;65:1276–82.
10. Poelman D, Van Der Heggen D, Du J, Cosaert E, Smet PF. Persistent phosphors for the future: Fit for the right application. *J Appl Phys*. 2020;128.
11. Zhan W, Guo Y, Gong X, Guo Y, Wang Y, Lu G. Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis. *Cuihua Xuebao/Chinese J Catal*. 2014;35:1238–50.
12. Cotton S. Lanthanide and Actinide Chemistry. Chichester: Wiley; 2006.
13. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition. Boca Raton: CRC Press; 2003.
14. Brito HF, Malta OML, Felinto MCFC, Teotonio EES. Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates. In: Zabicky, J, editor. *The Chemistry of Metal Enolates*. Chichester: Wiley; 2009.
15. Liu R, Tu D, Liu Y, Zhu H, Li R, Zheng W, et al. Controlled synthesis and optical spectroscopy of lanthanide-doped KLaF<sub>4</sub> nanocrystals. *Nanoscale*. 2012;4:4485–91.
16. de Sá GF, Malta OL, de Mello Donegá C, Simas AM, Longo RL, Santa-Cruz PA et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord Chem Rev*. 2000;196:165–95.
17. Zhang ZJ, Ten Kate OM, Delsing A, Dorenbos P, Zhao JT, Hintzen HT. Photoluminescence properties of Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> doped SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> and energy level locations of rare-earth ions in SrAlSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>. *J Mater Chem C*. 2014;2:7952–9.

18. Dorenbos P. Ce<sup>3+</sup> 5d-centroid shift and vacuum referred 4f-electron binding energies of all lanthanide impurities in 150 different compounds. *J Lumin.* 2013;135:93–104.
19. Machado IP, Pedroso CCS, de Carvalho JM, Teixeira VC, Rodrigues LCV, Brito HF. A new path to design near-infrared persistent luminescence materials using Yb<sup>3+</sup>-doped rare earth oxysulfides. *Scr Mater.* 2019;164:57–61.
20. Dorenbos P. Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals. *J Lumin.* 2004;108:301–5.
21. Dorenbos P. Modeling the chemical shift of lanthanide 4f electron binding energies. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys.* 2012;85:1–10.
22. Rodnyĭ PA, Khodyuk IV., Stryganyuk GB. Location of the energy levels of the rare-earth ions in BaF<sub>2</sub> and CdF<sub>2</sub>. *Phys Solid State.* 2008;50:1639–43.
23. Dorenbos P. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies. *J Phys Condens Matter.* 2003;15:8417–34.
24. Edgar A. Luminescent materials. In: Kasap S, Capper P, editors. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials.* Springer; 2017.
25. Blasse G, Grabmaier BC. *Luminescent Materials.* Heidelberg: Springer; 1994.
26. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Rauffüllung der Atome. *Zeitschrift für Phys.* 1921;5:17–26.
27. Holston MS, Ferguson IP, Giles NC, McClory JW, Halliburton LE. Identification of defects responsible for optically stimulated luminescence (OSL) from copper-diffused LiAlO<sub>2</sub> crystals. *J Lumin.* 2015;164:105–11.
28. Xu J, Tanabe S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective. *J Lumin.* 2019;205:581–620.
29. Liu Y, Chen Z, Ba W, Fan Y, Guo Q, Yu X, et al. Optically stimulated luminescence dosimeter based on CaS:Eu,Sm. *Nucl Sci Tech.* 2008;19:113–6.
30. Brito HF, Hölsä J, Laamanen T, Lastusaari M, Malkamäki M, Rodrigues LCV. Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. *Opt Mater Express.* 2012;2:371.
31. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem Rev.* 2004;104:139–73.
32. Dong H, Sun LD, Yan CH. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. *Chem Soc Rev.* 2015;44:1608–34.
33. Rai VK, Kumar K, Rai SB. Upconversion in Pr<sup>3+</sup> doped tellurite glass. *Opt Mater.* 2007;29:873–8.
34. Krämer KW. Resonance in Er<sup>3+</sup> upconversion excitation. *J Lumin.* 2017;189:78–83.
35. Rai VK, De Araújo CB, Ledemi Y, Bureau B, Poulain M, Messaddeq Y. Optical spectroscopy and upconversion luminescence in Nd<sup>3+</sup> doped Ga<sub>10</sub>Ge<sub>25</sub>S<sub>65</sub> glass. *J Appl Phys.* 2009;106:10–5.

36. Zhao J, Lu Z, Yin Y, McRae C, Piper JA, Dawes JM, et al. Upconversion luminescence with tunable lifetime in NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er nanocrystals: role of nanocrystal size. *Nanoscale*. 2013;5:944–52.
37. Palo E, Tuomisto M, Hyppänen I, Swart HC, Hölsä J, Soukka T, et al. Highly uniform up-converting nanoparticles: Why you should control your synthesis even more. *J Lumin*. 2017;185:125–31.
38. Liu C, Gao Z, Zeng J, Hou Y, Fang F, Li Y, et al. Magnetic/upconversion fluorescent NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er nanoparticle-based dual-modal molecular probes for imaging tiny tumors in vivo. *ACS Nano*. 2013;7:7227–40.
39. Chen X, Vanacken J, Han J, Zhong Z, Li L, Han Y, et al. Intense infrared upconversion luminescence of NaGdF<sub>4</sub>:Yb/Tm with controlled intensity. *J Appl Phys*. 2017;121.
40. Zhou JC, Yang ZL, Dong W, Tang RJ, Sun LD, Yan CH. Bioimaging and toxicity assessments of near-infrared upconversion luminescent NaYF<sub>4</sub>:Yb, Tm nanocrystals. *Biomaterials* [Internet]. Elsevier Ltd; 2011;32:9059–67.
41. Li M, Liu X, Liu L, Ma B, Li B, Zhao X, et al. β-NaYF<sub>4</sub>:Yb,Tm: Upconversion properties by controlling the transition probabilities at the same energy level. *Inorg Chem Front*. 2016;3:1082–90.
42. Gao W, Zheng H, Han Q, He E, Wang R. Unusual upconversion emission from single NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> microrods under NIR excitation. *Cryst Eng lighComm*. 2014;16:6697–706.
43. Mahata MK, Koppe T, Kumar K, Hofsäss H, Vetter U. Upconversion photoluminescence of Ho<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> doped barium titanate nanocrystallites: Optical tools for structural phase detection and temperature probing. *Sci Rep*. 2020;10:1–12.
44. Yen WM, Shigeo S, Hajime Y. *Phosphor Handbook*. 2nd Edition. Boca Raton: CRC Press; 2007.
45. Chen J, Zhao JX. Upconversion nanomaterials: Synthesis, mechanism, and applications in sensing. *Sensors*. 2012;12:2414–35.
46. Courrol LC, Gomes L, Ranieri IM. Evaluation of microscopic parameters for ETU process in diode-pumped Nd:YLF. *Radiat Eff Defects Solids*. 1999;149:369–74.
47. Librantz AFH, Jackson SD, Jagosich FH, Gomes L, Poirier G, Ribeiro SJL, et al. Excited state dynamics of the Ho<sup>3+</sup> ions in holmium singly doped and holmium, praseodymium-codoped fluoride glasses. *J Appl Phys*. 2007;101.
48. Ding M, Chen D. Lanthanide Ions Doped Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Surface Engineering, and Application in Drug Delivery. In: Holban, AM Mihai, A, editors. *Nanoarchitectonics for Smart Delivery and Drug Targeting*. Elsevier; 2016.
49. Suyver JF, Grimm J, Van Veen MK, Biner D, Krämer KW, Güdel HU. Upconversion spectroscopy and properties of NaYF<sub>4</sub> doped with Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and/or Yb<sup>3+</sup>. *J Lumin*. 2006;117:1–12.
50. Banski M, Afzaal M, Podhorodecki A, Misiewicz J, Abdelhady AL, O'Brien P. Passivation of lanthanide surface sites in sub-10 nm NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals. *J Nanoparticle Res*. 2012;14.

51. Chen G, Qiu H, Prasad PN, Chen X. Upconversion nanoparticles: Design, nanochemistry, and applications in Theranostics. *Chem Rev.* 2014;114:5161–214.
52. Fritzen DL, Giordano L, Rodrigues LCV, Monteiro JHSK. Opportunities for persistent luminescent nanoparticles in luminescence imaging of biological systems and photodynamic therapy. *Nanomaterials.* 2020;10:1–38.
53. Li Z, Huang L, Zhang Y, Zhao Y, Yang H, Han G. Near-infrared light activated persistent luminescence nanoparticles via upconversion. *Nano Res.* 2017;10:1840–6.
54. Yen W, Weber M. *Inorganic Phosphors: Composition, Preparation and Optical Properties.* Boca Raton: CRC Press; 2004.
55. Harvey EN. *A History of Luminescence from the Earliest Times Until 1900.* Philadelphia: The American Philosophical Society; 1957.
56. Lastusaari M, Laamanen T, Malkamäki M, Eskola KO, Kotlov A, Carlson S, et al. The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material. *Eur J Mineral.* 2012;24:885–90.
57. Smet PF, Moreels I, Hens Z, Poelman D. Luminescence in sulfides: A rich history and a bright future. *Materials.* 2010;3:2834–83.
58. Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, Murayama Y. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ . *J Electrochem Soc.* 1996;143:2670–3.
59. Li Y, Gecevicius M, Qiu J. Long persistent phosphors - From fundamentals to applications. *Chem Soc Rev.* Royal Society of Chemistry; 2016;45:2090–136.
60. Eeckhout K Van Den, Smet PF, Poelman D. Persistent Luminescence in  $\text{Eu}^{2+}$ -Doped Compounds: A Review. *Materials.* 2010;3:2536–66.
61. Van den Eeckhout K, Poelman D, Smet P. Persistent Luminescence in Non- $\text{Eu}^{2+}$ -Doped Compounds: A Review. *Materials.* 2013;6:2789–818.
62. Liu J, Lécuyer T, Seguin J, Mignet N, Scherman D, Viana B, et al. Imaging and therapeutic applications of persistent luminescence nanomaterials. *Adv Drug Deliv Rev.* 2019;138:193–210.
63. Tan H, Wang T, Shao Y, Yu C, Hu L. Crucial breakthrough of functional persistent luminescence materials for biomedical and information technological applications. *Front Chem.* 2019;7.
64. Yang Y, Wang L, Wan B, Gu Y, Li X. Optically Active Nanomaterials for Bioimaging and Targeted Therapy. *Front Bioeng Biotechnol.* 2019;7:1–24.
65. Wu S, Li Y, Ding W, Xu L, Ma Y, Zhang L. Recent Advances of Persistent Luminescence Nanoparticles in Bioapplications. *Nano-Micro Lett.* 2020;12.
66. Chen C, Li H, Jin J, Chen X, Cheng Y, Zheng Y, et al. Long-Lasting Nanophosphors Applied to UV-Resistant and Energy Storage Perovskite Solar Cells. *Adv Energy Mater.* 2017;7:1–8.
67. Zhang J, Lin J, Wu J, Zhang S, Zhou P, Chen X, et al. Preparation of long persistent phosphor  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  and its application in dye-sensitized solar cells. *J Mater Sci Mater Electron.* 2016;27:1350–6.

68. Ma C, Liu H, Ren F, Liu Z, Sun Q, Zhao C, et al. The Second Near-Infrared Window Persistent Luminescence for Anti-Counterfeiting Application. *Cryst Growth Des.* 2020;20:1859–67.
69. Liu Z, Zhao L, Chen W, Fan X, Yang X, Tian S, et al. Multiple anti-counterfeiting realized in  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  with a single activator of  $\text{Eu}^{2+}$ . *J Mater Chem C.* 2018;6:11137–43.
70. Wu S, Pan Z, Chen R, Liu X. *Long Afterglow Phosphorescent Materials.* Springer International; 2017.
71. Hölsä J. Persistent luminescence beats the afterglow: 400 Years of persistent luminescence. *Electrochem Soc Interface.* 2009;18:42–5.
72. Vitola V, Millers D, Bite I, Smits K, Spustaka A. Recent progress in understanding the persistent luminescence in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ . *Mater Sci Technol.* 2019;35:1661–77.
73. Dorenbos P. Mechanism of Persistent Luminescence in  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  Codoped Aluminate and Silicate Compounds. 2005;5–8.
74. Joos JJ, Korthout K, Amidani L, Glatzel P, Poelman D, Smet PF. Identification of  $\text{Dy}^{3+}/\text{Dy}^{2+}$  as Electron Trap in Persistent Phosphors. *Phys Rev Lett.* 2020;125:33001.
75. Chen Y, Liu F, Liang Y, Wang X, Bi J, Wang XJ, et al. A new up-conversion charging concept for effectively charging persistent phosphors using low-energy visible-light laser diodes. *J Mater Chem C.* 2018;6:8002–10.
76. Liu F, Liang Y, Pan Z. Detection of up-converted persistent luminescence in the near infrared emitted by the  $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8:\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  phosphor. *Phys Rev Lett.* 2014;113:1–5.
77. Liu F, Chen Y, Liang Y, Pan Z. Phonon-assisted upconversion charging in phosphor. *Opt Lett.* 2016;41:954–7.
78. Chen D, Chen Y, Lu H, Ji Z. A Bifunctional  $\text{Cr/Yb/Tm}:\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  phosphor with near-infrared long-lasting phosphorescence and upconversion luminescence. *Inorg Chem.* 2014;53:8638–45.
79. Yi X, Chen Z, Ye S, Li Y, Song E, Zhang Q. Multifunctionalities of near-infrared upconversion luminescence, optical temperature sensing and long persistent luminescence in  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  and their potential coupling. *RSC Adv.* 2015;5:49680–7.
80. Xue Z, Li X, Li Y, Jiang M, Ren G, Liu H, et al. A 980 nm laser-activated upconverted persistent probe for NIR-to-NIR rechargeable in vivo bioimaging. *Nanoscale.* 2017;9:7276–83.
81. Smith AM, Mancini MC, Nie S. Bioimaging: Second window for in vivo imaging. *Nat Nanotechnol.* 2009;4:710–1.
82. Chen X, Peng D, Ju Q, Wang F. Photon upconversion in core-shell nanoparticles. *Chem Soc Rev.* 2015;44:1318–30.
83. Li Z, Zhang Y, La H, Zhu R, El-Banna G, Wei Y, et al. Upconverting NIR photons for bioimaging. *Nanomaterials.* 2015;5:2148–68.
84. Hu L, Fan Y, Liu L, Li X, Zhao B, Wang R, et al. Orthogonal Multiplexed

Luminescence Encoding with Near-Infrared Rechargeable Upconverting Persistent Luminescence Composites. *Adv Opt Mater.* 2017;5:1–9.

85. Shen Y, Shuhendler AJ, Ye D, Xu JJ, Chen HY. Two-photon excitation nanoparticles for photodynamic therapy. *Chem Soc Rev.* 2016;45:6725–41.

86. Hu L, Wang P, Zhao M, Liu L, Zhou L, Li B, et al. Near-infrared rechargeable “optical battery” implant for irradiation-free photodynamic therapy. *Biomaterials* 2018;163:154–62.

87. Rao KJ, Vaidhyanathan B, Ganguli M, Ramakrishnan PA. Synthesis of inorganic solids using microwaves. *Chem Mater.* 1999;11:882–95.

88. Levin EE, Grebenkemper JH, Pollock TM, Seshadri R. Protocols for High Temperature Assisted-Microwave Preparation of Inorganic Compounds. *Chem Mater.* 2019;31:7151–9.

89. Gabriel C, Gabriel S, Grant EH, Halstead BSJ, Mingos DMP. Dielectric Parameters Relevant to Microwave Dielectric Heating. *Chem Soc Rev.* 1998;27:213–23.

90. Rao KJ, Ramesh PD. Use of microwaves for the synthesis and processing of materials. *Bull Mater Sci.* 1995;18:447–65.

91. Cohn G. Reactions in the Solid State. *Chem Rev.* 1948;42:527–79.

92. Nair GB, Pawade VB, Dhoble SJ. White light-emitting novel nanophosphors for LED applications. In: Bhanvase, BA, Pawade, VB, Dhoble, SJ, Sonawane, SH, Ashokkumar, M. *Nanomaterials for Green Energy Elsevier*; 2018.

93. Laihinén T, Lastusaari M, Pihlgren L, Rodrigues LCV, Hölsä J. Thermal behaviour of the  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{R}^{3+}$  materials. *J Therm Anal Calorim.* 2015;121:37–43.

94. Maldiney T, Bessièrè A, Seguin J, Teston E, Sharma SK, Viana B, et al. The in vivo activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells. *Nat Mater.* 2014;13:418–26.

95. Kubelka P, Munk F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für Tech Phys.* 1931;12:593–601.

96. Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Basic Solid State Phys.* 1966;627:627–37.

97. Makula P, Pacia M, Macyk W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV – Vis Spectra. *J Phys Chem Lett.* 2018;9:6814–7.

98. Ghosh P, Patra A. Tuning of crystal phase and luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped sodium yttrium fluoride nanocrystals. *J Phys Chem C.* 2008;112:3223–31.

99. Baziulyte-Paulaviciene D, Karabanovas V, Stasys M, Jarockyte G, Poderys V, Sakirzanovas S, et al. Synthesis and functionalization of  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ @ $\text{NaGdF}_4$  core-shell nanoparticles for possible application as multimodal contrast agents. *Beilstein J Nanotechnol.* 2017;8:1815–24.

100. Miranda De Carvalho J, Pedroso CCS, Machado IP, Hölsä J, Rodrigues LCV, Gluchowski P, et al. Persistent luminescence warm-light LEDs based on Ti-doped  $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$  materials prepared by rapid and energy-saving microwave-assisted

synthesis. *J Mater Chem C*. 2018;6:8897–905.

101. Thoma RE, Insley H, Hebert GM. The Sodium Fluoride-Lanthanide Trifluoride Systems. *Inorg Chem*. 1966;5:1222–9.

102. Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr Sect A*. 1976;32:751–67.

103. Ghosh P, Sharma RK, Chouryal YN, Mudring AV. Size of the rare-earth ions: A key factor in phase tuning and morphology control of binary and ternary rare-earth fluoride materials. *RSC Adv*. 2017;7:33467–76.

104. Mourdikoudis S, Pallares RM, Thanh NTK. Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale*. 2018;10:12871–934.

105. Mittemeijer EJ, Welzel U. The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain. *Zeitschrift fur Krist*. 2008;223:552–60.

106. Yogamalar R, Srinivasan R, Vinu A, Ariga K, Bose AC. X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles. *Solid State Commun*. 2009;149:1919–23.

107. Pan Z, Castaing V, Yan L, Zhang L, Zhang C, Shao K, et al. Facilitating Low-Energy Activation in the Near-Infrared Persistent Luminescent Phosphor  $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Sn}_x\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  via Crystal Field Strength Modulations. *J Phys Chem C*. 2020;124:8347–58.

108. Liang G, Wang H, Shi H, Wang H, Zhu M, Jing A, et al. Recent progress in the development of upconversion nanomaterials in bioimaging and disease treatment. *J Nanobiotechnology*. 2020;18:1–22.

109. Pominova DV., Yu Proydakova V, Romanishkin ID, Ryabova AV., Grachev PV., Makarov VI, et al. Achieving high NIR-to-NIR conversion efficiency by optimization of  $\text{Tm}^{3+}$  content in  $\text{Na}(\text{Gd},\text{Yb})\text{F}_4$ : Tm upconversion luminophores. *Laser Phys Lett*. 2020;17.

110. Lucchini G, Speghini A, Canton P, Vetrone F, Quintanilla M. Engineering efficient upconverting nanothermometers using  $\text{Eu}^{3+}$  ions. *Nanoscale Adv*. 2019;1:757–64.

111. Huang B, Dong H, Wong KL, Sun LD, Yan CH. Fundamental View of Electronic Structures of  $\beta\text{-NaYF}_4$ ,  $\beta\text{-NaGdF}_4$ , and  $\beta\text{-NaLuF}_4$ . *J Phys Chem C*. 2016;120:18858–70.

112. Dorenbos P. Anomalous luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Yb}^{2+}$  in inorganic compounds. *J Phys Condens Matter*. 2003;15:2645–65.

113. Giordano L, Nunes M, Teixeira V, Rodrigues L. Green Synthesis of Upconverting  $\text{NaYF}_4$  and  $\text{NaGdF}_4$  Materials and Energy Levels Determination. *J Braz Chem Soc*. 2021;32:1552–8.

114. Krupa JC, Queffelec M, Kirikova NY, Makhov VN. Rare Earths in the Luminescence of Inorganic Hosts Excited in the VUV and XUV Range. *Mater Sci Forum*. 1999. p. 27–33.

115. Liao J, Nie L, Liu S, Liu B, Wen HR.  $\text{Yb}^{3+}$  concentration dependence of upconversion luminescence in  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  nanophosphors. *J Mater Sci*. 2014;49:6081–6.

116. Mi C, Wu J, Yang Y, Han B, Wei J. Efficient upconversion luminescence from Ba<sub>5</sub>Gd<sub>8</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>21</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> based on a demonstrated cross-relaxation process. *Sci Rep.* 2016;6:1–11.
117. Atkins P, Overton T, Rourke J, Weller M, Armstrong F. *Shriver & Atkins Inorganic Chemistry*. 4th Edition. Oxford: Oxford University Press; 2006.
118. Bessière A, Sharma SK, Basavaraju N, Priolkar KR, Binet L, Viana B, et al. Storage of visible light for long-lasting phosphorescence in chromium-doped zinc gallate. *Chem Mater.* 2014;26:1365–73.

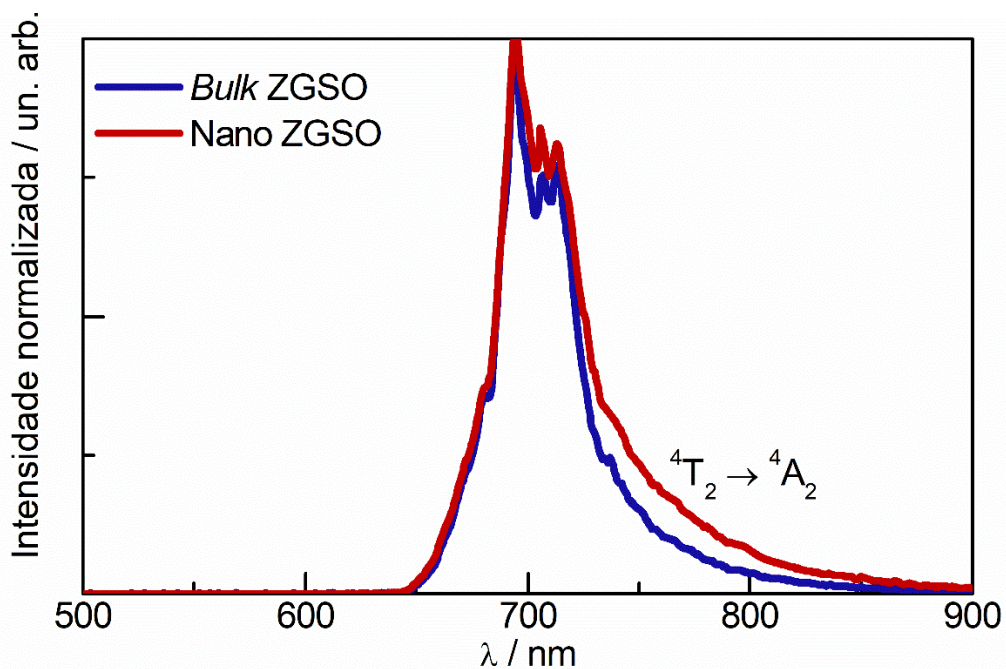


# Anexos

---

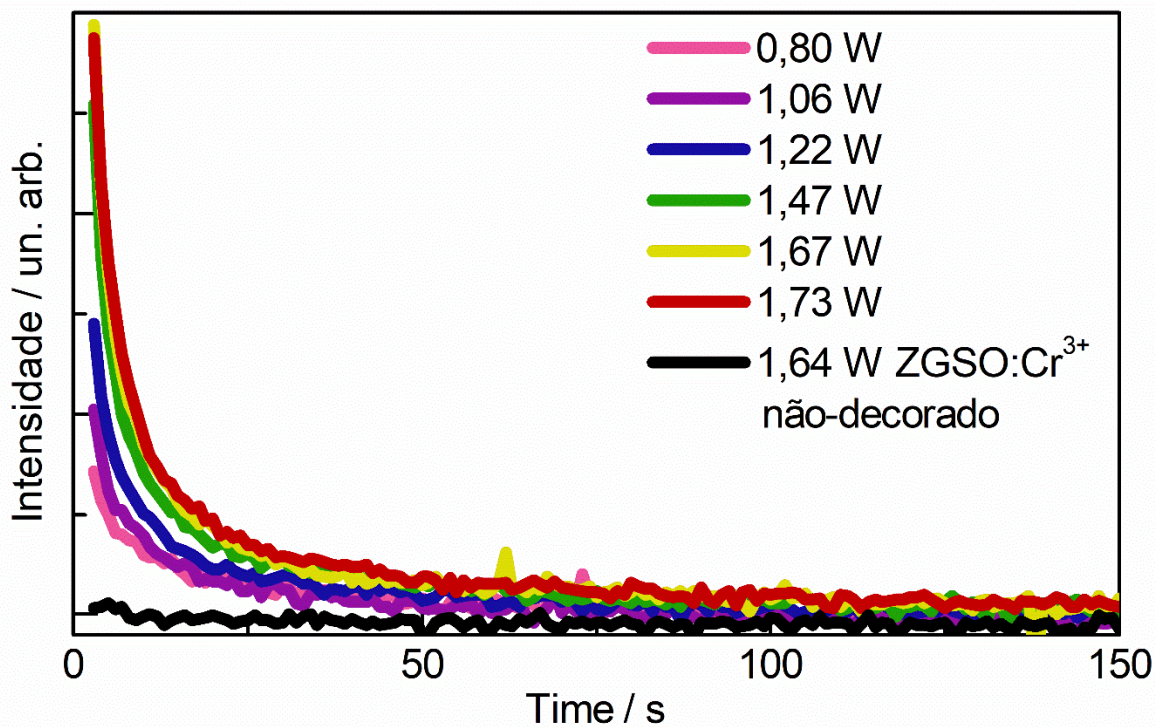
## ANEXOS

**Figura A1** – Comparação da fotoluminescência de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> em estado *bulk* e nanoparticulado.



Fonte: Autoria própria

**Figura A2** – Luminescência persistente de ZGSO:Cr<sup>3+</sup> associado a NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er em diferentes potências de laser 980 nm, e comparação com ZGSO:Cr<sup>3+</sup>.



Fonte: Autoria própria

## SUMÚLA CURRICULAR

### 1. DADOS PESSOAIS

Luidgi Giordano

Guarulhos, 24 de fevereiro de 1995.

### 2. EDUCAÇÃO

Colégio Augusto Ruschi, Guarulhos – SP, 2011.

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2012 – 2016.

Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas

### 3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, CNPq, Março 2017 – Abril 2021.

Doutorado Sanduíche, Bolsista PrInt CAPES – USP – Chimie ParisTech, PSL – França, Novembro 2019 – Outubro 2020.

Estágio Supervisionado de Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) junto às Disciplinas do Instituto de Química da Universidade de São Paulo:

QFL1212 – Química Analítica II – 1º Semestre 2017

QFL1332 – Química Inorgânica II – 2º Semestre 2017

QFL1231 – Química Inorgânica I: Química dos Elementos – 1º Semestre 2018

QFL1103 – Química Geral II – 2º Semestre 2018

## 4. PUBLICAÇÕES

### Artigos Completos em Periódicos

VENDRUSCOLO, V.; **GIORDANO, L.**; CONSTANTINO, V.R.L.; RODRIGUES, L.C.V. Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> co-doped Dion-Jacobson niobium layered perovskites as NIR-to-green upconversion materials. *New Journal of Chemistry*, v. 44, n. 24, p. 10165-10171, 2020.

SANTOS, D.O.A.; **GIORDANO, L.**; BARBARÁ, M.A.S.G.; PORTES, M.C.; PEDROSO, C.C.S.; TEIXEIRA, V.C.; LASTUSAARI, M.; RODRIGUES, L.C.V. Abnormal co-doping effect on the red persistent luminescence SrS:Eu<sup>2+</sup>,RE<sup>3+</sup> materials. *Dalton Transactions*, v. 49, n. 45, p. 16386-16393, 2020.

FRITZEN, D.L.; **GIORDANO, L.**; RODRIGUES, L.C.V.; MONTEIRO, J.H.S.K. Opportunities for persistent luminescent nanoparticles in luminescence imaging of biological systems and photodynamic therapy. *Nanomaterials*, v. 10, n. 10, p. 1-38, 2020.

**GIORDANO, L.**; NUNES, M.F.; TEIXEIRA, V.C.; RODRIGUES, L.C.V. Green synthesis of upconverting NaYF<sub>4</sub> and NaGdF<sub>4</sub> materials and energy levels determination, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 32, n. 8, p. 1552-1558, 2021.

CASTAING, V.; **GIORDANO, L.**; RICHARD, C.; GOURIER, D.; ALLIX, M.; VIANA, B. Photochromism and Persistent Luminescence in Ni-Doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Transparent Glass-Ceramics: Toward Optical Memory Applications, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 125, n. 18, p. 10110-10120, 2021.